

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**Dinámica de auto-regulación de la actividad en la Zona de Mínima de Oxígeno
frente al Perú**

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

Jonathan Bruno Valle Rodríguez

Callao - Perú

Agosto - 2013

HOJA DE PRESENTACIÓN
DINÁMICA DE AUTO-REGULACIÓN DE LA ACTIVIDAD EN LA ZONA DE MÍNIMA
DE OXÍGENO FRENTE AL PERÚ

JONATHAN BRUNO VALLE RODRÍGUEZ

Tesis presentada a consideración del Cuerpo de Docentes de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el Título de Licenciado en Física.

Aprobado por:

Lic. Eladio Casapía Almonte

Presidente

Dr. Rafael arlos Reyes

Vocal

Mg. Edgar Zárate Sarapura

Secretario

Dr. Richard Toribio Saavedra

Suplente

CALLAO – PERÚ

AGOSTO 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

VALLE RODRÍGUEZ, JONATHAN BRUNO

Dinámica de auto-regulación de la actividad en la Zona de Mínima de Oxígeno frente al Perú, Callao (2013).

ix, 129. (UNAC, Licenciado en Física, 2013)

Tesis, Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática.

Física.

DEDICATORIA

A mis Padres, Marleny y Santiago, a mi Abuelita Cristina y a mis hermanos.

Los Quiero Mucho.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por su gran ayuda en las etapas difíciles. Agradezco de manera muy especial a Aurelien Paulmier por haberme dado la oportunidad de trabajar con él, e investigar sobre un tema desconocido para mí, gracias por la paciencia brindada en todo momento, en cada una de la extensas revisiones de la tesis que eran de nunca acabar!, gracias por tus valiosos conocimientos, comentarios y sugerencias, los cuales siempre fueron constructivos para el desarrollo de esta tesis, gracias por mostrarme un camino que recién empieza, y por supuesto gracias por tu amistad.

Al Profesor Jorge Quispe, por haberme guiado en los primeros pasos en esta amplia área de investigación, que empezaron en la Universidad y que continúan ahora con el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a Ivonne Montes por su ayuda con los diagramas de Taylor y sus otros consejos, también a Melanie y Katixa, que fueron mis compañeras en la oficina del 6to piso y cuyos momentos con ellas fueron agradables.

Al Instituto de investigación para el desarrollo (IRD) por haber financiado mi trabajo de tesis, y por brindar todas las facilidades que un estudiante podría desear, gracias también al Instituto del Mar del Perú (IMARPE), por haberme permitido utilizar sus instalaciones durante todo este periodo.

A mis Padres, hermanos, tíos y a mi abuelita, siempre puedo escuchar de ellos una palabra de aliento, gracias por siempre confiar en mí y apoyarme en todo momento.

Finalmente a mis compañeros de la UNAC, Rosmery, Andrea, Saúl, Eder, José Luis (Pepe), Nicolás, y Alex, con los que siempre pase grandes momentos durante los años de estudio de la carrera, y aunque algunos emigraron a otra carrera, siempre encontrábamos ocasiones para reunirnos.

RESUMEN

Esta tesis se basó en el estudio de la influencia de procesos físicos de advección y difusión sobre un sistema auto-regulador biogeoquímico en la zona de mínima de oxígeno frente al Perú. Nuestro estudio de las Zonas de Mínima de Oxígeno (ZMO) se concentra sobre todo en comprender los procesos que ocurren en la frontera superior de esta, en el límite de las aguas oxigenadas y desoxigenadas, denominado también como oxiclina. Los procesos biogeoquímicos que ocurren en la parte superior de la ZMO (Nitrificación, Desnitrificación, Anammox, DNRA, Remineralización, Fijación, Fotosíntesis) están fuertemente relacionados con la pérdida de oxígeno y de nutrientes (NO_3), afectando principalmente a las especies que habitan las zonas oxigenadas.

El estudio se basa principalmente en determinar de manera cualitativa y cuantitativa el efecto que tienen los procesos físicos de advección y difusión sobre el oxígeno, nitrato, nitrito y amonio, las cuales serán nuestras variables de estudio; además son las variables más importantes y más afectadas del sistema mencionado. Utilizaremos un modelo desarrollado por nosotros, el modelo AMOS (Modelo de la Actividad para la Estructura de la Oxiclina), que será nuestra principal herramienta de trabajo. Este modelo utiliza datos de alta resolución vertical (medidas aproximadas de cada 2 metros para el nitrato, nitrito y amonio y de cada 0.5 metros para el oxígeno).

