



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas - Programa de Magíster en Ciencias con
Mención en Oceanografía

**Intercambio y contenido de gases con efecto invernadero (CH_4 y N_2O)
y nutrientes (NO_3^- y PO_4^{3-}) en la cuenca del Pacífico Sur Oriental (PSO)
a través de mediciones discretas y continuas de alta resolución**



Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con Mención en Oceanografía

**MYRIAN MACARENA TRONCOSO
SOTO CONCEPCIÓN
2019**

Profesora Guía: Dra. Laura Farías
Dpto. de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
Universidad de Concepción

Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

La Tesis de “*Magíster en Ciencias con Mención en Oceanografía*” titulada “*Intercambio y contenido de gases con efecto invernadero (CH_4 y N_2O) y nutrientes (NO_3^- y PO_4^{3-}) en la cuenca del Pacífico Sur Oriental (PSO) a través de mediciones continuas de alta resolución*”, de la Srta. *MYRIAN MACARENA TRONCOSO SOTO* y realizada bajo la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente Comisión de Evaluación:

Dra. Laura Farías

Profesora Guía

Universidad de Concepción



Dra. Camila Fernández

Miembro Comité de Tesis

Universidad de Concepción

Dr. Silvio Pantoja

Miembro Comité de Tesis

Universidad de Concepción

Dr. Italo Masotti

Miembro Comité de Tesis

Universidad de Valparaíso

Dr. Fabián Tapia Director

Programa de Magíster en Oceanografía

Universidad de Concepción

DEDICATORIA

*Dedicado a mi familia, amigos y compañeros
por brindarme su apoyo, amistad y conocimiento
en este viaje.*



AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar por definir *el viaje* como un estado de libertad en el cual experimentamos nuevas sensaciones, nos movemos con/sin dificultad dependiendo del tiempo, conocemos y soñamos, así fue como viví este largo proceso que me ayudó a crecer, a creer en mis sueños y encontrar mi pasión. A continuación, quiero agradecer a cada uno de mis compañeros de viaje.

En primera instancia, quiero agradecer a mi profesora guía Dra. Laura Farías por su labor como tutora, por su comprensión, apoyo y confianza que me permitieron crecer de manera personal y profesional. Por darme la oportunidad de viajar a Antártica junto a Estrella Alcamán en verano de 2018 donde tuve la oportunidad de aprender y adquirir nuevos conocimientos, como también crear una buena amistad.

También agradezco a quienes me acompañaron y me ayudaron a sentirme parte del equipo de Laboratorio de Biogeoquímica Isotópica, Sandra Sanhueza, Inger Moraga, Martín Bravo, Estrella Bello, Francisca Clemo, Karen Sanzana, Estrella Alcamán, Verónica Troncoso, Sandy Tenorio y en especial agradecer a mi amigo Gerardo García quien me enseñó a trabajar en equipo a través de la confianza y motivación, gracias por acompañarme, por creer en mi y darme ánimo cuando más lo necesité.

A mis compañeros del programa de magíster por su generosidad, compañía y buenos momentos que marcaron una de las etapas más lindas de este viaje. Agradecimiento en especial a Daniela Henríquez, Sebastián García y Giovanni Testa.

A mis compañeros y amigos de Fundación Aprende, quienes compartimos un mismo ideal, gracias por su amistad, motivación y confianza.

Agradecer también a las instituciones que apoyaron mi estadía en el magíster y desarrollo de esta tesis. A la Dirección de Postgrado por otorgarme beca de estipendio durante los años 2015 y 2016, al Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (FONDAP 15110009) por el financiamiento de mi tesis, cursos y congresos durante el segundo semestre del año 2015 y 2016, al Programa de investigación CIMAR (CIMAR-21 Islas C21I 15-06) impulsado por el Comité Oceanográfico Nacional (CONA) quien contribuyó con el desarrollo de mi tesis de magíster entre 12 de octubre y 11 de noviembre de 2015 a bordo del Cabo de Hornos de la Armada de Chile.

A los miembros del comité y director del programa de magíster, gracias por ser parte de este proceso, por su tiempo, apoyo y buena disposición siempre.

A mi familia por su amor incondicional.

Por último, agradezco a quienes me regalaron y compartieron parte de su tiempo, sabiduría, apoyo y comprensión. Especial gratitud a mi familia de alma, Paola Cárdenas, Gerardo García, Sandra Sanhueza y Sebastián García.

Curriculum Vitae

Myrian Macarena Troncoso Soto

Nacida el 04 de Abril, 1986, Santiago, Chile

2009-2014: Química, Universidad Católica de Chile, Chile

2015-2019: Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

ÁREAS DE INVESTIGACIÓN

- Principal: Biogeoquímica
- Secundaria: Química
- Otras: Desarrollo tecnológico

EXPERIENCIA DOCENTE

Ayudante cursos de pregrado:

- Química General I. Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago. Año 2010, 2011 y 2012.
- Química General II. Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago. Año 2012 y 2013.
- Química Analítica I (Cátedra y laboratorio). Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago. Año 2015.
- Laboratorio de Oceanografía II. Universidad de Concepción, Concepción. Año 2016 y 2017.

CRUCEROS OCEANOGRÁFICOS

- CIMAR 21 “Islas Oceánicas”, Servicio Hidrográfico y Oceanográfico de la Armada, Servicio hidrográfico y Oceanográfico, Chile, 2015

CAMPAÑAS Y TERRENOS

- Expedición Científica Antártica (ECA 54), Instituto Antártico Chileno, Chile, 2018

FORMACIÓN COMPLEMENTARIA

- Curso Básico de Seguridad y Familiarización a Bordo. Centro de Instrucción y Capacitación Marítima (CIMAR), Valparaíso, Chile, 2015

- Curso Latinoamericano sobre técnicas de percepción remota aplicadas a la química de la atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2015
- Curso Eutrophication and microbial processes in the coastal ocean, XIV Austral Summer Institute (ASI XIV), Departamento de Oceanografía & Programa COPAS Sur-Austral, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2016
- Curso Geochemistry of contaminants, XIV Austral Summer Institute (ASI XIV), Departamento de Oceanografía & Programa COPAS Sur-Austral, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2016
- Mini Taller Sistema de Carbonato en el Océano y Estimación de Parámetros utilizando CO2SYS, Instituto Milenio de Oceanografía & Centro para el Estudio de Forzantes Múltiples sobre Sistemas Socio-Ecológicos Marinos, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2016.
- Adjudicación de proyecto: “Tras la huella de la contaminación”, Clubes de Ciencia Colombia 2018, Universidad de Caldas, Ciudad de Manizales, Colombia, 2018.

CONGRESOS, SIMPOSIOS Y TALLERES

- XXXVII Congreso de Ciencias del Mar, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Tercer Simposio en Divulgación de Ciencias del Mar, Exposición: “Acercando el conocimiento científico a la comunidad”, Valparaíso, Chile, 2017
- XXXVII Congreso de Ciencias del Mar, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Tercer Simposio en Divulgación de Ciencias del Mar, Exposición: “Distribución de gases con efecto invernadero y nutrientes mediante tecnología de alta resolución en un gradiente zonal extremo en la cuenca del Pacífico Sur Oriental (~27°S)”, Valparaíso, Chile, 2017
- Simposio 5 años de Ciencia para un Chile resiliente ante un clima cambiante, Centro de Investigación del Clima y la Resiliencia (CR)², Universidad de Chile. Exposición: “RedLama e iniciativas de divulgación científica”, Santiago, Chile, 2017
- Simposio 5 años de Ciencia para un Chile resiliente ante un clima cambiante, Centro de Investigación del Clima y la Resiliencia (CR)², Universidad de Chile. Exposición: “Advances in high-resolution vertical measurements of N₂O, CH₄ and nutrients in the Eastern South Pacific”, Santiago, Chile, 2017.
- Taller de Perfeccionamiento Impacto del Cambio Climático y la Contaminación en el Ser

Humano y el Ambiente, Encuentro de Profesores de Biología, Instituto de Humanidades & Universidad de Concepción. Stand: Acidificación del Océano, Concepción, Chile, 2017.

- Expositora en “1000 Científicos Mil Aulas” 1000C1000A del programa Explora de CONICYT (2016-2017) Exposición de charla y taller sobre cambio climático: ¿Somos parte del cambio climático? y “Exploremos en el Cambio Climático”, Concepción, Chile.
- Seminario de Educación Ambiental para la Sustentabilidad: Enfrentando el Cambio Climático desde lo local, Ministerio de Ambiente & Academia de Formación Ambiental Adriana Hoffmann, Pontificia Universidad Católica de Chile. Exposición: “Experiencias de Cambio Climático en el Aula”, Santiago, Chile, 2018.
- Evento paralelo Ciencia Interdisciplinaria para la Economía del Conocimiento y Cumplimiento de los ODS, la Importancia de las y los Jóvenes, Segundo Foro de los Países de América Latina y el Caribe sobre el Desarrollo Sostenible-2018, Sede de Naciones Unidas-CEPAL. Exposición: “RedLama: Red de Educación Latinoamericana por el Medio Ambiente”, Santiago, Chile, 2018.



EXPERIENCIA LABORAL

- Asistente de Investigación Laboratorio de Química Analítica, Departamento de Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2012 a 2013.
- Técnico de Laboratorio de Metales, Departamento de Ecología, Facultad de Ciencias Biológicas, Pontificia Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2013 a 2014.
- Práctica laboral en Asociación Chilena de Seguridad (ACHS), Laboratorio de Análisis Químico, Santiago, Chile, 2014.
- Técnico de Laboratorio de Biogeoquímica Isotópica, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2017 a 2018.

Tabla de contenido

Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xiii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El océano como intercambiador de gases con efecto invernadero	1
1.2. El caso del Óxido Nitroso (N ₂ O).....	1
1.3. Distribución e intercambio de N ₂ O en el Océano Pacífico Sur Oriental (PSO).....	3
1.4. El caso del Metano (CH ₄).....	4
1.5. Distribución e intercambio de CH ₄ en el Océano Pacífico Sur Oriental (PSO)	6
1.6. Procesos/variables que controlan la distribución de los gases disueltos (N ₂ O y CH ₄) en el océano.....	8
1.7. Objetivo general	11
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2.1. Hipótesis	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1. Zona de estudio.....	13
3.2. Mediciones continuas	14
3.2.1. Variables físicas y químicas	14
3.3. Mediciones discretas: Gases y nutrientes	19
3.4. Capa de Mezcla	21
3.5. Capa Fótica.....	21
3.6. Oxiclina y Zona Mínima de Oxígeno (ZMO)	21
3.7. Inventarios verticales de gases en las distintas capas de la columna de agua	22
3.8. Flujo de CH ₄ y N ₂ O en la interfaz océano-atmósfera.....	22
3.9. Análisis estadístico	23
4. RESULTADOS	24
4.1. Capítulo 1: Distribución zonal y vertical de variables físicas, químicas y biológicas durante el crucero CIMAR 21	24
4.1.1 Distribución zonal de variables oceanográficas	24
4.1.2. Distribución vertical de las variables oceanográficas en el PSO	33
4.2. CAPITULO 2: Inventarios de clorofila- <i>a</i> , O ₂ , N ₂ O y CH ₄ en la columna de agua	54
4.3. Capítulo 3: Flujo de CH ₄ y N ₂ O en la interfaz océano-atmósfera a lo largo del crucero Cimar 21	57
4.4. Relaciones entre flujos e inventarios de gases y variables oceanográficas/bigeoquímica.....	60

5. DISCUSIONES.....	63
5.1. Comparación muestreo continuo y discreto de N ₂ O, CH ₄ y nutrientes	63
5.2. Variabilidad de óxido nitroso y metano y su relación con la temperatura, salinidad y distribución de masas de agua	65
5.3. Variabilidad de óxido nitroso y metano respecto al oxígeno	70
5.4. Variabilidad de óxido nitroso y metano respecto a clorofila-a, nitrato y fosfato	76
5.5. Intercambio de gases N ₂ O y CH ₄ a través de la interfaz océano-atmósfera	81
6. CONCLUSIONES.....	87
7. REFERENCIAS.....	89
8. ANEXO	110



Índice de Figuras

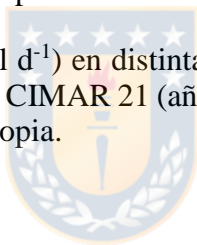
Figura 1.1	Perfil de N ₂ O en distintas zonas tróficas(a) Oligotrófica (GSPSO) (b) Mesotrófica (c) Eutrófica (costa). Saturación de N ₂ O (Línea punteada); N ₂ O (Línea con cuadrados); O ₂ (Línea sólida). Tomado de Charpentier et al., (2010). Fuente: Charpentier <i>et al.</i> (2010).	4
Figura 1.2	Distribuciones horizontales de concentraciones de CH ₄ (a) y valores de δ ¹³ C-CH ₄ (b) a lo largo de 17°S. Los puntos negros indican puntos de muestreo. (Tomado de Yoshikawa <i>et al.</i> , 2014). Fuente: Yoshikawa <i>et al.</i> , (2014).	7
Figura 3.1.	Localización de las estaciones muestreadas durante el crucero oceanográfico CIMAR 21 (transecta Caldera-Rapa Nui). Fuente: Elaboración propia.	14
Figura 3.2.	Mecanismo de permeación y desgasificación de la Membrana PermSelect® PDMSXA-2500. Fuente: https://www.permselect.com/membranes	16
Figura 3.3.	Esquema de medición del analizador Picarro CRDS. Fuente: https://iker.atomki.hu/en/2018/03/07/two-picarro-cavity-ring-down-spectroscopy-crds-analysers-installed-at-icer-centre/	17
Figura 3.4.	Diagrama de muestreo continuo de gases y nutrientes mediante un sistema acoplado PPS-Picarro en el crucero CIMAR 21. Cada fase está definida de la siguiente manera: 1. Sistema perfilador de agua (PPS); 2. Tubo de nylon; 3. conexión en forma de T; 4. Autoanalizador de nutrientes (Seal Analytical AA3); 5. filtro de agua de 200 micras; 6. medidor de flujo de agua; 7. medición de la temperatura; 8. Gas portador: aire cero; 9. aguas residuales con medición de temperatura; 10. membrana desgasificadora (Permeselect-2500); 11. Multiport y gases estándar; 12. Espectrómetro PICARRO G-2308; 13. Obtención de datos y monitoreo. Fuente: Elaboración propia.	18
Figura 3.5.	Esquema del procedimiento del análisis de NO ₃ ⁻ y PO ₄ ³⁻ en las zonas mesotrófica y oligotrófica. Fuente: Figura adaptada de Patey et al. (2008).	20
Figura 3.6.	Esquema del módulo LWCC-3050. Fuente: https://www.wpiinc.com/pub/media/wysiwyg/pdf/LWCC_IM_3K.pdf	20
Figura 4.1	Delimitación de las zonas tróficas desde la costa hacia el GSPSO. De derecha a izquierda: zona eutrófica, zona mesotrófica y zona oligotrófica dada la concentración de clorofila-a en superficie. Fuente: Elaboración propia.	25

Figura 4.2.	Dendrograma de la similitud de las estaciones de muestreo en la transecta CIMAR 21 según las variables oceanográficas y biogeoquímicas a 10 m de profundidad. Las estaciones se agruparon según las zonas tróficas: Eutrófica (rectángulo rojo), Mesotrófica (rectángulo verde) y Oligotrófica (rectángulo azul). Fuente: Elaboración propia.	25
Figura 4.3.	Distribución zonal de las variables oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones muestreadas a lo largo de la transecta CIMAR 21. a) Temperatura b) Salinidad c) Clorofila-a d) Oxígeno e) Nitrato f) Fosfato g) Óxido Nitroso h) Metano. Fuente: Elaboración propia.	32
Figura 4.4.	Distribución zonal de las variables oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones muestreadas alrededor de la Isla Salas y Gómez (ISG) y Rapa Nui (IP). a) Temperatura b) Salinidad c) Clorofila-a d) Oxígeno e) Nitrato f) Fosfato g) Óxido Nitroso h) Metano. Fuente: Elaboración propia.	32
Figura 4.5.	Distribución vertical de las variables oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones Est. 3 (eutrónica), Est. 9 (mesotrónica) y Est.18 (oligotrónica) muestreadas durante el crucero CIMAR 21. A) Temperatura (rojo), Salinidad (negro) y Oxígeno (azul); B) Clorofila-a (amarillo), Fosfato (verde) y Nitrato (rosado); C) Metano (gris), Óxido nitroso (verde) y Oxígeno (azul). Fuente: Elaboración propia.	36
Figura 4.6.	Perfil vertical de las variables oceanográficas en la columna vertical de las estaciones L-T3, C-ST3 y L-L6 (eutrónica) y C-ST26 (oligotrónica) del crucero LowpHox I y CIMAR 21. Temperatura (rojo), Salinidad (negro) y Oxígeno (azul); Óxido nitroso en continuo (gris), Óxido nitroso discreto (azul), Metano en continuo (rojo) y Metano discreto (negro); Fosfato en continuo (cuadrado), Fosfato discreto (azul), Nitrato en continuo (círculo) y Nitrato discreto (rojo). Fuente: Elaboración propia.	37
Figura 4.7.	Inventario de O ₂ , clorofila-a N ₂ O y CH ₄ y en la columna de agua 0 a 500 m (morado), capa fótica (gris), capa de mezcla (azul) oxiclina (verde) y ZMO (amarillo) en tres estaciones características de zonas tróficas de la transecta CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.	55
Figura 4.8.	Distribución zonal de CH ₄ y N ₂ O a lo largo de la transecta CIMAR 21 (2015). A) Flujo CH ₄ , % saturación y clorofila-a B) Flujo de N ₂ O, % saturación y clorofila-a C) Flujo CH ₄ y concentraciones NO ₃ ⁻ y PO ₄ ³⁻ D) Flujo N ₂ O y concentraciones NO ₃ ⁻ y PO ₄ ³⁻ . Fuente: Elaboración propia.	59
Figura 5.1.	Regresión lineal de las concentraciones de N ₂ O y nutrientes (NO ₃ ⁻ y PO ₄ ³⁻) a profundidades determinadas por métodos continuos frente a métodos discretos. Fuente: Elaboración propia.	64

Figura 5.2.	Distribución zonal de N ₂ O y CH ₄ a lo largo del transecto CIMAR 21. a) Concentración de N ₂ O observado b) Concentración de N ₂ O esperado c) Δ N ₂ O d) Concentración de CH ₄ observado e) Concentración de CH ₄ esperado f) Δ CH ₄ . Fuente: Elaboración propia.	65
Figura 5.3.	Determinación de masas de agua durante Crucero CIMAR 21, octubre – noviembre de 2015 mediante diagrama T-S de acuerdo a profundidad (a), O ₂ disuelto (b), N ₂ O (c) y CH ₄ (d). STW: Agua Subtropical; ESSW: Agua Ecuatorial subsuperficial y ESPIW: Agua Intermedia del Pacífico Sur Oriental. Fuente: Elaboración propia.	68
Figura 5.4.	Distribución espacial de O ₂ y N ₂ O a lo largo de las transectas a) BIGRAPA-MOOMZ3 b) CIMAR 21 c) BIOSOPE. Fuente: Elaboración propia.	72
Figura 5.5.	Inventario de O ₂ y N ₂ O en la ZMO (zona A) y aguas oceánicas (zona B) de agua de las estaciones muestreadas de los cruceros BIGRAPA, CIMAR 21 y BIOSOPE. Fuente: Elaboración propia.	74
Figura 5.6.	Relación entre ΔN ₂ O (nmol L ⁻¹) versus AOU (<200 μmol L ⁻¹) y ΔN ₂ O versus NO ₃ ⁻ (μmol L ⁻¹) en la columna de agua de la zona eutrófica (a y b), zona mesotrófica (c y d) y zona oligotrófica (e y f) de la transecta CIMAR 21. Cada gráfico incluye un modelo de regresión lineal entre ambos parámetros y la línea negra indica una línea de regresión lineal. Fuente: Elaboración propia.	79
Figura 5.7.	Relación entre ΔN ₂ O (nmol L ⁻¹) versus AOU (>200 μmol L ⁻¹) y ΔN ₂ O versus NO ₃ ⁻ (μmol L ⁻¹) en la columna de agua de la zona eutrófica (a y b) y zona mesotrófica (c y d) de la transecta CIMAR 21. Cada gráfico incluye un modelo de regresión lineal entre ambos parámetros y la línea negra indica una línea de regresión lineal. Fuente: Elaboración propia.	80
Figura 5.8.	Distribución zonal de flujo, concentración y % saturación de N ₂ O a lo largo de la transecta a) BIOSOPE , b) BIGRAPA y c) CIMAR 21; d) Mapa cruceros. Fuente: Elaboración propia.	82
Figura 5.9.	Distribución espacial de variables clorofila, nitrato, temperatura y oxígeno de los cruceros BIGRAPA, CIMAR 21 y BIOSOPE. Fuente: Elaboración propia.	84

Índice de Tablas

Tabla 4.1.	Características geográficas, oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones muestreadas a lo largo de la transecta CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.	29
Tabla 4.2.	Estimación de inventarios de gases disueltos en la columna de agua y en distintas capas para las distintas zonas tróficas en la transecta CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.	54
Tabla 4.3.	Flujos y porcentajes de saturación de CH ₄ y N ₂ O en la capa de mezcla de las estaciones muestreadas en el crucero CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.	58
Tabla 4.4.	Matriz de correlación entre las variables físicas, químicas y biológicas en las capas fótica y afótica en la transecta CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.	61
Tabla 4.5.	Matriz de correlación entre flujos (N ₂ O y CH ₄) e inventarios (PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , clorofila- <i>a</i> y O ₂) en la capa fótica en la transecta CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.	62
Tabla 5.1.	Emisión de N ₂ O (μmol d ⁻¹) en distintas zonas tróficas de los cruceros BIGRAPA (año 2010), CIMAR 21 (año 2015) y BIOSOPE (año 2004). Fuente: Elaboración propia.	83



Intercambio y contenido de gases con efecto invernadero (CH_4 y N_2O) y nutrientes (NO_3^- y PO_4^{3-}) en la cuenca del Pacífico Sur Oriental (PSO) a través de mediciones continuas de alta resolución.

Autor: Myrian Macarena Troncoso Soto. Año: 2015. Profesora guía: Dra. Laura Farías

RESUMEN

El Océano Pacífico Sur Oriental (PSO) se caracteriza por presentar sistemas tróficos muy contrastantes; desde aguas costeras: eutróficas, subóxicas, ricas en nutrientes y con bajas temperaturas, hasta aguas ultra-oligotróficas: oxigenadas y de mayor temperatura en el giro subtropical del Pacífico Sur Oriental (GSPSO). Dichas condiciones, están controladas por procesos físicos y microbianos que condicionan la distribución zonal y vertical de nutrientes y gases con efecto invernadero (GEI), tales como N_2O y CH_4 , que contribuyen al calentamiento global. Durante el crucero CIMAR 21 (primavera, 2015), entre Caldera y Rapa Nui (27°S), se determinó el contenido en la columna de agua e intercambio de N_2O y CH_4 en la interfaz océano-atmósfera, a través de mediciones discretas y continuas de alta resolución vertical, para inferir cómo variables oceanográficas (temperatura, salinidad, O_2 , NO_3^- , PO_4^{3-} y clorofila-*a*) repercuten sobre la distribución de estos. El muestreo vertical continuo de gases y nutrientes se realizó a través de una bomba PPS, conectada a una membrana desgasificadora para el análisis *in situ* de ambos gases (espectroscopía de absorción láser; CRDS) y un autoanalizador de nutrientes (LWCC-3050) de alta sensibilidad.

Por primera vez se muestran perfiles de gases de alta resolución (cada 0,07 metros), los cuales muestran además de los peak característicos, otras estructuras a escalas de metros, que podrían deberse a procesos microbianos. Por ejemplo, se observa el máximo de N_2O ($30,44 \text{ nmol L}^{-1}$) en la oxiclina de la zona eutrófica, mientras que los valores más bajos ($6,59 \text{ nmol L}^{-1}$) fueron detectados en el núcleo de la Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO). Respecto a la distribución vertical de CH_4 , los niveles más altos se encontraron en las picnoclinas ($10,90 \text{ nmol L}^{-1}$) de la zona eutrófica, mientras que en la zona oligotrófica el perfil continuo muestra valores más altos ($3,37 \text{ nmol L}^{-1}$) en la zona fótica. Las mediciones verticales en continuo y discretas de N_2O , NO_3^- y PO_4^{3-} presentaron un buen ajuste (R^2) de 0,83; 0,86 y 0,91, $\forall p < 0,05$, respectivamente, no obstante las mayores diferencias y variabilidades se observaron en oxiclinas y picnoclinas.

Los resultados indican que la distribución vertical de N_2O en la zona costera es controlada por la ZMO, con inventarios más altos en las oxiclinas ($1086,40 - 3415,22 \mu\text{mol m}^{-2}$) de las zonas eutrófica y mesotrófica, mientras que en la zona oligotrófica los valores más altos de N_2O se encontraron en la capa fótica ($55,9 - 8114,6 \mu\text{mol m}^{-2}$). Por otra parte, la distribución vertical de CH_4

estuvo asociada a la disponibilidad de materia orgánica con acumulaciones en picnoclinas, las cuales coinciden con las oxiclinalas, sujeta a la acumulación de partículas. De hecho, en la zona eutrófica los inventarios de CH₄ en las picnoclinas (161,9 – 722,7 μmol m⁻²) fueron mayores que en la zona oligotrófica cuando los inventarios más altos se encontraron en la capa fótica (42,5 - 531,4 μmol m⁻²).

Zonalmente, se encontró un marcado gradiente de N₂O y CH₄ desde la costa hacia el GSPSO, consistente con la variabilidad superficial de temperatura, salinidad, nutrientes y clorofila-*a*, ésta última disminuyó desde 0,53 ± 0,19 μg L⁻¹ en la costa hasta 0,08 ± 0,08 μg L⁻¹ en el GSPSO. Asimismo, las concentraciones superficiales de NO₃⁻ y PO₄³⁻ (7,00 ± 2,52 y 1,26 ± 0,33 μmol L⁻¹, respectivamente) disminuyeron hasta valores submicromolares que sólo fueron detectados por LWCC (1,01 ± 0,50 μmol L⁻¹ y 0,18 ± 0,14 μmol L⁻¹, respectivamente). En cuanto a la distribución de N₂O en la transecta, los promedios más altos se encontraron en la zona eu- y mesotrófica (16,20 ± 8,06 nmol L⁻¹ y 17,49 ± 10,72 nmol L⁻¹, respectivamente), disminuyendo hacia zona oligotrófica (10,32 ± 5,77 nmol L⁻¹). Respecto a los niveles superficiales de CH₄ a lo largo de la transecta, también presentaron un gradiente zonal con altos valores en la zona eutrófica (6,92 ± 2,07 nmol L⁻¹), decreciendo hacia la zona meso- y oligotrófica (3,44 ± 1,15 nmol L⁻¹ y 2,42 ± 1,10 nmol L⁻¹, respectivamente).

Referente a la magnitud de los flujos océano-atmósfera de N₂O, estos fueron positivos en la zona eutrófica (8,71 ± 5,99 μmol m⁻² d⁻¹) no así en la zona oligotrófica donde los flujos fueron negativos (-1,34 ± 0,52 μmol m⁻² d⁻¹); en tanto que, los flujos de CH₄ fueron positivos a lo largo de toda la transecta, siendo más altos en la zona eutrófica (2,78 ± 2,94 μmol m⁻² d⁻¹) que en la zona oligotrófica (0,886 ± 0,21 μmol m⁻² d⁻¹). Ponderando los flujos en las respectivas zonas tróficas, se concluye que durante primavera de 2015, la cuenca del PSO actuó como un sumidero de N₂O y fuente de CH₄. Los resultados demuestran una gran variación zonal y vertical de gases, los cuales parecen estar controlados por distintas variables. El uso y desarrollo de nuevas tecnologías de alta resolución de datos en tiempo real, representan una metodología útil y de menor demanda de análisis para el estudio de ciclaje de GEI y nutrientes en el océano.

Exchange and content of greenhouse gases (CH₄ and N₂O) and nutrients (NO₃⁻ y PO₄³⁻) in the eastern South Pacific basin through continuous measurements of high resolution.

By: Myrian Macarena Troncoso Soto. Year: 2015. Advisor: Dra. Laura Farías.

ABSTRACT

The South Eastern Pacific Ocean (SEP) is characterized by very contrasting trophic systems; from coastal waters: eutrophic, suboxic, rich in nutrients and with low temperatures, to ultra-oligotrophic waters: oxygenated and with higher temperature in the subtropical gyre of the South Eastern Pacific (SEPSG). These conditions are controlled by physical and microbial processes that control the zonal and vertical distribution of nutrients and greenhouse gases (GHG), such as N₂O and CH₄, that contribute to global warming. During the CIMAR 21 cruise (spring, 2015), between Caldera and Rapa Nui (27°S), the content in the water column and the exchange of N₂O and CH₄ at the ocean-atmosphere interface were determined through both discrete and continuous high-resolution measurements, to infer the association between the vertical structure of these gases and oceanographic variables (temperature, salinity, O₂, NO₃⁻ and PO₄³⁻ and chlorophyll-*a*). Continuous vertical sampling of gases and nutrients was done through a PPS pump, connected to a degassing membrane for the in situ analysis of both gases (laser absorption spectroscopy, CRDS) and a highly sensitive (LWCC-3050) nutrient autoanalyzer.

For the first time, high-resolution gas profiles are shown (every 0.07 m), which show, in addition to the concentration peak characteristic, additional structures at meter scales, which could be due to microbial processes. For example, in the eutrophic zone the N₂O maximum (30.44 nmol L⁻¹) was observed at the oxycline while the minimum (6.59 nmol L⁻¹) was found at the core of the Oxygen Minimum Zone (OMZ). Regarding the vertical distribution of CH₄, the highest levels were found at the pycnoclines (10.90 nmol L⁻¹) of the eutrophic zone, while in the oligotrophic zone the continuous profile revealed higher values (3.37 nmol L⁻¹) in the photic zone. Correlations between continuous and discrete vertical measurements of N₂O, NO₃⁻ and PO₄³⁻ showed a good fit (R²) of 0.83; 0.86 and 0.91, $\forall p < 0.05$, respectively, although the largest differences and variability were observed in oxyclines and pycnoclines.

These results indicate that vertical distribution of N₂O in the coastal zone is controlled by the OMZ with higher inventories found in the oxyclines (1086.40 - 3415.22 $\mu\text{mol m}^{-2}$) of the eutrophic and mesotrophic zones, while higher values of N₂O (55.9 - 8114.6 $\mu\text{mol m}^{-2}$) in the oligotrophic zone were found within the photic layer. On the other hand, the vertical distribution of CH₄ was associated

with the availability of organic matter with accumulations in pycnoclines, coinciding with the oxyclines, and subject to the accumulation of particles. In fact, in the eutrophic zone the inventories of CH₄ in the pycnoclines (161.9 - 722.7 μmol m⁻²) were higher than in the oligotrophic zone, where the highest inventories were found in the photic layer (42.5 - 531.4 μmol m⁻²).

Zonally, a distinct gradient of N₂O and CH₄ was found from the coast towards the GSPSO, consistent with the surface variability of temperature, salinity, nutrients and chlorophyll-*a*, the latter decreasing from 0.53 ± 0.19 μg L⁻¹ in the coast up to 0.08 ± 0.08 μg L⁻¹ at the GSPSO. Likewise, surface concentrations of NO₃⁻ and PO₄³⁻ (7.00 ± 2.52 and 1.26 ± 0.33 μmol L⁻¹, respectively) decreased to submicromolar values that were only detected by LWCC (1.01 ± 0.50 μmol L⁻¹ and 0.18 ± 0.14 μmol L⁻¹, respectively). With regard the distribution of N₂O along the transect, the highest averages were found in the eu- and mesotrophic zone (16.20 ± 8.06 nmol L⁻¹ and 17.49 ± 10.72 nmol L⁻¹, respectively), decreasing towards the oligotrophic zone (10.32 ± 5.77 nmol L⁻¹). Superficial levels of CH₄ along of the transect, showed a zonal gradient with high values in the eutrophic zone (6.92 ± 2.07 nmol L⁻¹), decreasing towards the meso- and oligotrophic zone (3.44 ± 1.15 nmol L⁻¹ and 2.42 ± 1.10 nmol L⁻¹, respectively).

The magnitude of the ocean-atmosphere fluxes of N₂O, these were positive in the eutrophic zone (8.71 ± 5.99 μmol m⁻² d⁻¹), but negative (-1.34 ± 0.52 μmol m⁻² d⁻¹) in the oligotrophic zone, whereas the CH₄ fluxes were positive throughout the transect, being higher in the eutrophic zone (2.78 ± 2.94 μmol m⁻² d⁻¹) than in the oligotrophic zone (0.886 ± 0.21 μmol m⁻² d⁻¹). Considering the fluxes in all three trophic zones, it is concluded that during the spring of 2015, the PSO basin acted as an N₂O sink and a source of CH₄. There was a high degree of zonal and vertical variability of gases, which seem to be controlled by different variables. The use and development of new technologies of high resolution real-time data represent a useful methodology for the study of GHG cycling and nutrients in the ocean.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El océano como intercambiador de gases con efecto invernadero

Los océanos cubren aproximadamente el 70% de la superficie de la Tierra, lo que pone en relieve su importancia para el clima, dado que puede intercambiar una gran cantidad de calor y gases con efecto invernadero (GEI) desde y hacia la atmósfera. Los GEI como dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O) y metano (CH_4) juegan un rol importante en la regulación del clima, por lo que el aumento de la concentración de estos en la tropósfera afecta al balance radiativo del planeta; proceso conocido comúnmente como calentamiento global (Tian *et al.*, 2016). La variación en la concentración de estos gases conduce a alteraciones en las propiedades promedio del océano y mecanismos de teleconexión océano-atmósfera como el ENSO (Gruber, 2011). Sin embargo, dada la escasez de mediciones directas de la producción y consumo de GEI en el océano, particularmente en el Océano Pacífico Sur Oriental (PSO), se hacen inciertas las actuales estimaciones y predicciones de las tasas de intercambio de estos gases con la atmósfera.

La distribución oceánica de CH_4 y N_2O es muy variable y depende de las características de cada región oceánica (Naqvi *et al.*, 2010). Basándonos en información biogeoquímica, los océanos se pueden dividir en cuatro categorías principales: (1) océano abierto, (2) aguas costeras, (3) regiones de surgencia costera, y (4) estuarios (Bange *et al.*, 1996). Por ejemplo, en áreas de alta productividad asociada a la surgencia costera de Chile, existe una fuerte desgasificación por advección y difusión de N_2O y CH_4 , estos acumulados en las aguas subsuperficiales y en sedimentos, donde operan los metabolismos anaeróbicos. De hecho, las zonas costeras presentan valores de saturación superficiales de hasta 800 y 400% de N_2O y CH_4 , respectivamente, con respecto a las concentraciones atmosféricas (Florez *et al.*, 2013; Farías *et al.*, 2015) mientras que en el océano abierto, el contenido de N_2O es cercano al equilibrio o ligeramente insaturado, conduciendo a los flujos de N_2O desde la atmósfera hacia el océano, por lo que estas regiones actúan como sumideros de N_2O (Charpentier *et al.*, 2010). Por el contrario, la concentración de CH_4 en el océano abierto es sobresaturada respecto a la atmósfera, de modo que el océano global se comporta como una fuente de este gas (Reeburgh 2007, Holmes *et al.*, 2000).

1.2. El caso del Óxido Nitroso (N_2O)

De los gases antes mencionados, el N_2O es un gas traza producido por océanos y suelos. Este posee un elevado potencial de calentamiento global y está involucrado en el adelgazamiento de la capa de ozono (Ming *et al.*, 2016). En base a la reactividad de la molécula, el N_2O puede absorber 300 veces más calor que la molécula de CO_2 , contribuyendo entonces, a un forzamiento radiativo positivo (Cliff & Thiemens, 1997). Desde el año 1800, la proporción de este gas en la mezcla atmosférica ha aumentado en casi un 20%, desde 270 ppb a más de 322 ppb a la fecha (Wuebbles, 2009).

Respecto a las emisiones naturales de N_2O , los océanos representan un cuarto de las emisiones globales (6 Tg N año^{-1}) (Fujii *et al.*, 2013). En el océano, el N_2O es un componente importante en el ciclo del nitrógeno, formado principalmente por procesos microbiológicos, como la nitrificación y desnitrificación parcial (Codispoti *et al.*, 2001). El proceso de nitrificación consiste en la oxidación secuencial de amonio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-); en el primer paso, se genera N_2O como subproducto a través de los compuestos intermediarios hidroxilamina (NH_2OH) y óxido nítrico (NO). En tanto, la generación de N_2O por desnitrificación parcial ocurre como un intermediario a partir de la reducción de NO_2^- formando NO , principal precursor de N_2O en condiciones subóxicas ($<20 \mu\text{M}$ de O_2). Otro proceso importante en la generación de N_2O es el proceso denominado nitrificación-desnitrificante, que es llevado a cabo por las bacterias oxidantes del amonio (AOB); el NH_4^+ se oxida a NO_2^- y posteriormente ocurre una reducción a N_2O bajo condiciones de estrés de oxígeno (Ostrom *et al.*, 2000). En términos de rendimiento, la nitrificación, la desnitrificación parcial y la nitrificación-desnitrificante aumentan considerablemente en condiciones subóxicas (Poth & Focht, 1985; Ji *et al.*, 2015). En efecto, aproximadamente la mitad de la producción de este gas se genera en aguas hipóxicas y subóxicas presentes en las oxiclinalas o en capas asociadas a la parte superior de las Zonas de Mínimo Oxígeno (ZMO) (Codispoti, 2010). Sin embargo, en concentraciones muy bajas de oxígeno (rango nM), el N_2O se consume mediante el proceso de desnitrificación total o canónica, donde las bacterias desnitrificantes pueden usar dicho gas como aceptor de electrones, generando N_2 . Por esto, en el núcleo de la ZMO se encuentran concentraciones sub-saturadas de N_2O (Codispoti, 2010) y que han sido reportadas por Farías *et al.* (2013) en aguas subtropicales y tropicales del PSO, los autores describieron un mecanismo de consumo asimilativo de N_2O por organismos diazótrofos como *Trichodesmium* y *Croscosphaera* que pueden transformar directamente el N_2O a nitrógeno orgánico particulado,

representando un sumidero alternativo en el ciclo del nitrógeno, además de la ya mencionada reducción desasimilativa de N_2O .

1.3. Distribución e intercambio de N_2O en el Océano Pacífico Sur Oriental (PSO)

Las zonas costeras son una fuente de N_2O debido principalmente a la desgasificación por advección vertical de las aguas sub-superficiales ricas en N_2O asociadas a la surgencia, mientras que las aguas de superficie de los giros oceánicos subtropicales están en equilibrio o ligeramente subsaturadas en N_2O con respecto a la concentración atmosférica (Nevison *et al.*, 1995; Charpentier *et al.*, 2010). Según lo descrito por Charpentier *et al.* (2010), la concentración de N_2O está caracterizada por una brusca disminución en la transición entre las condiciones costeras y oceánicas asociada con la disminución de la clorofila-*a* superficial. Esta tendencia corresponde a un cambio en el estado trófico, de eutrófico a muy oligotrófico.

Respecto a la distribución vertical, se ha observado que en la zona costera existen dos máximos de N_2O que coinciden con los límites superior e inferior de la ZMO, lo que indica una activa nitrificación y desnitrificación parcial. Por el contrario, se ha encontrado una fuerte disminución de N_2O en el núcleo de la ZMO, lo que sugiere una activa desnitrificación total (Farías *et al.*, 2009; Arévalo-Martínez *et al.*, 2016), mientras que en la zona oceánica la concentración de N_2O incrementa paulatinamente con la profundidad (Figura 1.1) con cierta acumulación en las picnoclinas. Por lo tanto, los inventarios verticales y zonales de este gas difieren notablemente.

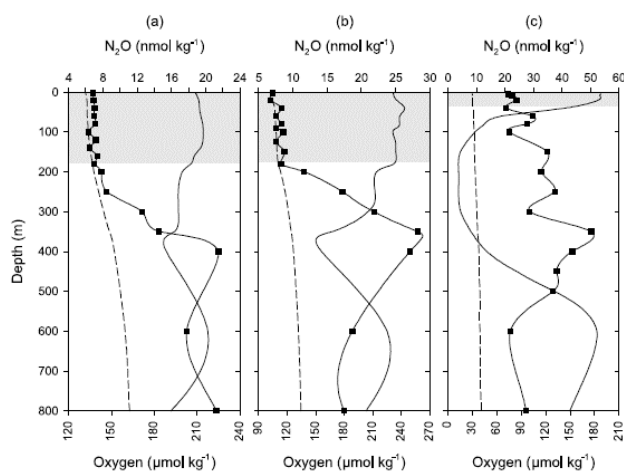


Figura 1.1 Perfil de N_2O en distintas zonas tróficas (a) Oligotrófica (GSPSO) (b) Mesotrófica (c) Eutrófica (costa). Saturación de N_2O (Línea punteada); N_2O (Línea con cuadrados); O_2 (Línea sólida). Fuente: Charpentier *et al.* (2010).

1.4. El caso del Metano (CH_4)

Otro potente gas con efecto invernadero a considerar es el CH_4 . Durante los últimos 150 años la concentración de CH_4 en la atmósfera ha aumentado hasta aproximadamente 1800 ppb como resultado de la actividad antropogénica (Bates *et al.*, 1996). El CH_4 posee un potencial de calentamiento global 26 veces mayor que el CO_2 , representando casi el 20% del impacto de efecto invernadero. En la atmósfera, el CH_4 reacciona con los radicales hidroxilo a través de reacciones fotoquímicas, reduciendo la capacidad oxidante de la atmósfera generando ozono troposférico (Kirschke *et al.*, 2013). Por esta razón, es esencial conocer las fuentes y sumideros de este gas y tendencias de incremento para el desarrollo de modelos de cambio climático.

Los océanos son un reservorio natural de CH_4 ($>10^{19}$ g C) y por ende una fuente hacia la atmósfera, aunque en mínima proporción respecto a otras fuentes (Pack *et al.*, 2015). En ambientes aneróbicos como sedimentos y cuencas anóxicas, el CH_4 es el compuesto de carbono más estable y es producido principalmente por metanogénesis (Zeikus & Winfrey, 1976; Barnes & Goldberg, 1976). Cabe señalar que la metanogénesis ocurre estrictamente en condiciones anaeróbicas, sin embargo, llama la atención que exista una sobresaturación de este gas en las aguas superficiales. Dado que la superficie del océano es oxigenada, dicha controversia ha sido denominada como “Paradoja del metano” (Kiene, 1991). Para resolver esta paradoja han surgido diversas hipótesis y estudios que apuntan a la formación de CH_4 en aguas óxicas. Unas de las

primeras hipótesis fue la existencia de metanogénesis anaeróbica en aguas oxigenadas en microambientes como pellets fecales, partículas en suspensión y el tracto intestinal de zooplancton. Alternativamente, si las partículas pasan a través del intestino de los organismos, éstas podrían favorecer las condiciones anaeróbicas para la metanogénesis (Tilbrook & Karl, 1995).