El análisis se hizo de dos maneras, una en la que se consideró sólo los procesos biogeoquímicos llamada solución particular, y la otra que considera tanto los procesos físicos como biogeoquímicos, llamado solución RK4. La solución RK4 considera soluciones promedios y también la obtención de un perfil vertical similar a los medidos (observados).

Los resultados obtenidos con la solución particular muestran valores que no se aproximan al promedio de los valores observados, mientras que los obtenidos con la solución RK4 se asemejan más al promedio de los observados, lo cual muestra que el sistema posee gran influencia de los procesos físicos. Posteriormente se hace un análisis más detallado sobre el accionar de los procesos de difusión y advección en nuestras cuatro variables, obteniéndose que es el proceso de difusión (en promedio), la que tiene mayor influencia. Luego se hizo un análisis similar de manera vertical con los perfiles obtenidos del modelo AMOS, y se obtuvo que en absoluto los procesos físicos son más intensos que los procesos biogeoquímicos, pero de forma neta los procesos físicos pueden atenuarse y los procesos biogeoquímicos adquieren mayor influencia sobre nuestras variables sobre todo en profundidades mayores a los 100 metros.

Palabras clave: Auto-regulación, modelamiento, difusión, advección, Zona de mínima de oxígeno, procesos biogeoquímicos,

ABSTRACT

This thesis is based on the study of the influence of physical processes of advection and diffusion on a biogeochemical self-regulatory system in the oxygen minimum zone off Peru. Our study of the Oxygen Minimum Zone (OMZ) is mainly concentrated on understanding the processes occurring in the upper border of this, in the limit of oxygenated and deoxygenated water, also referred to as oxycline. Biogeochemical processes occurring in the upper part of the OMZ (nitrification, denitrification, Anammox, DNRA, Remineralization, fixation, photosynthesis) are strongly related to the loss of oxygen and nutrient (NO_3), mainly affecting the species inhabiting oxygenated areas.

The study is based on determining qualitatively and quantitatively the effect of physical processes of advection and diffusion on oxygen, nitrate, nitrite and ammonium, which will be our study variables, in addition, are the most important and affected variables of mentioned system. We use a model developed by us, the AMOS model (Model of Activity for oxycline structure), which will be our main tool. This model uses high vertical resolution data (measuring approximately every two meters for nitrate, nitrite and ammonium and every 0.5 meter for oxygen).

The analysis was done in two ways, one in which only considered biogeochemical processes called particular solution, and another that considers both physical and biogeochemical processes, called RK4 solution. RK4 solution, considered averages solutions and obtaining a vertical profile similar to the measured (observed).

The results obtained with the particular solution, show values that do not approximate the average of the observed values, while those obtained with the RK4 solution are closer to the average of those observed, which shows that the system possess great influence of the physical processes. Later, a more detailed analysis of the actions of the processes of diffusion and advection in our four variables, show that is the diffusion process (on average) has the greatest influence. Then a similar analysis vertically was made with profiles obtained of AMOS model, obtaining on absolute base, that the physical processes are more intense than biogeochemical processes, but on net base, physical processes can be mitigated and biogeochemical processes become more influence on our variables especially in depths greater than 100 meters.

Keywords: Self-regulation, modeling, diffusion, advection, oxygen minimum zone, biogeochemical processes,