Las hipótesis más recientes sobre la producción de CH₄ en aguas superficiales del océano, tienen relación con el uso de compuestos orgánicos ricos en grupos metilados por bacterias heterótrofas (Vila-Costa *et al.*, 2006; Reeburgh, 2007; Carini *et al.*, 2014). Una de estas hipótesis ha sido comprobada por Karl *et al.*, (2008) mediante la descomposición de compuestos orgánicos fosforados tales como el metilfosfonato (MPn) por las bacterias *Escherichia coli* y *Pseudomonas*, entre otras, como la única fuente de P durante el crecimiento aeróbico (Cook *et al.*, 1978; White & Metcalf, 2007). A su vez, el MPn ha sido identificado en el fitoplancton, en la materia orgánica particulada y en la materia orgánica disuelta de alto peso molecular principalmente en los giros subtropicales limitados por fosfato (PO₄³⁻) que al ser degradados para obtener fósforo (P), liberan CH₄ (Karl *et al.*, 2008). Por otra parte, Metcalf *et al.* (2012) mostraron que la arquea *Nitrosopumilus maritimus* codifica una vía para la biosíntesis de MPn produciendo ésteres de metilfosfonato asociados a las células a través de una ruta biosintética dependiente de la proteína metil fosfonato sintasa (MpnS). La abundancia de un gen clave denominado *ppm* que codifica la proteína fosfoenolpiruvato mutasa, da cuenta que la biosíntesis de MPn es relativamente común en los microbios marinos más abundantes en aguas superficiales, respaldando la investigación realizada por Karl *et al.* (2008). Asimismo, otros estudios evidenciaron que el compuesto dimetilsulfoniopropionato (DMSP) también puede ser un precursor de CH₄ mediante su degradación a sulfuro de dimetilo (DMS). El DMSP es un sustrato metilado abundante en la superficie oceánica, producido por el fitoplancton y metabolizado por bacterias heterótrofas que lo utilizan como fuente de C y energía, liberando DMS a la atmósfera, un precursor de aerosoles; y por lo tanto, contrarrestando el efecto invernadero. Sin embargo, las bacterias en la columna de agua pueden metabolizar estos compuesto metilados (Damm *et al.*, 2010; Florez-Leiva *et al.*, 2013), generando CH₄ durante la desmetilación de dichos compuestos, proceso al que se le conoce como metilotrofia metanogénica. Este proceso puede ser mediado a través de la actividad de bacterias metilotróficas (bacterioplancton), siendo por ejemplo capaces de convertir aminas metiladas

simples tales como la trimetilamina (TMA) en CH_4 , CO_2 , y NH_4^+ . La trimetilamina es un producto importante de excreción del zooplancton considerando que se forma en el tracto digestivo (ambiente anaeróbico), y es rápidamente convertida por los metanógenos (de Angelis & Lee, 1994). Estas observaciones sugieren que la fermentación de una variedad de compuestos orgánicos nitrogenados se pueden acoplar fácilmente a la metanogénesis (Hippe *et al.*, 1979; Sowers & Ferry 1983; King, 1984).

Por otra parte, el CH_4 es consumido (metanotrofia) u oxidado anaeróticamente en sedimentos, especialmente en sedimentos ricos en metano asociados con hidratos de metano y filtraciones de metano (Reeburgh *et al.*, 1991; Hinrichs & Boetius, 2002), así también, en la columna de agua (Jones & Morita, 1983) por metanótrofos que tienen la capacidad de utilizar el metano como fuente de carbono y energía (Hanson & Hanson, 1996). Schubert *et al.* (2006) describieron diferentes tipos de metanótrofos que se encuentran en la columna de agua del Mar Negro que se caracteriza por ser una de las reservas naturales más grandes de CH_4 y genera una alta tasa de oxidación aeróbica y anaeróbica de CH_4 en la columna de agua. Identificaron que los metanótrofos aeróbicos tipo I son los responsables de la oxidación aeróbica del CH_4 en la columna de agua y los organismos relacionados con ANME-1 y ANME-2 son responsables de la oxidación anaeróbica de dicho gas. En los sedimentos, la oxidación anaeróbica del CH_4 se produce sintróticamente con reducción de SO_4^{2-} a través de un consorcio metanotrófico de *Archaea* ANME-2 y bacterias reductoras de sulfato (SRB) que fue descrito por Boetius *et al.* (2000).

1.5. Distribución e intercambio de CH_4 en el Océano Pacífico Sur Oriental (PSO)

El CH_4 se encuentra heterogéneamente distribuido en el océano, tanto espacial como verticalmente. Esta distribución se correlaciona generalmente con variables tales como partículas en suspensión, biomasa de zooplancton, nutrientes y clorofila-*a*. Por ejemplo, Burke *et al.* (1983) describieron un máximo subsuperficial de CH_4 (50–150 m) fuera de la zona subóxica de la costa mexicana, con concentraciones que alcanzaron hasta $6,5 \text{ nmol L}^{-1}$ y que se profundizan hacia la zona subóxica. Los autores sugirieron que la producción microbiana *in situ* de CH_4 estuvo asociada a partículas suspendidas recicladas por el pastoreo de zooplancton. Otro estudio realizado en Chile central frente a Concepción por Naqvi *et al.* (2010), mostró un

aumento significativo de CH_4 desde la superficie (3 – 19 nM) hasta 90 m (36–70 nM), en tanto que la dirección de los flujos de CH_4 en esta área siempre fue desde el océano hacia la atmósfera, con un rango que osciló entre 0,05 y 59,5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, con máximos durante los períodos de surgencia en sincronía con una disminución en los niveles de O_2 . Por otra parte, Yoshikawa *et al.* (2014) estudiaron la distribución de CH_4 en el PSO a lo largo de 17°S y observaron altos flujos de CH_4 a lo largo de la transecta que variaron desde 1,3 a 4,8 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en la región costera y desde 0 a 0,8 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el GSPSO. Los altos flujos en la zona costera, reflejaron los efectos de las altas concentraciones de CH_4 disuelto y las altas velocidades del viento. Además, se observaron altas concentraciones de CH_4 en la capa fótica de la zona costera (hasta 2,7 nmol kg^{-1}), que disminuyeron hacia el GSPSO (Figura 1.2) al igual que los niveles de clorofila-*a*, por lo que se sugirió que la alta producción de CH_4 a lo largo de 17°S estaba relacionada con la producción primaria, lo que causó una acumulación de CH_4 en la superficie.

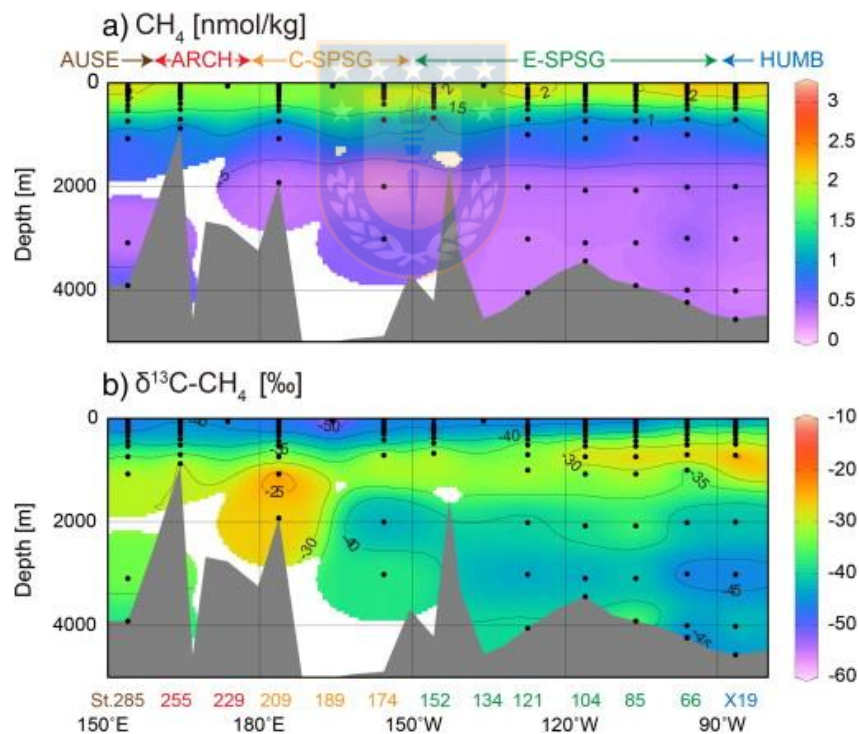


Figura 1.2. Distribuciones horizontales de concentraciones de CH_4 (a) y valores de $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ (b) a lo largo de 17 °S. Los puntos negros indican puntos de muestreo. Fuente: Yoshikawa *et al.*, (2014).

Otro estudio relacionado al contenido e intercambio de CH_4 con la atmósfera, fue realizado

por Kelley & Jeffrey (2002) en el océano Pacífico a lo largo del transecto de 41 °S a 27 °N, donde reportaron que las zonas de surgencia se encuentran sobresaturadas alrededor del 20% con respecto a la atmósfera. Además, indicaron que los máximos subsuperficiales de CH₄ fueron encontrados en el océano abierto con concentraciones de hasta 12 nmol L⁻¹ en la región de surgencia de Perú (13°S), por el contrario, las concentraciones más bajas de CH₄ se encontraron más al sur entre 25°S y 33°S, donde el máximo de CH₄ disminuyó hasta 3 nmol L⁻¹, bajo la capa de mezcla. Los autores sugieren que las altas concentraciones de CH₄ en las zonas de surgencias se debieron a la descomposición de la materia orgánica. Por último, el intercambio océano-atmósfera de CH₄ a lo largo del transecto varió desde $-0,74 \pm 0,73$ a $4,13 \pm 1,01$ $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

1.6. Procesos/variables que controlan la distribución de los gases disueltos (N₂O y CH₄) en el océano

La distribución de gases en el océano está determinada por factores/procesos como: temperatura y salinidad, que determinan la solubilidad y el equilibrio de los gases con la atmósfera (Weiss & Price, 1980; Wiesenburg & Guinasso, 1979); actividad microbiana, que controla principalmente las concentraciones de O₂ disuelto y nutrientes, variables que tienen un efecto directo en el ciclaje de gases (Codispoti & Christensen, 1985; Wakeham & Lee, 1993; Karl & Tilbrook, 1994) y procesos de mezcla y advección, que tienden a distribuir la concentración de solutos a través del movimiento de masas de agua (Kock *et al.*, 2012).

La concentración esperada de un gas en un líquido se rige por la ley de Henry, que está estrechamente relacionada con la presión parcial del gas y con su coeficiente de solubilidad, éste último dependiente de la temperatura y salinidad. La solubilidad de los gases como N₂O y CH₄, que no reaccionan químicamente con el agua o sus sales disueltas debido a su polaridad y reactividad química, disminuyen con el aumento de la temperatura y la salinidad, por lo tanto, el contenido y saturación de estos gases en la superficie del océano es controlada principalmente por variaciones de temperatura y salinidad.

Se ha documentado y proyectado cambios en el océano que pudieran tener consecuencias en la distribución y reciclaje de GEI; por ejemplo algunos cambios observados y esperados van en dirección a aumentos de temperatura superficial y reducción/aumento de salinidad por cambio en precipitaciones y deshielos, que provocan además cambios en la estratificación de la

columna de agua (Marchuk *et al.*, 1977). Un aumento en la estratificación puede suprimir la advección ascendente de nutrientes hacia la superficie y en consecuencia, puede reducir la productividad biológica en latitudes bajas y medias (Sarmiento *et al.*, 2004). Estos cambios pueden además incrementar la fijación N_2 en las aguas superficiales del océano debido a la limitación del ingreso de nutrientes reciclados desde la capa subsuperficial y como consecuencia, podrían cambiar las tasas de exportación de materia orgánica (Legendre & Gosselin, 1989). Por otra parte, las tasas de crecimiento de fitoplancton disminuyen en condiciones limitadas de nutrientes y estratificación (Marinov *et al.*, 2010; Mercado *et al.*, 2014), por lo que disminuiría la biosíntesis de compuestos orgánicos metilados, principales precursores de la generación de CH_4 (Lenhart *et al.*, 2016; Damm *et al.*, 2010).

Otro factor importante que ejerce un control clave sobre el ciclaje biológico de estos gases en el océano es el estado redox del medio ambiente, que está determinado por la concentración de O_2 disuelto. En el caso de N_2O , que contiene nitrógeno en un estado de oxidación ($E.O_N = +1$), puede sufrir tanto una oxidación a través de la nitrificación (NO_3^- ; $E.O_N = +5$) como una reducción mediante la desnitrificación (N_2 ; $E.O_N = 0$), éste último ocurre en un ambiente estrictamente anaeróbico. En el caso de la nitrificación, donde se forma N_2O como subproducto, el rendimiento de N_2O en relación a NO_3^- aumenta a medida que los niveles de O_2 disminuyen por debajo de $22 \mu mol L^{-1}$ (Goreau *et al.*, 1980). En el caso del CH_4 al contener carbono en su forma más reducida ($E.O_C = -4$) prevalece en cantidades significativas en ambientes anóxicos, por ejemplo en zonas costeras, el CH_4 se produce principalmente a través de la degradación de la materia orgánica por arqueas metanogénicas en sedimentos anóxicos (Ferry, 2012; Jabłoński *et al.*, 2015), parte del CH_4 que se libera a la columna de agua, puede oxidarse anaeróbicamente en el caso de una columna anóxica o bien puede consumirse a través de la oxidación aeróbica del CH_4 a CO_2 mediada por bacterias aerobias (Reeburgh, 2007). Por lo tanto, los cambios en la distribución de O_2 pueden alterar los procesos de producción y consumo de N_2O y CH_4 , así también, las intensidades de sus fuentes. Dichos cambios en los niveles de O_2 en la capa subsuperficial pueden ser forzados por la alteración en la circulación/estratificación debido al calentamiento global y/o por el aumento en la respiración de materia orgánica como resultado de un mayor suministro de nutrientes desde el continente (Naqvi *et al.*, 2010; Steinle *et al.*, 2017). De hecho, Farías *et al.* (2007) mostraron que las características hidrográficas en la columna de agua (0-400 m) en el norte de Chile ($21^\circ S$) se

asocian a la distribución de las masas de agua: Agua Subtropical (STW) entre 0 y 30 m ($T = 24^{\circ}\text{C}$; $S = 34,9$), Agua Intermedia del Pacífico Sur Oriental (ESPIW) entre 30-60 m ($T = 12,5^{\circ}\text{C}$; $S = 34,4$), Agua Ecuatorial Subsuperficial (ESSW) entre 70 y 300 m ($T = 12,5^{\circ}\text{C}$; $S = 34,9$) y a profundidades por debajo de 400 m, la influencia del Agua intermedia Antártica (AAIW) ($T = 5,5^{\circ}\text{C}$; $S = 34,4$) (Montecino *et al.*, 2005) que influyen en la concentración de O_2 y que en efecto controla la producción y consumo de N_2O . Por otra parte, en el núcleo de la ZMO la concentración de O_2 disuelto es controlada principalmente por la presencia de la masa de agua ESSW (Morales *et al.*, 1999) mientras que la concentración de O_2 disuelto en la oxiclina superior es una característica de la masa de agua ESPIW asociada a un mínimo salino (SML). En esta región, tanto N_2O como NO_3^- mostraron un máximo somero con concentraciones de hasta 124 nmol L^{-1} (1370% de saturación) y $26 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, en asociación con una fuerte oxiclina. Por lo tanto, el área de estudio podría constituir una gran fuente de N_2O a la atmósfera y también podría ser una fuente importante de aceptores de electrones como NO_3^- para la actividad desnitrificadora en el núcleo de la ZMO.

Dentro de los efectos previstos del cambio climático, se espera un aumento en la productividad primaria (clorofila-*a*) lo cual influye en el aumento de la materia orgánica que conduce a una disminución en las concentraciones de O_2 en las capas intermedias debido a la descomposición de la materia orgánica, repercutiendo en el ciclaje de N_2O y CH_4 (Signorini *et al.*, 1999; Kalvelage *et al.*, 2013). Por ejemplo, el CH_4 se genera como un subproducto metabólico de las algas a partir de la descomposición de compuestos metilados (Lovelock *et al.*, 1973; Yoshikawa *et al.*, 2014) razón por la cual se reportan altas concentraciones de este gas en superficie, como lo reportado por Tseng *et al.*, (2017) quienes determinaron la concentración de CH_4 desde la superficie hasta una profundidad de 4250 m y encontraron que las concentraciones de CH_4 en la superficie excedieron el equilibrio atmosférico, $4,5 \pm 3,6 \text{ nmol L}^{-1}$ en el Mar del Sur de China y $3,0 \pm 1,2 \text{ nmol L}^{-1}$ en el Mar Occidental de Filipinas. En ese sentido, la detección remota y las mediciones *in situ* de clorofila-*a* en la capa fótica se correlacionaron bien con la concentración de CH_4 . Por lo tanto, los autores concluyeron que el ciclo de producción/consumo de CH_4 está acoplado a la floración del fitoplancton.

Por otra parte, en áreas donde se reduce el transporte físico y procesos de mezcla, tanto los niveles de N_2O como clorofila-*a* pueden acumularse y muestran una relación directa entre la alta productividad y la producción de N_2O durante la nitrificación (Grefe *et al.*, 2018). Así

también, Arévalo-Martínes *et al.* (2015) reportaron que frente a la zona de surgencia de Perú, los gradientes de N_2O concuerdan con los gradientes de clorofila-*a*, de modo que las sobresaturaciones se registraron en aguas con alta productividad. Sin embargo, las emisiones marinas de N_2O también dependieron del transporte/mezcla hacia la superficie.

1.7. Objetivo general

Estudiar el contenido e intercambio CH_4 y N_2O en la interfaz océano-atmósfera, en conjunto con otras variables oceanográficas en un gradiente trófico zonal en la cuenca del PSO e inferir si cambios en la estructura de la columna de agua en términos de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, nutrientes y clorofila-*a* influencia la distribución de dichos gases.



2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1. Hipótesis

Relativo a N_2O

- ✓ La cuenca subtropical del Pacífico Sur Oriental actúa como un sumidero neto de N_2O , donde el ingreso de N_2O hacia el océano en el giro subtropical supera las emisiones de este gas generado en las oxiclina de la zona costera.

Relativo a CH_4

- ✓ Toda la cuenca del Pacífico Sur Oriental actúa como una fuente neta de CH_4 hacia la atmósfera y la producción de CH_4 se acentúa en las picnoclinas y la zona de mínimo de oxígeno.

2.2. Objetivos específicos

- 2.1.1. Caracterizar la distribución espacial y vertical (desde 0 a 500 m) mediante muestreo continuo y discreto de variables físicas (temperatura y salinidad), químicas (NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , O_2 , N_2O y CH_4) y biológicas (clorofila-*a*), durante el Crucero CIMAR 21.
- 2.1.2. Estimar inventarios verticales de clorofila-*a*, oxígeno y gases (CH_4 y N_2O) en las distintas capas de la columna de agua (desde 0 a 500 m), capa de mezcla, capa fótica, oxiclina y ZMO, durante el Crucero CIMAR 21.
- 2.1.3. Determinar los flujos de CH_4 y N_2O en la interfaz océano-atmósfera a lo largo de un gradiente zonal y correlacionar los flujos estimados con variables físicas y biogeoquímicas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo los objetivos específicos planteados en esta investigación se tomaron muestras discretas y continuas del contenido de gases disueltos (N_2O y CH_4), nutrientes (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y $\text{Si}(\text{OH})_4$) y otras variables oceanográficas en la columna de agua a lo largo de la transecta Caldera-Rapa Nui en el crucero CIMAR 21.

3.1. Zona de estudio

El PSO se encuentra influenciado por el sistema de corrientes de Humboldt y en sus costas se encuentran numerosos focos de surgencia costera (Marín *et al.*, 2001; Claustre *et al.*, 2008), convirtiéndolo en uno de los océanos más productivos del mundo (Daneri *et al.*, 2000; Helly & Levin 2004). La corriente de Humboldt se extiende desde el sur de Chile ($\sim 42^\circ \text{S}$) hasta el Ecuador actuando como frontera, separando las aguas costeras frías de las aguas cálidas hacia el centro del giro subtropical que se desplazan en sentido opuesto (Montecino *et al.*, 2009; Fuenzalida *et al.*, 2007). En contraste, en el Giro Subtropical del Pacífico Sur Oriental (GSPSO) se encuentra Rapa Nui ($27^\circ 10'\text{S}; 109^\circ 20'\text{W}$), cuyas aguas circundante las más oligotróficas del océano global, caracterizado por niveles muy bajos de nutrientes (menores a 10 nmol L^{-1}), baja biomasa (niveles de clorofila $\sim 0,02 \text{ mg m}^{-3}$, presentando un máximo a 180 m) y baja producción primaria (Raimbault *et al.*, 2008, Claustre *et al.*, 2008; Von Dassow & Collado-Fabbri, 2014). Así, el interés por estudiar la cuenca del PSO se fundamenta en este gradiente trófico extremo clasificado desde la zona eutrófica (costa de Chile) hasta la zona oligotrófica (GSPSO). Según lo descrito anteriormente, se esperaría encontrar una marcada diferencia zonal entre las variables fisicoquímicas y biológicas en la cuenca del PSO, que determinan la magnitud y dirección de los flujos de GEI.

La zona de estudio (Figura 3.1) corresponde a una transecta oceanográfica comprendida entre Caldera ($27^\circ 00', 120^\circ \text{W}$ y $70^\circ 52', 802^\circ \text{W}$), los alrededores de Rapa Nui ($27^\circ 02', 600^\circ \text{S}$ y $109^\circ 20', 423^\circ \text{W}$) e Isla Salas y Gómez (ISG) ($26^\circ 29', 800^\circ \text{S}$ y $105^\circ 35', 00^\circ \text{W}$), cubriendo una distancia aproximada de 3750 km de extensión y profundidades mayores a 1500 metros. Este crucero denominado Crucero CIMAR 21-Islands Oceánicas se realizó a bordo del buque Cabo de Hornos de la Armada de Chile entre el 11 de Octubre y el 11 de Noviembre de 2015.

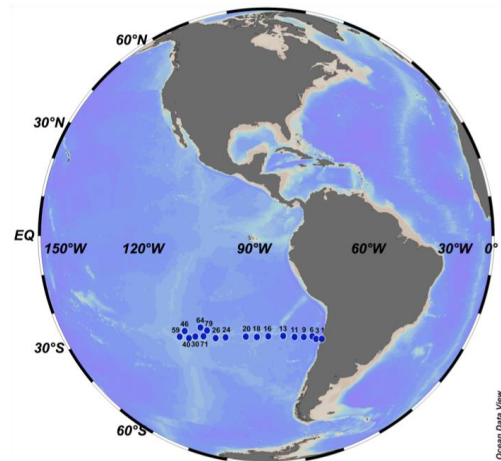


Figura 3.1. Localización de las estaciones muestreadas durante el crucero oceanográfico CIMAR 21 (transecta Caldera-Rapa Nui) Fuente: Elaboración propia.

Para caracterizar la distribución espacial y vertical de las variables físicas, químicas y biológicas, se tomaron muestras discretas y continuas (desde la superficie hasta 500 m), mediante roseta oceanográfica y *Pumped Profiling System* (PPS), respectivamente. En el anexo (Tabla 1) se indican las estaciones muestreadas y algunas características.

3.2. Mediciones continuas

3.2.1. Variables físicas y químicas

La temperatura y salinidad fueron obtenidas mediante un CTD SeaBird-911 acoplado a la roseta en cada estación de muestreo. Además, los datos de magnitud y dirección del viento fueron registrados por el barco según el protocolo internacional. Las muestras de CH_4 y N_2O fueron colectadas continuamente mediante un sistema de bombeo conocido como *Pumped Profiling System* (PPS) desde la superficie hasta 400 m en las estaciones 3 y 26. La bomba de agua permitió bombear el agua directamente a bordo desde la profundidad deseada en tiempo real a medida que descendía por la columna de agua (Figura 3.3). El PPS se acopló a sensores específicos para obtener datos *in situ* de temperatura, salinidad, profundidad/presión, fluorescencia, transmisión de luz y oxígeno.

El agua bombeada por el PPS fue colectada por una manguera de nylon impermeable a

los gases para luego ser transferida a una membrana permeable a los gases con 2.500 cm² de área superficial (PermSelect® PDMSXA-2500) compuesta por fibras huecas de polidimetilsiloxano (PDMS), un polímero transparente altamente permeable a los gases, inerte, inocuo, no inflamable y con una estabilidad térmica que permite medir entre -100°C y 250°C. Las fibras huecas de PDMS estuvieron contenidas dentro de un módulo rígido que poseía dos entradas y dos salidas (ver Figura 3.1). Por la entrada inferior izquierda ingresó la muestra de agua, mientras que por la entrada inferior derecha se inyectó el gas de barrido para arrastrar a los gases con mayor permeabilidad hasta una de las salidas de la membrana. La salida (gases) se conectó directamente al espectrómetro PICARRO G-2308 a través de una manguera de teflon impermeable a los gases, en tanto, el agua desgasificada fue expulsada por la salida contraria.



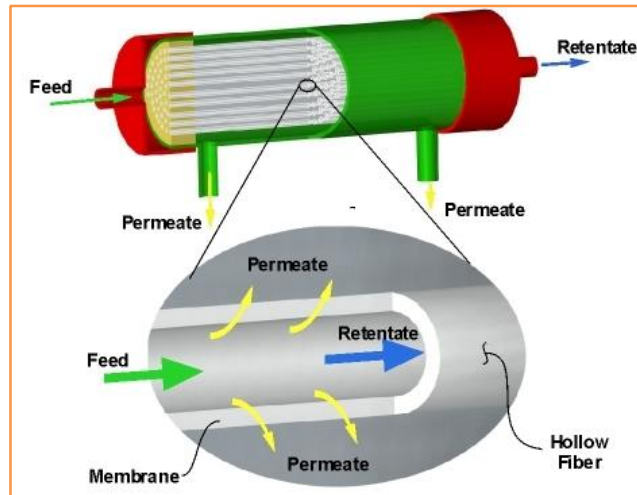


Figura 3.2. Mecanismo de permeación y desgasificación de la Membrana PermSelect® PDMSXA-2500. Fuente: <https://www.permselect.com/membranes>.

El mecanismo de permeación permite la separación de los gases presentes en el agua de mar, el cual está determinado por la solubilidad y la difusión (Figura 3.2). Para determinar la permeación de los gases en estudio CH_4 y N_2O , fue necesario conocer el coeficiente de permeabilidad (P), coeficiente de difusión (D) y solubilidad de los gases en estudio. Para calcular el flujo de gas permeado a través de la membrana PermSelect se utilizó el coeficiente de permeabilidad del gas, utilizando la siguiente relación:

$$Q = \frac{\text{Perm} \cdot A \cdot P_g}{t} \quad (\text{Ec.1})$$

- $Q =$ Flujo de gas permeado en cm^3/s
 $\text{Perm} =$ Coeficiente de Permeabilidad ($\cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg})$)
 $P_g =$ Presión parcial del gas en $\text{cm} \cdot \text{Hg}$
 $A =$ Área del módulo de la membrana en cm^2
 $t =$ Espesor de la pared de la membrana de silicona, es $50 \text{ cm} \cdot 10^{-4}$

Otro factor importante a tener en cuenta fue el factor de separación, consistente en la razón entre los flujos de permeabilidad de cada gas (Ecuación 1, Tabla 2 anexo). Cuando el valor del factor de separación fue mayor que 5 se consideró que el proceso de separación entre ambos gases fue eficiente, obteniendo un buen rendimiento del sistema. El factor de separación entre N_2O y CH_4 fue 5,3. Por lo tanto, se consideró que los gases en la matriz fueron separados óptimamente por la membrana. Dichos gases fueron ingresados al espectrómetro Picarro G2308. Dicho espectrómetro utiliza la técnica *Cavity-ringdown spectroscopy* como indica su nombre,

el equipo consta de una cavidad de tres espejos para sustentar una trayectoria continua de la onda de luz infrarroja, permitiendo aumentar la sensibilidad (Figura 3.3). Con el fin de asegurar la calidad de los datos obtenidos mediante el espectrómetro, fue necesario calibrar y validar los datos mediante la comparación del análisis de muestras de gases estándares realizadas con un cromatógrafo de gases, permitiendo además, calcular el error e incertidumbre del equipo.

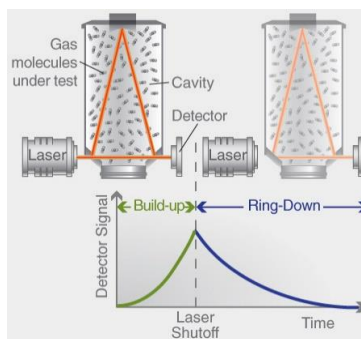


Figura 3.3. Esquema de medición del analizador Picarro CRDS. Fuente: <https://iker.atomki.hu/en/2018/03/07/two-picarro-cavity-ring-down-spectroscopy-crds-analysers-installed-at-icer-centre/>.

En paralelo al análisis *in situ* de gases N_2O y CH_4 , se midieron las concentraciones de nutrientes NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y $Si(OH)_4$ mediante una conexión directa desde el PPS al autoanalizador Seal AA3 de cuatro canales. Cabe señalar que en la estación oligotrófica (Est. 26, ubicada en el giro) sólo se midieron NO_3^- y PO_4^{3-} acoplando una celda que contiene una fibra óptica denominada *Liquid waveridge capillary cell* (LWCC, Type II) que permitió aumentar la sensibilidad de la detección espectrofotométrica, logrando medir concentraciones a nivel submicromolar. En el caso del autoanalizador de flujo segmentado Seal AA3, se acoplaron dos celdas LWCC de 50 cm a los canales de NO_3^- y PO_4^{3-} . Para asegurar la correcta medición del equipo, se leyeron estándares entre mediciones de muestras de agua de mar.

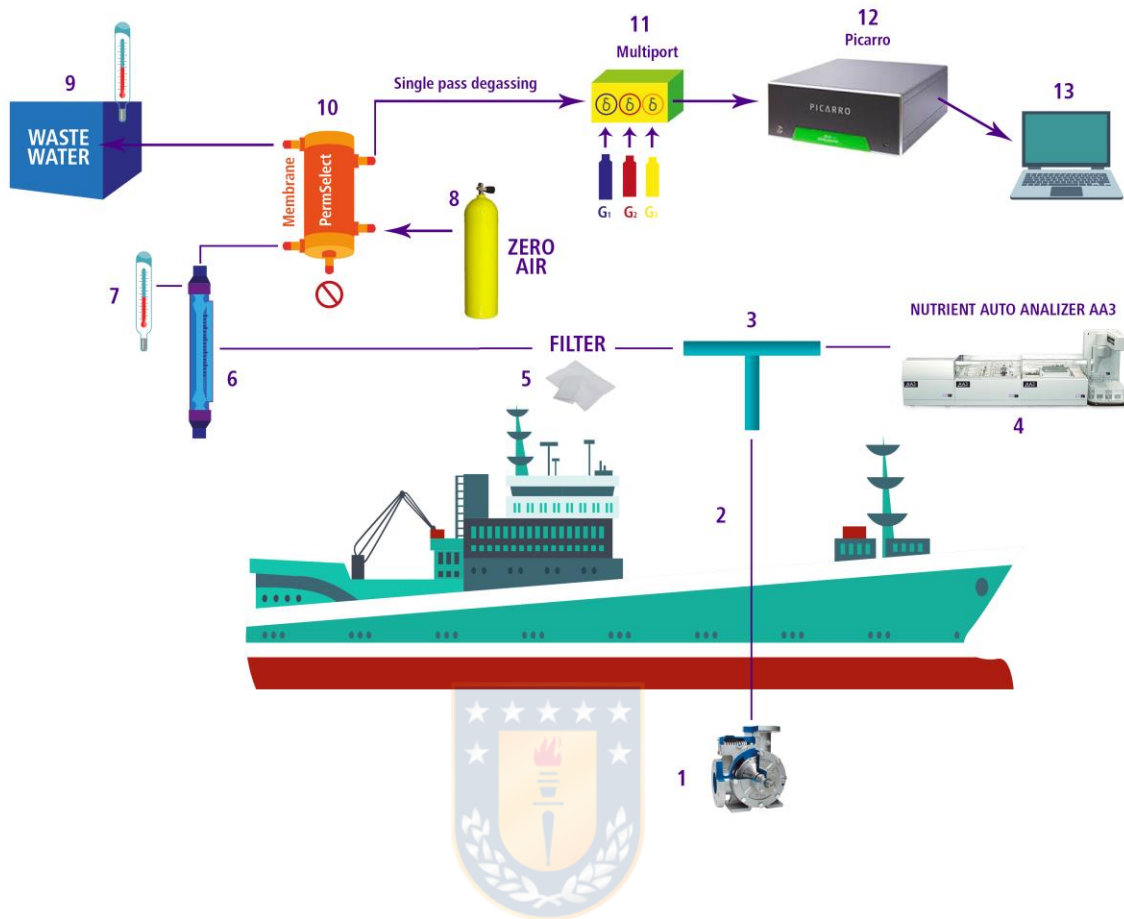


Figura 3.4. Diagrama de muestreo continuo de gases y nutrientes mediante un sistema acoplado PPS-Picarro en el crucero CIMAR 21. Cada fase está definida de la siguiente manera: 1. Sistema perfilador de agua (PPS); 2. Tubo de nylon; 3. conexión en forma de T; 4. Autoanalizador de nutrientes (Seal Analytical AA3); 5. filtro de agua de 200 micras; 6. medidor de flujo de agua; 7. medición de la temperatura; 8. Gas portador: aire cero; 9. aguas residuales con medición de temperatura; 10. membrana desgasificadora (Permeselect-2500); 11. Multiport y gases estándar; 12. Espectrómetro PICARRO G-2308; 13. Obtención de datos y monitoreo. Fuente: Elaboración propia.

3.3. Mediciones discretas: Gases y nutrientes

Las muestras discretas fueron obtenidas mediante una roseta oceanográfica, la cual permitió obtener muestras de agua a distintas profundidades a través del uso de botellas NISKIN de 10 litros. Las muestras de gases N_2O y CH_4 fueron tomadas en viales cromatográficos de 20 mL, envenenadas con 250 μL de HgCl_2 saturado y selladas inmediatamente para evitar la contaminación con los gases atmosféricos. Posteriormente, se procedió a añadir 5 mL de helio a los viales para crear un espacio de cabeza o *headspace* que permitió el equilibrio entre dos fases. Posterior al equilibrio de fases, la fase gaseosa fue analizada en cuanto al contenido de N_2O y CH_4 por cromatografía gaseosa. Las muestras de N_2O se analizaron en un cromatógrafo de gas (Schimadzu 17A) utilizando un detector de captura de electrones a 350°C y conectado a un auto-analizador, mientras que las muestras de CH_4 se analizaron manualmente en un cromatógrafo de gas con detector de ionización en llama (GC-Fid Agilent modelo 6850) con una columna Restek RT QS-Bond (de 30 metros 053 mm ID, 20 μm Film) con una temperatura de 40°C y un flujo de la columna de 4mL min^{-1} , aplicando previamente la técnica de headspace.

Las muestras de nutrientes (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y Si(OH)_4) fueron colectadas desde la roseta oceanográfica con una jeringa de 60 mL. Las muestras fueron filtradas con un filtro de acetato de celulosa (0,45 μm y 33 mm) para luego ser recibidas en tubos de polipropileno de 15 mL, posteriormente fueron congeladas hasta el análisis. Las muestras fueron analizadas mediante técnicas colorimétricas estándares (Grasshoff *et al.*, 1983) en un auto-analizador Seal de flujo segmentado AA3 que consta de cuatro canales con módulos específicos LWCC para medir concentraciones a nivel nanomolar.

Como se mencionó en la sección anterior, las muestras de nutrientes NO_3^- y PO_4^{3-} en las zonas meso- y oligotróficas fueron analizadas en el autoanalizador continuo Seal AA3 acoplado a la celda de flujo capilar de 50 cm de largo LWCC-3050 (ver Figura 3.5 y 3.6) debido a que en la capa fótica se esperaban concentración de nutrientes a niveles nanomolar (Zhang & Chi, 2002; Li *et al.*, 2005; Kodama *et al.*, 2015). En el análisis se utilizó un pequeño volumen de muestra ya que el volumen interno de la celda LWCC es aproximadamente 125 μL . En la determinación de iones PO_4^{3-} se tuvo máxima precaución con la contaminación de fósforo en los reactivos utilizados en su determinación, dada la alta sensibilidad de los módulos LWCC, por ello se realizó el método MAGIC el cual consistió en una co-precipitación inducida por magnesio,

detectando de forma fiable 1 nmol de PO_4^{3-} L^{-1} de agua de mar (Karl & Tien, 1992).

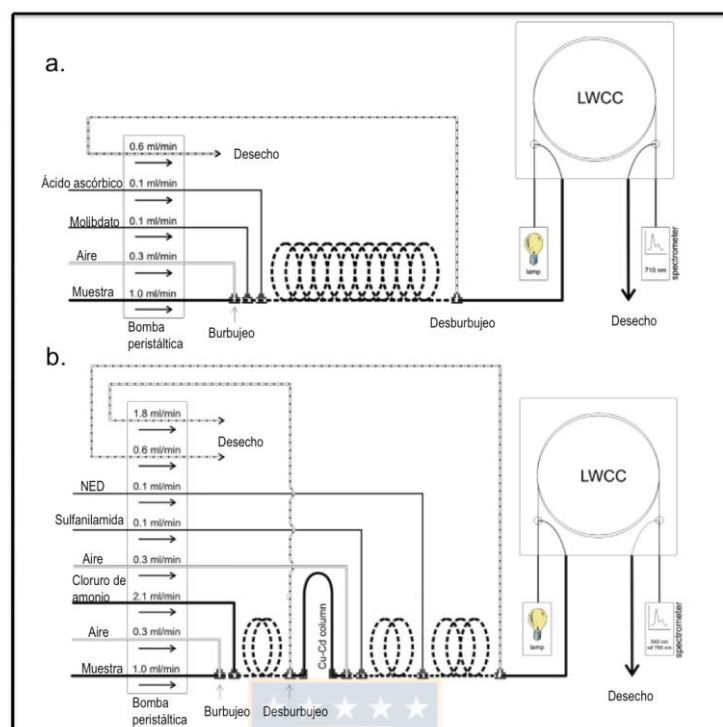


Figura 3.5. Esquema del procedimiento del análisis de NO_3^- y PO_4^{3-} en las zonas mesotrófica y oligotrófica. Fuente: Figura adaptada de Patey *et al.* (2008).

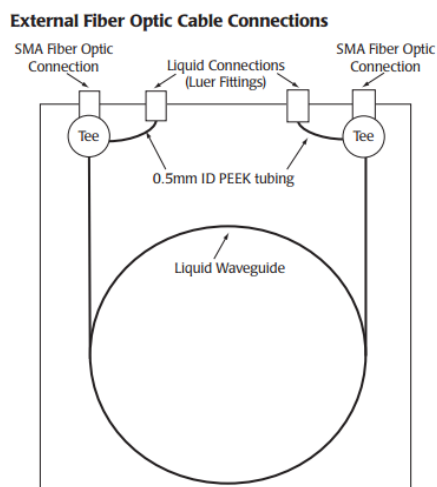


Figura 3.6. Esquema del módulo LWCC-3050.

Fuente: https://www.wpiinc.com/pub/media/wysiwyg/pdf/LWCC_IM_3K.pdf

Los datos de O₂ fueron obtenidos por un sensor de O₂ SeaBird SBE43 acoplado al CTD. Los datos de clorofila-*a* fueron proporcionados por el grupo de Dr. Italo Masotti, Universidad de Valparaíso.

3.4. Capa de Mezcla

La profundidad de la capa de mezcla (MLD) se determinó por el método umbral basado en la diferencia entre el gradiente de temperatura teórico y el gradiente calculado. Cuando el gradiente de temperatura calculado es mayor que el teórico, se determina que a esa profundidad se encuentra el límite inferior de la capa de mezcla (Brainerd & Gregg, 1995; Thompson & Fine, 2003), utilizando valores de umbral de 0,03 kg·m⁻³ para la densidad y/o ± 0,2 °C para la temperatura, con una profundidad de referencia de 10 m, estimados por de Boyer Montégut *et al.* (2004).

3.5. Capa Fótica

A partir de los datos de radiación fotosintéticamente activa PAR (400-700 nm) obtenidos mediante CTD se estimó el coeficiente de atenuación difusa, K_d (PAR) o K_d (z), que permitió calcular la profundidad de la capa fótica; asumiendo que K_d(z) fue constante con la profundidad (ecuación 2, Kirk, 1994):

$$Z_{eu} = 4,6 \cdot K_d (PAR)^{-1} \quad (\text{Ec. 2})$$

3.6. Oxiclina y Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO)

Para caracterizar y determinar el espesor de la ZMO, se utilizó la metodología propuesta por Ledesma *et al.*, (2011), basado en la concentración de oxígeno disuelto <20 μmol kg⁻¹ que corresponde a ~0,5 mL L⁻¹ definido por Kamykowski & Zentara (1990). La profundidad del límite superior e inferior de la ZMO se definió como la profundidad con una concentración oxígeno disuelto de 0,5 mL L⁻¹ y el espesor de la ZMO se calculó como la distancia entre esas dos profundidades o isolíneas de oxígeno de 0,5 mL L⁻¹.

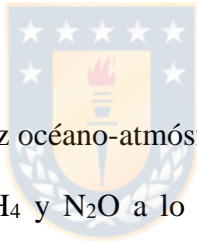
En este estudio, la oxiclina se definió como la capa donde el gradiente de oxígeno fue máximo y varió desde 205 μmol L⁻¹ a 20 μmol L⁻¹ entre 50 y 300 m, limitada por la base de la

termoclina y el límite superior de la ZMO, definida como la profundidad en que la concentración de O₂ es menor o igual a 20 μmol L⁻¹.

3.7. Inventarios verticales de gases en las distintas capas de la columna de agua

Con el fin de estimar los inventarios e interpretar las distribuciones verticales de nutrientes, clorofila-*a*, oxígeno disuelto y gases CH₄ y N₂O en la transecta Caldera-Rapa Nui, la columna de agua fue dividida en tres capas de acuerdo a sus características hidrográficas:

- A. Capa superficial** desde la superficie hasta la MLD, corresponde además a la capa superior oxigenada de la columna de agua.
- B. Oxiclina superior** desde base de la capa de mezcla hasta el límite superior de la ZMO cuando la concentración de oxígeno es mayor o igual a 0,5 ml L⁻¹ o 20 μmol L⁻¹.
- C. ZMO** el espesor de la ZMO es la distancia vertical entre la base de las oxiclinas superior e inferior.



3.8. Flujo de CH₄ y N₂O en la interfaz océano-atmósfera

Para estimar los flujos de CH₄ y N₂O a lo largo del PSO se utilizó la ecuación de Broecker & Peng (1974) (Ec. 4) junto con las mediciones continuas y discretas de estos gases en la capa superficial de la columna de agua (capa de mezcla). La dirección y magnitud de los flujos fueron calculadas a través de la diferencia de las concentraciones de CH₄ y N₂O entre la matriz acuosa y gaseosa (océano-atmósfera). Un valor único de N₂O fue utilizado para toda la transecta del crucero, la cual abarcó latitudes y longitudes variadas, ya que se utiliza el criterio de que la atmósfera se encuentra bien mezclada no presentando importantes variaciones latitudinales (Bange *et al.*, 2010). Las concentraciones de N₂O en la atmósfera en los años 2004, 2010 y 2015 fueron obtenidas de la literatura, correspondiendo a 317,34 ppb, 322,83 ppb y 328,04 ppb (NOAA/ESRLprogram: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/combined/N2O.html>).

$$F_{\text{air}} = K_w (C_w - C_{\text{sat}}) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde F_{air} corresponde al flujo del gas que se desea calcular en mol m⁻²s⁻¹, K_w es la velocidad de transferencia del gas (m s⁻¹) en función del viento y la turbulencia, C_w es la concentración del gas en la capa de mezcla del océano y C_{sat} es la concentración del gas en

equilibrio con la concentración del gas atmosférico. Además fueron utilizadas las mediciones continuas de vientos, de los cuales fueron calculados promedios diarios y de los 7 días previos a cada estación de muestreo. Estos promedios fueron estimados a través programa de cálculo numérico de matrices MATLAB. Para el cálculo de flujos también fue necesario determinar la profundidad de la capa de mezcla como se indica en el punto 3.4. Valores negativos en los flujos indicaron que el gas fluyó desde la atmósfera al océano, mientras que valores positivos indicaron que la dirección del flujo fue del océano hacia la atmósfera.

3.9. Análisis estadístico

Para estudiar la relación entre las distintas variables (físicas, químicas y biológicas) se aplicó el coeficiente de correlación de Spearman el cual varió entre -1 y +1. Un valor +1 indicó una correlación positiva máxima, mientras que un valor -1 indicó una correlación negativa. El valor 0 indicó que no existe asociación lineal entre las variables en estudio.



4. RESULTADOS

4.1. Capítulo 1: Distribución zonal y vertical de variables físicas, químicas y biológicas durante el crucero CIMAR 21

4.1.1 Distribución zonal de variables oceanográficas

La distribución espacial de variables oceanográficas medidas en 17 estaciones a lo largo de la transecta CIMAR 21, desde la costa de Caldera hasta Rapa Nui, fue dividida en tres zonas. Estas zonas fueron clasificadas *a priori* como eutrófica, mesotrófica y oligotrófica según las concentraciones de NO_3^- y clorofila-*a* encontradas en la capa fótica.

En la Figura 4.1 se observan las delimitaciones de las zonas tróficas a lo largo de la transecta CIMAR 21. La zona eutrófica se caracterizó por poseer concentraciones de NO_3^- y clorofila-*a* igual o mayor que $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. La zona mesotrófica, en tanto, presentó concentraciones de NO_3^- que variaron entre $0,1$ y $<1 \mu\text{mol L}^{-1}$ y un rango de clorofila-*a* entre $0,05$ y $<0,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Por último, la zona oligotrófica, que comprende el Giro Subtropical del Pacífico Sur Oriental (GSPSO), donde los valores de NO_3^- y clorofila-*a* fueron menores o iguales a $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. La separación (delimitación) de cada una de estas zonas fue respaldada por un análisis de clusters (dendrograma Figura 4.2.) usando todas las variables analizadas en este crucero.

La variabilidad zonal de temperatura, salinidad, O₂, CH₄, N₂O, nutrientes (NO₃⁻, PO₄³⁻) y clorofila-*a* a lo largo de la transecta CIMAR 21 se presenta en la Figura 4.3. La temperatura superficial presentó una marcada variabilidad zonal, registrando un valor mínimo de 14°C en la zona eutrófica y máximo de 21°C en la zona oligotrófica. También se observó la profundización de la isoterma de 15°C desde 10 m en la zona eutrófica hasta 200 m en la zona oligotrófica (Figura 4.3a). La salinidad superficial aumentó desde 34,7 en la costa hasta 36,0 en el océano abierto (Figura 4.3b). Además, se observó un mínimo salino a los 76°W a una profundidad de 100 m (Est. 9), con salinidades ~34,25-34,5, profundizándose hasta los 300 m hacia el oeste a 92°W (Est. 20). Entre la zona mesotrófica y oligotrófica, la haloclina superficial de 34,75 se profundizó desde superficie en la zona mesotrófica hasta 250 m en la zona oligotrófica.

Los niveles de clorofila-*a* presentaron un marcado gradiente zonal costa-océano que se profundizó hacia el oeste. En la zona eutrófica, la máxima concentración de clorofila-*a* de 0,82 µg L⁻¹ se encontró a 30 m, mientras que en la zona oligotrófica este máximo disminuyó hasta 0,28 µg L⁻¹ y se localizó a 200 m (Figura 4.3 c). La Figura 4.3d muestra la distribución de O₂ a lo largo de la transecta; la capa superficial del océano estuvo bien oxigenada a lo largo de la transecta y en la zona oligotrófica se encontraron concentraciones de O₂ >200 µmol L⁻¹, oxigenación que se mantuvo alta en toda la columna de agua con concentraciones no menores a 77,82 µmol L⁻¹. No obstante, en la zona eutrófica y mesotrófica (Est. 1 a la Est. 9) se observó una fuerte disminución en la concentración de O₂ disuelto por debajo de los 50 m, dando lugar a la oxiclina y zona de mínimo oxígeno (ZMO). La oxiclina superior se profundizó desde 50 m en la zona eutrófica hasta 250 m en la zona mesotrófica; en la zona oligotrófica la concentración de O₂ fue mayor que 20 µmol L⁻¹, por lo tanto, no existe una oxiclina propiamente tal. En la ZMO, la distribución vertical de O₂ se mantuvo relativamente constante y los valores de O₂ disuelto oscilaron entre 7,69 y 18,69 µmol L⁻¹. El espesor de la ZMO fluctuó entre 50 y 150 m, disminuyendo su espesor desde la zona eutrófica a la mesotrófica. El núcleo de la ZMO, es decir, cuando la concentración de O₂ fue mínima ~8 µmol L⁻¹, alcanzó una extensión zonal aproximada de 530 km.

En las Figuras 4.3e y 4.3f se observan las concentraciones de nutrientes inorgánicos. En la capa de mezcla de la zona eutrófica entre 0 y 25 m de profundidad, los niveles de NO₃⁻ oscilaron entre 4,58 y 15,47 µmol L⁻¹ y PO₄³⁻ entre 0,99 y 2,39 µmol L⁻¹, los cuales disminuyeron gradualmente hacia el GSPSO. En dicha zona, los niveles de NO₃⁻ oscilaron entre 0,049 y 1,40

$\mu\text{mol L}^{-1}$ y PO_4^{3-} entre 0,01 y 0,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Bajo la capa de mezcla, las concentraciones de NO_3^- y PO_4^{3-} aumentaron con la profundidad y alcanzaron una concentración máxima de NO_3^- 44,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 300 m en la Est. 9 que coincidió con el límite inferior de la ZMO. Asimismo, la máxima concentración de PO_4^{3-} fue 3,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 500 m en la Est. 11.

En el caso del N_2O , existió un fuerte gradiente zonal donde las concentraciones superficiales fueron mayores en la zona eutrófica con valores que oscilaron entre 9,64 y 24,33 nmol L^{-1} mientras que en la zona oligotrófica disminuyeron entre 6,29 y 7,61 nmol L^{-1} . En la vertical, la concentración de N_2O aumentó con la profundidad cuando disminuyó la concentración de O_2 , excepto en la zona eutrófica, donde la concentración de N_2O disminuyó hasta 6,59 nmol L^{-1} (Est. 3), debido a la disminución abrupta de O_2 en la zona eutrófica y/o a un consumo microbiológico de N_2O en el núcleo de la ZMO. En tanto, en la zona mesotrófica la concentración de N_2O aumentó paulatinamente con la profundidad desde 9,78 nmol L^{-1} llegando a un máximo de 46,59 nmol L^{-1} a los 400 m en la Est. 9 (Figura 4.3h). Asimismo, en la zona oligotrófica la concentración de N_2O aumentó paulatinamente con la profundidad desde 7,72 a 26,85 nmol L^{-1} en la Est. 20. Al respecto, la isolínea de 10 nmol L^{-1} de N_2O se profundizó desde 10 m en la zona costera (Est. 3) hasta 300 m en la zona oligotrófica (Est. 64).

En la Figura 4.3i se muestra la distribución de CH_4 a lo largo de la transecta, la cual fue heterogénea. En la zona eutrófica (Est. 3), la concentración más alta de CH_4 de 10,90 nmol L^{-1} y se encontró a 75 m de profundidad, asociada a la picnoclina y/o en la base superior de la oxiclina; mientras que en la ZMO, la concentración de CH_4 osciló entre 6,57 y 9,71 nmol L^{-1} similar a los niveles que se encontraron en superficie entre 6,79 y 7,46 nmol L^{-1} . Hacia la zona mesotrófica y oligotrófica, los niveles más altos de CH_4 también se encontraron en las termoclinas/picnoclinas, con concentraciones de hasta 6,10 nmol L^{-1} a 100 m en la zona mesotrófica (Est. 9) y 4,05 nmol L^{-1} a 100 m en la zona oligotrófica (Est. 46).

Cabe destacar que a pesar que las islas oceánicas (Rapa Nui e Isla Salas y Gómez) se encuentran en la región oligotrófica, los niveles de las variables como clorofila-*a*, NO_3^- , PO_4^{3-} , O_2 , N_2O y CH_4) difieren de aguas circundantes oligotróficas, sugiriendo un posible efecto de masa de isla; de hecho, mayores niveles de clorofila-*a* ($\geq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) en sistemas insulares han sido descritos por Doty & Ogury (1956). La Figura 4.4 muestra las variables oceanográficas y biogeoquímicas entre 0 y 200 m (máximo profundo de clorofila-*a*) alrededor de Rapa Nui e Isla Salas y Gómez. En las Figuras 4.4a y b se observa que los valores de temperatura y salinidad en

los alrededores de Rapa Nui de $19,85 \pm 0,61^{\circ}\text{C}$ y $35,69 \pm 0,13$ son ligeramente menores que en Isla Salas y Gómez $20,92 \pm 0,40^{\circ}\text{C}$ y $35,90 \pm 0,064$ entre 0 y 100 m. No obstante, los niveles de clorofila-*a*, O₂ disuelto, NO₃⁻, PO₄³⁻ y CH₄ fueron ligeramente más altos en Rapa Nui que en Isla Salas y Gómez, mientras que la concentración de N₂O fue ligeramente mayor en Isla Salas y Gómez. Dentro de las estaciones cercanas a Rapa Nui se destaca la Est. 46, la cual presentó un máximo de clorofila-*a* de $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ que coincidió con el máximo de CH₄ de $4,05 \text{ nmol L}^{-1}$ a 100 m de profundidad.

A continuación, se describen las variables oceanográficas y biogeoquímicas por zona trófica distinguiendo la capa fótica de la capa afótica. Un análisis de estadística básica de variables y parámetros por zona es presentado en la Tabla 4.1.



Tabla 4.1. Características geográficas, oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones muestreadas a lo largo de la transecta CIMAR 21

Parámetros/Estado Trófico ^a	Eutrófico	Mesotrófico	Oligotrófico
Longitud	70°52,802 – 71°01,823	72°42,70 – 82°51,177	86°32,972 – 109°29,549
Estaciones	1 – 3	6 – 13	16 – 79
Profundidad máxima	1099	6065	3788
Distancia de la costa (km)	0 – 30	191 - 1130	1566 - 3825
Temperatura (°C) ^d	10,76 – 16,16	6,43 – 18,95	6,77 – 21,463
Salinidad ^d	34,53 – 34,88	34,25 – 34,86	34,31 – 35,99
Profundidad Capa de Mezcla (m) ^b	10 – 25	50 – 100	50 – 100
Profundidad Capa Fótica (m) ^c	10 – 50	20 – 100	100 – 200
Espesor oxiclina	40 – 70	75 – 150	150 – 325*
Espesor ZMO	150	50	--
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	0,24 – 0,82 [†] 0,62 ± 0,18	0,05 – 0,74 [†] 0,40 ± 0,23	0,02 – 0,43 [†] 0,099 ± 0,094
Oxígeno (µmol L ⁻¹)	205,4 – 252,9 [†] 214,08 ± 50,42 7,686 – 87,335 [‡] 23,66 ± 50,42	56,92 – 257,9 [†] 221,60 ± 64,99 13,20 – 229,9 [‡] 151,55 ± 91,56	237,8 – 222,1 [†] 233,62 ± 4,58 77,823 – 235,7 [‡] 192,04 ± 38,36
Nitrato (µmol L ⁻¹)	4,36 – 11,2 [†] 9,38 ± 3,73 12,2 – 31,4 [‡] 18,94 ± 3,73	0,319 – 14,07 [†] 5,36 ± 6,82 1,166 – 44,39 [‡] 14,20 ± 12,72	0,0491 – 3,99 [†] 0,88 ± 0,56 0,810 – 27,19 [‡] 9,68 ± 7,67
Nitrito (µmol L ⁻¹)	0,284 – 0,385 [†] 0,36 ± 0,061 0,110 – 4,43 [‡] 0,84 ± 0,061	0,033 – 0,266 [†] 0,11 ± 0,061 0,024 – 0,658 [‡] 0,11 ± 0,13	0,043 – 0,136 [†] 0,082 ± 0,027 0,040 – 0,104 [‡] 0,10 ± 0,047
Fosfato (µmol L ⁻¹)	0,987 – 1,83 [†] 1,58 ± 0,58 0,976 – 2,78 [‡] 2,33 ± 0,58	0,0970 – 1,88 [†] 0,65 ± 0,51 0,202 – 2,46 [‡] 0,94 ± 0,71	0,0102 – 0,886 [†] 0,14 ± 0,11 0,0528 – 2,33 [‡] 0,77 ± 0,58
Silicato (µmol L ⁻¹)	1,101 – 5,839 [†] 2,7 ± 0,16 1,368 – 23,23 [‡] 12,3 ± 0,23	0,165 – 13,33 [†] 1,80 ± 3,26 0,266 – 19,85 [‡] 9,82 ± 5,67	0,165 – 0,576 [†] 0,37 ± 0,16 0,131 – 9,37 [‡] 2,50 ± 2,76
Óxido nitroso (nmol L ⁻¹)	9,64 – 19,9 [†] 16,60 ± 7,16 6,59 – 30,7 [‡] 15,80 ± 7,16	6,96 – 31,3 [†] 12,52 ± 9,20 8,10 – 46,6 [‡] 18,83 ± 10,80	6,19 – 10,9 [†] 7,22 ± 0,60 7,17 – 30,6 [‡] 16,23 ± 6,54
Metano (nmol L ⁻¹)	6,79 – 9,58 [†] 6,32 ± 2,20 6,57 – 10,9 [‡] 7,32 ± 2,20	1,34 – 5,46 [†] 2,64 ± 1,28 1,90 – 6,10 [‡] 3,26 ± 1,34	0,385 – 5,95 [†] 2,55 ± 1,22 1,35 – 3,59 [‡] 2,19 ± 0,81

Fuente: Elaboración propia.

[†] Capa fótica (intervalo) y promedio ± DE; [‡]Capa afótica (intervalo) y promedio ± DE; ^aEstado trófico según nivel de clorofila-a y nutrientes en superficie (0-10m) (Morel *et al.*, 2010);^bBoyer Montégut *et al.*, (2004) and Sprintall & Roemmich, (1999); ^cEstimada como el 1% del PAR (Kirk, 1994);^dProfundidad de la columna de agua (0-400 m).

La zona eutrónica abarcó una distancia de 30 km desde la costa y presentó una capa fótica que varió entre 10 y 50 m de profundidad (Est. 1 y Est. 3), la cual aumentó hacia el océano abierto. Los valores promedio de temperatura y salinidad en la capa fótica fueron $15,18 \pm 0,78$ °C y $34,77 \pm 0,063$, respectivamente. La concentración promedio de clorofila-a en la capa fótica fue $0,622 \pm 0,182$ $\mu\text{g L}^{-1}$; mientras que las de NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y Si(OH)_4 fueron $9,38 \pm 3,73$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, $0,36 \pm 0,061$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, $1,58 \pm 0,58$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ y $2,7 \pm 0,16$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabla 4.1). Las concentraciones promedio de gases disueltos como el O_2 , N_2O y CH_4 fueron $214,08 \pm 50,42$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, $16,60 \pm 7,16$ nmol L^{-1} y $6,32 \pm 2,20$ nmol L^{-1} , respectivamente (Tabla 4.1).

Los valores promedio de temperatura y salinidad en la capa afótica fueron más bajos en comparación a la capa fótica $12,06 \pm 0,78$ °C y $34,74 \pm 0,063$, respectivamente. Por el contrario, las concentraciones promedio de NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y Si(OH)_4 aumentaron al doble respecto de la capa fótica, siendo sus niveles de $18,94 \pm 3,73$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, $0,84 \pm 0,061$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, $2,33 \pm 0,58$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ y $12,3 \pm 0,23$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. La concentración promedio de O_2 en la capa afótica fue $23,66 \pm 50,42$ y disminuyó hasta un 89% respecto a la concentración de O_2 disuelto en la capa fótica. En el caso del N_2O y CH_4 , las concentraciones promedio en la capa afótica fueron similares a las encontradas en la capa fótica $15,80 \pm 7,16$ nmol L^{-1} y $7,32 \pm 2,20$ nmol L^{-1} , respectivamente. Sin embargo, en la capa afótica se registraron los valores más altos de N_2O y CH_4 de $30,7$ nmol L^{-1} y $10,9$ nmol L^{-1} , respectivamente.

La zona mesotrónica, comprendida entre $72^\circ 42,70$ y $89^\circ 34,477$ W, abarcó una longitud de 934 km y presentó una capa fótica que varió entre 10 y 127 m de profundidad. La temperatura promedio fue más alta que en la zona eutrónica $16,36 \pm 1,87$ °C, mientras que la salinidad promedio fue similar $34,72 \pm 0,14$. La concentración promedio de clorofila-a fue de $0,350 \pm 0,173$ $\mu\text{g L}^{-1}$ y disminuyó a la mitad respecto a la zona eutrónica al igual que las concentraciones promedio de nutrientes (Tabla 4.1). Por el contrario, los niveles de O_2 se duplicaron hasta $239,81 \pm 29,45$ $\mu\text{mol L}^{-1}$, mientras que las concentraciones promedio de N_2O y CH_4 disminuyeron hasta $10,86 \pm 7,09$ nmol L^{-1} y $3,27 \pm 1,61$ nmol L^{-1} , respectivamente.

La capa afótica presentó valores de temperatura y salinidad promedio más bajos que los encontrados en la capa fótica $10,12 \pm 2,30$ °C y $34,45 \pm 0,13$, respectivamente. La concentración promedio de NO_3^- $21,41 \pm 11,34$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ fue más alta respecto a la zona eutrónica mientras que las concentraciones de NO_2^- , PO_4^{3-} y Si(OH)_4 disminuyeron a la mitad. La concentración

promedio de O_2 en la capa afótica fue $95,07 \pm 71,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ y disminuyó hasta un 60% respecto a la concentración de O_2 disuelto en la capa fótica. La concentración promedio de N_2O y CH_4 en la capa afótica fue más alta que en la capa fótica con valores de $25,23 \pm 8,93 \text{ nmol L}^{-1}$ y $2,85 \pm 0,73 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente.

La zona oligotrófica, comprendida entre $92^\circ 36,102 - 109^\circ 29,549 \text{ W}$, abarcó una longitud de 2258 km y presentó una capa fótica más profunda en comparación a las otras dos zonas tróficas. Esta osciló entre 146 y 181 m de profundidad y fue donde se registraron los valores promedio más altos de temperatura y salinidad superficial $19,64 \pm 1,18^\circ\text{C}$ y $35,55 \pm 0,36$, respectivamente. La concentración promedio de clorofila-a en la capa fótica fue la más baja $0,10 \pm 0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ respecto a las otras zonas tróficas. Las concentraciones promedio de NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y $Si(OH)_4$ fueron un orden de magnitud menores que las encontradas en la zona eutrófica, mientras que la concentración promedio de O_2 fue similar a la reportada en la zona eutrófica en tanto que las concentraciones de N_2O y CH_4 disminuyeron a la mitad.

La temperatura y salinidad promedio en la capa afótica fue de $11,71 \pm 3,98^\circ\text{C}$ y $34,57 \pm 0,40$, respectivamente. Las concentración promedio de NO_3^- disminuyó a la mitad respecto a la concentración promedio encontrada en la zona mesotrófica, mientras que las concentraciones de NO_2^- , PO_4^{3-} y $Si(OH)_4$ fueron similares. La concentración promedio de O_2 en la capa afótica fue más baja que en la capa fótica $192,95 \pm 38,33 \mu\text{mol L}^{-1}$ y disminuyó hasta un 17% respecto a la concentración de O_2 disuelto. Al igual que en la zona mesotrófica, la concentración promedio de N_2O en la capa afótica fue más alta que en la capa fótica $16,34 \pm 6,76$ mientras que la concentración promedio de CH_4 fue menor $2,28 \pm 0,80 \text{ nmol L}^{-1}$.

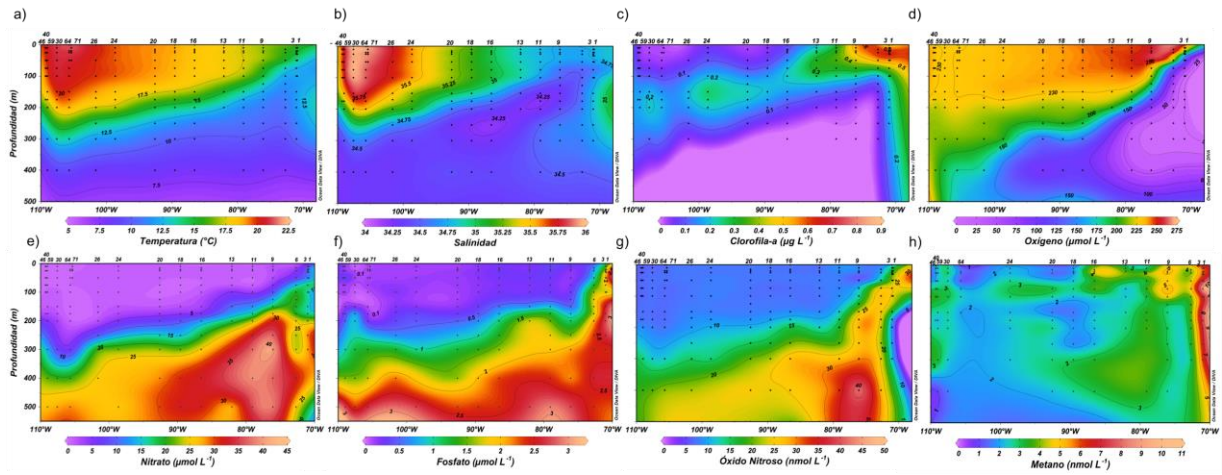


Figura 4.3. Distribución zonal de las variables oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones muestreadas a lo largo de la transecta CIMAR 21. a) Temperatura b) Salinidad c) Clorofila-a d) Oxígeno e) Nitrato f) Fosfato g) Óxido Nitroso h) Metano. Fuente: Elaboración propia.

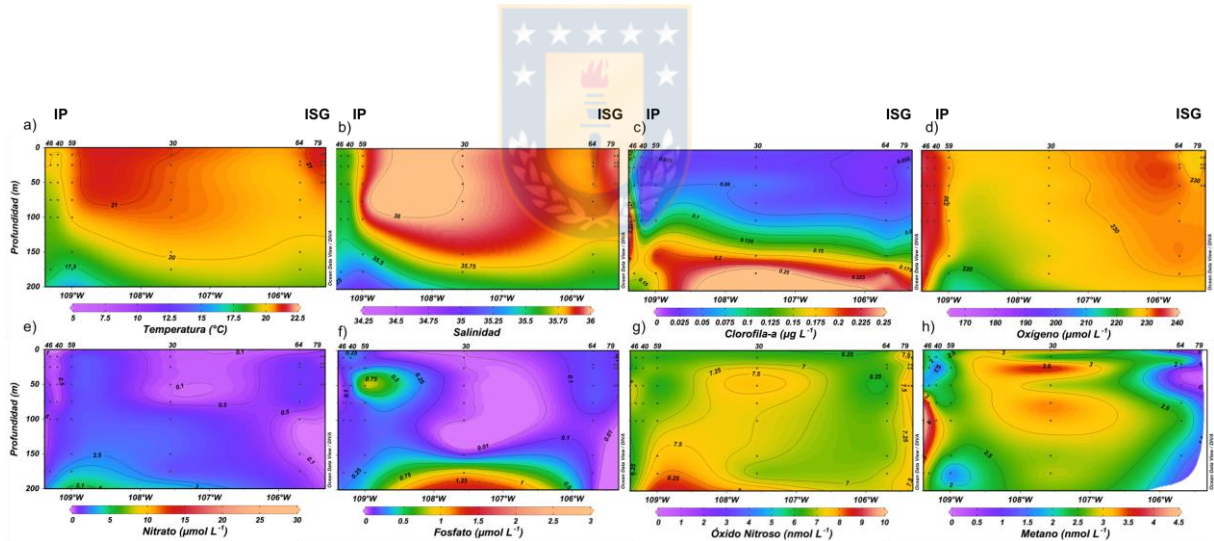


Figura 4.4. Distribución zonal de las variables oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones muestreadas alrededor de la Isla Salas y Gómez (ISG) y Rapa Nui (IP). a) Temperatura b) Salinidad c) Clorofila-a d) Oxígeno e) Nitrato f) Fosfato g) Óxido Nitroso h) Metano. Fuente: Elaboración propia.

4.1.2. Distribución vertical de las variables oceanográficas en el PSO

La Figura 4.5 muestra tres perfiles muestreados de forma discreta y continua de las variables oceanográficas y biogeoquímicas en estaciones representativas de cada zona trófica, a lo largo de la transecta CIMAR 21.

En la zona eutrófica, los valores de temperatura y salinidad disminuyeron con la profundidad. En la capa de mezcla (0 a 25 m) los valores de temperatura oscilaron entre 15,68°C y 16,16°C y salinidad entre 34,81 y 34,83. Bajo la capa de mezcla los valores disminuyeron hasta 10,76°C y 34,73, respectivamente (Figura 4.5a). Los valores de O₂ en la columna de agua también disminuyeron con la profundidad, encontrando los valores más altos en la capa de mezcla que variaron entre 244,16 μmol L⁻¹ y 252,94 μmol L⁻¹. Bajo la capa de mezcla (entre 30 y 100 m) se encontró el máximo gradiente de O₂ disuelto con una concentración que osciló entre 234,08 μmol L⁻¹ y 20 μmol L⁻¹; a partir de 150 m hasta 300 m de profundidad se observa la ZMO donde los valores de O₂ se mantienen relativamente constantes entre 7,69 μmol L⁻¹ y 8,26 μmol L⁻¹. En la Figura 4.5d se observa un máximo de clorofila-a de 0,82 μg L⁻¹ a los 30 m, valor que disminuyó con la profundidad; en esta figura también se observa la distribución vertical de los nutrientes NO₃⁻ y PO₄³⁻, los cuales aumentaron con la profundidad. Sin embargo, en el caso del NO₃⁻, se observa una estructura bastante heterogénea en la columna de agua con dos máximos de concentración de 19,03 μmol L⁻¹ a los 75 m (oxiclina) y 31,35 μmol L⁻¹ a los 250 m (núcleo de ZMO); en tanto que la distribución de PO₄³⁻ en la columna de agua es más homogénea, presentando un máximo de concentración de 2,78 μmol L⁻¹ a los 200 m (núcleo de ZMO).

En la Figura 4.5g se observa un máximo de CH₄ de 10,90 nmol L⁻¹ que coincide con la oxiclina superior y picnoclina que luego disminuye paulatinamente con la profundidad hasta 6,57 nmol L⁻¹ a 300 m. Por el contrario, el N₂O muestra un máximo de 30,44 nmol L⁻¹ en la oxiclina superior, el cual disminuyó abruptamente hasta 6,59 nmol L⁻¹ (175 m) en el núcleo de la ZMO donde la concentración de O₂ fue 8,04 μmol L⁻¹. Cuando se comparan las medidas discretas y continuas de los gases y nutrientes (Figura 4.5) se observan similares estructuras verticales en la columna de agua, sin embargo, en las oxiclinas y ZMO se observan diferencias (> 2 nmol L⁻¹) en las concentraciones de N₂O, encontrando valores más altos en los perfiles en continuo.

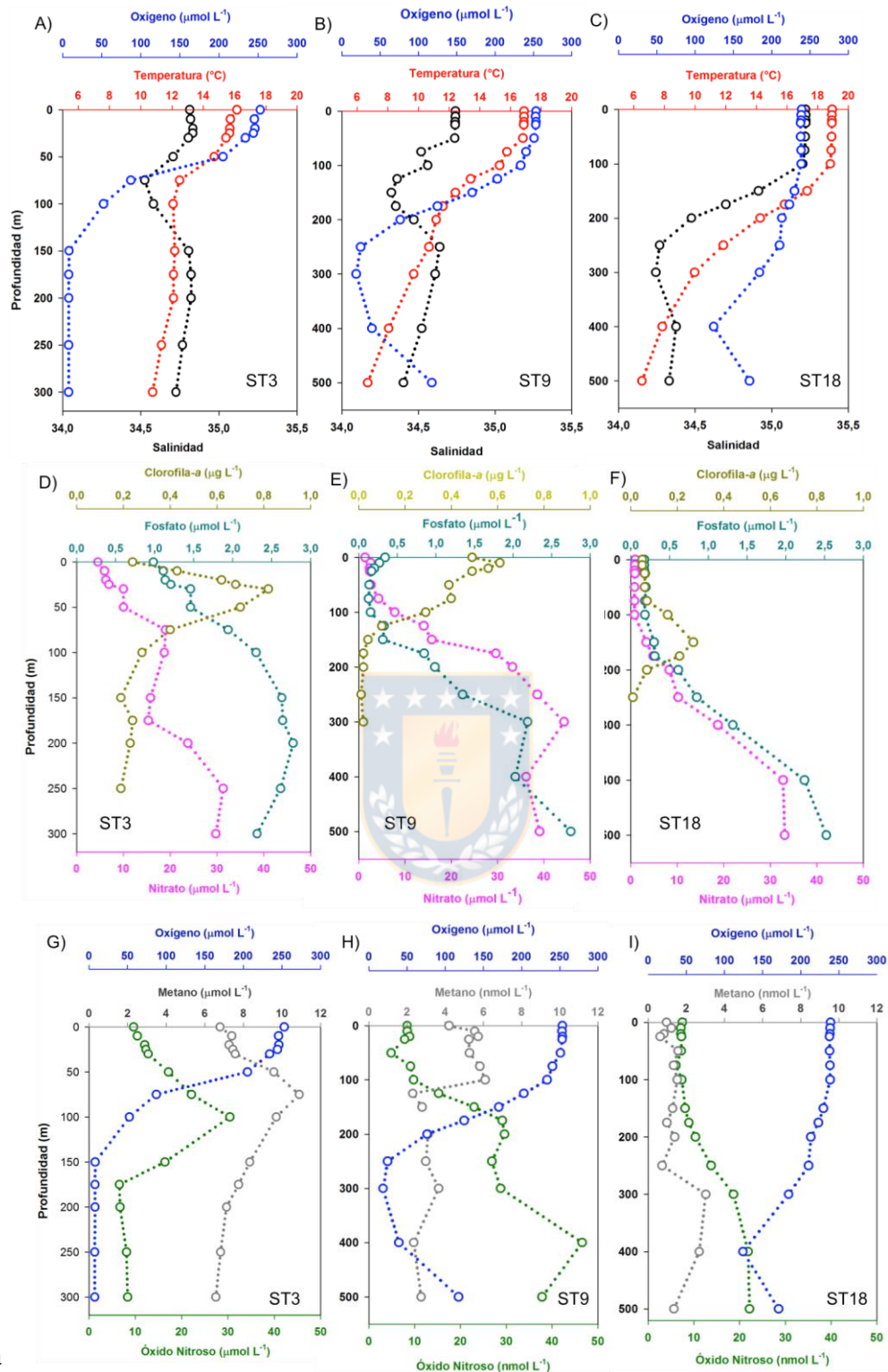
En la zona mesotrófica, representada por la Est. 9, los valores de temperatura (~16,9°C)

y salinidad ($\sim 34,74$) se mantienen constantes entre 0 y 50 m, y luego disminuyen hasta $11,2^{\circ}\text{C}$ y $34,5$, respectivamente. En tanto, la oxiclina se encontró a mayor profundidad, entre 75 y 250 m de profundidad, con gradientes menos acentuados que en la zona eutrófica, donde las concentraciones de O_2 variaron entre $24,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $253,23 \mu\text{mol L}^{-1}$. A su vez, la ZMO se encontró a una mayor profundidad (300 m) donde la concentración de O_2 fue mayor que en la zona eutrófica $18,69 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 4.5b). La Figura 4.5e muestra dos máximos de clorofila-*a* de $0,61$ y $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ a los 10 y 75 m, respectivamente. A diferencia de la zona eutrófica, los perfiles verticales de NO_3^- y PO_4^{3-} en la zona mesotrófica aumentan progresivamente hasta $44,40$ y $2,19 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, en el núcleo de la ZMO a 300 m. En la Figura 4.5h se observan los perfiles verticales de CH_4 y N_2O , los cuales presentan dos máximos importantes, en el caso del CH_4 se observa un máximo pronunciado de $6,10 \text{ nmol L}^{-1}$ picnoclina a los 100 m y un segundo máximo menos pronunciado de $3,66 \text{ nmol L}^{-1}$ en el núcleo de la ZMO a 300 m de profundidad, en tanto que el primer máximo de concentración de N_2O de $29,61 \text{ nmol L}^{-1}$ se encontró en la oxiclina superior a 200 m mientras que el segundo máximo de $46,59 \text{ nmol L}^{-1}$ se registró en la oxiclina inferior a 400 m de profundidad.

En la zona oligotrófica, representada por la Est. 18, los valores de temperatura de $18,89^{\circ}\text{C}$ y salinidad de $35,22$ se mantuvieron casi constantes entre 0 y 75 m de profundidad. A partir de 100 m los valores disminuyeron hasta $6,53^{\circ}\text{C}$ y $34,33$, respectivamente. En tanto, la distribución vertical de O_2 no indicó presencia de oxiclina y una ZMO propiamente tal, sino una disminución gradual del oxígeno desde $229,85$ a $124,41 \mu\text{mol L}^{-1}$ entre 150 y 400 m. En la Figura 4.5f se observa que el máximo de clorofila-*a* de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ se encuentra a mayor profundidad (150 m) respecto a la zona eutrófica y mesotrófica; también se observa que las concentraciones de NO_3^- y PO_4^{3-} en la columna vertical en la superficie son del rango nanomolar y aumentan con la profundidad, presentando un máximo de $33,11 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $2,52 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 400 m de profundidad que coincide con la concentración más baja de O_2 . En la Figura 4.5i se observa que CH_4 presentó una concentración mínima de $0,73 \text{ nmol L}^{-1}$ a 250 m y una máxima de $3,02 \text{ nmol L}^{-1}$ a 300 m; mientras que el N_2O presentó una mínima concentración de $6,09 \text{ nmol L}^{-1}$ a 75 m, aumentando con la profundidad hasta una máxima de $22,17 \text{ nmol L}^{-1}$ a 500 m. Los perfiles continuos de gases y nutrientes (Figura 4.6) presentaron similares estructuras con los perfiles discretos dado que en esta zona no existe una gran variabilidad de O_2 como en la zona eutrófica.

La descripción de las distribuciones continuas y discretas de las variables N_2O y CH_4 , NO_3^- y PO_4^{3-} se presenta en el artículo *Toward High-Resolution Vertical Measurements of Dissolved Greenhouse Gases (Nitrous Oxide and Methane) and Nutrients in the Eastern South Pacific*.





Figura

Distribución vertical de las variables oceanográficas y biogeoquímicas de las estaciones Est. 3 (eutrófica), Est. 9 (mesotrófica) y Est.18 (oligotrófica) muestreadas durante el crucero CIMAR 21. A) Temperatura (rojo), Salinidad (negro) y Oxígeno (azul); B) Clorofila-a (amarillo), Fosfato (verde) y Nitrato (rosado); C) Metano (gris), Óxido nítrico (verde) y Oxígeno (azul). Fuente: Elaboración propia.

4.5.

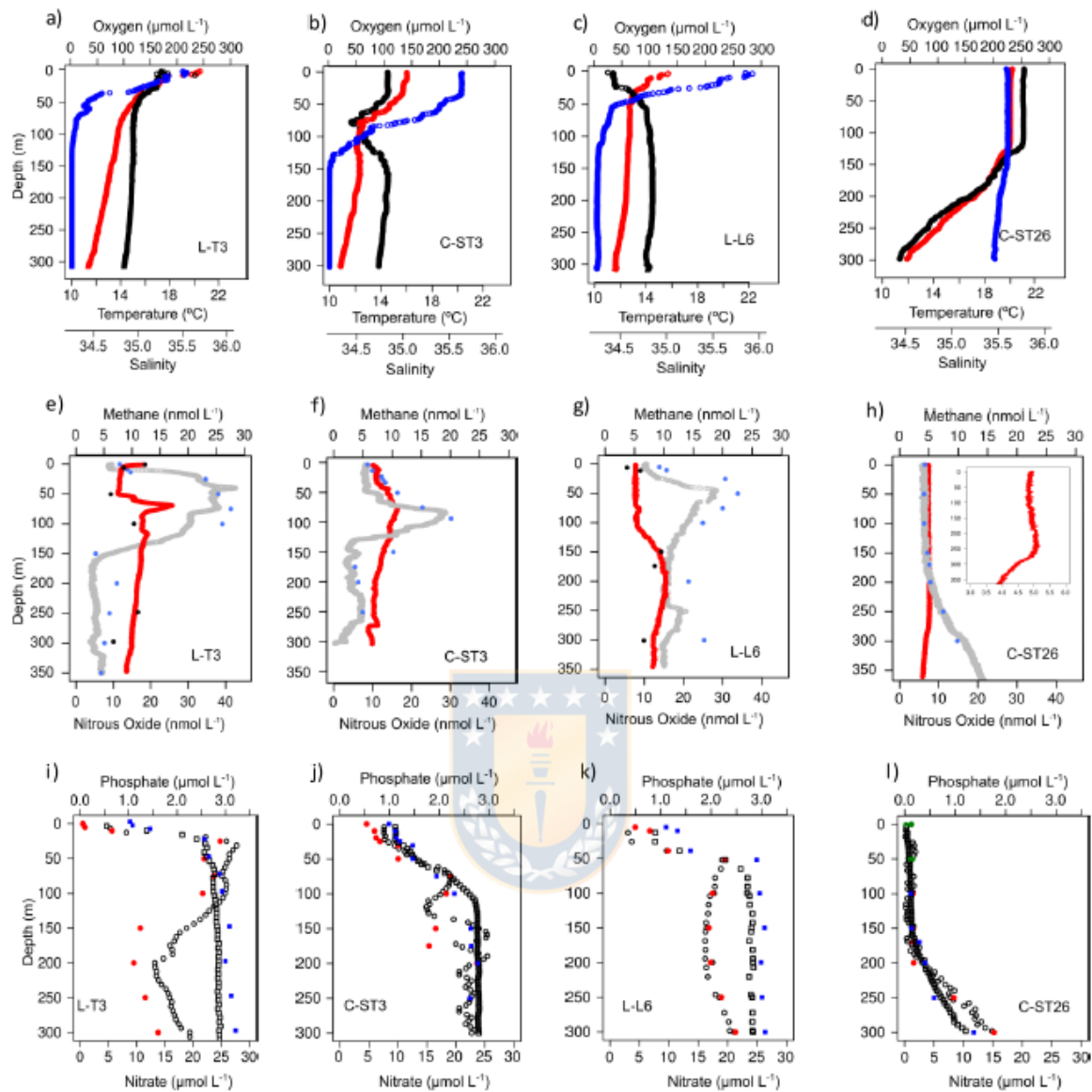


Figura 4.6. Perfil vertical de las variables oceanográficas en la columna vertical de las estaciones L-T3, C-ST3 y L-L6 (eutrófica) y C-ST26 (oligotrófica) del crucero LowpHox I y CIMAR 21. Temperatura (rojo), Salinidad (negro) y Oxígeno (azul); Óxido nítrico en continuo (gris), Óxido nítrico discreto (azul), Metano en continuo (rojo) y Metano discreto (negro); Fosfato en continuo (cuadrado), Fosfato discreto (azul), Nitrato en continuo (círculo) y Nitrato discreto (rojo). Fuente: Elaboración propia.

Toward High-Resolution Vertical Measurements of Dissolved Greenhouse Gases (Nitrous Oxide and Methane) and Nutrients in the Eastern South Pacific

Macarena Troncoso^{1,2,3}, Gerardo Garcia^{2,3}, Josefa Verdugo^{2,3,4} and Laura Farías^{2,3*}

¹ Programa de Postgrado en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile

² Laboratorio de Biogeoquímica Isotópica, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile,

³ Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (CR)², Universidad de Concepción, Concepción, Chile,

⁴ Alfred-Wegener-Institute Helmholtz-Centre for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

Resumen

Para describir la distribución vertical de las variables oceanográficas en el PSO, se describieron tres estaciones costeras denominadas como C-ST3, L-T3 y L-L6 que corresponden a las estaciones muestreadas en el crucero CIMAR 21 y crucero LowpHox I y también se describió una estación (C-ST26) de la zona oligotrófica. En dichas estaciones se realizaron muestreos discretos y continuos (tiempo real y alta resolución), comparando ambas metodologías. En el artículo se pueden apreciar cuatro perfiles de alta resolución vertical de óxido nitroso, metano (N₂O, CH₄) y nutrientes (NO₃⁻ y HPO₄²⁻), los cuales se obtuvieron utilizando un sistema de perfilamiento por bombeo (PPS). El PPS fue acoplado a una membrana desgasificadora PermSelect PDMS-2500 obteniendo así la fase gaseosa, la cual fue medida *in situ* en el espectrómetro PICARRO G-2308 (sistema CRDS), en paralelo el PPS también fue acoplado al autoanalizador de nutrientes Seal AA3. La concentración tanto de gases como nutrientes fue mayor en la zona eutrófica que en aguas oligotróficas.

El sistema CRDS de membrana mantuvo una respuesta lineal en un amplio intervalo de concentraciones de gases, detectando bajos niveles de N₂O y CH₄ $0,0774 \pm 0,0004$ y $0,1011 \pm 0,001$ ppm, respectivamente. Los valores máximos de N₂O se encontraron en la oxiclina superior mientras que los valores máximos de CH₄ se encontraron en la base de la capa fótica y picnoclina. Sin embargo, se observaron otras estructuras verticales de gas y nutrientes mediante muestreo continuo, que no se detectaron mediante muestreo discreto.