ÍNDICE

| | |
|---|------------|
| <i>Resumen</i> | <i>vi</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>vii</i> |
| CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 <i>Generalidades</i> | 2 |
| 1.2 <i>Visión general del oxígeno marino</i> | 3 |
| 1.2.1 <i>Escala global</i> | 3 |
| 1.2.2 <i>Zonas de Mínima de Oxígeno (ZMO)</i> | 5 |
| 1.3 <i>Visión general del nitrógeno marino</i> | 10 |
| 1.3.1 <i>Perfiles globales promedio</i> | 11 |
| 1.3.2 <i>Nitrato</i> | 13 |
| 1.3.3 <i>Nitrito</i> | 14 |
| 1.3.4 <i>Amonio</i> | 15 |
| CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS | 19 |
| 2.1 <i>Marco Teórico</i> | 20 |
| 2.1.1 <i>Ecuación de conservación de trazadores</i> | 20 |
| 2.1.2 <i>Procesos físicos</i> | 21 |
| 2.1.2.a <i>La advección</i> | 21 |
| 2.1.2.b <i>La difusión</i> | 23 |
| 2.1.2.c <i>Medidas del Transporte y Mezcla Vertical</i> | 25 |
| 2.1.3 <i>Procesos Biogeoquímicos</i> | 26 |
| 2.1.3.a <i>La Remineralización Aeróbica (AR)</i> | 27 |
| 2.1.3.b <i>La Fotosíntesis (FS)</i> | 27 |
| 2.1.3.c <i>La Nitrificación (N1 y N2)</i> | 28 |
| 2.1.3.d <i>La Desnitrificación (D1 y D2)</i> | 28 |
| 2.1.3.e <i>El Anammox (A)</i> | 29 |
| 2.1.3.f <i>La Reducción Deasimilativa de Nitrato a Amonio o DNRA (DN)</i> | 30 |

| | | |
|--|---|-----|
| 2.1.3.g | <i>La Fijación de Nitrógeno (FN)</i> | 30 |
| 2.2 | <i>Desarrollo del modelo, parametrizaciones e hipótesis específicas</i> | 31 |
| 2.2.1 | <i>Modelo de Anderson</i> | 31 |
| 2.2.2 | <i>Modelo AMOS</i> | 32 |
| 2.2.2.a | <i>Adición de Variables y Procesos</i> | 33 |
| 2.2.2.b | <i>Ecuación de Michaelis – Menten</i> | 34 |
| 2.2.2.c | <i>Solución Teórica y Numérica</i> | 38 |
| 2.3 | <i>Validación del modelo AMOS</i> | 42 |
| 2.3.1 | <i>Herramientas de Validación (observaciones, datos, parámetros, estadística)</i> | 42 |
| 2.3.2 | <i>Análisis de las Salidas del Modelo AMOS con Teoría y Observaciones, test de sensibilidad y configuración de referencia</i> | 50 |
| CAPÍTULO III: RESULTADOS | | 64 |
| 3.1 | <i>Estados Promedios de Equilibrio</i> | 65 |
| 3.2 | <i>Variabilidad Vertical: Perfiles y Cuantificación</i> | 68 |
| 3.3 | <i>Síntesis y Cuantificación</i> | 79 |
| CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN | | 85 |
| 4.1 | <i>Influencia de la física sobre los estados de equilibrio del sistema y sobre sus variaciones verticales</i> | 86 |
| 4.2 | <i>Mecanismos auto – reguladores</i> | 92 |
| 4.3 | <i>Otros modelos Biogeoquímicos</i> | 103 |
| CAPÍTULO V: CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS | | 105 |
| BIBLIOGRAFÍA | | 108 |
| ANEXO | | 114 |

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

En los océanos se pueden distinguir regiones de baja concentración de oxígeno, estas regiones son llamadas Zonas de Mínima de Oxígeno (ZMO). Las ZMO son capas subsuperficiales de aguas subóxicas¹ y con un espesor de cientos de metros. Las ZMO de mayor intensidad (concentraciones de O₂ bajo 20 µmol/l) se encuentran al Este del Océano Pacífico y al Norte del Océano Índico [Paulmier y Ruiz-Pino, 2008].

En el Océano Pacífico estas zonas coinciden con el sistema de afloramiento de la Corriente del Humboldt, siendo esta una de las áreas de mayor productividad en el mundo en términos de pesca [Chavez *et al.*, 2008], las zonas de mínima de oxígeno actúan como barreras respiratorias, afectando a muchas especies marinas, esto afectaría de gran manera a países como el nuestro, que basan parte de su economía y alimentación en la pesca. Las ZMO son manejadas por procesos físicos y biogeoquímicos, a gran escala es predominada por circulación oceánica (circulación termohalina), y de manera regional, frente a nuestras costas, depende de la advección de aguas de baja concentración de oxígeno (O₂) provenientes del Ecuador por la subcorriente Perú-Chile [Strub *et al.*, 1998]; a estos se le añaden el consumo de oxígeno producido por una fuerte remineralización de la materia orgánica producida en superficie [Paulmier y Ruiz-Pino, 2008].

Las Zonas de Mínima de Oxígeno tienen gran importancia sobre los ciclos del oxígeno y nitrógeno marino, este último es uno de los más complejos de todos los ciclos biogeoquímicos del mar, porque está presente bajo 7 formas distintas según el grado de oxidación, del ion nitrato (+V)² al ion amonio (-III). Además, a menudo es un nutriente limitante en la producción biológica, y tiene influencias sobre los ciclos de otros elementos, como el ciclo del oxígeno, carbono y el fósforo.

Haremos una visión general de estos principales ciclos (oxígeno y nitrógeno), describiendo como estos son afectados por procesos físicos y biológicos.

¹ Aguas subóxicas: aguas con concentraciones bajas de oxígeno, menores a los 0.5 ml/L

² Corresponde al estado de oxidación del ion.

1.2 Visión general del oxígeno marino

El oxígeno tiene un rol importante sobre la evolución de la Tierra y es un elemento clave para la biología y para los ciclos de elementos geoquímicos³; este representa alrededor de 21% del volumen en la atmósfera y es el más favorable aceptor terminal de electrones para la oxidación de la materia orgánica [Ulloa y Pantoja, 2008].

Hay dos principales fuentes de oxígeno para los océanos, una a través de la difusión de oxígeno gaseoso en la interfase aire-mar y la otra del oxígeno obtenido de la fotosíntesis de las plantas marinas; ambos procesos ocurren principalmente en los niveles superiores de la columna de agua, por ello que la cantidad de oxígeno es mayor en los primeros metros debajo de la superficie del mar.

1.2.1 Escala global

La distribución del oxígeno en la superficie del mar, se debe en gran medida a las diferencias térmicas del océano; la solubilidad del oxígeno en el agua es directamente proporcional a la presión e inversamente proporcional a la temperatura, por lo tanto las zonas de mayores temperaturas superficiales (ecuatoriales y tropicales) poseen menor disolución y menor concentración de oxígeno en el agua de mar; mientras que en las regiones polares, la temperatura superficial del mar es más fría, lo que favorece una mayor disolución y mayor concentración de oxígeno en el mar (figura 1.1).

Datos de temperatura y salinidad indican que a la escala del océano global, las aguas profundas en todas las cuencas oceánicas provienen de las regiones polares, que se caracterizan por tener masas de agua muy frías y ricas en oxígeno; estas masas de agua se hunden a causa de su alta densidad, y fluyen hacia el ecuador, este transporte de masas de agua es conocida como circulación termohalina. El transporte es el proceso de advección⁴ (figura 1.2), y aunque es un proceso lento, ocurre a una tasa que cumple satisfactoriamente con la demanda de oxígeno de las escasas poblaciones de aguas profundas.

³ Los elementos geoquímicos son, en una escala de mayor a menor abundancia: oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio.

⁴ Advección, es el movimiento de un fluido de manera horizontal y vertical.