Toward High-Resolution Vertical Measurements of Dissolved Greenhouse Gases (Nitrous Oxide and Methane) and Nutrients in the Eastern South Pacific

Macarena Troncoso^{1,2,3}, Gerardo Garcia^{2,3}, Josefa Verdugo^{2,3,4} and Laura Fariás^{2,3*}

¹ Programa de Postgrado en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile,

² Laboratorio de Biogeoquímica Isotópica, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile,

³ Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (CR)², Universidad de Concepción, Concepción, Chile,

⁴ Alfred-Wegener-Institute Helmholtz-Centre for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

OPEN ACCESS

Edited by:

Il-Nam Kim,
Incheon National University,
South Korea

Reviewed by:

Manab Kumar Dutta,
State Key Laboratory of Marine
Environmental Science, Xiamen
University, China
Wei-dong Zhai,
Shandong University, China

*Correspondence:

Laura Fariás
laura.farias@udec.cl

Specialty section:

This article was submitted to
Marine Biogeochemistry,
a section of the journal
Frontiers in Marine Science

Received: 21 December 2017

Accepted: 11 April 2018

Published: 26 April 2018

Citation:

Troncoso M, Garcia G, Verdugo J and
Fariás L (2018) Toward
High-Resolution Vertical
Measurements of Dissolved
Greenhouse Gases (Nitrous Oxide and
Methane) and Nutrients in the Eastern
South Pacific. *Front. Mar. Sci.* 5:148.
doi: 10.3389/fmars.2018.00148

In this study, *in situ*, real-time and high-resolution vertical measurements of dissolved greenhouse gases (GHGs) such as nitrous oxide (N₂O) and methane (CH₄) and nutrients are reported for the eastern South Pacific (ESP); a region with marked zonal gradients, ranging from highly productive and suboxic conditions in coastal upwelling systems to oligotrophic and oxygenated conditions in the subtropical gyre. Four high-resolution vertical profiles for gases (N₂O and CH₄) and nutrients (NO₃⁻ and PO₄³⁻) were measured using a Pumped Profiling System (PPS), connected with a liquid degassing membrane coupled with Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) and a nutrient auto-analyzer, respectively. The membrane-CRDS system maintains a linear response over a wide range of gas concentrations, detecting N₂O and CH₄ levels as low as 0.0774 ± 0.0004 and 0.1011 ± 0.001 ppm, respectively. Continuous profiles for gases and nutrients were similar to those reported throughout the ESP, with pronounced N₂O and CH₄ peaks at the upper oxycline and at the base of the euphotic zone and pycnocline, respectively, in the coastal zone; but almost constant depth profiles in the subtropical gyre. Additionally, other vertical gas and nutrient structures were observed using continuous sampling, which would not have been detected by discrete sampling. Our results demonstrate that continuous measurements can be a potentially useful methodology for future GHGs cycle studies.

Keywords: continuous profiles, nitrous oxide, methane, nutrients, Eastern South Pacific

INTRODUCTION

Dissolved gas analysis involves headspace, purge and trap, microextraction, and stripping techniques which separate dissolved gases from a liquid matrix and use specialized instruments to measure their concentrations (Jones and Schuberth, 1989; Snow and Slack, 2002; Stashenko and Martínez, 2010; Magen et al., 2014). Gas chromatography (GC) is the most frequently used technique, due to its accuracy of gas measurements such as methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O). Given the importance of these greenhouse gases (GHGs) to current climate change research, scientific instruments and measurement accuracy have notably improved over the past decades.

Technology developments include Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS), purge-and-trap GC-MS systems (Andrews et al., 2015) and Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). The latter is a highly sensitive and reproducible technology of direct absorption spectroscopy, which determines nanomolar levels of CH₄ and N₂O (Crosson, 2008; Berden and Engeln, 2009; Warner et al., 2013; Roberts and Shiller, 2015; Yver Kwok et al., 2015). Despite a substantial increase in the number of GHGs measurements using CRDS, primarily due to improvements in commercially available instruments (i.e., from Los Gatos Research and PICARRO Ltd.), there is an urgent need to improve gas separation techniques.

Currently, most GHGs measurements from seawater are based on the collection of discrete water samples over a range of depths and on-board seawater equilibration analysis (Johnson, 1999). However, some progress has been made for continuous ongoing measurements in the field, using an equilibrator connected to CRDS for N₂O and CH₄ (Arealo-Martinez et al., 2013; Grefe and Kaiser, 2014; O'Reilly et al., 2015; Roberts and Shiller, 2015; Brannon et al., 2016; Kock et al., 2016). Recently, polydimethylsiloxane membranes (PDMS) (Helixmark, Carpinteria, CA, USA), coupled with MIMS and CDRS, have shown promising advances for GHGs measurements in freshwater (Bell et al., 2007; Gonzalez-Valencia et al., 2014).

Global GHGs distribution in the ocean is spatially and vertically heterogeneous, with marine regions acting either as a GHGs source or sink, due to biogeochemical (microbial) and physical (mixing and stratification) processes (Bates et al., 1996; Reeburgh, 2007). Spatial and vertical distributions of N₂O and CH₄ are driven primarily by trophic conditions (organic matter availability) and dissolved O₂ levels (Bange et al., 2010; Naqvi et al., 2010). These conditions can be highly variable in the ESP, where coastal upwelling with high biomass accumulation and the presence of an oxygen minimum zone (OMZ) play a key role controlling biogeochemical processes involved in N₂O and CH₄ cycle (Charpentier et al., 2010; Naqvi et al., 2010). In contrast to coastal zones, the subtropical gyre presents significantly higher oxygen levels, undetectable nutrient concentrations and Chlorophyll-*a* (Chl-*a*) values as low as 0.017 mg m⁻³ (Ras et al., 2008; Lepère et al., 2009). These contrasting environments require more detailed study, particularly for small-scale vertical variations in pycnoclines and oxyclines.

Despite the fact that vertical nutrient gradients and small-scale transport processes are up to two orders of magnitude faster and more intense than those observed over a horizontal scale (Denman and Gargett, 1995), there is a lack of high-resolution vertical measurements of dissolved gases and nutrients in the ocean. This study applies a novel methodology to provide further insights into high-resolution vertical profiles for N₂O, CH₄, NO₃⁻, and PO₄³⁻ throughout the water column.

MATERIALS AND METHODS

Sampling

Sampling was carried out during two cruises onboard the Chilean R.V. Cabo de Hornos: the CIMAR21 cruise between Caldera (70°52'W—27°00'S) and Easter Island (109°20'W—27°10'S)

from October 11th to November 11th, 2015; and the LowPhox I cruise between Iquique (70°12'W—20°05'S) and Coquimbo (71°36'W—29°29'S) from November 27th to December 9th, 2015 (Figure 1). In this study, four stations were selected, located in contrasting environments. Continuous and discrete samplings were carried out to compare both methodologies.

Continuous Sampling for Gases and Nutrients

Continuous GHGs measurements were carried out using PICARRO G-2308 for CRDS¹ To obtain high-resolution profiles for gases (N₂O and CH₄ at <1 m depth intervals) and nutrients (NO₃⁻ and PO₄³⁻ at 5 m depth intervals), seawater was collected with a Pumped Profiling System (PPS) associated in real-time to a Sea-Bird 25 CTD (conductivity-temperature-depth). Continuous measurements of temperature, conductivity, O₂, fluorescence and PAR were taken by additional sensors on the CTD (Bellevue, WA, USA) (see Supplementary Table 1). In addition, online analyses were carried out for gas and nutrient samples during PPS downcast pumping, to ensure continuous velocity control. The pumping mechanism was previously used by De Brabandere et al. (2014). The PPS outlet was directly connected to a PermSelect[®] PDMSXA-2500 liquid degassing membrane in order to facilitate the extraction and separation of gases from seawater. Membrane characteristics and their physical features are included in Table 1. The membrane had two outlets: one for gases (to flow through to the CRDS) and another one for degassed seawater. For the correct use of the degassing membrane, a maximum flow of 0.5 mL L⁻¹ was maintained, and room temperature and pressure were considered to estimate the permeability of each gas. The gas-permeable silicone membrane with a 2,500 cm² surface area facilitates gas transfer through the differences in partial pressure between the inside and the outside of the membrane (see permselect.com/markets/degassing). The membrane is composed of 3,200 hollow polydimethylsiloxane fibers (PDMS) of 190 μm internal diameter and 55 μm thickness. The unit containing the silicone membrane has an inlet port for the entry of liquid samples, which then flow through a collecting pipe. Gases with higher permeability are transferred at a higher rate through membrane walls, leaving behind less permeable gases. A zero grade Airgas UZ300C (sweep gas) was injected at 200 mL min⁻¹ in order to carry permeate (transferre) gases to the unit output, which was connected to the input of PICARRO G-2308. The permeability coefficient (Perm) was used to calculate permeated gas flow (Q) through the PermSelect membrane for N₂O and CH₄ (Table 1), using the following equation:

$$Q = \frac{Perm \cdot A \cdot P_g}{t} \quad (1)$$

Q = Permeated gas flow in cm³ s⁻¹

Perm = Permeability Coefficient [0.10–10 cm³·cm/(cm²·s·cm-Hg)]

P_g = Partial gas pressure in cm-Hg

¹http://www.picarro.com/products_solutions/trace_gas_analyzers/n2o_ch4_co2_nh3_h2o

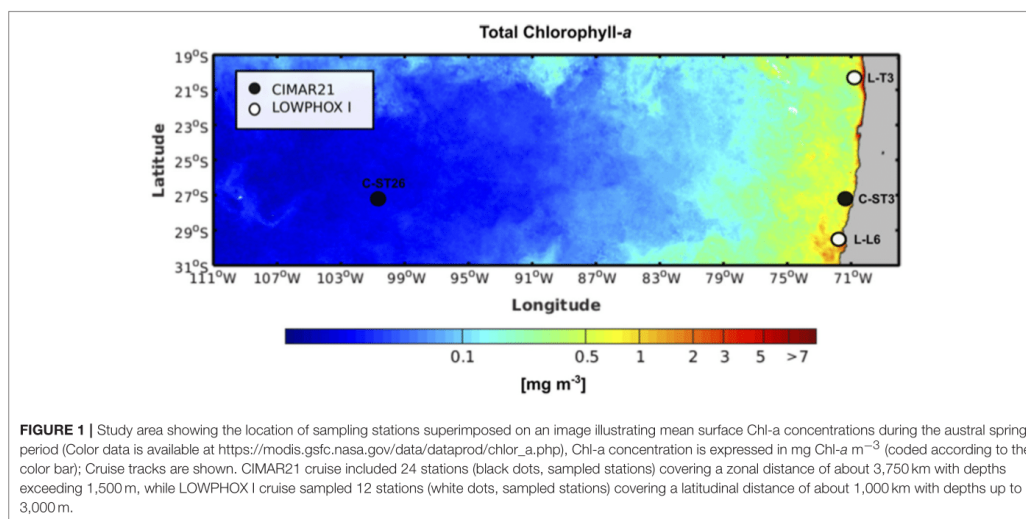


FIGURE 1 | Study area showing the location of sampling stations superimposed on an image illustrating mean surface Chl-a concentrations during the austral spring period (Color data is available at https://modis.gsfc.nasa.gov/data/dataproduct/chlor_a.php). Chl-a concentration is expressed in mg Chl-a m^{-3} (coded according to the color bar); Cruise tracks are shown. CIMAR21 cruise included 24 stations (black dots, sampled stations) covering a zonal distance of about 3,750 km with depths exceeding 1,500 m, while LOWPHOX I cruise sampled 12 stations (white dots, sampled stations) covering a latitudinal distance of about 1,000 km with depths up to 3,000 m.

A = Membrane Module Area in cm^2

t = Silicone Membrane Wall Thickness ($50 \text{ cm} \cdot 10^{-4}$)

Another important feature of inorganic membranes is the gas separation factor. The latter must be equal to or >5 , and it is assumed that each gas flows independently through the membrane, unaffected by the presence of other gases. In this case, the ratio between permeability fluxes was calculated and the separation factor between N_2O and CH_4 gas was >5 , therefore allowing simultaneous measurements.

The PPS operated at a rate of 2.7 L min^{-1} with a pump-to-deck time of 270 s, ensuring minimum manipulation and avoiding contamination by oxygen and other gases (De Brabandere et al., 2014). *In situ* temperature was recorded as water passed through the PPS and used for gas solubility calculations. PPS was also connected to a nutrient autoanalyzer for NO_3^- and PO_4^{3-} measurements (see Figure 2).

Extraction and Separation of Gases in Continuous Pumping

The transport mechanism for mass transfer across non-porous membranes is best described by the solution-diffusion model, according to Fick's second law. Mass flux (F) across the membrane is given by:

$$F = A \cdot D \frac{(C_{m, \text{out}} - C_{m, \text{in}})}{d} = A \cdot D \cdot K_p \frac{(C_{g, \text{out}} - C_{g, \text{in}})}{d} \quad (2)$$

where D is the diffusion coefficient of the specific compound through the membrane; A is the area across which diffusion takes place, d is membrane thickness, $C_{m, \text{out}}$ is outer membrane concentration (gas side), $C_{m, \text{in}}$ is the inner membrane concentration (feed side) where liquid phase molecules are in contact with the membrane, K_p is the membrane-gas distribution

TABLE 1 | Characteristics and operating conditions of PDMX-2500 membrane.

Membrane material	PDMS (Silicone)
Membrane type	Dense Hollow Fiber
Membrane area cm^2 (ft^2)	2,500
Module length (cm)	14
Module diameter (cm)	3.5
Max continuous operating temperature ($^{\circ}\text{C}$)	60
Max Lumen pressure (Bar)	3
Typical liquid flow rate (L/min)	0.2–1.9
Typical gas flow rate (SCFM)	0.004–0.4

coefficient, and $C_{g, \text{out}}$ and $C_{g, \text{in}}$ are the gas concentrations outside and inside of the membrane, respectively (Boutsiadou, 2012; Gonzalez-Valencia et al., 2014).

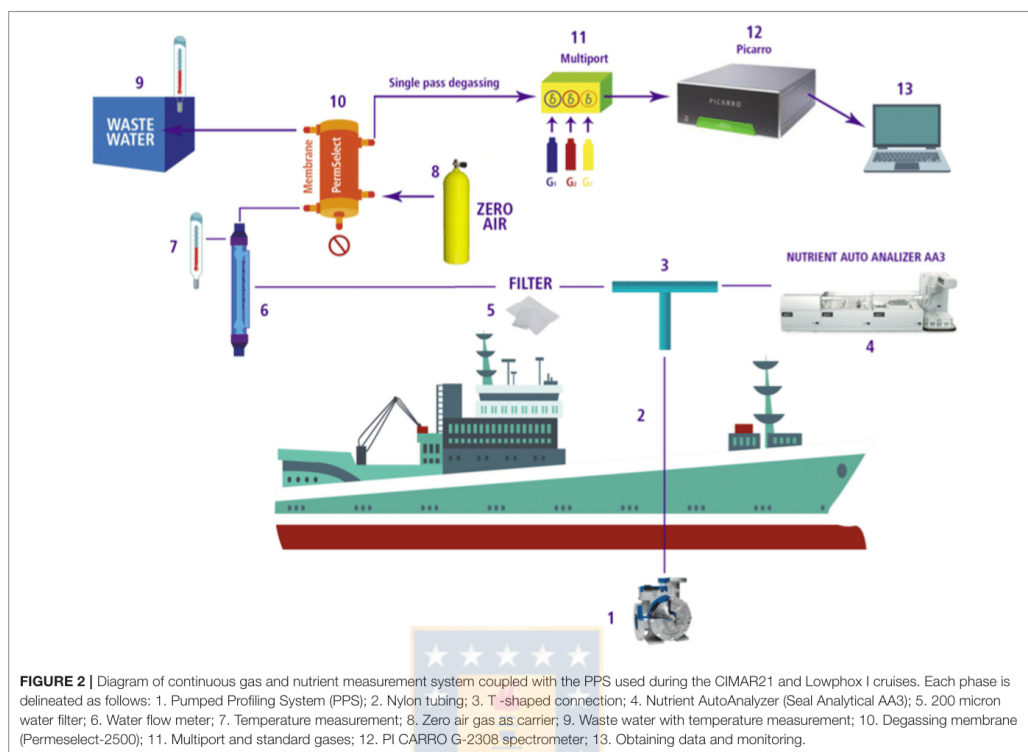
Membrane concentrations (C_m) are related to gas phase concentrations based on the K_p gas membrane distribution coefficient, as follows:

$$K_p = \frac{K_d}{H} \quad (3)$$

where K_d is the membrane-water partition coefficient and H is the Henry's coefficient given by the following equations:

$$H = \frac{C_g}{C_w} \quad (4)$$

where C_w is the dissolved gas concentration in the water sample (N_2O or CH_4) and C_g is the gas concentration in the headspace



measured as an equilibrium between phases, and:

$$K_d = \frac{C_m}{H \cdot C_g} \quad (5)$$

Seawater was pumped by the PPS at a constant speed of 0.0409 ms^{-1} , using a $0.735''$ diameter Nylon hose covered with a layer of PTFE Tape and KEVLAR braid to improve thermo properties. The degassing membrane was connected to the seawater inlet at constant flow and to another inlet with a gas carrier (zero air). The maximum recommended trans-membrane pressure (TMP) for the lateral liquid flow of the envelope is 15 psi (http://permselect.com/markets/liquid_gassing). The water flow from the PPS to the degassing membrane (PermeSelect 2500)² was kept at 0.5 mL L^{-1} by a flowmeter. Room temperature and pressure were also monitored.

As shown in **Figure 2**, seawater enters the central port of the membrane contactor, flows through the exterior of the hollow fibers, and exits through the side ports. As water flows through the hollow fiber bundle, dissolved gases are driven by the vacuum generated by the PPS and penetrate the walls of the hollow fibers.

²http://permselect.com/markets/liquid_gassing

Extracted gases flow into the CRDS analyzer and degassed liquid exits through the membrane's side orifices. CRDS reported N_2O and CH_4 concentrations every 0.05 m , with $n = 30$ measurements per meter. Considering variations between the two sampling zones (eutrophic and oligotrophic), a cleaning protocol for the degassing membrane was applied, switching from an alkaline cycle with 2–5% NaOH w/w to a citric acid cycle at 5.2% w/w at 50°C for 30 min. Membranes were tested in fresh and seawater, finding non-significant differences between materials (data not shown).

Calibration

A set of gas standards was used in order to calibrate the CRDS and membrane connected to CRDS or M-CRDS (**Table 3**). Standards included those provided by NOAA to the SCOR working group #143. Calibration was first performed using standards for gases injected directly into the sample module with airtight TEDLAR bags to avoid contamination and pressure interference. Gas separation efficiency for the degassing membrane was tested using seawater equilibrated with the gas phase of known N_2O and CH_4 levels (gas standards), and then measured using M-CRDS. In order to perform different lab tests, dissolved gases were measured using membrane-CRDS and GC. In order to carry

out this process, GC vials (1 L) were filled with atmospherically equilibrated aged seawater and hermetically sealed. Seawater was then replaced with 250 mL of different gas standards (Table 3), creating a headspace and allowing equilibration of both phases. Thus, expected dissolved gas concentrations were estimated at room temperature (where bottles were equilibrated) and salinity of the sample using Henry's law constant. In parallel, dissolved gases in the seawater were measured using M-CRDS system.

Analytical Gas Determination

Dissolved gases in seawater (C_w) were measured using continuous sampling connected to M-CRDS; then gases were converted from dry molar fractions to dissolved N_2O or CH_4 concentrations as a function of pressure and solubility:

$$C_w = \beta \cdot \chi \quad (6)$$

where β is the Bunsen solubility coefficient (Wiesenburg and Guinasso, 1979; Weiss and Price, 1980), calculated based on temperature and salinity *in situ*, χ is the dry molar fraction of N_2O or CH_4 , and P is ambient pressure. To determine the depth at which dissolved N_2O and CH_4 concentrations were measured, the PPS down velocity (v) was calculated according to the maximum depth (m) reached as a function of time (t):

$$v = \frac{\text{maximum depth}}{t_f - t_i} \quad (7)$$

where t_f is the time it took the PPS pump to reach the maximum sampling depth and t_i is the initial time for the PPS pump to fall. After obtaining descent velocity, *in situ* depth was estimated as follows:

$$\text{Depth in situ} = (t_2 - t_1) \cdot v + \text{depth}_{n-1} \quad (8)$$

where $t_2 - t_1$ is the time between measurement and reporting (<2 s), multiplied by the descent rate. Depth $n-1$ refers to the previous depth, assuming an initial depth of 0 m at time t_1 .

Finally, to accurately describe the hydraulic behavior of the M-CRDS system, a model of the continuous flow hydraulic reactor tank was used to estimate response time (t_r) of the system (Fogler, 1992; Gonzalez-Valencia et al., 2014; Griffith, 2015), as described in Equation (9):

$$C_m = C_w \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right) \right] \quad (9)$$

In addition, discrete gas and nutrient samples from different depths were collected with 10-L NISKIN bottles, mounted on an oceanographic rosette. For nutrients, seawater samples were pre-filtered through a 0.45 μm polyethersulfone membrane, stored in 15 mL polypropylene tubes and kept frozen at -20°C until laboratory analysis (Gordon et al., 1993). Subsequently, these concentrations were compared with continuous measurements. For gases (discrete N_2O and CH_4 sampling), seawater samples (triplicate) were taken in 20 mL gas chromatographic (GC) vials and poisoned with 50 μL of supersaturated HgCl_2 , and

immediately sealed with hermetic stoppers and aluminum caps (Tilbrook and Karl, 1995); this procedure avoids the formation of gas bubbles and atmospheric contamination of the vials.

Analysis Detection Limit and Reproducibility

During both cruises, the oxygen sensors from the up cast CTDO were calibrated with discrete oxygen samples. Dissolved oxygen (DO) concentrations were analyzed by Winkler titration using a Dosimat Metrohm 665 with automatic photometric end point detection whose detection limit is $\sim 2 \mu\text{mol L}^{-1}$. For continuous sampling, N_2O and CH_4 were measured in the laboratory and onboard to ensure linearity, detection limits and reproducibility (standard error) of the CRDS. CRDS calibration and functionality were tested using various certified gas standards and multiple procedures. For discrete sampling, 5 mL of ultrapure Helium was added into GC vials, generating a headspace for the equilibration between both phases. Once the equilibrium was reached, N_2O concentration was measured in the gas phase using a gas chromatograph (Shimadzu 17A) with an electron capture detector (ECD) maintained at 350°C , and a capillary column operated at 60°C . CH_4 concentration was measured with a GC (Agilent 6850) with a flame ionization detector (FID) at 250°C , and a capillary GS-Q column at 30°C in an oven. CH_4 was only measured at stations L-T3 and L-L6. Gas chromatograph was connected to an autosampler device (with uncertainty <5%); gas concentrations were calculated using the average and the standard deviation of the triplicate measurements for each depth.

Discrete nutrient samples were measured by standard methodology, Koroleff (1983), using an AutoAnalyzer (SEAL Analytical AA3). Considering the wide range of nutrient concentrations in the ESP, i.e., nanomolar nutrient levels in surface waters for the subtropical Pacific gyre (or STPG station), the AutoAnalyzer was connected to a 500 mm Liquid Waveguide Capillary Cell (LWCC-3050, World Precision Instrument), as is recommended when NO_3^- and PO_4^{3-} reach submicromolar levels (Li et al., 2008; Patey et al., 2008; Zimmer and Cutter, 2012). Discrete GHGs and nutrient concentrations were subsequently compared with continuous measurements.

Data Processing

N_2O and CH_4 concentration measured by continuous sampling were calculated in seawater using Equation (7). Specific depths of the PPS sampling were estimated using Equation (8), a function of the PPS downward velocity. Once the GHGs concentrations were calculated, the mean, standard deviation and relative error in GHGs concentrations for each depth along the water column were calculated. By discrete sampling, gas measurements during the equilibration process included: (a) solubility-dependent phase (Upstill-Goddard et al., 1996) (using N_2O or CH_4 solubility) and (b) temperature equilibration, using the Bunsen solubility (β) of N_2O or CH_4 ($v/v \text{ atm}^{-1}$) (Wiesenburg and Guinasso, 1979; Weiss and Price, 1980). In addition, N deficits (N^*)

were also calculated as stoichiometric anomalies from the Redfield ratio using the relationship between fixed inorganic nitrogen and phosphate concentrations (Gruber and Sarmiento, 1997).

TABLE 2 | Laboratory assays for N₂O and CH₄ calibrations using different gas standard concentrations injected directly into the CRDS.

STD Type	STD concentration (ppmv)	CRDS measured concentration (ppmv)	SD	Accuracy (%)	Linearity r^2
N ₂ O ^a	0.12 ± 10%	0.114	0.00468	7.317	
N ₂ O ^b	0.33 ± 2%	0.303	0.00279	7.621	
N ₂ O ^a	0.50 ± 10%	0.471	0.00351	5.800	0.99
N ₂ O ^a	1.03 ± 5%	0.928	0.00506	9.902	
CH ₄ ^b	1.22 ± 2%	1.07	0.0091	12.29	
CH ₄ ^a	5.00 ± 5%	4.82 x	0.0130	3.599	0.99
CH ₄ ^a	10.0 ± 5%	9.39 x	0.0377	6.099	

^aStandard Gas SCOTTY[®] with accuracy analysis between 5 and 10%.

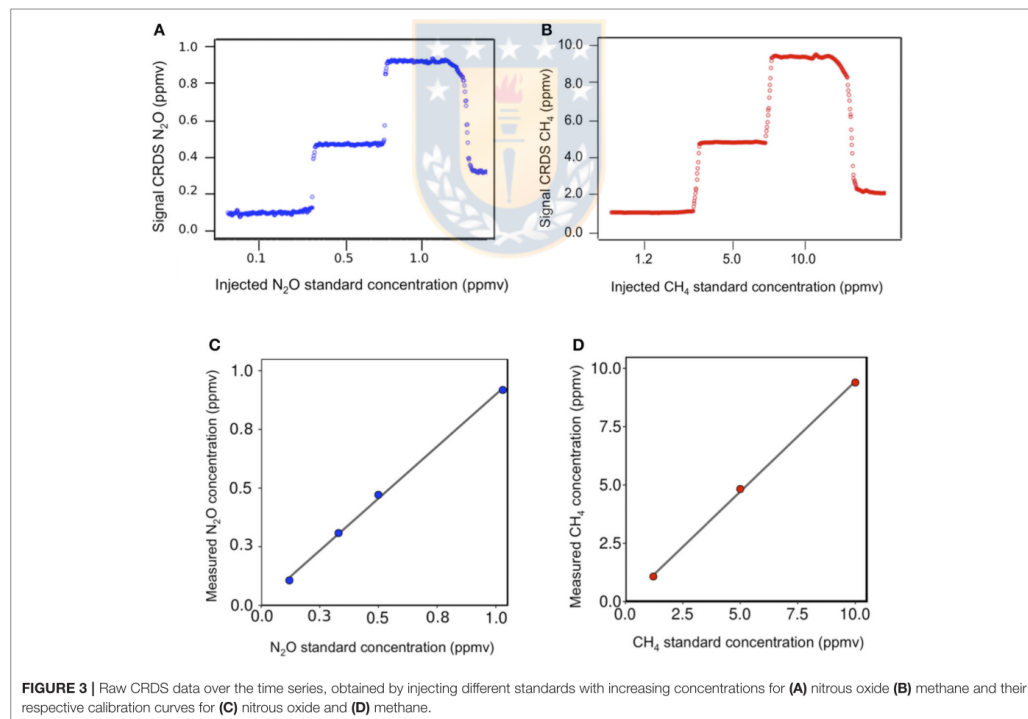
^bStandard Gas NOAA (SCOR Group) N°460877 and N°426346.

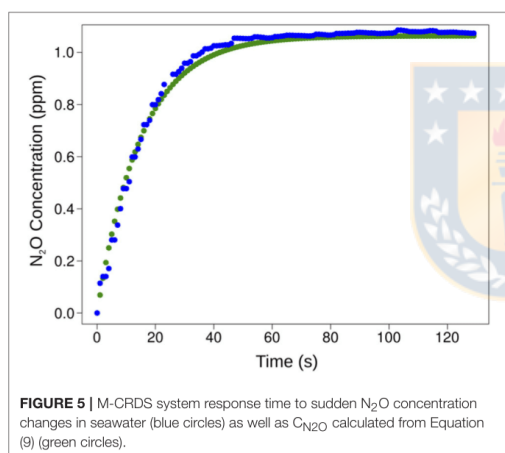
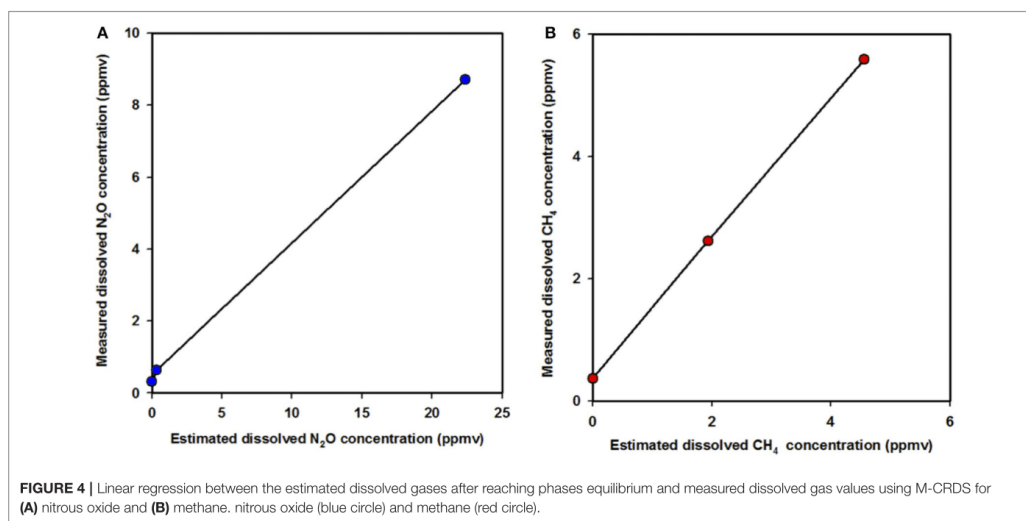
RESULTS AND DISCUSSION

Laboratory Testing

Table 2 shows the results of analytical calibration for N₂O and CH₄ using CRDS in the laboratory prior both cruises. Instrumental drift was minimized by active temperature and pressure stabilization within the optical cavity, and by using a G-2308 spectrometer that implements PICARRO's unique software algorithms for automatic water vapor correction, and identifies data to detect potential spectral interference. Observed CH₄ drift was <3 ppbv over 30 days. Indeed, Roberts and Shiller (2015) reported that the instrument maintained a linear response in the sub-ppmv CH₄ concentration range and a stable calibration for over 2 years. For optimal CRDS calibration, over 116 readings were taken, with mean errors of 7.65 and 7.32% of absolute gas concentration (**Table 2**), using a range of gas standards of 0.12–1.03 ppbv for N₂O and 1.22–10 ppmv for CH₄. **Figure 3** illustrates raw CRDS data and an example of the calibration procedures for different gas standards (N₂O and CH₄) injection into the CRDS. Results indicated that the CRDS detector responded linearly to both gases in the range of used standards, with highly significant determination coefficients (R^2).

Preliminary tests confirmed that the degassing membrane performed well with seawater at room temperature. Indeed,





gas separation efficiency of the membrane was tested using equilibrated seawater with known N_2O and CH_4 gas levels (gas standards), and then measured using M-CRDS. This was carried out by filling GC vials (1 L) with seawater (previously equilibrated with the atmosphere) and hermetically sealed. Subsequently, seawater was replaced with 250 mL of standard gas to estimate the gas moles added into the vials. Then, dissolved gas concentration in the liquid phase was determined by Henry's law, taking into consideration temperature and salinity of the sample.

Figures 4A,B show dissolved gas concentrations obtained from equilibrating seawater and using gas standards injected into GC bottles measured by M-CRDS. Small differences were

detected, with relative errors of 1.3 and 8.9% for N_2O (Figure 4A) and CH_4 (Figure 4B), respectively. The highest error was detected at high N_2O concentrations, i.e., when a N_2O standard of 1 ppm was injected, and the spectrometer measured 0.92 ppm. In addition, the M-CRDS method was subject to a specific response time (t_r), which corresponds to the time required to reach a stable value indicated by PICARRO G-2308. This response time is illustrated in Figure 5. For example, a strong relationship ($R^2 = 0.995$) was found between N_2O concentration and response time of CRDS ($t_r = 14.93$), using the model described in Equation (9).

Table 3 compares dissolved gas concentrations measured using the M-CRDS and headspace-GC. The results revealed that both methods responded linearly to an increase in dissolved gas concentrations. Dissolved gas values measured directly by M-CRDS and headspace-GC (estimating the concentration of dissolved gases and phase equilibrium), were similar and relatively accurate, with an error <5%, except in the case of sample equilibrated with CH_4 standard of 1937 ppmv (Table 3). Gas concentrations measured by headspace-GC methodology were slightly higher than M-CRDS; this difference may be due to the sample shaking time and variations in bottle size that could favor analyte transition from the aqueous to gaseous state (headspace). These results validated the methods used for obtaining high-resolution vertical measurements of GHGs in seawater.

Continuous Measurements of Physical and Biogeochemical Variables in the ESP

The ESP presented an extremely variable environment, with intense gradients in oceanographic and biogeochemical conditions. Chl-a, nutrient levels and euphotic layer thickness variability, is presented in Table 4. The centre of the subtropical

TABLE 3 | Comparison of N₂O and CH₄ concentrations in seawater measured under laboratory conditions using headspace-GC and membrane-CRDS analysis.

STD	Headspace-GC					Membrane-CRDS				
	STD concentration (ppbv)	Measured concentration in seawater (nM) ^a	n	SD	CV (%)	Measured concentration in seawater (nM) ^b	n	SD	CV (%)	
Pure He	0	13.2	3	1.68x	4.56	12.9	104	0.0041	0.16	
STD N ₂ O ^c	326.9 ± 2%	27.6	3	2.68x	3.34	26.4	134	0.0084	0.16	
STD N ₂ O [†]	22389 ± 2%	369.7	3	10.2x	0.909	363.8	97	0.0224	0.029	
Pure He	0	5.89	3	0.053	1.72	5.82	53	0.0001	0.37	
STD CH ₄ ^c	1937 ± 2%	32.4	3	0.058	2.11	41.8	102	0.0004	0.54	
STD CH ₄ [†]	4560 ± 2%	77.1	3	0.153	2.56	73.3	72	0.0007	0.56	

^aGas concentrations into the headspace measured after gas-liquid equilibration procedure.

^bDissolved gas in vials was measured using membrane-CRDS.

^cGas Standards were provided by NOAA N°460877 and N°426346 (SCOR WG #143).

[†]Standard Gas SCOTTY[®] with accuracy analysis between 5–10 %. Temperature and salinity of seawater are 18.2°C and 35.1 psu, respectively.

TABLE 4 | Geographical, oceanographic and biogeochemical characteristics obtained from selected sampling stations.

Parameters/variables	Stations			
	L-T3	C-ST3	L-L6	C-ST26
Cruise	LowpHox I	Cimar21	LowpHox I	Cimar21
Sampling Date	Nov. 28, 2015	Oct. 25, 2015	Dec. 9, 2015	Oct. 14, 2015
Longitude	20.010°S	26.997°S	29.499°S	26.999°S
Latitude	70.420°W	71.030°W	71.609°W	101.601°W
Distance from coast (km)	32.37	24.06	27.60	3049.24
Bottom Depth (m)	1100	919	780	2719
Trophic Status ^a	Eutrophic	Eutrophic	Eutrophic	Oligotrophic
MLD ^b (m)	15	25	10	116
PLD ^c (m)	54	48	26	170
Temperature ^d (°C)	11.83 to 21.14	10.25 to 16.16	11.64 to 15.12	11.62 to 20.13
Salinity ^d	34.78 to 35.25	34.58 to 34.83	34.39 to 34.82	34.31 to 35.73
Chlorophyll-a	0.16 to 0.98	0.24 to 0.82	3.13 to 4.84	0.02 to 0.25
O ₂ Concentration ^d	1.7 to 247.1	7.686 to 252.9	3.9 to 275.3	180.6 to 233.3
NO ₃ ⁻ Concentration	0.464 to 24.8 [†]	4.58 to 10.0 [†]	4.26 to 9.86 [†]	0.17 to 1.47 [†]
	9.48 to 23.7 ^{††}	15.3 to 31.4 ^{††}	16.8 to 21.3 ^{††}	1.52 to 12.0 ^{††}
PO ₄ ³⁻ Concentration	1.04 to 2.67 [†]	0.987 to 1.46 [†]	1.11 to 1.59 [†]	0.100 to 0.29 [†]
	2.89 to 3.22 ^{††}	1.95 to 2.77 ^{††}	2.91 to 3.08 ^{††}	0.405 to 2.33 ^{††}
N:P	0.445 to 9.61 [†]	4.64 to 6.87 [†]	3.83 to 6.19 [†]	5.06 to 11.9 [†]
	3.15 to 8.18 ^{††}	5.81 to 9.79 ^{††}	5.47 to 6.69 ^{††}	3.76 to 14.3 ^{††}
N*	-15.5 to -11.6 [†]	-9.08 to -7.23 [†]	-11.1 to -9.25 [†]	-0.233 to 2.15 [†]
	-31.3 to -17.2 ^{††}	-20.9 to -3.78 ^{††}	-25.5 to -21.7 ^{††}	-19.4 to -1.67 ^{††}
N ₂ O Concentration	12.0 to 38.2 [†]	9.64 to 17.2 [†]	14.8 to 31.5 [†]	7.26 to 8.92 [†]
	5.08 to 43.5 ^{††}	6.59 to 30.4 ^{††}	23.2 to 34.3 ^{††}	8.57 to 21.9 ^{††}
CH ₄ Concentration	11.6 to 22.2 [†]	6.79 to 9.58 [†]	7.97 to 8.76 [†]	4.86 to 5.00 [†]
	13.6 to 18.3 ^{††}	6.57 to 10.9 ^{††}	11.4 to 15.5 ^{††}	3.72 to 5.10 ^{††}

Means for [†]Photic Layer and ^{††} Aphotic Layer; concentration are $\mu\text{mol L}^{-1}$, except for chlorophyll-a in $\mu\text{g L}^{-1}$.

^aTrophic status according Chl-a and nutrients levels criteria (Morel et al., 2010).

^bMixed layer depth (MLD) estimated according to Boyer Sprintall and Roemmich (1999); De Boyer Montégut et al. (2004).

^cPhotic layer depth (PLD) Estimated Photic layer based on Ch l-a levels following Morel (1988).

^drange for whole water column (0–400m depth).

gyre exhibited hyper-oligotrophy with levels of surface Chl-*a* as low as 0.03 mg m^{-3} and submicromolar nutrient levels, renowned for being the clearest waters of the global ocean (Raimbault et al., 2008; Morel et al., 2010). In contrast, the eutrophic zone associated with coastal upwelling presented Chl-*a* levels up to 4.84 mg m^{-3} and nutrient levels two orders of magnitude higher than those of the subtropical gyre. These conditions influence oxygen levels, as well as N_2O and CH_4 distribution which are sensitive to DO levels and organic matter availability.

Figures 6A–D show vertical profiles of temperature, salinity and DO, as well as water mass distribution at each station (Figures 6E–H). Station C-ST26 (Figures 6D,H) within the STPG was clearly influenced by the presence of Subtropical Water (STW), presenting more saline, warmer and oxygenated waters in comparison with coastal areas, i.e., station L-T3 (Figures 6A,E) and C-ST3 (Figures 6B,F). Near the coast,

STW was confined to the narrow surface layer (0–30 m). Below the STW, Eastern South Pacific Intermediate Water (ESPIW, 30–60 m) and Equatorial Subsurface Water (ESSW; 100–300 m) were present, but the relative presence of each water mass and the degrees of mixing among water masses varied by latitude. ESSW is an important subsurface water mass in the ESP, as it carries O_2 deficient waters poleward via the Peru-Chile Undercurrent (Huyer et al., 1991; Blanco et al., 2001). Remarkably, the northern station (L-T3 off Iquique at 20°S ; Figures 6A,E) showed a subsurface minimum saline layer (MSL) associated with the presence of ESPIW at a depth between 20 and 50 m ($\sigma_t = 25.7 \pm 0.2$). The ESPIW created a marked stratification of the water column, which seemed to favor a sharp DO gradient, as observed in station L-T3 and C-ST3 (Figures 6A,B). Subsequently, the presence of ESPIW diminished as it migrated southward (C-ST3 off Caldera at $\sim 27^\circ\text{S}$ and L-L6 off Coquimbo at

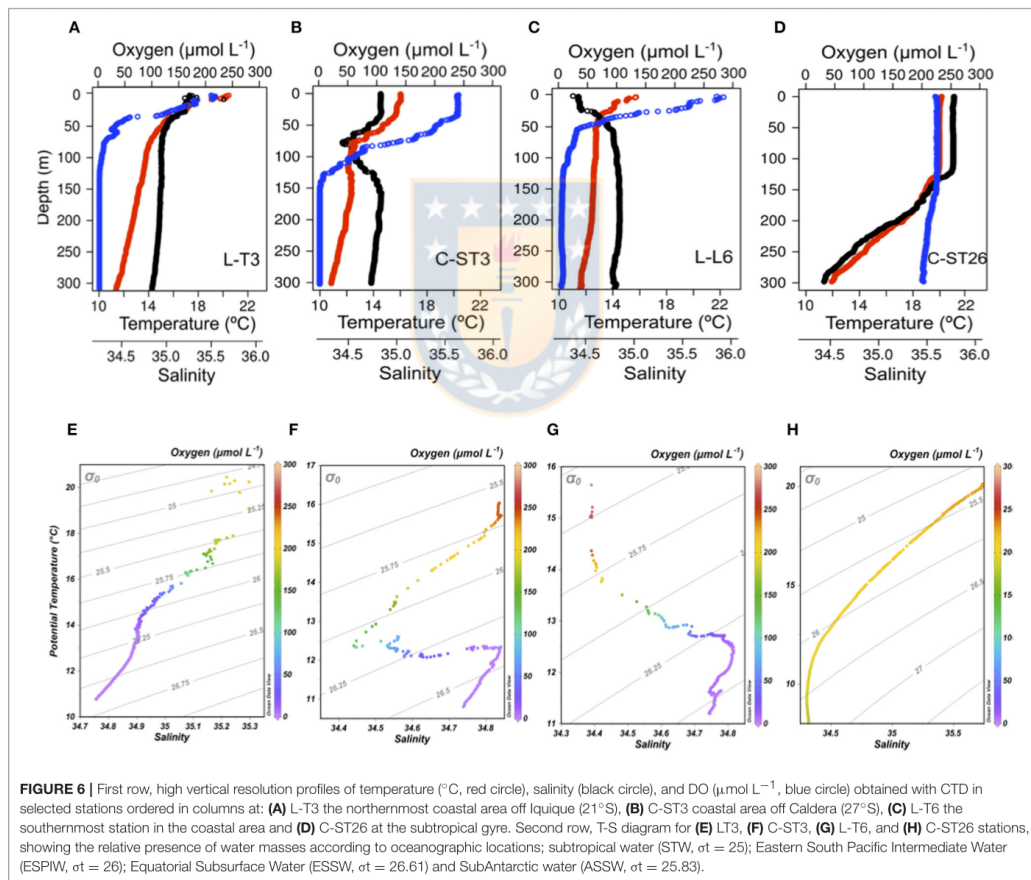


FIGURE 6 | First row, high vertical resolution profiles of temperature ($^\circ\text{C}$, red circle), salinity (black circle), and DO ($\mu\text{mol L}^{-1}$, blue circle) obtained with CTD in selected stations ordered in columns at: (A) L-T3 the northernmost coastal area off Iquique (21°S), (B) C-ST3 coastal area off Caldera (27°S), (C) L-T6 the southernmost station in the coastal area and (D) C-ST26 at the subtropical gyre. Second row, T-S diagram for (E) LT3, (F) C-ST3, (G) L-T6, and (H) C-ST26 stations, showing the relative presence of water masses according to oceanographic locations; subtropical water (STW, $\sigma_t = 25$); Eastern South Pacific Intermediate Water (ESPIW, $\sigma_t = 25.61$); Equatorial Subsurface Water (ESSW, $\sigma_t = 26.61$) and SubAntarctic water (ASSW, $\sigma_t = 25.83$).

~29°S), and was replaced by Subantarctic water (SAAW) (Figures 6F–G).

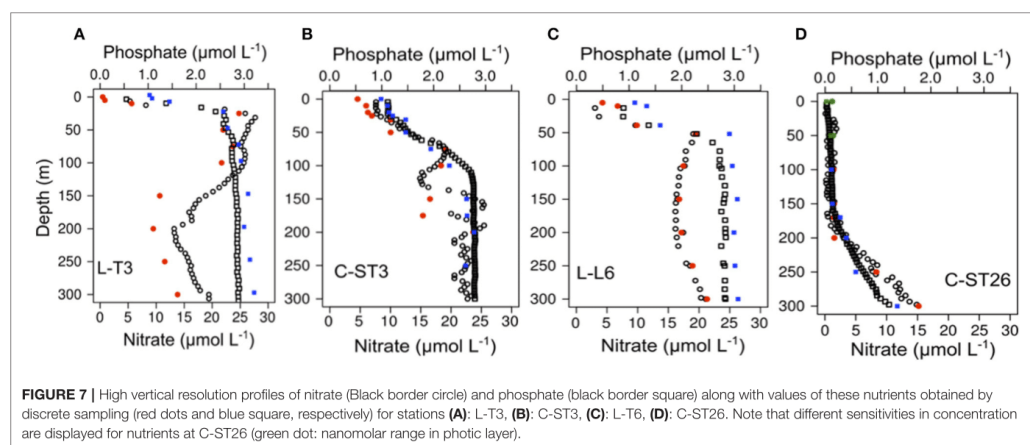
Vertical DO distribution at coastal stations was controlled by the presence of ESSW, demarcating OMZ, but also high primary production rates found in coastal areas. In general, in OMZs associated with upwelling areas, high organic production lead to enhanced O₂ consumption through the decomposition of organic matter (Ulloa and Pantoja, 2009). Furthermore, DO distributions at eutrophic stations revealed the existence of sharp oxyclines; these gradients depended, at least partially, on the degradation of proteinaceous material during sinking through the OMZ, as quantified by sediment traps at 30 m (base of the oxygenated layer off northern Chile) (Pantoja et al., 2004). Organic matter sedimentation and the presence of a marked physical gradient, may cause the accumulation of organic matter (as observed in pycnoclines), as well as influence the locations of oxyclines (Farias et al., 2009). Indeed, at station L-T3 (~20°S), DO profiles showed a sharp oxycline, with the DO concentration decreasing from 247 μmol L⁻¹ to 22.1 μmol L⁻¹ at the oxycline's lower limit (70 m depth) (Figure 6A). Below this depth, DO concentration reached <2.72 μmol L⁻¹ (equivalent to 1.38% saturation) and remained relatively constant at OMZ's core, down to 300 m depth. This lower value may indicate a limitation of the applied CTDO methodology, as true values may have been even lower or zero (Canfield et al., 2010). DO at station C-ST3 presented a smoother distribution (Figure 6B) compared to station L-L6 (located in the southern part; Figure 6C), with DO values of 52.2 μmol L⁻¹ at the oxyline base (100 m), compared to 24.9 μmol L⁻¹ at 75 m (the oxyline base). Coincidentally, the latter station presented the highest Chl-a levels within the coastal zone sample stations, indicating that both pre-existing oxygenation levels and biological production regulated vertical DO distribution. Thus, DO distribution responds to a local balance between O₂ production and its consumption, as well as physical processes. In contrast to results from stations within upwelling systems, a well-oxygenated water column was observed

in a station located to the southern Subtropical Pacific Gyre (STPG) (C-ST26; Figure 6D).

Vertical Nutrient and GHG Distributions Measured by Continuous Methods

In addition to differences in DO, marked zonal differences in trophic levels have been also seen. This in turn affected nutrient availability and GHGs distribution in the ESP (Table 4). Figure 7 shows the vertical distribution of NO₃⁻ and PO₄³⁻ obtained by continuous sampling with an autoanalyser coupled with the PPS. Coastal stations (L-T3, C-ST3, and L-T6, Figures 7A–C) presented NO₃⁻ and PO₄³⁻ levels that were two orders of magnitude higher, and had sharper gradients compared to station C-ST26 located in the STPG (Figure 7D), indicating the presence of coastal ESSW upwelling, as well as consumption by phyto and bacterioplankton. Within the mixed layer (photic layer) both NO₃⁻ and PO₄³⁻ were as low as 0.46 and 0.98 μM, respectively, but never depleted. Underneath this layer, NO₃⁻ and PO₄³⁻ gradually increased to maximum values of up to 9.18 and 2.20 μmol L⁻¹ at the oxycline, respectively. The N₂O maximum was observed at similar depths where nutricline (maximum NO₃⁻ concentration) was present (Figures 8A,B). Additionally, while NO₃⁻ slightly decreased toward the OMZ's core, PO₄³⁻ gradually increased with depth, creating a Redfield deficit respect to NO₃⁻. This NO₃⁻ depletion may be caused by a dissimilative NO₃⁻ reduction, denitrification, or even the anaerobic ammonium oxidation or anammox (Thamdrup et al., 2006; Farias et al., 2009) as was indicated by N* in coastal stations, which became increasingly negative with depth when DO decreased (Table 4).

By contrast, station C-ST26 was located within a region of anticyclonic wind stress curl with convergent Ekman transport at the gyre's core (negative Ekman pumping); there, a deep pycnocline, and low primary productivity were reported (Fiedler and Talley, 2006). Station C-ST26 presented a case of extreme oligotrophy and a well oxygenated water column



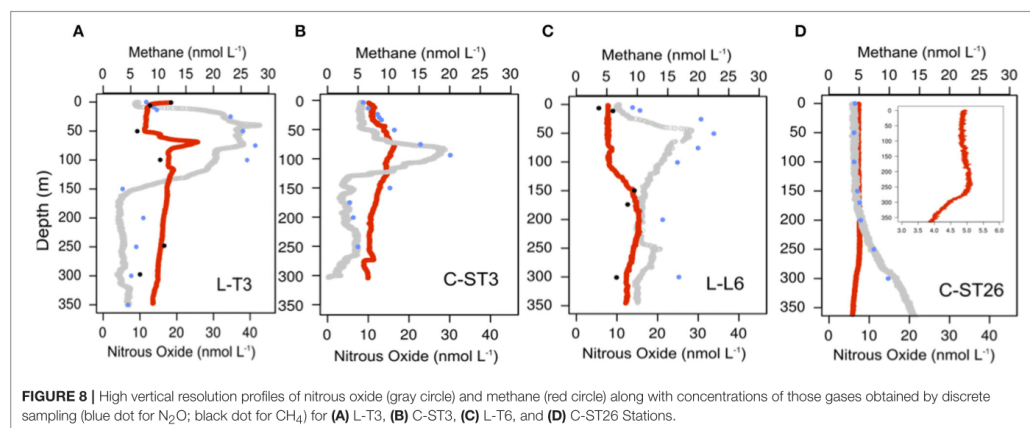


FIGURE 8 | High vertical resolution profiles of nitrous oxide (gray circle) and methane (red circle) along with concentrations of those gases obtained by discrete sampling (blue dot for N_2O ; black dot for CH_4) for (A) L-T3, (B) C-ST3, (C) L-L6, and (D) C-ST26 Stations.

(Figures 6D, 7D), with sub-micromolar levels of NO_3^- and PO_4^{3-} in surface waters and severe nitrogen limitations, indicating that nutrients were predominantly supplied through regeneration (Bonnet et al., 2008; Claustre et al., 2008). In the STPG, N^* presented positive values in the photic layer, and slightly negative values with increased depth (Table 4). Similar nutrient values and an excess of PO_4^{3-} with respect to NO_3^- (according to Redfield ratio) have also been previously reported (Raimbault et al., 2008; Duhamel et al., 2017).

Figure 8 shows the vertical distributions of N_2O and CH_4 collected by continuous sampling with the M-CRDS coupled with the PPS. At the STPG (station C-ST26; Figure 8D), N_2O distribution shows constant values within the photic layer and increased slightly with depth, up to 15.96 nM. With regards to coastal stations (Figures 8A–C), vertical gas distribution was predominantly dependent upon the oxycline and nutricline position (Figures 8A–C). N_2O concentrations showed a marked peak at the oxycline with levels up to 31 nM, following a pronounced depletion of N_2O below that peak, with undersaturated levels at the OMZ core (between 175 m and 300 m). A similar distribution of N_2O has been observed for upwelling areas within the OMZ (Farias et al., 2009; Capelle et al., 2015; Ji et al., 2015), however, compared to previous observations (Farias et al., 2009), a deeper N_2O maximum it is shown in this study. This variation is potentially due to shifts in the water column structure and dynamics associated with El Niño events, which produce a deepening of the thermocline, increased oxygenation and a reduced nutrient supply to the photic layer (Ulloa et al., 2001).

Despite CH_4 oversaturation occurring throughout all studied stations, a distinct distribution in CH_4 was observed between areas of coastal upwelling and the STPG. At the subtropical gyre (station C-ST26; Figure 8D), CH_4 concentrations were relatively low and varied from 3.8 to 5.0 $nmol L^{-1}$, with a slight peak at the subsurface layer (150–250 m depth). This peak was observed within the most stable layer, where particle

accumulation occurred (Charpentier et al., 2007). Subsequently, CH_4 levels decreased in intermediate waters. The values obtained in this study are slightly higher than those found previously in the STSP (Yoshikawa et al., 2014).

At the coastal stations, CH_4 concentrations were considerably higher (7.72–23 $nmol L^{-1}$) and showed a more complex distribution (Figures 8A–C). At the most northerly station (L-T3; Figure 8A), a clear CH_4 peak occurred with values as high as $\sim 23 nmol L^{-1}$ at 75 m depth within the photic zone and near the thermocline base (Figure 6A). High resolution analysis at station L-T3 showed several CH_4 peaks and depletions, mostly superficially. At station C-ST3, CH_4 concentrations peaked (up to 11 $nmol L^{-1}$) at shallower depths near the oxycline's base ($\sim 75 m$) (Figure 8B). In the aphotic layer, toward the OMZ's core, CH_4 concentrations decreased slightly. Furthermore, lower values at station L-L6 ($\sim 150 m$) compared to L-T3 ($\sim 100 m$) were observed, with CH_4 concentrations reaching 15.51 $nmol L^{-1}$ (Figures 8A,C).

CH_4 oversaturation has also been reported in surface waters of open ocean and upwelling systems. It is known as “the methane paradox” (Kiene, 1991). Several mechanisms might provoke CH_4 oversaturation in oxygenated waters, where anaerobic methanogenesis should be inhibited (Sansone et al., 2001; Capelle et al., 2015; Chronopoulou et al., 2017). Methylophilic micro-organisms play an important role in generating CH_4 in oligotrophic waters (Damm et al., 2008; Karl et al., 2008; Repeta et al., 2016). In addition, anaerobic methanogens may be acting by micro-organisms attached to particles as was early reported by Lamontagne et al. (1973), and as it was observed in pycnoclines of our sampled stations (Figure 6).

Comparison of Gases and Nutrients Concentrations Obtained by Discrete and Continuous Sampling

Table 5 presents a comparison of analytical techniques used in this study for measuring N_2O and CH_4 , where it can clearly

be glimpsed the advantages and disadvantages comparatively. In addition, **Figure 9** reveals a positive and significant correlation found for values obtained by continuous (membrane-CRDS) and discrete (headspace-GC) methods, with some deviations, particularly in N_2O . These variations may be the result of instrument response time (t_r) and PPS pumping speed, rather than analytical errors (**Table 3; Figure 5**). The errors were also observed predominantly at oxyclines and pycnoclines, layers with intense environmental variation, and where CRDS may be subject to rapid variations in gas concentrations, thus it is possible that water flows through the membrane faster than the instrument was able to react. The continuous method was subject to a delay due to the time required for the sample to reach the surface and pass through the degassing membrane. The time response (Equation 9; **Figure 5**) of the CDRS analyzer (PICARRO G-2308) was considered, as was performed by another similar study (Gonzalez-Valencia et al., 2014).

Both discrete and continuous methods also indicated a similar vertical pattern for NO_3^- and PO_4^{3-} (**Figure 7**). Remarkably, at the STPG station, N_2O and nutrient distributions throughout the water column remained fairly similar for both sampling techniques. But NO_3^- concentrations and also N_2O collected during continuous sampling at coastal stations showed several peaks between 50 and 150 m within the OMZ's core. These results were not detected by discrete sampling. High-resolution vertical structures of NO_3^- and N_2O were observed at coastal stations, particularly in C-ST3, within the OMZ. Within the OMZ, no vertical gradients were observed for physical variables, and therefore, NO_3^- and N_2O values may be associated with coupling and reaction rates of different microbial processes, such as nitrification and denitrification (Codispoti and Christensen, 1985).

With regards to CH_4 , to date only few studies are available providing reference values for the subtropical ESP region (Florez-Leiva et al., 2013; Yoshikawa et al., 2014). Unfortunately, the small size of the data set from CH_4 discrete samples meant that

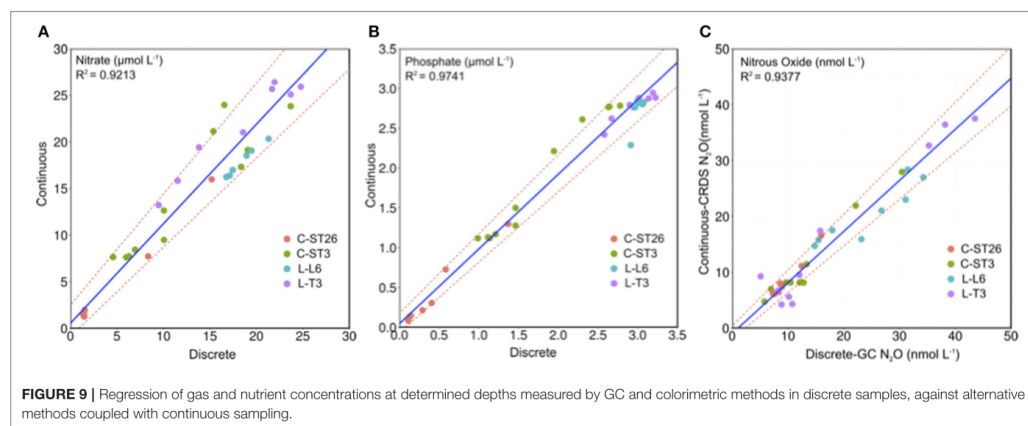
it was not possible to confirm these measurements, however the present values are lower than previous reports within the area and other similar areas (Sansone et al., 2001; Farias et al., 2009; Gonzalez-Valencia et al., 2014; Capelle et al., 2015), including the eastern Tropical North Pacific OMZ, with values as high as 105 nmol L^{-1} (Chronopoulou et al., 2017).

CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS

Traditional methodologies used for gas measurements are labor-intensive in terms of instrument operation and sample preparation, therefore affecting gas solubility. The methodology applied in this study involves the use of portable CRDS instrumentation, which is less complicated and faster than conventional laboratory-based techniques and allows the collection of real-time and continuous vertical gas distribution data in marine waters. Advantages of continuous measurements are that they provide high-resolution information from the water column, avoiding *in situ* errors, which mainly result from sample handling and external factors, such as temperature variations and atmospheric contamination. Continuous sampling can, therefore, effectively identify the biological processes influencing the OMZ characteristics and variability as a function of nutrient availability. This methodology avoids the sample preservation (which can produce erroneous data), and mercury chloride manipulation, an extremely toxic substance used for long-term gas and nutrient sample storage. Furthermore, coupling a degassing membrane (Permeselect-2500) with PICARRO G-2308 spectrometer notably reduces measurement times and delivers satisfactory results. In addition, new high-resolution vertical technologies (M-CRDS and LWCC) are developed and implemented giving real-time measurements. This furthers the general understanding of the biogeochemical processes involved in nutrient and gas cycling, and reveals new structures that cannot be observed by discrete sampling.

TABLE 5 | Comparison of analytical techniques for measuring N_2O and CH_4 .

Gas chromatography (ECD)	Membrane—CRDS
Determination a wide range of analytes	Determination of analytes are limited both by the availability of tunable laser light
Non-continuous measurements	Continuous and real time measurements
Precision 0.18–0.4 ppb for N_2O , 1.8–2 ppb for CH_4 (based on the lowest concentration standard available)	Precision 1.0–3.5 ppb (both gases)
Analytical detection limit higher than CRDS (depend on size of samples and equilibrium characteristic)	Minimum detection limits
Require analytical separation techniques (specific GC columns)	The analyte goes directly to the detector
requires preparation of the sample followed by an equilibrium of gas-liquid phases	does not require preparation of the sample or a balance of phases
High throughput, individual ring down events occur on the millisecond time scale	Low performance, analysis of each sample needs at least 10 min
Inexpensive equipment, but incurs many supplies	More expensive than some alternative spectroscopic techniques
high time and man hand consumer	low time and man hand consumer
For discrete samples need low sample size (20–160 ml)	For discrete samples need high sample size >500 mL
Time taken to run samples (~4–6 min per sample)	High-speed detection
Portable	Extremely portable



This is especially valuable for areas with sharp gradients, such as oxyclines, where it is important to be able to identify the microbiological processes influencing variable distribution. High-resolution vertical profiles obtained for N_2O , CH_4 and nutrients in this study are similar to those estimated based on previous studies; nevertheless, in the case of N_2O and even nutrients, this investigation revealed multiple vertical structures (peaks) that had not previously been observed. This methodology may uncover the presence of hotspots and “hot moments” at determined spatial and temporal scales, in a region affected by climate change, where an expansion of subtropical gyres and more intense coastal upwelling is predicted. Thus, these results offer alternative methods for measuring rates and pathways based on temporal and spatial conditions.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

All authors contributed extensively to the work presented in this paper. MT, GG and LF contributed to the development of the system and made all validation tests, JV and MT, GG carried out the on-board tests and the analysis of the data. LF contributed to the interpretation and writing of the paper. All authors discussed the results and commented on the manuscript at all stages.

REFERENCES

- Andrews, S. J., Hackenberg, S. C., and Carpenter, L. J. (2015). Technical Note: a fully automated purge and trap GC-MS system for quantification of volatile organic compound (VOC) fluxes between the ocean and atmosphere. *Ocean Sci.* 11, 313–321. doi: 10.5194/os-11-313-2015
- Arevalo-Martínez, D. L., Beyer, M., Krumbholz, M., Piller, I., Kock, A., Steinhoff, T., et al. (2013). A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N_2O , CO and CO_2 : performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR). *Ocean Sci.* 9:1071. doi: 10.5194/os-9-1071-2013.

ACKNOWLEDGMENTS

Data was collected during the CIMAR 21 cruise (CONA CIMAR-21 Islas C21I 15-06) and the LowpHox I cruise (IMO ICM 120019 project). LF was supported by FONDECYT N°1161138 (LF). This research represents a contribution to the FONDAP (1511009) program. Time onboard was provided by the Chilean National Commission for Scientific and Technological Research (CONICYT) grant AUB 150006/12806. The authors express gratitude to Sam Wilson (University of Hawaii) and Fuminori Hashihama (Tokyo University of Marine Science and Technology) for their support in the nanomolar determination of nutrients; Italo Masotti (CONA CIMAR-21 Islas C21I 15-12) and the IMO institute for providing Chl-a data for selected stations and Gadiel Alarcon who operated the PPS; and Caitlin Frame for her help during the LowpHox I cruise. We also thank Karla Martínez Cruz for her critical review and suggestions for improvements to our calculations.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2018.00148/full#supplementary-material>

- Bange, H. W., Freing, A., Kock, A., and Löscher, C. R. (2010). Marine pathways to nitrous oxide. *Nitrous Oxide Clim. Change* 36–62. doi: 10.4324/9781849775113
- Bates, T. S., Kelly, K. C., Johnson, J. E., and Gammon, R. H. (1996). A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101, 6953–6961. doi: 10.1029/95JD03348
- Bell, R. J., Short, R. T., Van Amerom, F. H., and Byrne, R. H. (2007). Calibration of an *in situ* membrane inlet mass spectrometer for measurements of dissolved gases and volatile organics in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8123–8128. doi: 10.1021/es070905d
- Berden, G., and Engeln, R. (2009). *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons.

- Blanco, J. L., Thomas, A. C., Carr, M. E., and Strub, P. T. (2001). Seasonal climatology of hydrographic conditions in the upwelling region off northern Chile. *J. Geophys. Res. Oceans* 106, 11451–11467. doi: 10.1029/2000JC000540
- Bonnet, S., Guieu, C., Bruyant, F., Prášil, O., Van Wambeke, F., Raimbault, P., et al. (2008). Nutrient limitation of primary productivity in the Southeast Pacific (BIOCOPE cruise). *Biogeosciences* 5, 215–225. doi: 10.5194/bg-5-215-2008
- Boutsiadou, X. (2012). *Development of a System for "in situ" Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater*. Ph.D. dissertation, Université de Neuchâtel.
- Brannon, E. Q., Moseman-Valtierra, S. M., Rella, C. W., Martin, R. M., Chen, X., and Tang, J. (2016). Evaluation of laser-based spectrometers for greenhouse gas flux measurements in coastal marshes. *Limnol. Oceanogr. Methods* 14, 466–476. doi: 10.1002/lom3.10105
- Canfield, D. E., Stewart, F. J., Thamdrup, B., De Brabandere, L., Dalsgaard, T., Delong, E. F., et al. (2010). A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum-zone waters off the Chilean coast. *Science* 330, 1375–1378. doi: 10.1126/science.1196889
- Capelle, D. W., Dacey, J. W., and Tortell, P. D. (2015). An automated, high through-put method for accurate and precise measurements of dissolved nitrous-oxide and methane concentrations in natural waters. *Limnol. Oceanogr. Methods* 13, 345–355. doi: 10.1002/lom3.10029
- Charpentier, J., Farias, L., and Pizarro, O. (2010). Nitrous oxide fluxes in the central and eastern South Pacific. *Global Biogeochem. Cycles* 24, GB3011–GB3025. doi: 10.1029/2008GB003388
- Charpentier, J., Farias, L., Yoshida, N., Boontanon, N., and Raimbault, P. (2007). Nitrous oxide distribution and its origin in the central and eastern South Pacific Subtropical Gyre. *Biogeosciences Discussions*, 4, 1673–1702.
- Chronopoulou, P. M., Shelley, F., Pritchard, W. J., Maanoja, S. T., and Trimmer, M. (2017). Origin and fate of methane in the Eastern Tropical North Pacific oxygen minimum zone. *ISME J.* 11, 1386–1399. doi: 10.1038/ismej.2017.6
- Claustre, H., Sciandra, A., and Vulot, D. (2008). Introduction to the special section bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004: the BIOCOPE program. *Biogeosci. Discuss.* 5, 605–640. doi: 10.5194/bgd-5-605-2008
- Codispoti, L. A., and Christensen, J. P. (1985). Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 16, 277–300. doi: 10.1016/0304-4203(85)90051-9
- Crosson, E. R. (2008). A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Appl. Phys. B Lasers Optics* 92, 403–408. doi: 10.1007/s00340-008-3135-y
- Damm, E., Kiene, R. P., Schwarz, J., Falck, E., and Diekmann, G. (2008). Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. *Mar. Chem.* 109, 45–59. doi: 10.1016/j.marchem.2007.12.003
- De Boyer Montégut, C., Madec, G., Fischer, A. S., Lazar, A., and Iudicone, D. (2004). Mixed layer depth over the global ocean: an examination of profile data and a profile-based climatology. *J. Geophys. Res.* 109:C1200. doi: 10.1029/2004JC002378
- De Brabandere, L., Canfield, D. E., Dalsgaard, T., Friederich, G. E., Revsbech, N. P., Ulloa, O., et al. (2014). Vertical partitioning of nitrogen-loss processes across the oxic-anoxic interface of an oceanic oxygen minimum zone. *Environ. Microbiol.* 16, 3041–3054. doi: 10.1111/1462-2920.12255
- Denman, K. L., and Gargett, A. E. (1995). Biological-physical interactions in the upper ocean: the role of vertical and small scale transport processes. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 27, 225–256. doi: 10.1146/annurev.fl.27.010195.001301
- Duhamel, S., Björkman, K. M., Repeta, D. J., and Karl, D. M. (2017). Phosphorus dynamics in biogeochemically distinct regions of the southeast subtropical Pacific Ocean. *Prog. Oceanogr.* 151, 261–274. doi: 10.1016/j.poccean.2016.12.007
- Farias, L., Castro-González, M., Cornejo, M., Charpentier, J., Faúndez, J., Boontanon, N., et al. (2009). Denitrification and nitrous oxide cycling within the upper oxycline of the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Limnol. Oceanogr.* 54:132. doi: 10.4319/lo.2009.54.1.0132
- Fiedler, P. C., and Talley, L. D. (2006). Hydrography of the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* 69, 143–180. doi: 10.1016/j.poccean.2006.03.008
- Florez-Leiva, L., Damm, E., and Farias, L. (2013). Methane production induced by dimethylsulfide in surface water of an upwelling ecosystem. *Prog. Oceanogr.* 112, 38–48. doi: 10.1016/j.poccean.2013.03.005
- Fogler, H. S. (1992). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall.
- Gonzalez-Valencia, R., Magana-Rodriguez, F., Gerardo-Nieto, O., Sepulveda-Jauregui, A., Martinez-Cruz, K., Walter Anthony, K., et al. (2014). *In situ* measurement of dissolved methane and carbon dioxide in freshwater ecosystems by off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11421–11428. doi: 10.1021/es500987j
- Gordon, L. L., Jennings, J. C., Jr., Ross, A. A., and Krest, J. (1993). A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients (phosphate, nitrate, nitrite and silicic acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study. Methods Manual WHOPO 91-1, WOCE Hydrographic Program Office.
- Greife, L., and Kaiser, J. (2014). Equilibrator-based measurements of dissolved nitrous oxide in the surface ocean using an integrated cavity output laser absorption spectrometer. *Ocean Sci.* 10, 501–512. doi: 10.5194/os-10-501-2014
- Griffith, T. D. (2015). *Basic Principles and Calculations in Process Technology*. Old Tappan, NJ: Prentice Hall.
- Gruber, N., and Sarmiento, J. L. (1997). Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification. *Global Biogeochem. Cycles* 11, 235–266. doi: 10.1029/97GB00077
- Huyer, A., Knoll, M., Paluszkievicz, T., and Smith, R. L. (1991). The Peru Undercurrent: a study in variability. *Deep Sea Res. A Oceanogr. Res. Papers* 38, S247–S271. doi: 10.1016/S0198-0149(12)80012-4
- Ji, Q., Babbitt, A. R., Jayakumar, A., Oleynik, S., and Ward, B. B. (2015). Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in the Eastern Tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Geophys. Res. Lett.* 42, 755–764. doi: 10.1002/2015GL066853
- Johnson, J. E. (1999). Evaluation of a seawater equilibrator for shipboard analysis of dissolved oceanic trace gases. *Anal. Chim. Acta* 395, 119–132. doi: 10.1016/S0003-2670(99)00361-X
- Jones, A. W., and Schubert, J. (1989). Computer-aided headspace gas chromatography applied to blood-alcohol analysis: importance of online process control. *J. Forensic Sci.* 34, 1116–1127. doi: 10.1520/JFS12748J
- Karl, D. M., Beversdorf, L., Björkman, K. M., Church, M. J., Martinez, A., and Delong, E. F. (2008). Aerobic production of methane in the sea. *Nature Geosci.* 1, 473–478. doi: 10.1038/ngeo234
- Kiene, R., and Service, S. (1991). Decomposition of dissolved DMSP and DMS in estuarine waters: Dependence on temperature and substrate concentration. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 76, 1–11. doi: 10.3354/meps076001
- Kock, A., Arevalo-Martinez, D. L., Löscher, C., and Bange, H. W. (2016). Extreme N₂O accumulation in the coastal oxygen minimum zone off Peru. *Biogeosciences* 13, 827–840. doi: 10.5194/bg-13-827-2016
- Koroleff, F. (1983). "Determination of nutrients," in *Methods of Seawater Analysis*, eds K. Grassoff, M. Ehrhardt, and K. Kremling (Weinheim: Verlag Chemie), 125–187.
- Lamontagne, R. A., Swinnerton, J. W., Linnenbom, V. J., and Smith, W. D. (1973). Methane concentrations in various marine environments. *J. Geophys. Res.* 78, 5317–5324. doi: 10.1029/JC078i024p05317
- Lepère, C., Vulot, D., and Scanlan, D. J. (2009). Photosynthetic picoeukaryote community structure in the South East Pacific Ocean encompassing the most oligotrophic waters on Earth. *Environ. Microbiol.* 11, 3105–3117. doi: 10.1111/j.1462-2920.2009.02015.x
- Li, Q. P., Hansell, D. A., and Zhang, J. Z. (2008). Underway monitoring of nanomolar nitrate plus nitrite and phosphate in oligotrophic seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6, 319–326. doi: 10.4319/lom.2008.6.319
- Magen, C., Lapham, L. L., Pohlman, J. W., Marshall, K., Bosman, S., Casso, M., et al. (2014). A simple headspace equilibration method for measuring dissolved methane. *Limnol. Oceanogr. Methods* 12, 637–650. doi: 10.4319/lom.2014.12.637
- Morel, A. (1988). Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case I waters). *J. Geophys. Res.* 93, 10749–10768. doi: 10.1029/JC093iC09p10749
- Morel, A., Claustre, H., and Gentili, B. (2010). The most oligotrophic subtropical zones of the global ocean: similarities and differences in terms of chlorophyll and yellow substance. *Biogeosciences* 7, 3139–3151. doi: 10.5194/bg-7-3139-2010
- Naqvi, S. W. A., Bange, H. W., Farias, L., Monteiro, P. M. S., Scranton, M. I., and Zhang, J. (2010). Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences* 7, 2159–2190. doi: 10.5194/bg-7-2159-2010

- O'Reilly, C., Santos, I. R., Cyronak, T., McMahon, A., and Maher, D. T. (2015). Nitrous oxide and methane dynamics in a coral reef lagoon driven by pore water exchange: Insights from automated high-frequency observations. *Geophys. Res. Lett.* 42, 2885–2892. doi: 10.1002/2015GL063126
- Pantoja, S., Sepulveda, J., and Gonzalez, H. E. (2004). Decomposition of sinking proteinaceous material during fall in the oxygen minimum zone off northern Chile. *Deep Sea Res. I Oceanogr. Res. Papers* 51, 55–70. doi: 10.1016/j.dsr.2003.09.005
- Patey, M. D., Rijkenberg, M. J., Statham, P. J., Stinchcombe, M. C., Achterberg, E. P., and Mowlem, M. (2008). Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations. *TrAC Trends Anal. Chem.* 27, 169–182. doi: 10.1016/j.trac.2007.12.006
- Raimbault, P., Garcia, N., and Cerutti, F. (2008). Distribution of inorganic and organic nutrients in the South Pacific Ocean—evidence for long-term accumulation of organic matter in nitrogen-depleted waters. *Biogeosciences* 5, 281–298. doi: 10.5194/bg-5-281-2008
- Ras, J., Claustre, H., and Uitz, J. (2008). Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between *in situ* and predicted data. *Biogeosciences* 5, 353–369. doi: 10.5194/bg-5-353-2008
- Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.* 107, 486–513. doi: 10.1021/cr050362v
- Repeta, D. J., Ferrón, S., Sosa, O. A., Johnson, C. G., Repeta, L. D., Acker, M., et al. (2016). Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter. *Nat. Geosci.* 9, 884–887. doi: 10.1038/ngeo2837
- Roberts, H. M., and Shiller, A. M. (2015). Determination of dissolved methane in natural waters using headspace analysis with cavity ring-down spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 856, 68–73. doi: 10.1016/j.aca.2014.10.058
- Sansone, F. J., Popp, B. N., Gasc, A., Graham, A. W., and Rust, T. M. (2001). Highly elevated methane in the eastern tropical North Pacific and associated isotopically enriched fluxes to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 28, 4567–4570. doi: 10.1029/2001GL013460
- Snow, N. H., and Slack, G. C. (2002). Head-space analysis in modern gas chromatography. *TrAC Trends Anal. Chem.* 21, 608–617. doi: 10.1016/S0165-9936(02)00802-6
- Sprintall, J., and Roemmich, D. (1999). Characterizing the structure of the surface layer in the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 104, 23297–23311. doi: 10.1029/1999JC900179
- Stashenko, E. E., and Martínez, J. R. (2010). GC y GC-MS: Configuración del equipo versus aplicaciones. *Sci. Chromatogr.* 2, 25–51.
- Thamdrup, B., Dalsgaard, T., Jensen, M. M., Ulloa, O., Farias, L., and Escribano, R. (2006). Anaerobic ammonium oxidation in the oxygen-deficient waters off northern Chile. *Limnol. Oceanogr.* 51, 2145–2156. doi: 10.4319/lo.2006.51.5.2145
- Tilbrook, B. D., and Karl, D. M. (1995). Methane sources, distributions and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre. *Mar. Chem.* 49, 51–64. doi: 10.1016/0304-4203(94)00058-L
- Ulloa, O., Escribano, R., Hormazabal, S., Quinones, R. A., González, R. R., and Ramos, M. (2001). Evolution and biological effects of the 1997–98 El Niño in the upwelling ecosystem off northern Chile. *Geophys. Res. Lett.* 28, 1591–1594. doi: 10.1029/2000GL011548
- Ulloa, O., and Pantoja, S. (2009). The oxygen minimum zone of the eastern South Pacific. *Deep Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 987–991. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.004
- Upstill-Goddard, R. C., Rees, A. P., and Owens, N. J. P. (1996). Simultaneous high-precision measurements of methane and nitrous oxide in water and seawater by single phase equilibration gas chromatography. *Deep Sea Res. I Oceanogr. Res. Papers* 43, 1669–1682. doi: 10.1016/S0967-0637(96)00074-X
- Warner, N. R., Kresse, T. M., Hays, P. D., Down, A., Karr, J. D., Jackson, R. B., et al. (2013). Geochemical and isotopic variations in shallow groundwater in areas of the Fayetteville Shale development, north-central Arkansas. *Appl. Geochem.* 35, 207–220. doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.04.013
- Weiss, R. F., and Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8, 347–359. doi: 10.1016/0304-4203(80)90024-9
- Wiesenburg, D. A., and Guinasso, N. L. Jr. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *J. Chem. Eng. Data* 24, 356–360. doi: 10.1021/jc60083a006
- Yoshikawa, C., Hayashi, E., Yamada, K., Yoshida, O., Toyoda, S., and Yoshida, N. (2014). Methane sources and sinks in the subtropical South Pacific along 17° S as traced by stable isotope ratios. *Chem. Geol.* 382, 24–31. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.024
- Yver Kwok, C., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C. W., et al. (2015). Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 3867–3892. doi: 10.5194/amt-8-3867-2015
- Zimmer, L. A., and Cutter, G. A. (2012). High resolution determination of nanomolar concentrations of dissolved reactive phosphate in ocean surface waters using long path liquid waveguide capillary cells (LWCC) and spectrometric detection. *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 568–580. doi: 10.4319/lom.2012.10.568

Conflict of Interest Statement: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Copyright © 2018 Troncoso, Garcia, Verdugo and Farias. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

4.2. CAPITULO 2: Inventarios de clorofila-*a*, O₂, N₂O y CH₄ en la columna de agua

La integración vertical de la concentración de gases en estaciones a lo largo de la transecta CIMAR 21 se muestra en la Figura 4.7 y Tabla 4.2. Estos inventarios fueron integrados entre 0 y 500 m de profundidad y por el espesor de la capa fótica, capa de mezcla, oxiclina y ZMO, en aquellas zonas tróficas (eu- y mesotrófica) donde estas dos últimas se presentaron. Los inventarios totales de N₂O, CH₄ y clorofila-*a* en la columna de agua, disminuyeron desde la zona eutrófica hacia la oligotrófica, mientras que los inventarios totales de O₂ fueron mayores en la zona oligotrófica (Tabla 4.2). No obstante, la distribución de los inventarios de N₂O y CH₄ entre las diferentes capas difiere notoriamente dependiendo de los niveles de clorofila-*a* y O₂ en cada capa (Figura 4.7).

Tabla 4.2. Estimación de inventarios de gases disueltos en la columna de agua y en distintas capas para las distintas zonas tróficas en la transecta CIMAR 21.

Unidades de inventarios $\mu\text{mol m}^{-2}$; unidades de flujos $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$

Estado Trófico ^a	Eutrófico	Mesotrófico	Oligotrófico
Longitud (°W)	70°52,802 – 71°01,823	72°42,70 – 82°3,360	86°32,60 – 109°29,549
Inventario de N ₂ O columna	3998,6	8415,0	4399,7
Inventario de CH ₄ columna	1401,5	1307,8	889,6
Inventario de N ₂ O capa mezcla	199,8 – 273,9	317,2 – 908,8	322,3 – 751,0
Inventario de CH ₄ capa mezcla	49,5 - 181,1	49,5 – 402,7	53,5 – 468,8
Inventario N ₂ O capa fótica	3067,7	7175,3 – 13581,1	55,9 – 8114,6
Inventario CH ₄ capa fótica	140,8 – 390,3	25,2 – 307,5	42,5 – 531,4
Inventario de N ₂ O oxiclina	1086,5 – 1511,2	1058,6 – 2741,0	--
Inventario de CH ₄ oxiclina	161,9 – 722,7	210,5 – 352,5	--
Inventario de N ₂ O ZMO	1319,6 -1415,1	4070,6 – 4222,4	--
Inventario de CH ₄ ZMO	998,9 – 1070,5	195,2 – 318,3	--
Flujo N ₂ O	8,7 ± 5,9	-0,9 ± 4,5	-1,3 ± 5,2
Flujo CH ₄	2,8 ± 2,9	0,3 ± 3,1	0,9 ± 2,1

Fuente: Elaboración propia.

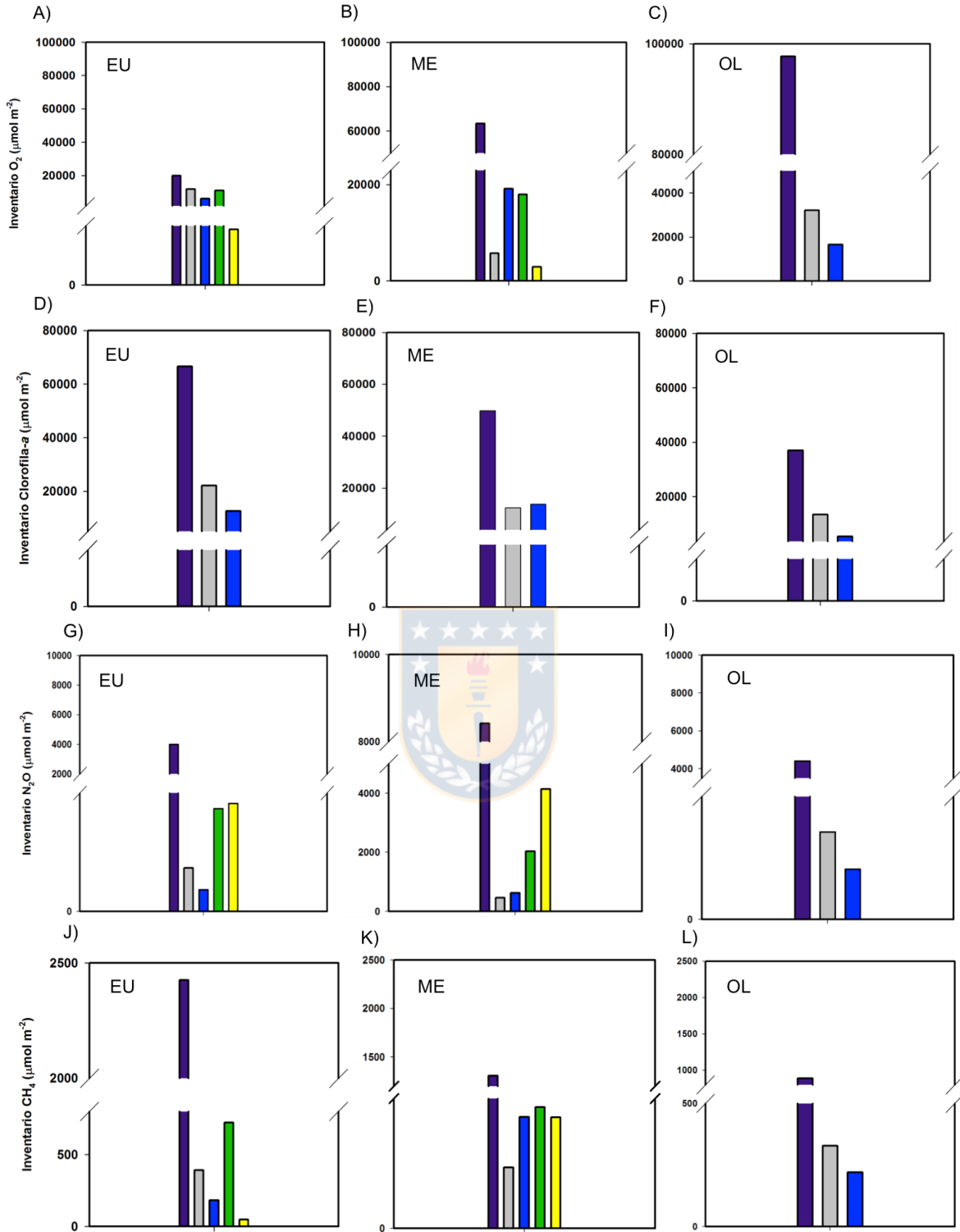


Figura 4.7. Inventario de O₂, clorofila-a N₂O y CH₄ y en la columna de agua 0 a 500 m (morado), capa fótica (gris), capa de mezcla (azul) oxiclina (verde) y ZMO (amarillo) en tres estaciones características de zonas tróficas de la transecta CIMAR 21. Fuente: Elaboración propia.

Se observa que los valores promedio del inventario de O_2 en la columna de agua se quintuplicaron en la zona oligotrófica en comparación a la zona eutrófica (Figuras 4.7a, b y c), encontrando valores más altos en la capa fótica y capa de mezcla, mientras que los valores más bajos se encontraron en la ZMO de la zona eutrófica y mesotrófica. Esta distribución tiene relación con la distribución de masas de agua y mecanismos de producción como la fotosíntesis y/o consumo de O_2 . En la Figura 4.7d, e y f se muestra los inventarios de clorofila-*a* en la capa fótica, en las tres zonas tróficas, siendo mayor en la eutrófica disminuyendo a la mitad en la zona oligotrófica.

En el caso del N_2O , los valores integrados en toda la columna de agua se duplicaron en la zona mesotrófica respecto a las zonas eu- y oligotrófica; dicha distribución se debe al consumo de N_2O en la ZMO de la zona costera (eutrófica) mediante el proceso de desnitrificación. Cuando los inventarios se ponderan por el espesor de las capas, la mayor concentración de N_2O se encontró en las oxiclina de la zona eutrófica, seguida por la misma capa en la zona mesotrófica (Figuras 4.7g, h e i).

Por el contrario, el inventario CH_4 en toda la columna de agua fue más alto en la zona eutrófica, disminuyendo hacia la zona oligotrófica con valores más altos en la oxiclina y capa fótica, mientras que en la zona mesotrófica los valores más altos ponderados por el espesor de cada capa se encontraron en la oxiclina, la cual siempre coincide con la picnoclina (Morales *et al.*, 1996). Esta distribución indica que la acumulación de CH_4 en las zonas más productivas ocurre generalmente en las oxiclina y picnoclina, donde existe un fuerte gradiente de O_2 y acumulación de partículas. En la zona oligotrófica, el inventario de CH_4 fue mayor en la capa fótica y capa de mezcla, indicando que la producción de CH_4 tiene relación con la productividad primaria y/o biomasa fitoplanctónica (Figuras 4.7j, k y l).