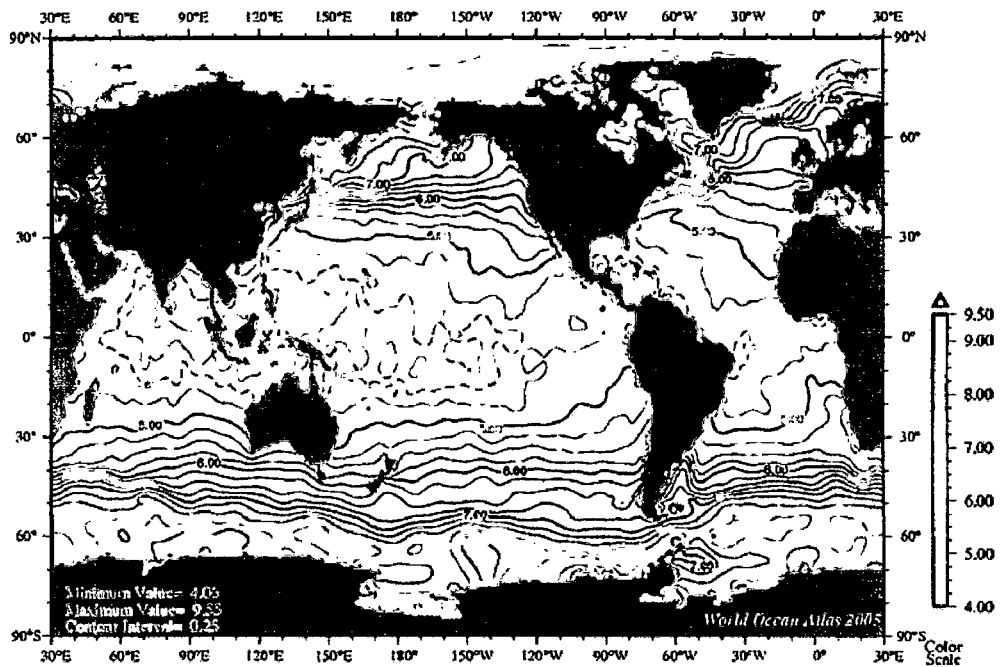


Figura 1.1: Promedio anual de oxígeno disuelto en $[ml/l]^5$ en la superficie del mar, los colores corresponden a la barra en la derecha (Fuente: NOAA, World Ocean Atlas 2005).

Sin embargo la concentración de oxígeno en aguas intermedias (entre 100 – 1000 m profundidad) son más bajas que las aguas superficiales que se encuentran encima, y que las aguas profundas debajo de estas [Wyrski, 1962].

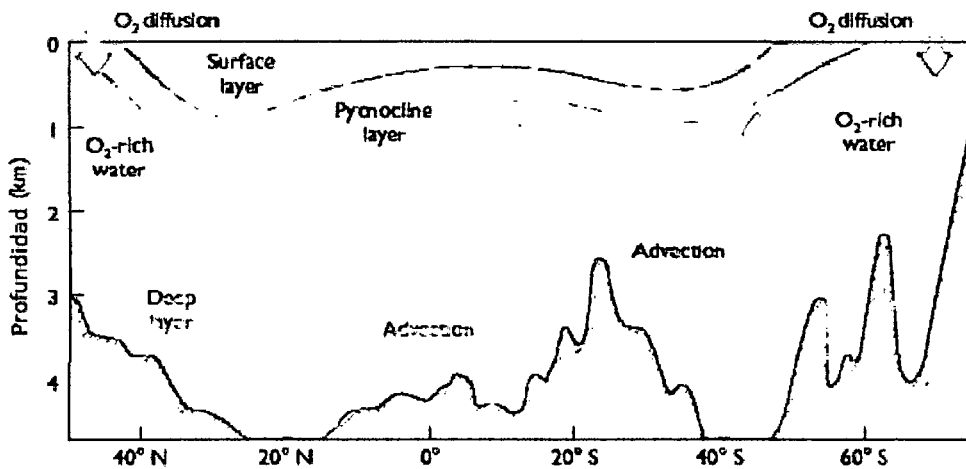


Figura 1.2: Las aguas profundas de los océanos son aireadas por advección de aguas frías, densas y ricas en oxígeno, proveniente de las regiones polares.

⁵ Equivalencias: $1 ml/l \approx 44.66 \mu mol/l$, $1 \mu mol/kg \approx 1.027 \mu mol/l$; algunos autores utilizan: $ml L^{-1}$ y $\mu mol L^{-1}$

1.2.2 Zonas de Mínima de Oxígeno (ZMO)

En algunas regiones, la lenta dinámica de circulación y el consumo biogeoquímico de oxígeno por degradación de la materia orgánica producida en aguas superficiales, asociada a una alta productividad primaria inducida por afloramiento, causan que las concentraciones de oxígeno en aguas subsuperficiales caigan por debajo de los $20 \mu\text{M}$ e incluso a niveles anóxicos⁶; estas regiones permanentes de bajo oxígeno son llamados zonas de mínima de oxígeno (ZMO) (figura 1.3).