4.3. Capítulo 3: Flujo de CH₄ y N₂O en la interfaz océano-atmósfera a lo largo del crucero Cimar 21

En la Tabla 4.4 se muestran los flujos de intercambio de CH₄ y N₂O entre el océano y la atmósfera, además de la concentración y porcentajes de saturación de los gases en la capa de mezcla de las estaciones muestreadas en el crucero CIMAR 21. La Figura 4.8 muestra los flujos de ambos gases a lo largo de la transecta Cimar 21, ploteados con las concentraciones de clorofila-*a*, NO₃⁻ y PO₄³⁻. Los flujos de CH₄ variaron desde -3,71 a 4,86 μmol m⁻² d⁻¹ con saturaciones que oscilaron entre 59,83 y 319,24%. En general, la transecta zonal se comportó como una fuente de CH₄ hacia la atmósfera, excepto en tres estaciones donde se observaron subsaturaciones de CH₄ (Tabla 4.3). Cabe destacar que en la cercanía de Rapa Nui (Est. 46) el flujo aumentó significativamente hasta 4,08 μmol m⁻² d⁻¹ (no se muestra en la Figura 4.8), probablemente por el efecto masa isla que se ve reflejado en el aumento superficial de la concentración de clorofila-*a* de hasta 0,1 μg L⁻¹ a 10 m de profundidad (Figura 4.4c).

Los flujos de N₂O variaron entre -2,02 y 8,48 μmol m⁻² d⁻¹ con saturaciones de dicho gas que oscilaron entre 87,65 y 228,44% (Figura 4.8b). A diferencia del CH₄, se observa que los flujos fueron positivos en la zona eutrófica mientras que hacia la zona oligotrófica fueron mayormente negativos, es decir, el GSPSO se comporta como un sumidero de N₂O. La variabilidad zonal de los flujos de N₂O se correlacionaron con la distribución de clorofila-*a* y nutrientes (Figura 4.8d), mientras que los flujos de CH₄ no mostraron una relación clara con la clorofila y los nutrientes.

Tabla 4.3. Flujos y porcentajes de saturación de CH₄ y N₂O en la capa de mezcla de las estaciones muestreadas en el crucero CIMAR 21

Estación	Zona trófica	Flujo CH ₄ ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Saturación CH ₄ (%)	Flujo N ₂ O ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Saturación N ₂ O (%)
1	EU	--	--	8,48	228,44
3	EU	4,86	319,24	3,45	145,07
6	ME	-3,71	59,83	3,02	112,36
9	ME	3,88	232,75	0,96	111,12
11	ME	0,43	176,88	0,46	119,51
13	ME	0,61	146,58	-0,33	94,87
16	OLI	3,75	253,23	-0,14	99,66
18	OLI	-0,73	70,76	-0,44	96,18
20	OLI	1,61	141,68	-1,23	91,51
24	OLI	0,49	141,05	0,46	111,33
30	OLI	0,14	114,67	0,02	101,53
40	OLI	0,08	106,99	-0,41	92,00
46	OLI	4,08	162,63	-3,02	86,12
59	OLI	1,00	120,61	-2,02	87,65
64	OLI	-2,43	38,56	-1,91	85,81

EU: Zona eutrófica

ME: Zona mesotrófica

OLI: Zona oligotrófica

Fuente: Elaboración propia.



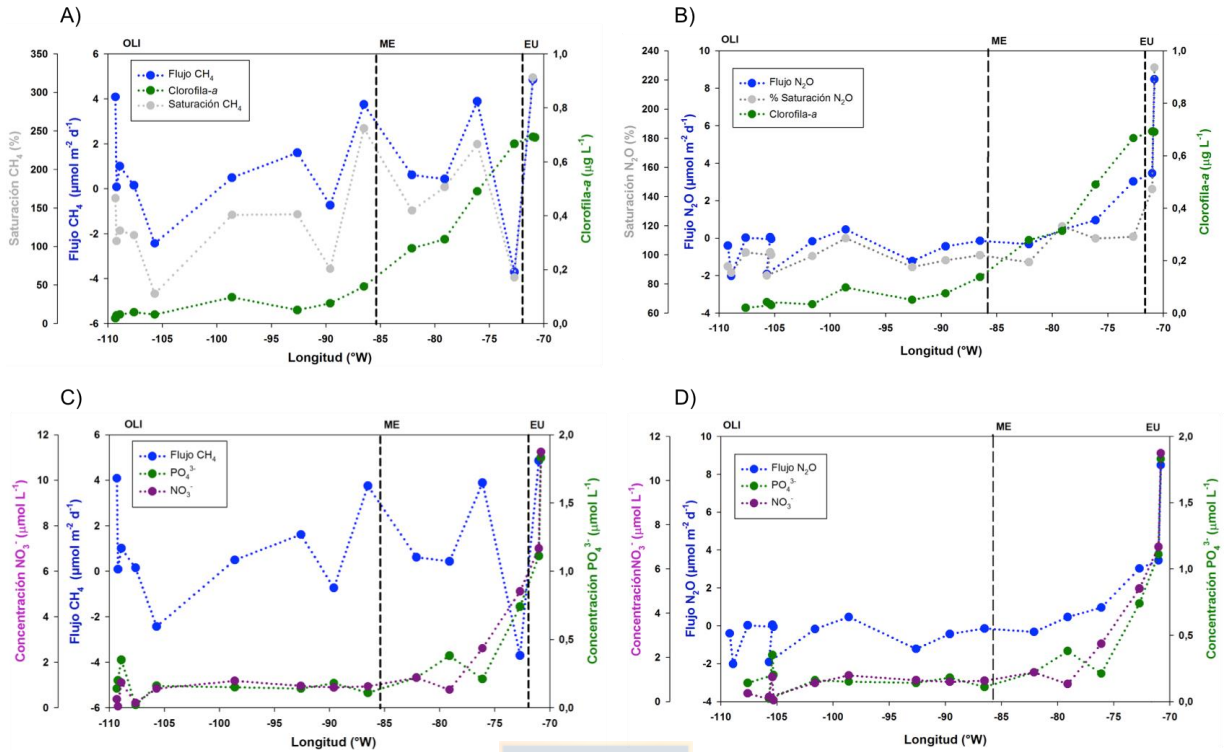


Figura 4.8. Distribución zonal de CH_4 y N_2O a lo largo de la transecta CIMAR 21 (2015). A) Flujo CH_4 , % saturación y clorofila-a B) Flujo de N_2O , % saturación y clorofila-a C) Flujo CH_4 y concentraciones NO_3^- y PO_4^{3-} D) Flujo N_2O y concentraciones NO_3^- y PO_4^{3-} . Fuente: Elaboración propia.

4.4. Relaciones entre flujos e inventarios de gases y variables oceanográficas/biogeoquímicas

En la Tabla 4.4 se muestran los coeficientes de correlación entre las variables oceanográficas y biogeoquímicas. En la capa fótica, las correlaciones significativas encontradas entre la clorofila-*a* y los gases (N_2O y CH_4) indican que el contenido de gases estuvo en parte controlado por la actividad biológica; además se encontró una correlación positiva y significativa entre la clorofila-*a* y los nutrientes, sugiriendo que la producción primaria controla el ciclaje de gases. La temperatura y salinidad mostraron sólo correlaciones negativas con los GEI y nutrientes, indicando que la solubilidad de gases estuvo estrechamente relacionada con la temperatura y salinidad, mientras que los nutrientes mostraron relación con las zonas tróficas y procesos oceanográficos como la surgencia costera que genera cambios físicos y químicos en la capa fótica, así como la disminución de la temperatura y del O_2 .

En la capa afótica, el N_2O se correlacionó negativa y significativamente con la temperatura, salinidad y O_2 , sugiriendo que la concentración de N_2O en esta capa estuvo mediada por temperatura y salinidad que influyen en la solubilidad del gas y también por O_2 que influyó sobre los mecanismos de producción y consumo de este gas. En contraste, el CH_4 no se correlacionó significativamente con ninguna de las variables descritas anteriormente. Por otra parte, los nutrientes también se correlacionaron negativa y significativamente con la temperatura y O_2 sugiriendo que estas variables pueden influir sobre las comunidades microbianas que participan en el ciclaje de GEI.

Tabla 4.4. Matriz de correlación entre las variables físicas, químicas y biológicas en las capas fótica y afótica en la transecta CIMAR 21.

Capa Fótica										
Correlación/ Variables	Clorofila	Temperatura	Salinidad	O ₂	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Si(OH) ₄	NO ₃ ⁻	CH ₄	N ₂ O
Clorofila		-0,726	-0,618	0,252	0,762	0,680	0,748	0,778	0,669	0,778
Temperatura	-0,726		0,917	-0,272	-0,680	-0,773	-0,600	-0,730	-0,541	-0,813
Salinidad	-0,618	0,917		-0,533	-0,540	-0,570	-0,453	-0,501	-0,493	-0,611
O ₂	0,252	-0,272	-0,553		0,183	-0,034	-0,091	-0,095	0,274	-0,104
NO ₂ ⁻	0,762	-0,680	-0,540	0,183		0,744	0,764	0,850	0,717	0,800
PO ₄ ³⁻	0,680	-0,773	-0,570	-0,034	0,744		0,713	0,877	0,598	0,814
Si(OH) ₄	0,748	-0,600	-0,453	-0,091	0,764	0,713		0,866	0,649	0,841
NO ₃ ⁻	0,778	-0,730	-0,501	-0,095	0,850	0,877	0,866		0,675	0,902
CH ₄	0,669	-0,541	-0,493	0,274	0,717	0,598	0,649	0,675		0,626
N ₂ O	0,778	-0,813	-0,611	-0,104	0,800	0,814	0,841	0,902	0,626	

Capa Afótica										
Correlación/ Variables	Temperatura	Salinidad	O ₂	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Si(OH) ₄	NO ₃ ⁻	CH ₄	N ₂ O	
Temperatura		0,674	0,732	-0,082	-0,728	-0,688	-0,884	-0,160	-0,714	
Salinidad	0,674		0,100	0,100	-0,172	-0,098	-0,440	0,015	-0,521	
O ₂	0,732	0,100		-0,287	-0,848	-0,952	-0,826	-0,420	-0,512	
NO ₂ ⁻	-0,082	0,100	-0,287		0,292	0,344	0,012	0,302	-0,186	
PO ₄ ³⁻	-0,728	-0,172	-0,848	0,292		0,860	0,696	0,432	0,380	
Si(OH) ₄	-0,688	-0,098	-0,952	0,344	0,860		0,789	0,444	0,421	
NO ₃ ⁻	-0,884	-0,440	-0,826	0,012	0,696	0,789		0,131	0,736	
CH ₄	-0,160	0,015	-0,420	0,302	0,432	0,444	0,131		0,044	
N ₂ O	-0,714	-0,521	-0,512	-0,186	0,380	0,421	0,736	0,044		

Valores resaltados en negrita o negrilla indican valor $p < 0,05$

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 4.5 se muestran coeficientes de correlación entre los flujos de N₂O y CH₄ a través de la transecta CIMAR 21 y los inventarios de las variables oceanográficas. En la capa fótica, la correlación entre el inventario de clorofila-*a* y el flujo de N₂O fue positivo y significativo indicando que el flujo de este gas está mediado por la biomasa fitoplanctónica o producción primaria; también existe una correlación positiva entre los inventarios de nutrientes y el flujo de N₂O indicando que la disponibilidad de nutrientes en esta capa influye en el intercambio de este gas debido a que los nutrientes regulan la productividad primaria, lo cual se refleja en la correlación positiva con la clorofila. El inventario de O₂ mostró una correlación negativa y significativa con el flujo de N₂O, indicando que el intercambio de este gas está fuertemente influenciado por los niveles de O₂, es decir, cuando el inventario de O₂ disminuye, situación que ocurre en la ZMO, el N₂O es consumido por desnitrificación total. Por el contrario, el CH₄ no se correlacionó significativamente con los inventarios de las variables oceanográficas.

Tabla 4.5. Matriz de correlación entre flujos (N₂O y CH₄) e inventarios (PO₄³⁻, NO₃⁻, clorofila-a y O₂) en la capa fótica en la transecta CIMAR 21.

Correlación/ Variables	Flujo N ₂ O	Flujo CH ₄	Inventario PO ₄ ³⁻	Inventario NO ₃ ⁻	Inventario clorofila	Inventario O ₂
Flujo N ₂ O		0,173	0,547	0,625	0,589	-0,526
Flujo CH ₄	0,173		-0,269	-0,404	-0,212	-0,329
Inventario PO ₄ ³⁻	0,547	-0,269		0,927	0,814	0,044
Inventario NO ₃ ⁻	0,625	-0,404	0,927		0,859	0,039
Inventario clorofila	0,589	-0,212	0,814	0,859		0,290
Inventario O ₂	-0,526	-0,329	0,044	0,039	0,290	

Valores resaltados en negrita o negrilla indican valor $p < 0,05$

Fuente: Elaboración propia.



5. DISCUSIONES

En el área de estudio (27°S) se observaron condiciones oceanográficas extremas producto de los contrastantes regímenes tróficos, desde la eutrofia hasta la hiperoligotrofia, con niveles de clorofila-*a* y nutrientes de hasta 80 veces mayor y dos órdenes de magnitud más altos en la zona costera que en el GSPSO (Figuras 4.3 y 4.5; Tabla 4.1) que se reflejan en la distribución e intercambio de GEI en la cuenca del PSO.

Para determinar el intercambio y contenido de GEI y nutrientes en un ambiente altamente contrastante como el PSO se requiere de metodologías que permitan obtener mediciones de alta resolución. Hasta la fecha, se han logrado algunos avances para las mediciones continuas de gases en superficie utilizando técnicas de espectroscopía y analizadores infrarrojos acoplados a equilibradores (Arévalo-Martínez *et al.*, 2013; Grefe & Kaiser, 2014), sin embargo, no se ha descrito con anterioridad una metodología de medición continua y en tiempo real para N₂O y CH₄ oceánico en la columna vertical que permita obtener estructuras reales del analito como se presentó en este estudio.

5.1. Comparación muestreo continuo y discreto de N₂O, CH₄ y nutrientes

Las mediciones de alta resolución han revelado la sensibilidad del N₂O y CH₄ frente a pequeños cambios en la concentración de O₂, proporcionando nuevos conocimientos sobre la biogeoquímica del ciclaje de N y C. La Figura 5.1 muestra una correlación positiva y significativa entre los valores obtenidos por los métodos continuo (M-CRDS) y discreto (GC), con algunas desviaciones, particularmente en las concentraciones de N₂O en las oxiclina (Figura 5.1c). Estas variaciones pueden ser el resultado del tiempo de respuesta del instrumento (*t_r*) y la velocidad de bombeo del PPS y procesos de microescala. Este estudio consideró el tiempo de respuesta del instrumento según estimaciones reportadas por González-Valencia *et al.* (2014), de modo de ajustar las medidas obtenidas con el muestreo discreto.

Los métodos discreto y continuo también indicaron un patrón vertical similar para NO₃⁻ y PO₄³⁻ (Figura 4.6) con una correlación positiva de 0,86 y 0,99, respectivamente (Figuras 5.1 a,b). Cabe destacar que en la estación del GSPSO (Est. 26), las distribuciones de N₂O, NO₃⁻ y PO₄³⁻ en toda la columna de agua se mantuvieron bastante similares para ambos muestreos (Figura 4.6). Sin embargo, en las estaciones costeras (Figuras 4.6d y g) las concentraciones de

NO_3^- y N_2O mediante muestreo continuo mostraron varios máximos entre 50 y 150 m dentro del núcleo de la ZMO que no fueron detectados por muestreo discreto. Dentro de la ZMO, no se observaron gradientes verticales de variables físicas, por lo tanto, los valores de NO_3^- y N_2O pueden asociarse a procesos microbianos, tales como nitrificación y desnitrificación y el acoplamiento con otros procesos (Codispoti & Christensen, 1985) que se discutirán en la sección 5.3 y 5.4.

Desafortunadamente, no fue posible confirmar las muestras discretas de CH_4 debido al pequeño tamaño del conjunto de datos, sin embargo, los flujos fueron similares a los reportados en el PSO por Yoshikawa *et al.*, (2014). No obstante, el contenido superficial fue menor en comparación a lo reportado por Sansone *et al.* (2001) en el océano Pacífico Norte Tropical Oriental, por Farías *et al.* (2015) en el océano Índico, y por Jayakumar *et al.* (2001) en el mar Arábigo.

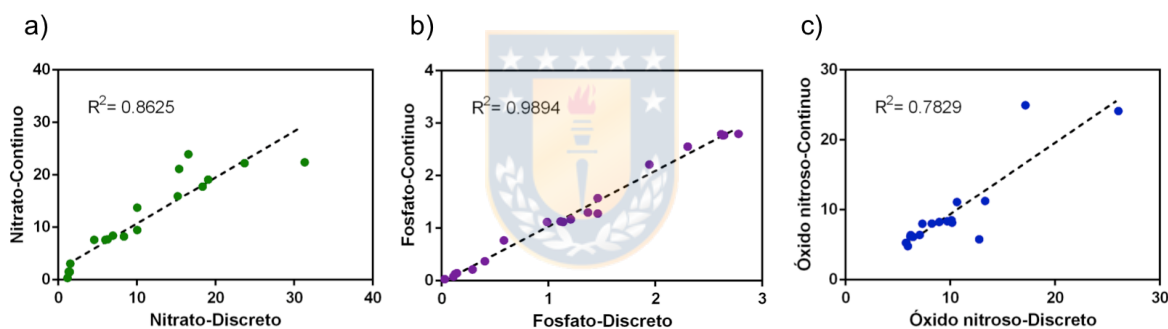


Figura 5.1. Regresión lineal de las concentraciones de N_2O y nutrientes (NO_3^- y PO_4^{3-}) a profundidades determinadas por métodos continuos frente a métodos discretos. Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se discuten las variables que ejercen influencia sobre el contenido y distribución de N_2O y CH_4 en el área de estudio.

5.2. Variabilidad de óxido nítrico y metano y su relación con la temperatura, salinidad y distribución de masas de agua

Con el fin de evidenciar el efecto de la temperatura y salinidad sobre la solubilidad de los gases en la columna de agua, y por ende con la distribución de gases, se calculó la concentración de N_2O y CH_4 en equilibrio con la atmósfera (concentración esperada) y se comparó con la concentración *in situ* (observado) a lo largo del transecto CIMAR 21, tal como se muestra en la Figura 5.2.

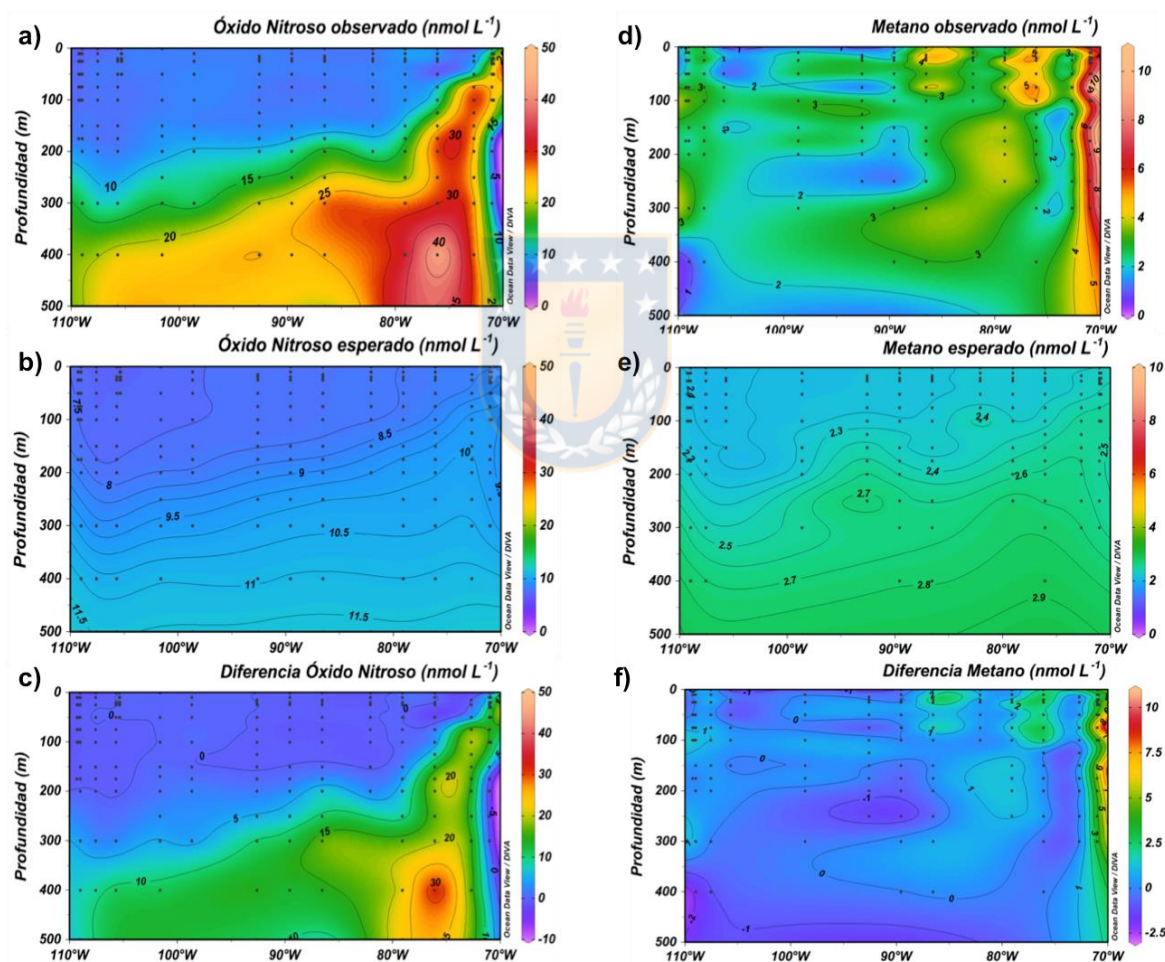


Figura 5.2. Distribución zonal de N_2O y CH_4 a lo largo del transecto CIMAR 21.

a) Concentración de N_2O observado b) Concentración de N_2O esperado c) ΔN_2O d) Concentración de CH_4 observado e) Concentración de CH_4 esperado f) ΔCH_4 . Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 5.2a se observa que bajo la isolínea de 10 nmol L^{-1} los niveles de N_2O aumentaron abruptamente en la zona mesotrófica, mientras que en la zona oligotrófica el aumento fue progresivo con la profundidad. Por el contrario, en la zona costera se observa una disminución de N_2O entre 150 y 300 m que coincide con el AESS. En la Figura 5.2b se observa que la concentración de N_2O en equilibrio aumenta paulatinamente con la profundidad y es ligeramente mayor en la zona costera, respecto a la zona oligotrófica. Verticalmente, el comportamiento está dado por la disminución de temperatura con la profundidad; y zonalmente la menor concentración de gases disueltos se correlaciona inversamente con la temperatura y salinidad (Tabla 4.4). Esto se debe principalmente a la presencia de aguas más cálidas y salinas de origen subtropical que dominan en la cuenca del PSO al oeste de los 80°W con temperaturas y salinidades mayores que 17°C y 35, respectivamente. La Figura 5.2c muestra las diferencias en concentración entre lo observado y estimado de N_2O . La mayor diferencia se observa en un déficit de hasta 10 nmol L^{-1} en el núcleo de la ZMO y un exceso de hasta 35 nmol L^{-1} en aguas intermedias, que bordean la ZMO y la lengua de aguas deficientes en oxígeno que se propaga hacia el oeste profundizándose y haciéndose cada más oxigenada. Superficialmente, excepto en la zona costera donde el exceso está dado por advección de aguas subsuperficiales ricas en N_2O , la concentración de este gas es cercana al equilibrio atmosférico. De dichas diferencias observadas se concluye que el oxígeno es la principal variable que controla la distribución de N_2O .

La Figura 5.2d muestra la distribución de CH_4 en la transecta CIMAR 21, bastante heterogénea y con altos niveles en la banda costera y en la superficie (0 a 100 m) de la zona mesotrófica con concentraciones de hasta 10 nmol L^{-1} , por el contrario, las aguas oligotróficas poseen bajos niveles de CH_4 ($2 - 3 \text{ nmol L}^{-1}$). La concentración de CH_4 en equilibrio con la atmósfera aumenta con la profundidad y es ligeramente menor en GSPSO, similar a lo observado con N_2O , debido al efecto de la temperatura sobre la solubilidad de dicho gas (Figura 5.1e). No obstante, la diferencia de concentración entre lo esperado y observado muestra un comportamiento opuesto al N_2O . Los máximos o excesos siempre se encuentran en la superficie, con diferencias de hasta hasta $8,40 \text{ nmol L}^{-1}$ en las zonas eutrófica y mesotrófica. Estas diferencias se observan principalmente en las picnoclinas, las cuales se van profundizando hacia el giro, que se encuentran aledañas a los máximos de biomasa fotosintética (Figura 4.3c) y se asocian a la acumulación de partículas en la picnoclina ya descritas por Burke *et al.* (1983) y

Holmes *et al.* (2000). En la zona oligotrófica y en aguas intermedias los valores de CH₄ son bastante bajos y cercanos al equilibrio, por lo que se deduce que la temperatura y salinidad repercuten en la distribución y contenido de CH₄ en la zona del GSPSO.

Particularmente, se observa una acumulación de CH₄ asociada al mínimo salino. En la Figura 4.4.b se observa un mínimo salino con salinidades <34,3 centrado a 100 m a partir de 76°W, y que se profundiza hacia el oeste (92°W) hasta 300 m. Según la distribución de masas de agua (Figura 5.3), dicho mínimo corresponde al Agua Intermedia del Pacífico Sur Este (AIPSE) y se caracteriza por valores promedio de temperatura $12,3 \pm 1,4$ °C, salinidad $34,2 \pm 0,09$ y O₂ $199,9 \pm 45,2$ μmol L⁻¹ (Schneider *et al.*, 2003).

La relación de CH₄ con AIPSE (densidad entre 25.5-26 σ) podría deberse a la génesis de esta masa de agua, que ha sido comúnmente asociada a aguas costeras con influencia de aguas dulces provenientes de altas latitudes. En tanto, Schneider *et al.* (2003) asocian el AIPSE con el agua subductada de la Convergencia Subtropical entre Agua Subtropical (AST) y Agua Subantártica (ASSA). Dada la influencia de agua dulce de zonas de alta pluviosidad al sur de los 38°S, es posible que el CH₄ provenga de la escorrentía continental, tal como ha sido demostrado en el centro y sur de Chile (Daniel *et al.*, 2013; Farías *et al.*, 2017). Las densidades de mayor acumulación de CH₄ coinciden con la presencia de ASAA y AIPSE, que se encuentran en picnolinas y oxiclina, dado que el fuerte gradiente de salinidad que demarca la presencia de estas aguas genera gradientes de densidad que condicionan la distribución de O₂ y otros gases (Morales *et al.*, 1999).

La Figura 5.3c muestra que los valores más altos de N₂O se encuentran entre 26 y 27 kg m⁻³, densidad que caracteriza la presencia de AESS y sus límites con AIPSE y AIAA. De hecho, los inventarios de N₂O reflejan las mayores acumulaciones en oxiclina presentes en la zona eutrófica y mesotrófica (Figura 4.7). Del mismo modo, se observa que los niveles más bajos de N₂O se encuentran entre 25 y 25,5 kg m⁻³ en un rango de temperatura 16 - 21°C y salinidad 34,8 - 36,0 características que corresponden al AST que abarca la zona del GSPSO desde 77°W a 110°W (Palma, 1999). Al contrario que el N₂O, los niveles variables de CH₄ se encontraron en el AST, lo que sugeriría que existen procesos biológicos que generan CH₄, pero con una asociación espacial y temporal que aun no se ha podido determinar.

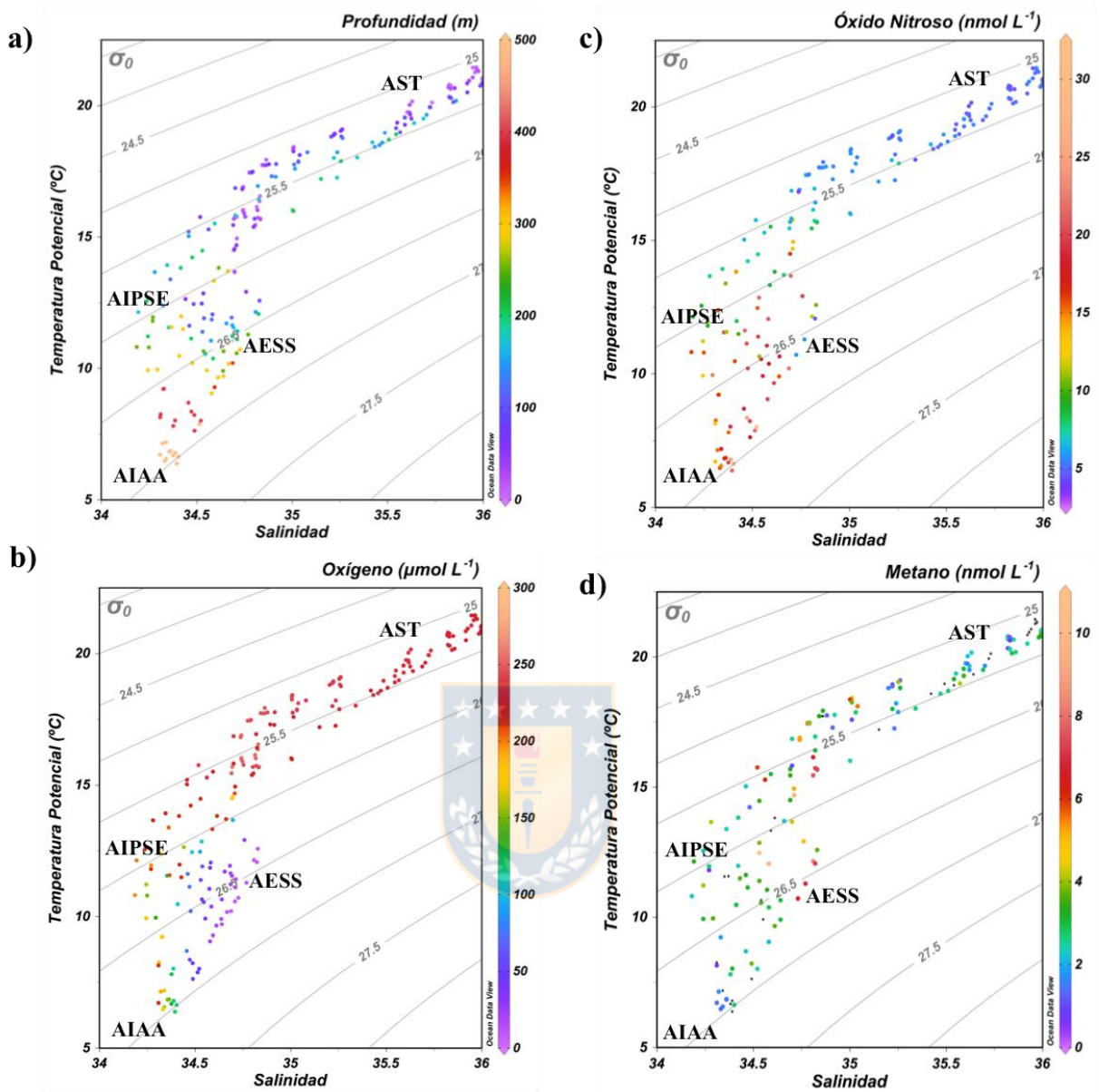


Figura 5.3. Determinación de masas de agua durante Crucero CIMAR 21, octubre – noviembre de 2015 mediante diagrama T-S de acuerdo a profundidad (a), O_2 disuelto (b), N_2O (c) y CH_4 (d). STW: Agua Subtropical; ESSW: Agua Ecuatorial subsuperficial y ESPIW: Agua Intermedia del Pacífico Sur Oriental. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a los resultados obtenidos y antecedentes expuestos, se infiere que las variables de temperatura y salinidad inciden en el contenido y distribución de N_2O y CH_4 en la zona oligotrófica de la transecta CIMAR 21. Por ello, se espera que durante períodos ENSO (fase El Niño) influyan en la distribución y contenido de los gases estudiados, dado que si aumenta la temperatura superficial se genera un incremento en la desgasificación producto de la disminución de la solubilidad del gas (Levitus *et al.*, 2012). A su vez, un aumento de temperatura junto con la profundización de la termoclina, podría aumentar la estratificación de la columna de agua que provoca una disminución en el intercambio gaseoso entre la capa subsuperficial y superficial, afectando el ciclaje de C y N (Karl *et al.*, 2008; Martínez-Rey *et al.*, 2015). Este es el caso de la estación ALOHA, ubicada en Hawaii en medio del Giro del Pacífico Norte, donde se reporta una disminución en las concentraciones de CH_4 debido a la oscilación de temperatura y salinidad superficial causada por El Niño 2014-2016 (Wilson *et al.*, 2017). Por otra parte, durante los años de El Niño los eventos de surgencia se suprimen en el PSO (Llanillo *et al.*, 2013), lo que conlleva a una reducción de los flujos ascendentes de nutrientes hacia aguas superficiales y a una disminución en la producción primaria (Chavez *et al.*, 2003; Ñiquen & Bouchon, 2004), además la ausencia de surgencias limita el transporte difusivo de N_2O en la termoclina como lo indican Cline *et al.* (1987) que durante El Niño de 1982 - 1983 en el Pacífico Ecuatorial Oriental ($105^{\circ}W$ - $158^{\circ}W$), los flujos oceánicos de N_2O disminuyeron en aproximadamente un 80%. Asimismo, Ji *et al.* (2018) describieron la influencia de El Niño sobre los flujos de N_2O en el Océano Pacífico Tropical Oriental (ETSP) durante octubre de 2015, observaron que las temperaturas superficiales del mar fueron más altas respecto al promedio en condición normal junto con la profundización de la oxiclina, en tanto, el nivel de sobresaturación de N_2O fue casi un orden de magnitud inferior a la de los años que no hubo evento El Niño. Los autores sugieren que la reducción de los flujos de N_2O en el ETSP durante el evento El Niño 2015 se debió a la supresión de surgencias que acumulan este gas en aguas subsuperficiales. Cabe señalar que las condiciones oceanográficas observadas durante el CIMAR 21 (primavera del 2015) coincidieron con uno de los eventos El Niño extremo 2015/2016 marcado por un aumento significativo en la anomalía de la temperatura superficial del mar en el océano Pacífico Central, pero más débil que El Niño 1982/1983 y 1997/1998 (Stramma *et al.*, 2016; Santoso *et al.*, 2017). Aunque aun con pocos reportes de distribución de O_2 disuelto y GEI, el año 2004 (crucero Biosope) que transcurrió durante el evento El Niño

Modoki (Ashok *et al.*, 2007), en la Figura 5.3 se observa claramente una mayor oxigenación de aguas subsuperficiales y una reducción del volumen de la ZMO, lo que se refleja en la distribución de N_2O . Por esta razón, se evaluó la influencia de las variables químicas (O_2 , NO_3^- y PO_4^{3-}) sobre la distribución de dichos gases.

5.3. Variabilidad de óxido nitroso y metano respecto al oxígeno

El O_2 mostró una gran variabilidad en la columna de agua de la zonas eutrófica y mesotrófica que se refleja en fuertes gradientes de O_2 y en sus inventarios (Figuras 4.3d y 4.7a y b). Por ejemplo, en la ZMO la concentración de O_2 llegó a valores mínimos de $7,69 \mu\text{mol L}^{-1}$ mientras que en la zona oligotrófica la ZMO propiamente tal desaparece y el nivel de O_2 es relativamente alto ($\sim 230 \mu\text{mol L}^{-1}$) en toda la columna de agua.

Tal como se ha descrito, el N_2O es altamente sensible a las variaciones de O_2 (Codispoti & Christensen, 1985; Ward, 2000; Deutsch *et al.*, 2001). Particularmente, las regiones costeras asociadas a las surgencias que sustentan las ZMO juegan un rol importante en la formación y emisión de N_2O a la atmósfera mediante nitrificación y desnitrificación (Bange *et al.*, 1996; Naqvi *et al.*, 2000). El N_2O se acumula generalmente en las oxiclina y es consumido en el núcleo de la ZMO donde se acumula el NO_2^- , proceso atribuido a la desnitrificación canónica (Elkins *et al.*, 1978; Farías *et al.*, 2007; Farías *et al.*, 2009). Esta descripción concuerda con lo observado en la zona eutrófica de la transecta CIMAR 21 (Figura 4.5g) donde el máximo de N_2O se encontró en la oxiclina junto con la presencia de la AIPSE, que provoca una alta estratificación. Dentro de la ZMO la cual se asocia a la AESS, se observa el valor mínimo de N_2O junto con la mínima concentración de O_2 y un máximo de NO_2^- . Se puede inferir entonces que el máximo y mínimo observado de N_2O en la columna de agua se deben a procesos de nitrificación y desnitrificación, respectivamente, que serán evaluados en la sección 5.4.

En la zona mesotrófica, se observan distribuciones verticales de O_2 más suaves y una ZMO más oxigenada con un mínimo de O_2 de $18,69 \mu\text{mol L}^{-1}$ a mayor profundidad ($> 300 \text{ m}$) en comparación a la zona eutrófica. Estas condiciones se reflejan en la distribución de N_2O en la Est. 9 (Figura 4.5h) y sus inventarios (Tabla 4.2). Por ejemplo, en la oxiclina superior se observa un máximo de N_2O de $29,61 \text{ nmol L}^{-1}$ cuando la concentración de O_2 fue $76,23 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 250 m , no obstante, el máximo superior de N_2O se encontró por sobre el AESS en una capa de fuerte estratificación producida por la diferencia de salinidad (mínimo salino) previamente

descrito por Farías *et al.* (2007). Entre la oxiclina superior e inferior se encontró la ZMO definida por la AESS con una concentración de N_2O más alta que la encontrada en la zona eutrófica. Bajo la ZMO, en la oxiclina inferior, se encontró un máximo de N_2O que puede ser explicado por la transición de AESS y AIAA (Carrasco *et al.*, 2017) (Figura 5.3c). Así, la estructura de doble máximo de N_2O con concentraciones máximas en los límites de la ZMO y un área de agotamiento en aguas intermedias es consistente con la encontrada en el Océano Pacífico Norte Tropical (Cohen & Gordon, 1979), Mar Árabe (Bange *et al.*, 2001) y la ZMO frente a Perú (Kock *et al.*, 2016) y ha sido explicada por el consumo de N_2O a través de la desnitrificación en el núcleo de ZMO y la producción de N_2O por nitrificación y la desnitrificación parcial en sus límites (Codispoti & Christensen, 1985).

La columna de agua de la zona oligotrófica se caracterizó por altos niveles de O_2 (Figura 4.6d). Debido a que la columna de agua no presenta una gran variabilidad de O_2 , la distribución de N_2O es bastante homogénea y su concentración aumentó bajo la capa de mezcla cuando los niveles de O_2 disminuyeron paulatinamente (Figura 4.6d). De los antecedentes expuestos se infiere que las ZMO de las zonas eutrófica y mesotrófica juegan un rol importante en el ciclaje de N_2O , debido a que la producción de este gas se favoreció en las oxiclina cuando los niveles de O_2 son hipóxicos mientras que el N_2O fue consumido en el núcleo de la ZMO cuando la concentración de O_2 fue inferior a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

La sensibilidad del N_2O frente al O_2 se puede cuantificar a partir de gradientes latitudinales a lo largo de la costa chilena. Así la extensión zonal de la ZMO disminuye gradualmente desde 15°S con 3000 km de extensión pero a los 30°S se detecta una banda delgada de 27 km (Fuenzalida *et al.*, 2009). Esta variabilidad latitudinal se visualiza en la Figura 5.4, mediante 3 transectas oceanográficas BIGRAPA- MOOMZ3 (Iquique, 2010) (21°S ; Figura 5.4.a y d), CIMAR 21 (Caldera, 2015) (27°S ; Figura 5.4.b y e) y BIOSOPE 2004 ($34,6^\circ\text{S}$; Figura 5.4.c y f). Las transectas fueron divididas en dos zonas, la primera (zona A) corresponde a la zona costera que comprende la ZMO con delimitada oxiclina de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ mientras que la segunda (zona B) corresponde a la zona oceánica que comprende el GSPSO.

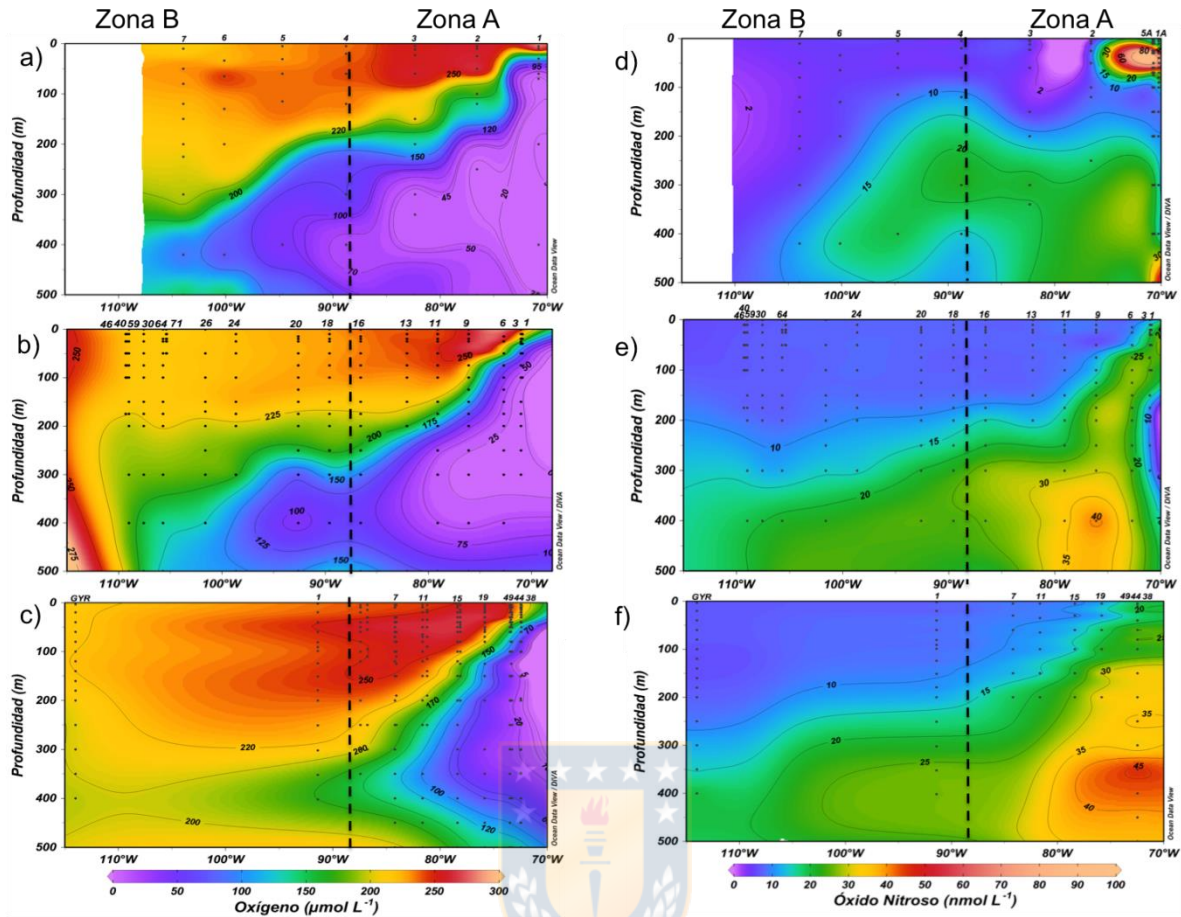


Figura 5.4. Distribución espacial de O_2 y N_2O a lo largo de las transectas a) BIGRAPA-MOOMZ3 b) CIMAR 21 c) BIOSOPE. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 5.4a, se observa que la ZMO se va oxigenando a medida que se mueve hacia el sur (Figura 5.4b) y tanto el espesor como el área de la ZMO delimitada por la oxiclina de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ va disminuyendo y profundizándose en la misma dirección. En la Figura 5.4d, se observa un máximo de N_2O ($74,17 \text{ nmol L}^{-1}$) en la oxiclina superior cuando la concentración de O_2 fue $38,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ mientras que en la Figura 5.4e y f los máximos de N_2O fueron $46,59$ y $50,29 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente y se encontraron en la oxiclina inferior cuando la concentración de O_2 fue $39,41 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $27,34 \mu\text{mol L}^{-1}$. En tanto, en el núcleo de la ZMO se encontraron los niveles más bajos de N_2O en la zona norte con concentraciones promedio de $10,21 \pm 1,96 \text{ nmol L}^{-1}$ (21°S) y $9,24 \pm 4,09 \text{ nmol L}^{-1}$ (27°S) mientras que en la zona centro los valores mínimos promedio de N_2O fueron $32,90 \pm 4,43 \text{ nmol L}^{-1}$ (34°S). Cuando se estiman los inventarios de O_2 y N_2O en la columna de agua (Figura 5.5) en la zona A, los valores fueron más altos hasta 60% y 30% , respectivamente en la transecta BIOSOPE que aquellos obtenidos en los cruceros

BIGRAPA y CIMAR 21. A medida que se oxigenan las áreas estudiadas (zona B) el inventario de N_2O disminuyó respecto a los valores encontrados en la zona A, especialmente en el crucero BIOSOPE. Los valores del inventario de N_2O en el crucero CIMAR 21 no muestran una diferencia tan notoria entre las zonas A y B, como se observa en los otros dos cruceros. De hecho, se esperaría encontrar un contenido similar de O_2 y N_2O entre los cruceros BIGRAPA y CIMAR 21 debido a la influencia de la surgencia permanente de la zona norte, sin embargo, se observa que el inventario de O_2 es el doble que el encontrado en el crucero BIGRAPA, por lo que los valores de N_2O en el crucero CIMAR 21 también son más altos, esto se puede deber a la influencia de eventos como El Niño (CIMAR 21, 2015) y La Niña (BIGRAPA, 2010).



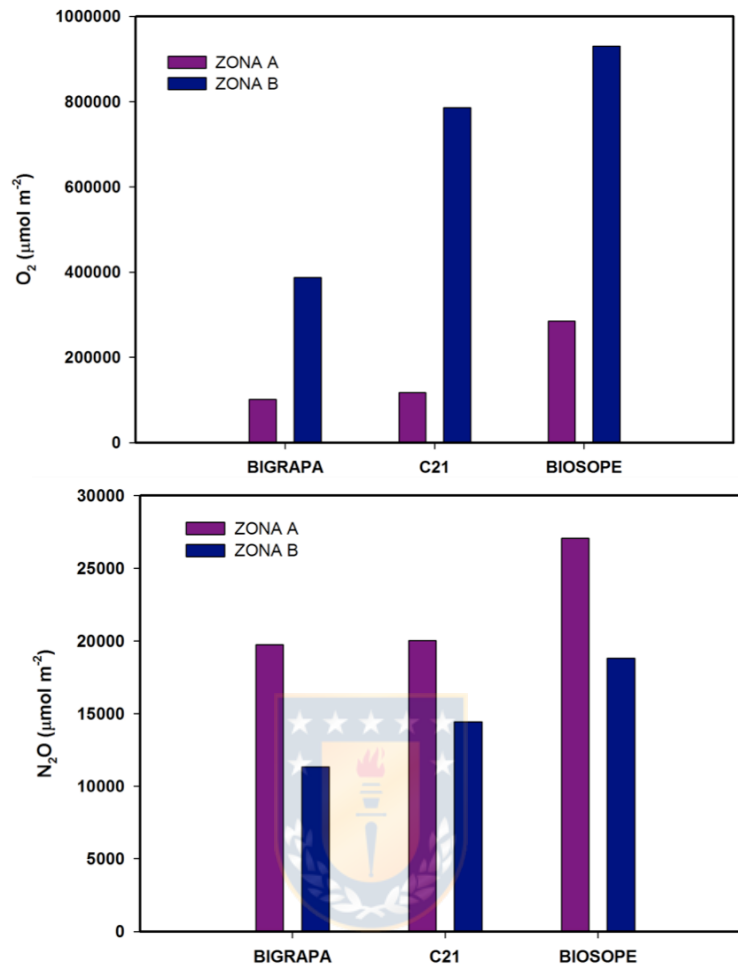


Figura 5.5. Inventario de O₂ y N₂O en la ZMO (zona A) y aguas oceánicas (zona B) de agua de las estaciones muestreadas de los cruceros BIGRAPA, CIMAR 21 y BIOSOPE. Fuente: Elaboración propia.

Por lo tanto, los inventarios totales de N₂O en las zonas A y B reflejan los contenidos de O₂ en la columna de agua y la dominancia de uno u otro proceso biogeoquímico involucrado en la producción de N₂O. Estudios recientes han demostrado que la desoxigenación generalizada de los océanos responde a una interacción compleja entre la demanda biogeoquímica de oxígeno, vinculada a la descomposición de la materia orgánica local, y al suministro de aguas con bajo contenido de O₂ mediante procesos físicos lo que ha provocado la expansión de las ZMO (Monteiro *et al.*, 2008; Stramma *et al.*, 2008) y en consecuencia el aumento del área de emisión de N₂O (Codispoti, 2010).

A diferencia del N_2O , gran parte del CH_4 se concentra en la capa de mezcla, capa fótica y picnoclinas (Figuras 4.3h; 4.5g, h e i y Tablas 4.1; 4.4). En la zona eutrófica de la transecta CIMAR 21, se observó un máximo subsuperficial de CH_4 en la picnoclina a los 75 m (Figura 4.5g), mientras que en la zona mesotrófica se observaron dos máximos de CH_4 . El primero se ubicó en la capa de mezcla, en tanto el segundo máximo de CH_4 se encontró dentro de la ZMO (Figura 4.5h). Por último, en la zona oligotrófica se encontró un máximo subsuperficial dentro de la capa fótica cuando la concentración de O_2 comenzó a disminuir. Además, los inventarios de CH_4 en la transecta CIMAR 21 fueron más altos en las oxiclina de las zonas eutrófica y mesotrófica (Figuras 4.7j y k) y en la zona fótica de la zona oligotrófica.

El exceso de CH_4 en relación con el equilibrio atmosférico es una característica frecuentemente observada en las aguas de la superficie del océano a pesar que la superficie del océano también está saturada o ligeramente sobresaturada con O_2 , lo que no favorece la metanogénesis. Este fenómeno es denominado como la paradoja del metano por Kiene (1991) y ha sido explicado recientemente por la acción de bacterias metanogénicas que utilizan como sustrato compuestos metilados como metilaminas y metilfosfonatos precursores de CH_4 , por ejemplo, dimetilsulfoniopropionato (DMSP) un osmolito de algas abundante en el fitoplancton marino que es utilizado por el bacterioplancton como fuente de C generando CH_4 como subproducto en aguas con estrés de PO_4^{3-} (Karl *et al.*, 2008; Metcalf *et al.*, 2012) e incluso en aguas superficiales con exceso de PO_4^{3-} respecto al NO_3^- (Damm *et al.*, 2010). Este tipo de metabolismo se denomina metanogénesis metilótrofa y ha sido descrito por Simó *et al.* (2002); Karl *et al.* (2008); Metcalf *et al.* (2012) y Repeta *et al.* (2016). También se ha descrito la metanogénesis bacteriana en micro-ambientes anóxicos como el tracto digestivo del zooplancton, agregados orgánicos y/o partículas suspendidas que se acumulan en la picnoclina/termoclina (Grossart *et al.*, 2011; Karl & Tilbrook, 1994; Holmes *et al.*, 2000; Bogard *et al.*, 2014). Por lo tanto, la producción aeróbica de CH_4 en el océano parece ser sensible a los cambios en la estratificación de la columna de agua y limitación de nutrientes (Damm *et al.*, 2010). Otros estudios realizados en la región del Pacífico Norte Tropical Oriental han descrito la acumulación de CH_4 dentro de la ZMO debido al aporte de los sedimentos costeros y a las bajas concentraciones de O_2 que disminuyen la tasa de oxidación de CH_4 (Sansone *et al.*, 2001, 2004; Reeburgh, 2007; Pack *et al.*, 2015).

Entre 1987 y 1994 se reportó la variabilidad regional y estacional de CH_4 en el PSO con

concentraciones superficiales que oscilaron entre 1,6 nmol L⁻¹ y 3,6 nmol L⁻¹ (Bates *et al.*, 1996). La falta de correlación entre las concentraciones de CH₄ superficial y parámetros biológicos (clorofila-*a*)/químicos (O₂ y NO₃⁻) sugieren que las escalas de tiempo de los procesos biológicos de producción de CH₄ deben ser cortos comparados con la de la mezcla física debido que las máximas concentraciones de CH₄ se encuentran cerca de la piconclina. Además, la tasa de saturación más alta de CH₄ se encontró en la región ecuatorial del Océano Pacífico como resultado de la surgencia de agua más fría.

Por último, se ha detectado que durante eventos de hipoxia, los metanótrofos tienen la capacidad de utilizar aceptores de electrones terminales alternativos como el NO₃⁻ permitiendo así que el O₂ que se hubiera requerido para la respiración se use para la oxidación de CH₄ (Chen & Strous, 2013). Kits *et al.* (2015) demostraron que una especie del género *Methylomonas denitrificans sp. nov.* cepa FJG1T (metanotrofos aeróbicos) es capaz de acoplar la oxidación del CH₄ a la reducción de NO₃⁻ bajo limitación de O₂, liberando N₂O como producto terminal. Esta descripción concuerda con lo observado en las estaciones eutrófica y mesotrófica donde se desarrolla la ZMO que establece condiciones subóxicas e hipóxicas que podrían favorecer la oxidación de CH₄ junto con la reducción de NO₃⁻ con la posterior formación de N₂O. Sin embargo, en la zona oligotrófica no se observa esta asociación debido que la columna de agua se encuentra oxigenada con niveles de O₂ mayores que 100 μmol L⁻¹.

5.4. Variabilidad de óxido nitroso y metano respecto a clorofila-*a*, nitrato y fosfato

La distribución de clorofila-*a* encontrada en la transecta CIMAR 21 es aproximadamente equivalente a la reportada por Ras *et al.* (2008) y Yoshikawa *et al.* (2014). En la zona costera la concentración superficial de clorofila-*a* fue mucho más alta (~1 μg L⁻¹) que en el GSPSO donde se encontraron las concentraciones más bajas de hasta 0,01 μg L⁻¹. Los cambios en los valores de clorofila-*a* desde la costa al océano abierto mostraron las diferencias esperadas en la productividad impulsada por la disponibilidad de nutrientes (Figura 4.3e y f), evidenciando una oligotrofia severa que caracteriza al GSPSO (Raimbault *et al.*, 2008). Además, el contenido de NO₃⁻ y PO₄³⁻ en superficie disminuyó de este a oeste, esto responde a las zonas tróficas que coincidieron con la disminución en los niveles de clorofila-*a* (Figuras 4.3 y 4.5 Tabla 4.1). La superficie de la zona eutrófica se encuentra altamente concentrada en NO₃⁻ y PO₄³⁻ debido al

ascenso o surgencia de aguas subsuperficiales con alto contenido de nutrientes (Daneri *et al.*, 2000). Además, en la capa fótica, la clorofila-*a* se correlaciona significativamente con NO_3^- y PO_4^{3-} , sugiriendo un activo reciclaje de nutrientes además de la advección en la zona eutrófica (Tabla 4.4). Bajo la capa de mezcla, cuando el O_2 comenzó a disminuir, los niveles de nutrientes aumentaron abruptamente a lo largo de la transecta CIMAR 21 ($[\text{NO}_3^-] > 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $[\text{PO}_4^{3-}] > 2 \mu\text{mol L}^{-1}$). Sin embargo, en las zonas eutrófica y mesotrófica, las concentraciones de NO_3^- muestran un déficit respecto al PO_4^{3-} en la ZMO debido a la respiración de la materia orgánica donde el NO_3^- actúa como aceptor de electrones (Anderson *et al.*, 1982; Lam *et al.*, 2009). Por el contrario, en las oxiclinalas, el NO_3^- parece acumularse producto de la nitrificación lo que conlleva a la regeneración de N_2O , tal como se ha descrito; no obstante la producción de N_2O en las oxiclinalas también pueden atribuirse a la desnitrificación parcial, por lo que debe existir un estrecho acoplamiento entre la nitrificación y desnitrificación parcial. En la zona oligotrófica los niveles de NO_3^- y PO_4^{3-} en la capa de mezcla se mantuvieron en el rango nanomolar, bajo esta capa las concentraciones de NO_3^- y PO_4^{3-} aumentaron hasta concentraciones micromolar junto con el N_2O que se mantuvo en el rango nanomolar. La producción de N_2O en la zona oligotrófica parece estar determinada por la nitrificación debido a que el máximo de este gas coincide con el máximo de NO_3^- cuando disminuye el nivel de O_2 .

Una forma de visualizar el consumo y producción de N_2O en la columna de agua es a través de la relación entre la utilización aparente de oxígeno (AOU), una medida de la cantidad de O_2 que se consume durante la remineralización (oxidación) de materia orgánica en el océano, y el exceso de N_2O ($\Delta\text{N}_2\text{O}$). Entonces, teniendo en cuenta las correlaciones positivas entre $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus AOU y $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus NO_3^- , es posible determinar si la producción de N_2O está relacionada con el consumo de O_2 y la producción de NO_3^- , debido a la remineralización de la materia orgánica asociada a la nitrificación (Yoshinari, 1976; Nevison *et al.*, 2003); esta correlación se ve invertida en lugares donde ocurre la desnitrificación, ya que implica un exceso de N_2O respecto a NO_3^- como ocurre en el núcleo de las ZMO (Elkins *et al.*, 1978).

Las Figuras 5.6 y 5.7 ilustran la relación entre estos parámetros y variables con datos de la columna de agua (0-500 m) para cada zona trófica. En la zona eutrófica (Figuras 5.6a y b) se observan dos comportamientos delimitados por un AOU de $\sim 200 \mu\text{mol L}^{-1}$, una correlación significativa positiva entre $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus AOU ($< 200 \mu\text{mol L}^{-1}$) al que se le asocia una producción de NO_3^- (Figura 5.6b) por nitrificación y una correlación significativa negativa entre

$\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus AOU ($>200 \mu\text{mol L}^{-1}$) y un consumo de NO_3^- (Figuras 5.7.a y b), sugiriendo que la desnitrificación puede estar consumiendo N_2O y NO_3^- en el núcleo de la ZMO. No obstante, en la zona mesotrófica (Figuras 5.6c y d) y oligotrófica (Figura 5.6e y f) se observa una correlación positiva y significativa entre $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus AOU ($<200 \mu\text{mol L}^{-1}$) y $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus NO_3^- , lo que indica que la producción de N_2O y NO_3^- junto con el consumo de O_2 es llevado a cabo por nitrificación. Sin embargo, en la zona mesotrófica no se observa una correlación significativa entre $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus AOU ($>200 \mu\text{mol L}^{-1}$) y $\Delta\text{N}_2\text{O}$ versus NO_3^- (Figuras 5.7c y d). Similares tendencias fueron reportadas por Charpentier *et al.*, (2007) para tres estaciones del PSO, desde el centro del GSPSO (26°S ; 114°W) hasta la zona de surgencia de la costa chilena (34°S), donde las tendencias AOU/ $\Delta\text{N}_2\text{O}$ y NO_3^- sugieren que la mayoría de las fuentes de N_2O provienen de la nitrificación y nitrificación desnitrificante en la zona costera y GSPSO, respectivamente. Los autores sugieren que en este último proceso de producción de N_2O pudo estar asociado a la desaceleración de partículas orgánicas que se hunden en capas altamente estables de la columna de agua. Por otra parte, en el océano Atlántico Norte Tropical Oriental también se encontró una correlación lineal entre N_2O y AOU, así como NO_3^- , lo que indicó que la nitrificación fue la vía más probable para la producción de N_2O . Además, se observó un patrón comparable entre la distribución de genes *amoA* (AOA) y N_2O en la columna de agua, lo que sugiere fuertemente una correlación entre la abundancia de amonio-oxidasas arqueales (AOA) y la acumulación de N_2O en aguas con baja concentración de O_2 (Löscher *et al.*, 2012)

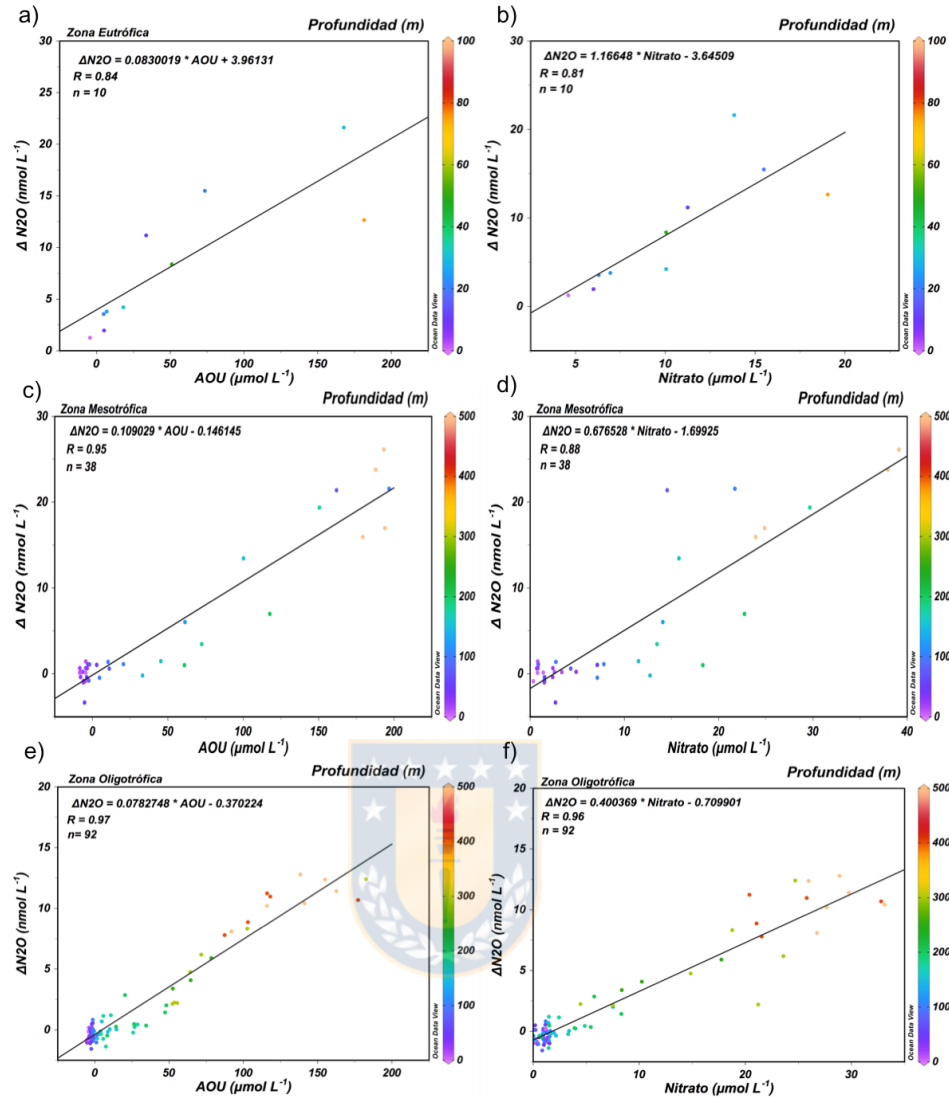


Figura 5.6. Relación entre ΔN_2O (nmol L⁻¹) versus AOU (<200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) y ΔN_2O versus NO_3^- ($\mu\text{mol L}^{-1}$) en la columna de agua de la zona eutrófica (a y b), zona mesotrófica (c y d) y zona oligotrófica (e y f) de la transecta CIMAR 21. Cada gráfico incluye un modelo de regresión lineal entre ambos parámetros y la línea negra indica una línea de regresión lineal. Fuente: Elaboración propia.

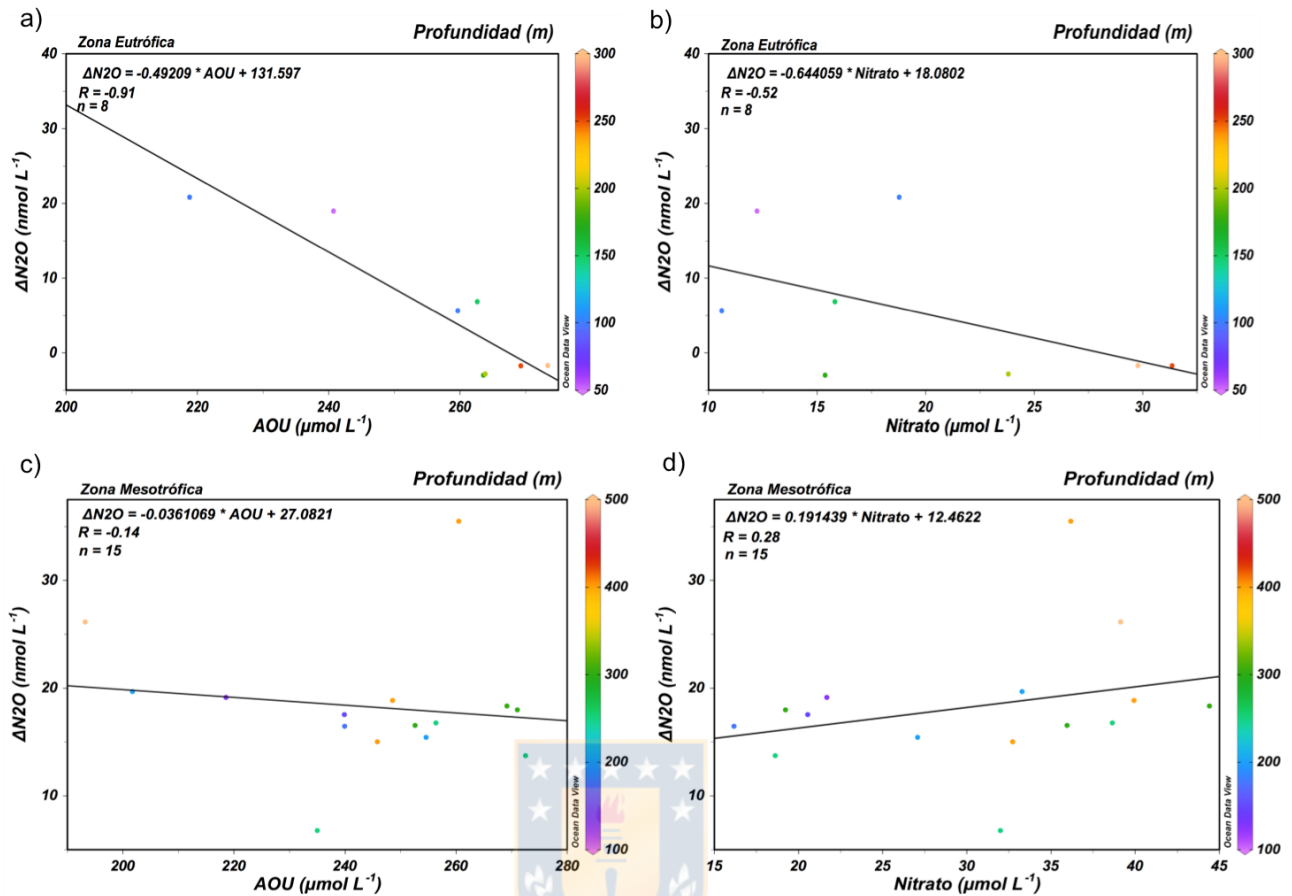


Figura 5.7. Relaci3n entre ΔN_2O (nmol L⁻¹) versus AOU (>200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) y ΔN_2O versus NO_3^- ($\mu\text{mol L}^{-1}$) en la columna de agua de la zona eutr3fica (a y b) y zona mesotr3fica (c y d) de la transecta CIMAR 21. Cada gr3fico incluye un modelo de regresi3n lineal entre ambos par3metros y la l3nea negra indica una l3nea de regresi3n lineal. Fuente: Elaboraci3n propia.

Identificar los procesos de producci3n y consumo que influyen en la producci3n de N_2O en el oc3ano podr3a ayudar a predecir c3mo responder3a el oc3ano a futuros cambios, dado que la producci3n de N_2O dominada por nitrificaci3n, se esperar3a que aumente en respuesta a los cambios que mejoran la productividad del oc3ano como la fertilizaci3n con hierro, donde se ha encontrado que la producci3n de N_2O es superior al consumo de CO_2 en el oc3ano (Fuhrman & Capone, 1991; Jin *et al.*, 2002).

5.5. Intercambio de gases N₂O y CH₄ a través de la interfaz océano-atmósfera

Los flujos de N₂O desde el océano hacia la atmósfera en la transecta CIMAR 21 fueron más altos y positivos en la zona eutrófica (21,49 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), disminuyendo hacia la región del GSPSO con valores negativos ($-0,78 \pm 0,82 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), es decir, que en la zona del GSPSO la dirección del flujo cambió, desde la atmósfera hacia el océano. De acuerdo a los resultados obtenidos, tanto el contenido como el intercambio de N₂O entre el océano y la atmósfera están directamente relacionados con la concentración superficial de clorofila-*a* a lo largo de todo el crucero CIMAR 21 (Figuras 4.8b y 5.8a; Tablas 4.4 y 4.5), revelando la importancia de la biomasa fitoplanctónica en el suministro de materia orgánica y los productos de mineralización (NH₄⁺ y N₂O). El patrón de intercambio de N₂O entre el océano y la atmósfera en el PSO ha sido observado previamente por Charpentier *et al.*, (2010) durante el crucero BIOSOPE en el año 2004 (Figura 5.8c); el patrón de distribución estimado para ese crucero fue similar al del CIMAR 21 con flujos de N₂O que disminuyeron desde la zona costera (18 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) al centro del GSPSO. En la parte central del GSPSO (132° a 114 °W) los flujos fueron ligeramente negativos ($-0,48 \pm 0,44 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), mientras que en su parte oriental (114°W a 81°W) fueron ligeramente positivos ($0,41 \pm 0,34 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Similar distribución se observó a lo largo de la transecta oceanográfica BIGRAPA que se realizó en el año 2010 entre Iquique y el GSPSO (20,04° - 26,25°S; 70,80° - 110°W) pero con valores significativamente menores, los promedios más altos de flujos de N₂O se encontraron en la zona eutrófica $7,26 \pm 3,53 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ disminuyendo abruptamente hacia el GSPSO con valores promedios de $-5,23 \pm 2,06 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Figura 5.8a). Dichas diferencias (latitudinales) puede deberse a las condiciones de oxigenación descritas y cambios en la productividad primaria.

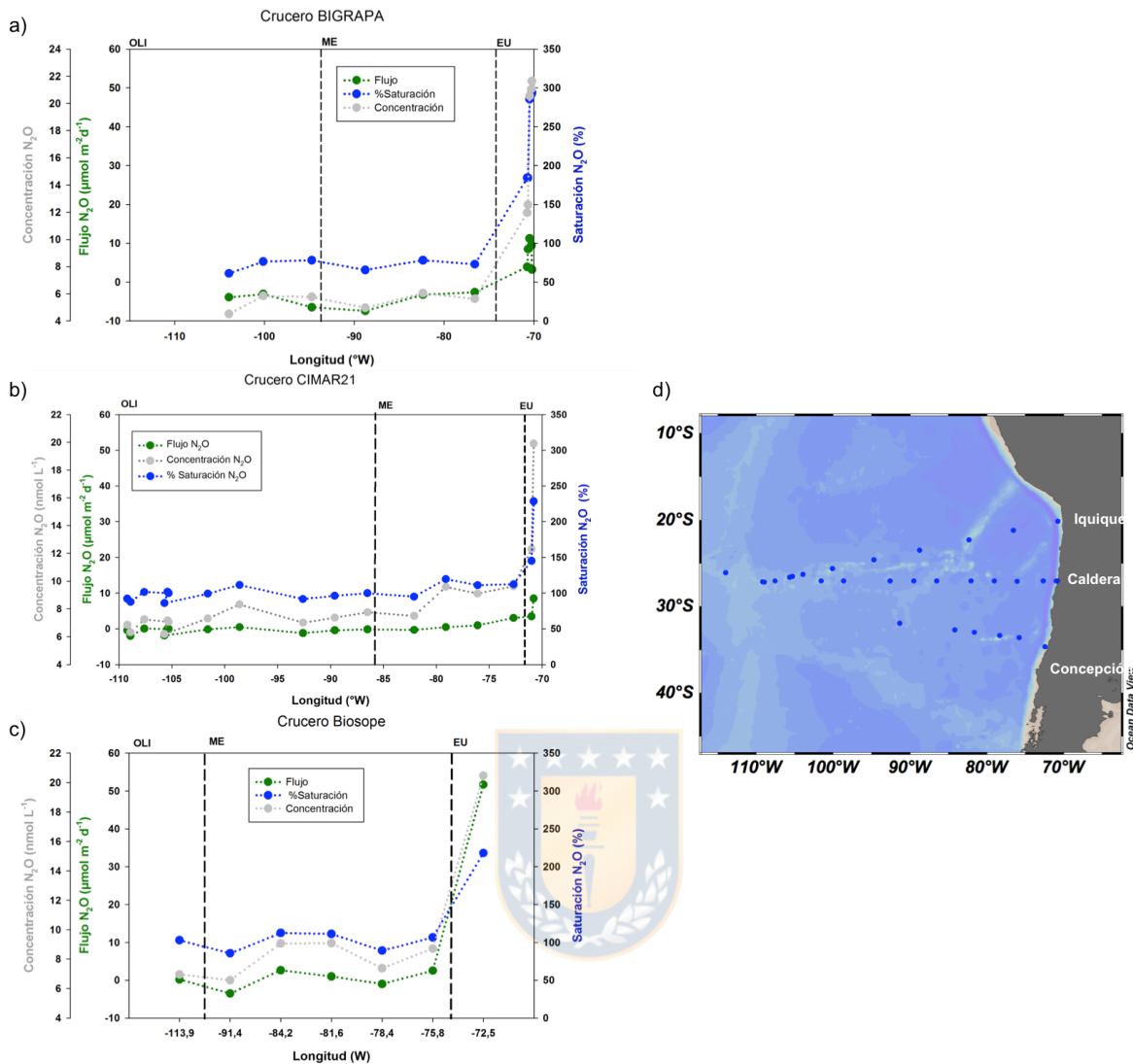


Figura 5.8. Distribución zonal de flujo, concentración y % saturación de N_2O a lo largo de la transecta a) BIOSOPE, b) BIGRAPA y c) CIMAR 21; d) Mapa cruceros. Fuente: Elaboración propia.

Dado que las áreas de las zonas tróficas difieren entre los cruceros BIGRAPA, CIMAR 21 y BIOSOPE, se calcularon las emisiones de N_2O ponderadas por área trófica (Tabla 5.1). Las zonas eutróficas de los cruceros BIGRAPA, CIMAR 21 y BIOSOPE presentaron emisiones de N_2O positivas, siendo mayor en el crucero BIOSOPE, hasta ocho veces más altas que en el crucero CIMAR 21. Esto puede deberse a las condiciones de oxigenación que favorecen la producción de N_2O por nitrificación e inhiben el consumo por desnitrificación total a latitudes medias ($34^\circ S$). Las zonas mesotróficas presentaron una mayor área que las zonas eutróficas con emisiones ponderadas por el área negativas en las transectas BIGRAPA y CIMAR 21 mientras

que en el crucero BIOSOPE las emisiones de N₂O en esta área fueron positivas. Por último, las zonas oligotróficas abarcaron un área mayor y presentaron emisiones negativas de N₂O (Tabla 5.1). De acuerdo a los resultados, la cuenca subtropical del PSO actúa como un sumidero neto de N₂O con valores que van disminuyendo latitudinalmente. Los ingresos de N₂O hacia el océano en el GSPSO supera ampliamente las emisiones de este gas en la zona costera, dado que el área que abarca la zona del GSPSO es hasta 70 veces mayor que la zona costera.

Tabla 5.1. Emisión de N₂O (μmol d⁻¹) en distintas zonas tróficas de los cruceros BIGRAPA (año 2010), CIMAR 21 (año 2015) y BIOSOPE (año 2004).

Zona Trófica	BIGRAPA		CIMAR 21		BIOSOPE	
	Área (km ²)	Emisión (*10 ¹²)	Área (km ²)	Emisión (*10 ¹²)	Área (km ²)	Emisión (*10 ¹²)
Eutrófica	15.000	0,11	15.000	0,13	50.000	1,07
Mesotrófica	600.000	-2,96	469.500	-0,41	750.000	0,62
Oligotrófica	750.000	-2,63	1.129.500	-1,51	1.100.000	-1,84
Emisión neta de N ₂ O (*10 ¹²)		-5,48		-1,79		-0,15

Fuente: Elaboración propia.

Según los antecedentes recogidos en este estudio, la concentración superficial de N₂O en el océano no sólo depende de la disponibilidad latitudinal y zonal de la materia orgánica, nutrientes y niveles de O₂ sino también puede responder a las variaciones temporales generadas por ENSO que durante la fase Niño las aguas se calientan, producto de la profundización de la termoclina, que, a su vez, profundiza y erosiona parcialmente la oxiclina (Barber & Chávez, 1986). Además, los niveles de nutrientes y clorofila-*a* disminuyen severamente como se observó durante El Niño en el año 1997 (Corwith & Wheeler, 2002). Este fenómeno se corrobora según lo observado durante los años 2004 (BIOSOPE) y 2015 (CIMAR 21) cuando se desarrolló el evento El Niño (Figura 5.9) vs el año 2010 (BIGRAPA) cuando se presentó La Niña, donde se observan diferencias en los niveles de clorofila-*a*, NO₃⁻ y profundidad de termoclina y oxiclina. En la zona costera, se observa que los niveles de clorofila-*a* fueron más altos en la transecta BIOSOPE, sin embargo, los niveles disminuyeron y se profundizaron drásticamente hacia el océano abierto, por el contrario, en el crucero BIGRAPA los niveles de clorofila-*a* se

mantuvieron relativamente altos $>0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ desde la zona eutrófica hacia el océano abierto (hasta la zona mesotrófica). Mientras que, los niveles de NO_3^- superficiales se mantuvieron muy similares entre las transectas en tanto, la temperatura superficial en las transectas BIOSOPE y CIMAR 21 presentaron valores más altos en las zonas oligotróficas en comparación al BIGRAPA. Por último, se observó una oxiclina más somera en la zona eutrófica del crucero BIGRAPA y una ZMO más extendida y amplia en comparación a los otros dos cruceros.

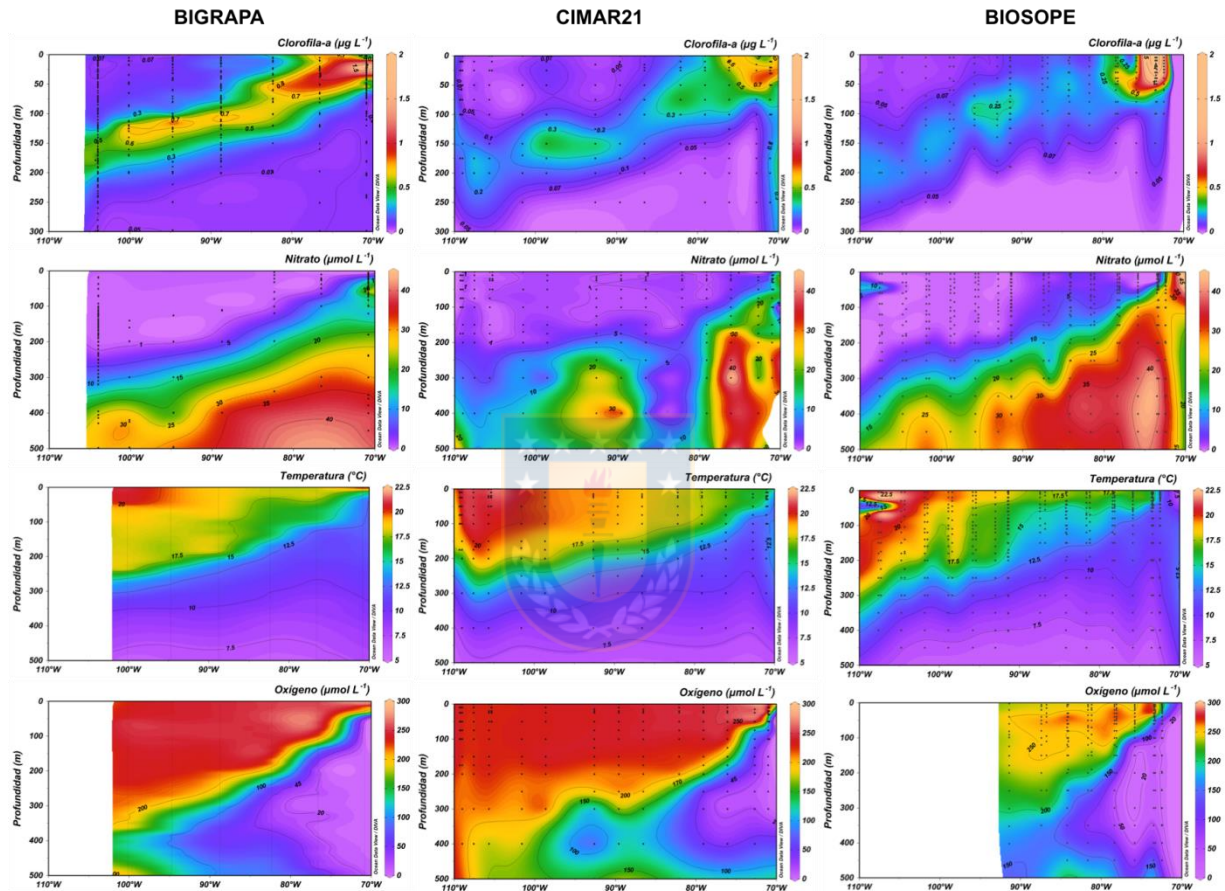


Figura 5.9. Distribución espacial de variables clorofila, nitrato, temperatura y oxígeno de los cruceros BIGRAPA, CIMAR 21 y BIOSOPE. Fuente: Elaboración propia.

En el caso del CH_4 , los flujos a lo largo de la transecta CIMAR 21 fueron siempre positivos y oscilaron entre $0,89 \pm 2,06 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y $2,78 \pm 2,94 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, siendo más altos en la zona eutrófica. Estos resultados concuerdan con los reportados por Yoshikawa *et al.* (2014) en la transecta 17°S con flujos que oscilaron entre $-0,2$ y $4,8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Los flujos más altos de CH_4 se encontraron en las estaciones costeras ($1,4 - 4,8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) mientras que en las

estaciones del borde y centro del GSPSO los flujos de CH₄ oscilaron entre -0,2 y 1,8 μmol m⁻² d⁻¹. Otros estudios en el PSO indicaron que los intercambios de CH₄ océano-atmósfera en la zona de surgencia costera de Chile central fueron positivos y variaron entre 11 y 115 μmol m⁻² d⁻¹ con una alta variabilidad controlada principalmente por los vientos que favorecen la advección vertical por surgencia y en menor grado por el contenido de CH₄ en la capa de mezcla durante la temporada de primavera-verano (Florez *et al.*, 2013).

Respecto al contenido de CH₄ en la transecta CIMAR 21 se encontró una correlación significativa con los niveles de clorofila-*a* en la capa fótica ($Rho = 0,67$; $p < 0,05$). Esto concuerda con lo reportado por Yoshikawa *et al.* (2014) que muestra un significativo aumento en concentración de CH₄ cuando aumenta la concentración de clorofila-*a* a lo largo de la transecta 17°S sugiriendo que los mecanismos de producción/consumo de CH₄ se acoplan al florecimiento de fitoplancton (Oudot *et al.*, 2002; Damm *et al.*, 2008). Sin embargo, los flujos de CH₄ no se correlacionaron de forma significativa con los niveles de clorofila-*a* en todo el transecto CIMAR 21, por lo que se sugiere que el viento junto con las variables físicas jugaron un papel fundamental en la estimación de los flujos como lo indica Burke *et al.* (1983) mediante una débil correlación entre las concentraciones de CH₄ y los parámetros biológicos en el océano Austral, además informó que la distribución de CH₄ en ese lugar estuvo controlada en gran medida por procesos oceanográficos físicos. Cabe mencionar que en las cercanías de Rapa Nui, el flujo de CH₄ aumentó significativamente respecto a las estaciones del GSPSO hasta 4,08 μmol m⁻² d⁻¹ (no se muestra en la Figura 4.8) reflejado en el aumento superficial del contenido de CH₄ y clorofila-*a* de hasta 0,1 μg L⁻¹ (Figuras 4.4c y h), esta descripción concuerda con Doty & Oguri (1956) sobre el efecto masa de isla. La isla puede modificar el agua, dando como resultado características hidrodinámicas que son favorables para la acumulación de fitoplancton, también puede actuar como fuente de macro o micronutrientes cuando las aguas circundantes son deficientes (Blain *et al.*, 2001).

Por otra parte, en las regiones tropicales y extratropicales los principales factores que controlan la sobresaturación de CH₄ son la surgencia ecuatorial y las variaciones estacionales de temperatura superficial del mar, respectivamente (Bates *et al.*, 1996). Mientras que en las aguas subsuperficiales, la producción bacteriana de CH₄ proviene del tracto digestivo del zooplancton y de las partículas orgánicas que se hunden; no obstante, el consumo de CH₄ se produce por medio de la oxidación microbiana (Grunwald *et al.*, 2009). Esta descripción

concuerta con los resultados obtenidos en el crucero CIMAR 21, donde las aguas superficiales se encontraron sobresaturadas con este gas respecto a las aguas subsuperficiales.



6. CONCLUSIONES

Nuestras mediciones continuas de alta resolución de CH₄ y N₂O a lo largo de la transecta CIMAR 21 durante octubre y noviembre de 2015, proporcionan una importante información sobre el contenido, distribución e intercambio océano-atmósfera de estos gases en el PSO. Las principales diferencias entre las estructuras verticales obtenidas a través del muestreo en continuo respecto al muestreo discreto, se observaron en las oxiclina, principales fuentes de N₂O, de ahí la importancia de mejorar y desarrollar metodologías que permitan dilucidar estructuras que muestran posibles sitios de producción y/o consumo de dicho gas. Una de las ventajas más importantes del muestro continuo es la reducción de errores *in situ* que afectan a la muestra y tiempos de medición, además el sistema en continuo evita contaminaciones por factores externos como diferencia de temperatura, contacto con el aire y manipulación de compuesto tóxicos como el cloruro de mercurio que se utiliza en el muestreo discreto de gases.

A lo largo de la transecta CIMAR 21, las concentraciones más altas de N₂O se encontraron en las oxiclina de las zonas eutrófica y mesotrófica que puede derivarse de los procesos de nitrificación, en tanto, los valores más bajos de N₂O en esta zona se encontraron en el núcleo de la ZMO que puede deberse a la desnitrificación completa. Se sugiere realizar estudios isotópicos a futuro para identificar de manera definitiva las fuentes de N₂O en la región de estudio. El CH₄, por el contrario, se acumula en superficie y picnoclina siendo más alto en la zona eutrófica. El contenido e intercambio CH₄ y N₂O en la interfaz océano-atmósfera disminuyó exponencialmente desde la costa de Caldera hacia el GSPSO (Rapa Nui). Por lo tanto, el borde oriental del Pacífico Sur es una fuente importante de CH₄ y N₂O hacia la atmósfera mientras que el GSPSO actúa como un sumidero de N₂O pero no para el CH₄. Sin embargo, dado el área que abarca la zona oligotrófica (75.000 km²) vs la zona eutrófica (15.000 km²), toda la cuenca del PSO se considera como un sumidero de N₂O con un ingreso neto de $-1,79 \cdot 10^{12} \mu\text{mol d}^{-1}$ hacia el océano superando las emisiones de este gas generado en las oxiclina de la zona costera del PSO. En tanto que las emisiones de CH₄ indican que a lo largo de la transecta CIMAR 21, el océano se comporta como una fuente de este gas con flujos que oscilaron entre $0,89 \pm 2,06 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y $2,78 \pm 2,94 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Con máximos flujos en la zona eutrófica y mínimos en la zona oligotrófica.

En general, las distribuciones superficiales y emisiones de CH₄ y N₂O a lo largo de la

transecta CIMAR 21 se relacionaron directamente con los niveles de clorofila-*a* en la capa fótica. En la zona eutrófica y mesotrófica, la concentración de nutrientes especialmente NO_3^- estuvo directamente relacionada con la concentración de O_2 y N_2O en la columna de agua, revelando posibles procesos microbianos que participan en reacciones de oxidación y reducción de N_2O . Sin embargo, en la zona oligotrófica la distribución de CH_4 y N_2O estuvo dominada principalmente por las variables físicas como temperatura y salinidad debido a que en esta zona no existe un gradiente predominante de O_2 .

Como los flujos más altos de N_2O y CH_4 a lo largo de este transecto se encontraron en las zonas costeras, se sugiere que los eventos de surgencia pueden tener un efecto importante en la emisión de estos gases hacia la atmósfera. Por lo tanto, cualquier cambio en la circulación física relacionado con los cambios en los patrones de viento, ENSO y la intensidad de surgencia podría influir fuertemente en los flujos de N_2O y CH_4 . La continuación de mediciones en este transecto es fundamental para monitorear y predecir cambios futuros en el contenido y distribuciones de estos gases que participan en los ciclos biogeoquímicos.



7. REFERENCIAS

Arévalo-Martínez, D. L., Beyer, M., Krumbholz, M., Piller, I., Kock, A., Steinhoff, T., ... & Bange, H. W. 2013. A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N₂O, CO and CO₂: performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR). *Ocean Science*, 9(6), 1071-1087. Doi: 10.5194/os-9-1071-2013.

Arévalo-Martínez, D. L., Kock, A., Löscher, C. R., Schmitz, R. A., & Bange, H. W. 2015. Massive nitrous oxide emissions from the tropical South Pacific Ocean. *Nature Geoscience*, 8(7), 530. Doi: 10.1038/NGEO2469.

Arévalo-Martínez, D. L., Löscher, C. R., Schmitz, R. A., & Bange, H. W. 2016. Influence of mesoscale eddies on the distribution of nitrous oxide in the eastern tropical South Pacific. *Biogeosciences*, 13(4), 1105. Doi: 10.5194/bg-13-1105-2016.

Anderson, J. J., Okubo, A., Robbins, A. S., & Richards, F. A. 1982. A model for nitrite and nitrate distributions in oceanic oxygen minimum zones. *Deep-Sea Res. Part A*, 29, 1113-1140. Doi: 10.1016/0198-0149(82)90031-0.

Ashok, K., Behera, S. K., Rao, S. A., Weng, H., & Yamagata, T. 2007. El Niño Modoki and its possible teleconnection. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 112(C11). Doi: 10.1029/2006JC003798.

Bange, H. W., Rapsomanikis, S., & Andreae, M. O. 1996. Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1), 197-207. Doi: 10.1029/95GB03834.

Bange, H. W., Rapsomanikis, S., & Andreae, M. O. 2001. Nitrous oxide cycling in the Arabian Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C1), 1053-1065. Doi: 10.1029/1999JC000284.

Bange, H. W., Freing, A., Kock, A., & Löscher, C. R. 2010. Marine pathways to nitrous oxide. *Nitrous oxide and climate change*, 36-62.

Barber, R. T., & Chávez, F. P. 1986. Ocean variability in relation to living resources during the 1982–83 El Niño. *Nature*, 319(6051), 279. Doi: 10.1038/319279a0.

Barnes, R. O., & Goldberg, E. D. 1976. Methane production and consumption in anoxic marine sediments. *Geology*, 4(5), 297-300. Doi: 10.1130/0091-7613(1976).

Bates, T. S., Kelly, K. C., Johnson, J. E., & Gammon, R. H. 1996. A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D3), 6953-6961. Doi: 10.1029/95JD03348.

Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., ... & Marty, J. C. 2001. A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(1), 163-187. Doi: 10.1016/S0967-0637(00)00047-9.

Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C. J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., & Pfannkuche, O. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407(6804), 623. Doi: 10.1038/35036572.

Bogard, M. J., Del Giorgio, P. A., Boutet, L., Chaves, M. C. G., Prairie, Y. T., Merante, A., & Derry, A. M. 2014. Oxic water column methanogenesis as a major component of aquatic CH₄ fluxes. *Nature communications*, 5, 5350. Doi: 10.1038/ncomms6350.

Brainerd, K. E., & Gregg, M. C. 1995. Surface mixed and mixing layer depths. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(9), 1521-1543. Doi: 10.1016/0967-0637(95)00068-H.

Broecker, W. S., & Peng, T. H. 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, 26(1-2),

21-35. Doi: 10.3402/tellusa.v26i1-2.9733.

Burke, R. A., Reid, D. F., Brooks, J. M., & Lavoie, D. M. 1983. Upper water column methane geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Limnology and Oceanography*, 28(1), 19-32. Doi: 10.4319/lo.1983.28.1.0019.

Carini, P., White, A. E., Campbell, E. O., & Giovannoni, S. J. 2014. Methane production by phosphate-starved SAR11 chemoheterotrophic marine bacteria. *Nature communications*, 5. Doi: 10.1038/ncomms5346.

Carrasco, C., Karstensen, J., & Farias, L. 2017. On the Nitrous Oxide Accumulation in Intermediate Waters of the Eastern South Pacific Ocean. *Frontiers in Marine Science*, 4, 24. Doi: 10.3389/fmars.2017.00024.

Claustre, H., Sciandra, A., & Vaulot, D. 2008. Introduction to the special section bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004: the BIOSOPE program. *Biogeosciences Discussions*, 5(1), 605-640.

Cliff, S. S., & Thieme, M. H. 1997. The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in atmospheric nitrous oxide: A mass-independent anomaly. *Science*, 278(5344), 1774-1776. Doi: 10.1126/science.278.5344.1774.

Cline, J. D., Wisegarver, D. P., & Kelly-Hansen, K. 1987. Nitrous oxide and vertical mixing in the equatorial Pacific during the 1982–1983 El Niño. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 34(5-6), 857-873. Doi: 10.1016/0198-0149(87)90041-0.

Codispoti, L. A., & Christensen, J. P. 1985. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 16(4), 277-300. Doi: 10.1016/0304-4203(85)90051-9.

Codispoti, L. A., Brandes, J. A., Christensen, J. P., Devol, A. H., Naqvi, S. W. A., Paerl, H. W.,

& Yoshinari, T. 2001. The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene?. *Scientia Marina*, 65(S2), 85-105. Doi: 10.3989/scimar.2001.65s285.

Codispoti, L. A. 2010. Interesting times for marine N₂O. *Science*, 327(5971), 1339-1340. Doi: 10.1126/science.1184945.

Cohen, Y., & Gordon, L. I. 1979. Nitrous oxide production in the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 84(C1), 347-353. Doi: 10.1029/JC084iC01p00347.

Cook, A. M., Daughton, C. G. & Alexander, M. 1978. Phosphonate utilization by bacteria. *J. Bacteriol.* 133, 85–90.

Corwith, H. L., & Wheeler, P. A. 2002. El Nino related variations in nutrient and chlorophyll distributions off Oregon. *Progress in Oceanography*, 54(1-4), 361-380. Doi: 10.1016/S0079-6611(02)00058-7.

Charpentier, J., Farías, L., & Pizarro, O. 2010. Nitrous oxide fluxes in the central and eastern South Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(3). DOI: 10.1029/2008GB003388.

Chavez, F. P., Ryan, J., Lluch-Cota, S. E., & Niquen, M. 2003. From anchovies to sardines and back: multidecadal change in the Pacific Ocean. *Science*, 299(5604), 217-221. Doi: 10.1126/science.1075880.

Chen, J., & Strous, M. 2013. Denitrification and aerobic respiration, hybrid electron transport chains and co-evolution. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1827(2), 136-144. Doi: 10.1016/j.bbabi.2012.10.002.

Damm, E., Kiene, R. P., Schwarz, J., Falck, E., & Dieckmann, G. 2008. Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. *Marine Chemistry*, 109(1-2), 45-59. Doi: 10.1016/j.marchem.2007.12.003.

Damm, E., Helmke, E., Thoms, S., Schauer, U., Nöthig, E., Bakker, K., & Kiene, R. P. 2010. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean. *Biogeosciences*, 7(3), 1099-1108. Doi: 10.5194/bg-7-1099-2010.

Daneri, G., Dellarossa, V., Quiñones, R., Jacob, B., Montero, P., & Ulloa, O. 2000. Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas. *Marine Ecology Progress Series*, 197, 41-49. Doi: 10.3354/meps197041.

Daniel, I., DeGrandpre, M., & Farías, L. 2013. Greenhouse gas emissions from the Tubul-Raqui estuary (central Chile 36° S). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 134, 31-44. Doi: 10.1016/j.ecss.2013.09.019.

de Angelis, M. A., & Lee, C. 1994. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 39(6), 1298-1308. Doi: 10.4319/lo.1994.39.6.1298.

de Boyer Montégut, C., Madec, G., Fischer, A. S., Lazar, A., & Iudicone, D. 2004. Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C12). Doi: 10.1029/2004JC002378.

Deutsch, C., Gruber, N., Key, R. M., Sarmiento, J. L., & Ganachaud, A. 2001. Denitrification and N₂ fixation in the Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(2), 483-506. Doi: 10.1029/2000GB001291.

Doty, M. S., & Oguri, M. 1956. The island mass effect. *ICES Journal of Marine Science*, 22(1), 33-37.

Elkins, J. W., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Kolb, C. E., & Kaplan, W. A. 1978. Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. *Nature*, 275(5681), 602-606. Doi: 10.1038/275602a0.

Farías, L., Paulmier, A., & Gallegos, M. 2007. Nitrous oxide and N-nutrient cycling in the oxygen minimum zone off northern Chile. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54(2), 164-180. Doi: 10.1016/j.dsr.2006.11.003.

Farías, L., Castro-González, M., Cornejo, M., Charpentier, J., Faúndez, J., Boontanon, N., & Yoshida, N. 2009. Denitrification and nitrous oxide cycling within the upper oxycline of the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Limnology and Oceanography*, 54(1), 132. Doi: 10.4319/lo.2009.54.1.0132.

Farías, L., Fernández, C., Faúndez, J., Cornejo, M., & Alcaman, M. E. 2009. Chemolithoautotrophic production mediating the cycling of the greenhouse gases N₂O and CH₄ in an upwelling ecosystem. *Biogeosciences*, 6(12), 3053-3069. Doi: 10.5194/bg-6-3053-2009.

Farías, L., Faúndez, J., Fernández, C., Cornejo, M., Sanhueza, S., & Carrasco, C. 2013. Biological N₂O fixation in the Eastern South Pacific Ocean and marine cyanobacterial cultures. *PloS one*, 8(5), e63956. Doi: 10.1371/journal.pone.0063956.

Farías, L., Florez-Leiva, L., Besoain, V., Sarthou, G., & Fernández, C. 2015. Dissolved greenhouse gases (nitrous oxide and methane) associated with the naturally iron-fertilized Kerguelen region (KEOPS 2 cruise) in the Southern Ocean. *Biogeosciences*, 12(6), 1925-1940. Doi: 10.5194/bgd-11-12531-2014.

Farías, L., Besoain, V., & García-Loyola, S. 2015. Presence of nitrous oxide hotspots in the coastal upwelling area off central Chile: an analysis of temporal variability based on ten years of a biogeochemical time series. *Environmental Research Letters*, 10(4), 044017.

Farías, L., Sanzana, K., Sanhueza-Guevara, S., & Yevenes, M. A. 2017. Dissolved Methane Distribution in the Reloncaví Fjord and Adjacent Marine System During Austral Winter (41°–43° S). *Estuaries and Coasts*, 40(6), 1592-1606. Doi: 10.1007/s12237-017-0241-2.

Ferry, J. G. 2012. Methanogenesis: ecology, physiology, biochemistry & genetics. Springer Science & Business Media.

Florez-Leiva, L., Damm, E., & Farías, L. 2013. Methane production induced by dimethylsulfide in surface water of an upwelling ecosystem. *Progress in Oceanography*, 112, 38-48. Doi: 10.1016/j.pocean.2013.03.005.

Fuenzalida, R., Schneider, W., Blanco, J. L., Garcés-Vargas, J., & Bravo, L. 2007. Sistema de corrientes Chile-Perú y masas de agua entre Caldera e Isla de Pascua. *Ciencia y Tecnología del Mar*, 30(2).

Fuenzalida, R., Schneider, W., Garcés-Vargas, J., Bravo, L., & Lange, C. 2009. Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(16), 992-1003. DOI: 10.1016/j.dsr2.2008.11.001.

Fujii, A., Toyoda, S., Yoshida, O., Watanabe, S., Sasaki, K. I., & Yoshida, N. 2013. Distribution of nitrous oxide dissolved in water masses in the eastern subtropical North Pacific and its origin inferred from isotopomer analysis. *Journal of Oceanography*, 69(2), 147-157. Doi: 10.1007/s10872-012-0162-4.

Fuhrman, J. A., & Capone, D. G. 1991. Possible biogeochemical consequences of ocean fertilization. *Limnology and Oceanography*, 36(8), 1951-1959. Doi: 10.4319/lo.1991.36.8.1951.

Gonzalez-Valencia, R., Magana-Rodriguez, F., Gerardo-Nieto, O., Sepulveda-Jauregui, A., Martinez-Cruz, K., Walter Anthony, K., ... & Thalasso, F. 2014. In situ measurement of dissolved methane and carbon dioxide in freshwater ecosystems by off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Environmental science & technology*, 48(19), 11421-11428. Doi: 10.1021/es500987j.

Goreau, T. J., Kaplan, W. A., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Valois, F. W., & Watson, S. W. 1980. Production of NO₂-and N₂O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. *Applied and environmental microbiology*, 40(3), 526-532.

Grasshoff, P. (1983). *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie. FRG, 419, 61-72.

Grefe, I., & Kaiser, J. (2014). Equilibrator-based measurements of dissolved nitrous oxide in the surface ocean using an integrated cavity output laser absorption spectrometer. *Ocean Science*, 10(3), 501-512. Doi: 10.5194/os-10-501-2014

Grefe, I., Fielding, S., Heywood, K. J., & Kaiser, J. 2018. Nitrous oxide variability at sub-kilometre resolution in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *PeerJ*, 6, e5100. Doi: 10.7717/peerj.5100.

Grossart, H. P., Frindte, K., Dziallas, C., Eckert, W., & Tang, K. W. 2011. Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(49), 19657-19661. Doi: 10.1073/pnas.1110716108.

Gruber, N. 2011. Warming up, turning sour, losing breath: ocean biogeochemistry under global change. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369 (1943), 1980-1996. doi: 10.1098/rsta.2011.0003.

Grunwald, M., Dellwig, O., Beck, M., Dippner, J. W., Freund, J. A., Kohlmeier, C., ... & Brumsack, H. J. 2009. Methane in the southern North Sea: Sources, spatial distribution and budgets. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(4), 445-456. Doi: 10.1016/j.ecss.2008.11.021.

Hanson, R. S., & Hanson, T. E. 1996. Methanotrophic bacteria. *Microbiological reviews*, 60(2), 439-471.

Helly, J. J., & Levin, L. A. 2004. Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on

continental margins. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(9), 1159-1168. Doi: 10.1016/j.dsr.2004.03.009.

Hinrichs, K. U., & Boetius, A. 2002. The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry. In *Ocean margin systems* (pp. 457-477). Springer, Berlin, Heidelberg. Doi: 10.1007/978-3-662-05127-6_28.

Hippe, H., Caspari, D., Fiebig, K., & Gottschalk, G. 1979. Utilization of trimethylamine and other N-methyl compounds for growth and methane formation by *Methanosarcina barkeri*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(1), 494-498. Doi: 10.1073/pnas.76.1.494.

Holmes, M. E., Sansone F., Terri M., Rust M., and Popp B. 2000. Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: An evaluation based on carbon isotopic ratios. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1), 1-10. Doi: 10.1029/1999GB001209.

Jabłoński, S., Rodowicz, P., & Łukaszewicz, M. 2015. Methanogenic archaea database containing physiological and biochemical characteristics. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 65(4), 1360-1368. Doi: 10.1099/ijs.0.000065.

Jayakumar, D. A., Naqvi, S. W. A., Narvekar, P. V., & George, M. D. 2001. Methane in coastal and offshore waters of the Arabian Sea. *Marine Chemistry*, 74(1), 1-13. Doi: 10.1016/S0304-4203(00)00089-X.

Ji, Q., Babbin, A. R., Jayakumar, A., Oleynik, S., & Ward, B. B. 2015. Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in the Eastern Tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Geophysical Research Letters*, 42(24), 10-755. Doi: 10.1002/2015GL066853.

Ji, Q., Altabet, M. A., Bange, H. W., Graco, M. I., Ma, X., Arevalo-Martinez, D. L., & Grundle, D. S. 2018. Investigating the effect of El Niño on nitrous oxide distribution in the Eastern Tropical South Pacific. *Biogeosciences Discussions*, 1-24. Doi: 10.5194/bg-2018-453.

Jin, X., & Gruber, N. 2003. Offsetting the radiative benefit of ocean iron fertilization by enhancing N₂O emissions. *Geophysical Research Letters*, 30(24). Doi: 10.1029/2003GL018458.

Jones, R. D., & Morita, R. Y. 1983. Methane oxidation by *Nitrosococcus oceanus* and *Nitrosomonas europaea*. *Applied and Environmental Microbiology*, 45(2), 401-410.

Kalvelage, T., Lavik, G., Lam, P., Contreras, S., Arteaga, L., Löscher, C. R., ... & Kuypers, M. M. 2013. Nitrogen cycling driven by organic matter export in the South Pacific oxygen minimum zone. *Nature geoscience*, 6(3), 228. Doi: 10.1038/ngeo1739.

Kamykowski, D., & Zentara, S. J. 1990. Hypoxia in the world ocean as recorded in the historical data set. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(12), 1861-1874. Doi: 10.1016/0198-0149(90)90082-7.

Karl, D. M., & Tien, G. 1992. MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. *Limnology and Oceanography*, 37(1), 105-116. Doi: 10.4319/lo.1992.37.1.0105.

Karl, D. M., & Tilbrook, B. D. 1994. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*, 368(6473), 732. Doi: 10.1038/368732a0.

Karl, D. M., Beversdorf, L., Björkman, K. M., Church, M. J., Martinez, A., & Delong, E. F. 2008. Aerobic production of methane in the sea. *Nature Geoscience*, 1(7), 473-478. Doi: 10.1038/ngeo234.

Kelley, C. A., & Jeffrey, W. H. 2002. Dissolved methane concentration profiles and air-sea fluxes from 41 S to 27 N. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(3). Doi: 10.1029/2001GB001809.

Kiene, R. P., & Visscher, P. T. 1987. Production and fate of methylated sulfur compounds from

methionine and dimethylsulfoniopropionate in anoxic salt marsh sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(10), 2426-2434.

Kiene, R. P. 1991, Production and consumption of methane in aquatic systems. In: Rogers, J. E. And Whitman, W. B. (eds.). *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides and Halomethanes*. Washington, DC : American Society for Microbiology. pp. 111-146.

King, G. M. 1984. Metabolism of trimethylamine, choline, and glycine betaine by sulfate-reducing and methanogenic bacteria in marine sediments. *Applied and environmental microbiology*, 48(4), 719-725.

Kirk, J. T. 1994. *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Cambridge university press.

Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., & Cameron-Smith, P. 2013. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6(10), 813-823. Doi: 10.1038/ngeo1955.

Kits, K. D., Klotz, M. G., & Stein, L. Y. 2015. Methane oxidation coupled to nitrate reduction under hypoxia by the Gammaproteobacterium *Methylomonas denitrificans*, sp. nov. type strain FJG1. *Environmental microbiology*, 17(9), 3219-3232. Doi: 10.1111/1462-2920.12772.

Kock, A., Schafstall, J., Dengler, M., Brandt, P., & Bange, H. W. 2012. Sea-to-air and diapycnal nitrous oxide fluxes in the eastern tropical North Atlantic Ocean. *Biogeosciences (BG)*, 9, 957-964. Doi: 10.1594/PANGAEA.860359.

Kock, A., Arevalo-Martinez, D. L., Löscher, C., & Bange, H. W. 2016. Extreme N₂O accumulation in the coastal oxygen minimum zone off Peru. *Biogeosciences (BG)*, 13(3), 827-840. Doi: 10.5194/bg-13-827-2016.

Kodama, T., Ichikawa, T., Hidaka, K., & Furuya, K. 2015. A highly sensitive and large

concentration range colorimetric continuous flow analysis for ammonium concentration. *Journal of oceanography*, 71(1), 65-75. Doi: 10.1007/s10872-014-0260-6.

Lam, P., Lavik, G., Jensen, M. M., van de Vossenberg, J., Schmid, M., Woebken, D., ... & Kuypers, M. M. 2009. Revising the nitrogen cycle in the Peruvian oxygen minimum zone. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(12), 4752-4757. Doi: 10.1073/pnas.0812444106.

Ledesma Rivera, J., Tam Málaga, J., Graco, M., León, V., Flores Gonzáles, G., & Morón Antonio, O. 2011. Caracterización de la Zona de Mínimo de Oxígeno (ZMO) frente a la costa peruana entre 3° N y 14° S, 1999-2009.

Legendre, L., & Gosselin, M. 1989. New production and export of organic matter to the deep ocean: consequences of some recent discoveries. *Limnology and Oceanography*, 34(7), 1374-1380.

Lenhart, K., Klintzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Bunge, M., Schnell, S., & Keppler, F. 2016. Evidence for methane production by the marine algae *Emiliania huxleyi*. *Biogeosciences*, 13(10), 3163-3174. Doi: 10.5194/bg-13-3163-2016.

Levitus, S., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Baranova, O. K., Garcia, H. E., Locarnini, R. A., & Zweng, M. M. 2012. World ocean heat content and thermosteric sea level change (0–2000 m), 1955–2010. *Geophysical Research Letters*, 39(10). Doi: 10.1029/2012GL051106.

Li, Q. P., Zhang, J. Z., Millero, F. J., & Hansell, D. A. 2005. Continuous colorimetric determination of trace ammonium in seawater with a long-path liquid waveguide capillary cell. *Marine Chemistry*, 96(1-2), 73-85. Doi: 10.1016/j.marchem.2004.12.001.

Löscher, C. R., Kock, A., Könneke, M., LaRoche, J., Bange, H. W., & Schmitz, R. A. 2012. Production of oceanic nitrous oxide by ammonia-oxidizing archaea. *Biogeosciences*, 9(7), 2419-2429. Doi: 10.5194/bg-9-2419-2012.

Lovelock, J. E., Maggs, R. J., & Wade, R. J. 1973. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature*, 241(5386), 194. Doi: 10.1038/241194a0.

Llanillo, P. J., Karstensen, J., Pelegrí, J. L., & Stramma, L. 2013. Physical and biogeochemical forcing of oxygen and nitrate changes during El Niño/El Viejo and La Niña/La Vieja upper-ocean phases in the tropical eastern South Pacific along 86° W. Doi: 10.5194/bg-10-6339-2013.

Marchuk, G. I., Kochergin, V. P., Klimok, V. I., & Sukhorukov, V. A. 1977. On the dynamics of the ocean surface mixed layer. *Journal of Physical Oceanography*, 7(6), 865-875. Doi: 10.1175/1520-0485(1977)007<0865:OTDOTO>2.0.CO;2

Marín, V. H., Escribano, R., Delgado, L. E., Olivares, G., & Hidalgo, P. 2001. Nearshore circulation in a coastal upwelling site off the northern Humboldt Current System. *Continental Shelf Research*, 21(13-14), 1317-1329. Doi: 10.1016/S0278-4343(01)00022-X.

Marinov, I., Doney, S. C., & Lima, I. D. 2010. Response of ocean phytoplankton community structure to climate change over the 21st century: partitioning the effects of nutrients, temperature and light. Doi: 10.5194/bg-7-3941-2010.

Martinez-Rey, J., Bopp, L., Gehlen, M., Tagliabue, A., & Gruber, N. 2015. Projections of oceanic N₂O emissions in the 21st century using the IPSL Earth system model. *Biogeosciences (BG)*, 12(13), 4133-4148. Doi: 10.5194/bg-12-4133-2015.

Mercado, J. M., Sala, I., Salles, S., Cortés, D., Ramírez, T., Liger, E., ... & Bautista, B. 2014. Effects of community composition and size structure on light absorption and nutrient uptake of phytoplankton in contrasting areas of the Alboran Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 499, 47-64. Doi: 10.3354/meps10630.

Metcalf, W. W., Griffin, B. M., Cicchillo, R. M., Gao, J., Janga, S. C., Cooke, H. A., ... & van der Donk, W. A. 2012. Synthesis of methylphosphonic acid by marine microbes: a source for methane in the aerobic ocean. *Science*, 337(6098), 1104-1107. Doi: 10.1126/science.1219875.

Ming, T., Shen, S., & Caillol, S. 2016. Fighting global warming by greenhouse gas removal: destroying atmospheric nitrous oxide thanks to synergies between two breakthrough technologies. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6119-6138. Doi: 10.1007/s11356-016-6103-9.

Montecino, V., Rutllant, J., & Salinas, S. 2005. Coastal ocean circulation off western South America. *The Global Coastal Ocean-Regional Studies and Syntheses*, 11, 273.

Montecino, V., & Lange, C. B. 2009. The Humboldt Current System: Ecosystem components and processes, fisheries, and sediment studies. *Progress in Oceanography*, 83(1-4), 65-79. Doi: 10.1016/j.pocean.2009.07.041.

Monteiro, P. M. S., Van Der Plas, A. K., Melice, J. L., & Florenchie, P. 2008. Interannual hypoxia variability in a coastal upwelling system: Ocean–shelf exchange, climate and ecosystem-state implications. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(4), 435-450. Doi: 10.1016/j.dsr.2007.12.010.

Morales, C. E., Blanco, J. L., Braun, M., Reyes, H., & Silva, N. 1996. Chlorophyll-a distribution and associated oceanographic conditions in the upwelling region off northern Chile during the winter and spring 1993. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 43(3), 267-289. Doi: 10.1016/0967-0637(96)00015-5.

Morales, C. E., Hormazábal, S. E., & Blanco, J. 1999. Interannual variability in the mesoscale distribution of the depth of the upper boundary of the oxygen minimum layer off northern Chile (18–24S): Implications for the pelagic system and biogeochemical cycling. *Journal of Marine Research*, 57(6), 909-932. Doi: 10.1357/002224099321514097.

Morel, A., Claustre, H., & Gentili, B. 2010. The most oligotrophic subtropical zones of the global ocean: similarities and differences in terms of chlorophyll and yellow substance. *Biogeosciences*, 7(10), 3139-3151. Doi: 10.5194/bg-7-3139-2010.

Naqvi, S. W. A., Jayakumar, D. A., Narvekar, P. V., Naik, H., Sarma, V. V. S. S., D'souza, W., ... & George, M. D. 2000. Increased marine production of N₂O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf. *Nature*, 408(6810), 346. Doi: 10.1038/35042551.

Naqvi, S. W. A., Bange, H. W., Farias, L., Monteiro, P. M. S., Scranton, M. I., & Zhang, J. 2010. Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences*, 7, 2159-2190. Doi: 10.5194/bg-7-2159-2010.

Nevison, C. D., Weiss, R. F., & Erickson, D. J. 1995. Global oceanic emissions of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C8), 15809-15820. Doi: 10.1029/95JC00684.

Nevison, C., Butler, J. H., & Elkins, J. W. 2003. Global distribution of N₂O and the ΔN₂O-AOU yield in the subsurface ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4). Doi: 10.1029/2003GB002068.

Ñiquen, M., & Bouchon, M. 2004. Impact of El Niño events on pelagic fisheries in Peruvian waters. *Deep sea research part II: topical studies in oceanography*, 51(6-9), 563-574. Doi: 10.1016/j.dsr2.2004.03.001.

Ostrom, N. E., Russ, M. E., Popp, B., Rust, T. M., & Karl, D. M. 2000. Mechanisms of nitrous oxide production in the subtropical North Pacific based on determinations of the isotopic abundances of nitrous oxide and di-oxygen. *Chemosphere-Global Change Science*, 2(3), 281-290. Doi: 10.1016/S1465-9972(00)00031-3.

Oudot, C., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Mormiche, C., Guevel, M., Ternon, J. F., & Le Corre, P. 2002. Transatlantic equatorial distribution of nitrous oxide and methane. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(7), 1175-1193. Doi: 10.1016/S0967-0637(02)00019-5.

Pack, M. A., Heintz, M. B., Reeburgh, W. S., Trumbore, S. E., Valentine, D. L., Xu, X., & Druffel, E. R. 2015. Methane oxidation in the eastern tropical North Pacific Ocean water column. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(6), 1078-1092. Doi: 10.1002/2014JG002900.

Palma, G. 1999. Sifonóforos (Cnidaria, Hydrozoa) de aguas superficiales de Isla de Pascua. *Investigaciones marinas*, 27, 19-23. Doi: 10.4067/S0717-71781999002700003.

Patey, M. D., Rijkenberg, M. J., Statham, P. J., Stinchcombe, M. C., Achterberg, E. P., & Mowlem, M. 2008. Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(2), 169-182. Doi: 10.1016/j.trac.2007.12.006.

Poth, M., & Focht, D. D. 1985. ¹⁵N kinetic analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. *Applied and Environmental Microbiology*, 49(5), 1134-1141.

Raimbault, P., & Garcia, N. 2008. Evidence for efficient regenerated production and dinitrogen fixation in nitrogen-deficient waters of the South Pacific Ocean: impact on new and export production estimates. *Biogeosciences*, 5(2), 323-338. Doi: 10.5194/bg-5-323-2008.

Ras, J., Claustre, H., & Uitz, J. 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data. *Biogeosciences*, 5(2), 353-369.

Reeburgh, W. S., Ward, B. B., Whalen, S. C., Sandbeck, K. A., Kilpatrick, K. A., & Kerkhof, L. J. 1991. Black Sea methane geochemistry. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38, S1189-S1210. Doi: 10.1016/S0198-0149(10)80030-5.

Reeburgh, W. S. 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107(2), 486-513. Doi: 10.1021/cr050362v.

Repeta, D. J., Ferrón, S., Sosa, O. A., Johnson, C. G., Repeta, L. D., Acker, M., ... & Karl, D. M. 2016. Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 9(12), 884. Doi: 10.1038/ngeo2837.

Sansone, F. J., Popp, B. N., Gasc, A., Graham, A. W., & Rust, T. M. 2001. Highly elevated methane in the eastern tropical North Pacific and associated isotopically enriched fluxes to the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 28(24), 4567-4570. Doi: 10.1029/2001GL013460.

Sansone, F. J., Graham, A. W., & Berelson, W. M. 2004. Methane along the western Mexican margin. *Limnology and oceanography*, 49(6), 2242-2255. Doi: 10.4319/lo.2004.49.6.2242.

Santoso, A., McPhaden, M. J., & Cai, W. 2017. The defining characteristics of ENSO extremes and the strong 2015/2016 El Niño. *Reviews of Geophysics*, 55(4), 1079-1129. Doi: 10.1002/2017RG000560.

Sarmiento, J. L., Slater, R., Barber, R., Bopp, L., Doney, S. C., Hirst, A. C., & Soldatov, V. 2004. Response of ocean ecosystems to climate warming. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(3). Doi: 10.1029/2003GB002134.

Schneider, W., Fuenzalida, R., Rodríguez-Rubio, E., Garcés-Vargas, J., & Bravo, L. 2003. Characteristics and formation of eastern South Pacific intermediate water. *Geophysical Research Letters*, 30(11). Doi: 10.1029/2003GL017086.

Schubert, C. J., Coolen, M. J., Neretin, L. N., Schippers, A., Abbas, B., Durisch-Kaiser, E., & Kuypers, M. M. 2006. Aerobic and anaerobic methanotrophs in the Black Sea water column. *Environmental microbiology*, 8(10), 1844-1856. Doi: 10.1111/j.1462-2920.2006.01079.x.

Signorini, S. R., McClain, C. R., & Dandonneau, Y. 1999. Mixing and phytoplankton bloom in the wake of the Marquesas Islands. *Geophysical Research Letters*, 26(20), 3121-3124. Doi:

10.1029/1999GL010470.

Sowers, K. R., & Ferry, J. G. 1983. Isolation and characterization of a methylotrophic marine methanogen, *Methanococcoides methylutens* gen. nov., sp. nov. *Applied and environmental microbiology*, 45(2), 684-690.

Sprintall, J., & Roemmich, D. 1999. Characterizing the structure of the surface layer in the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C10), 23297-23311. Doi: 10.1029/1999JC900179.

Steinle, L., Maltby, J., Treude, T., Kock, A., Bange, H. W., Engbersen, N., ... & Niemann, H. 2017. Effects of low oxygen concentrations on aerobic methane oxidation in seasonally hypoxic coastal waters. Doi: 10.5194/bg-14-1631-2017.

Stramma, L., Johnson, G. C., Sprintall, J., & Mohrholz, V. 2008. Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *science*, 320(5876), 655-658. Doi: 10.1126/science.1153847.

Stramma, L., Fischer, T., Grundle, D., Krahnemann, G., Bange, H. W., & Marandino, C. 2016. Observed El Niño conditions in the eastern tropical Pacific in October 2015. *Ocean Science*, 12(4), 861-873. Doi: 10.5194/os-12-861-2016.

Thomson, R. E., & Fine, I. V. 2003. Estimating mixed layer depth from oceanic profile data. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 20(2), 319-329. Doi: 10.1175/1520-0426(2003)020<0319:EMLDFO>2.0.CO;2.

Tian, H., Lu, C., Ciais, P., Michalak, A. M., Canadell, J. G., Saikawa, E., & Yang, J. 2016. The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere. *Nature*, 531(7593), 225. doi: 10.1038/nature16946.

Tilbrook, B. D., & Karl, D. M. 1995. Methane sources, distributions and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre. *Marine Chemistry*, 49(1), 51-64. Doi:

10.1016/0304-4203(94)00058-L.

Troncoso, M., Garcia, G., Verdugo, M. J., & Farias, L. (2018). Towards high-resolution vertical measurements of dissolved greenhouse gases (nitrous oxide and methane) and nutrients in the eastern South Pacific. *Frontiers in Marine Science*, 5, 148. Doi: 10.3389/fmars.2018.00304.

Tseng, H. C., Chen, C. T. A., Borges, A. V., DelValls, T. A., & Chang, Y. C. 2017. Methane in the South China Sea and the Western Philippine Sea. *Continental Shelf Research*, 135, 23-34. Doi: 10.1016/j.csr.2017.01.005

Vila-Costa, M., Simó, R., Harada, H., Gasol, J. M., Slezak, D., & Kiene, R. P. 2006. Dimethylsulfoniopropionate uptake by marine phytoplankton. *Science*, 314(5799), 652-654. Doi: 10.1126/science.1131043.

von Dassow, P., & Collado-Fabbri, S. 2014. Oceanografía biológica, ciclos biogeoquímicos y funcionamiento del ecosistema pelágico de la región centro-este del Giro del Pacífico Sur: centrado en Isla de Pascua e Isla Salas y Gómez. *Latin american journal of aquatic research*, 42(4), 703-742. Doi: 10.3856/vol42-issue4-fulltext-4.

Wakeham, S. G., & Lee, C. 1993. Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. In *Organic geochemistry* (pp. 145-169). Springer, Boston, MA. Doi: 10.1007/978-1-4615-2890-6_6.

Ward, B. B. 2000. Nitrification and the marine nitrogen cycle. *Microbial ecology of the oceans*, 427-453.

Weiss, R. F., & Price, B. A. 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine chemistry*, 8(4), 347-359. Doi: 10.1016/0304-4203(80)90024-9.

Wiesenburg, D. A., & Guinasso Jr, N. L. 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of chemical and engineering*

data, 24(4), 356-360. Doi: 10.1021/je60083a006.

White, A. K., & Metcalf, W. W. 2007. Microbial metabolism of reduced phosphorus compounds. *Annu. Rev. Microbiol.*, 61, 379-400. Doi: 10.1146/annurev.micro.61.080706.093357.

Wilson, S. T., Ferrón, S., & Karl, D. M. 2017. Interannual variability of methane and nitrous oxide in the North Pacific Subtropical Gyre. *Geophysical Research Letters*, 44(19), 9885-9892. Doi: 10.1002/2017GL074458.

Wuebbles, D. J. 2009. Nitrous oxide: no laughing matter. *Science*, 326(5949), 56-57. Doi: 10.1126/science.1179571.

Yoshikawa, C., Hayashi, E., Yamada, K., Yoshida, O., Toyoda, S., & Yoshida, N. 2014. Methane sources and sinks in the subtropical South Pacific along 17S as traced by stable isotope ratios. *Chemical Geology*, 382, 24-31. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.024.

Yoshinari, T. 1976. Nitrous oxide in the sea. *Marine Chemistry*, 4(2), 189-202. Doi: 10.1016/0304-4203(76)90007-4.

Zeikus, J. G., & Winfrey, M. R. 1976. Temperature limitation of methanogenesis in aquatic sediments. *Applied and environmental microbiology*, 31(1), 99-107.

Zhang, J. Z., & Chi, J. I. E. 2002. Automated analysis of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters with liquid waveguide. *Environmental science & technology*, 36(5), 1048-1053. Doi: 10.1021/es011094v.

8. ANEXO

Tabla 1. Posición geográfica de las estaciones y profundidad de muestreo, CIMAR 21.

Estación	Latitud	Longitud	Muestreo	Profundidad (m)	Muestras
1	26°59,911´S	70°52,802´W	Roseta	0	Gases y Nutrientes
1	26°59,911´S	70°52,802´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
1	26°59,911´S	70°52,802´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
1	26°59,911´S	70°52,802´W	Roseta	30	Gases y nutrientes
1	26°59,911´S	70°52,802´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
1	26°59,911´S	70°52,802´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	PPS	175	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	PPS	75	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	30	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	50	Gases y nutrientes

3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	350	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
3	26°59,794´S	71°01,823´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	15	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	125	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	150	Gases y nutrientes

6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
6	26°59,465´S	72°42,70´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	125	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	200	Gases y nutrientes

9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
9	27°03,635´S	76°05,568´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
10	27°00,120´S	77°34,53´W	PPS	250	Gases y nutrientes
10	27°00,120´S	77°34,53´W	PPS	180	Gases y nutrientes
10	27°00,120´S	77°34,53´W	PPS	80	Gases y nutrientes
10	27°00,120´S	77°34,53´W	PPS	50	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	175	Gases y nutrientes

11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
11	27°00,108´S	79°05,936´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	300	Gases y nutrientes

13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
13	27°00,206´S	82°51,177´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	15	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
16	27°00,314´S	86°32,972´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	0	Gases y nutrientes

18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
18	27°01,449´S	89°34,099´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	15	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	50	Gases y nutrientes

20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	125	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
20	26°59,672´S	92°36,196´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	200	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	175	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	botella manual	25	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	10	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	50	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	100	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	150	Gases y nutrientes

24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	300	Gases y nutrientes
24	27°00,331´S	98°38,884´W	Botella manual	500	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	400	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	300	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	250	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	200	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	170	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	150	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	PPS	100	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	Botella manual	0	Gases y nutrientes
26	26°59,900´S	101°36,0´W	Botella manual	50	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	175	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	150	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	200	Gases y nutrientes

30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	250	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	10	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	0	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	25	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	50	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	75	Gases y nutrientes
30	27°00,778´S	107°34,492´W	Botella manual	100	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Roseta	125	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Segunda roseta	150	Gases y nutrientes
55	27°14,153´S	109°29,549´W	Segunda roseta	175	Gases y nutrientes

55	27°14,153´S	109°29,549´W	Segunda roseta	200	Gases y nutrientes
40	27°06,490´S	109°12,315´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
40	27°06,490´S	109°12,315´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
40	27°06,490´S	109°12,315´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
40	27°06,490´S	109°12,315´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
40	27°06,490´S	109°12,315´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
40	27°06,490´S	109°12,315´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
46	27°02,600´S	109°20,423´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	10	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	25	Gases y nutrientes

59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
59	27°09,400´S	108°59,7´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	175	Gases y nutrientes

64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
64-A	26°33,929´S	105°41,804´W	Roseta	500	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	0	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	20	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	25	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	50	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	75	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	100	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	150	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	175	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	200	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	250	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	300	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	400	Gases y nutrientes
66	26°29,800´S	105°35,00´W	Roseta	500	Gases y nutrientes

79	26°27,9'S	105°23,3'W	Roseta	0	Gases y nutrientes
79	26°27,9'S	105°23,3'W	Roseta	10	Gases y nutrientes
79	26°27,9'S	105°23,3'W	Roseta	20	Gases y nutrientes
79	26°27,9'S	105°23,3'W	Roseta	25	Gases y nutrientes
79	26°27,9'S	105°23,3'W	Roseta	50	Gases y nutrientes
71	26°29,640'S	105°22,802'W	Roseta	0	Gases y nutrientes
71	26°29,640'S	105°22,802'W	Roseta	10	Gases y nutrientes
71	26°29,640'S	105°22,802'W	Roseta	20	Gases y nutrientes
71	26°29,640'S	105°22,802'W	Roseta	25	Gases y nutrientes
71	26°29,640'S	105°22,802'W	Roseta	50	Gases y nutrientes

Fuente: Elaboración propia.

Muestreo continuo: PPS y termosalinómetro, muestras de gases analizadas en Picarro G2308 acoplado a la membrana PermSelect. Muestras de nutrientes analizadas en el autoanalizador Seal de cuatro canales.

Muestreo discreto: Roseta y Botella Manual muestras analizadas en Cromatógrafo de gas Shimadzu 17A

Tabla 2. Coeficiente de permeabilidad de distintos gases

Gas	Fórmula	Masa Molar (g/mol)	Permeabilidad Silicona (Barrer)*
Metano	CH ₄	16,04	950
Óxido Nitroso	N ₂ O	44,01	4350

Fuente: Elaboración propia.

*1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm-Hg}$
(Tomada de <http://permselect.com/membranes>)