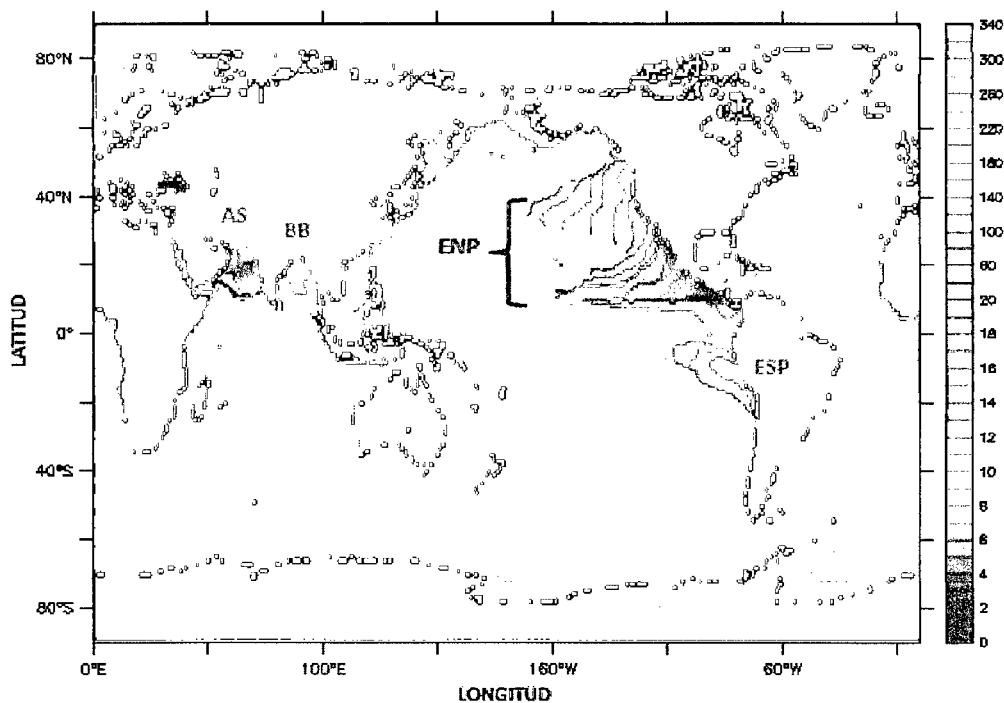


Figura 1.3: Mapa de las concentraciones mínimas de oxígeno en μM a partir de la climatología anual del World Ocean Atlas 2005. Las zonas en rojo indican las principales zonas de mínima de oxígeno (ZMO): Pacífico Sur Este (ESP), Pacífico Norte Este (ENP), Bahía de Bengala (BB), Mar de Arabia (AS). La isoclinas indican la profundidad superior del core (núcleo) de las ZMO. (Fuente: Paulmier y Ruiz-Pino, 2009).

La distribución vertical de oxígeno muestra un patrón diferente en latitudes bajas y en latitudes medias. Se distingue una capa superficial de agua cálida con gran contenido de oxígeno disuelto que es separada, de aguas profundas más frías y aireadas, por una zona de mínima de oxígeno cuya extensión vertical varía entre los 150 a 1500 metros por debajo de la superficie del mar (figura 1.4).

⁶ Anóxico, es la condición en la cual las concentraciones de oxígeno disuelto son muy bajas llegando casi a cero.

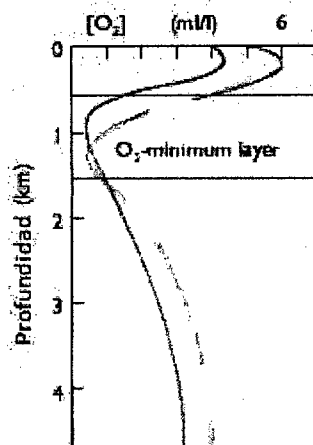


Figura 1.4: Perfiles verticales de oxígeno disuelto en el océano Atlántico, se distinguen dos regiones bien ventiladas, aguas superficiales y aguas profundas, separadas por una zona de mínima de oxígeno.

Las ZMO son áreas con baja biodiversidad de microfauna, y son inhabitables para la mayoría de los recursos marinos comerciables. Sin embargo en estas zonas habitan bacterias que oxidan sulfuro, respiran nitrato y otras que se adaptan a estas condiciones bajas de oxígeno [Gallardo, 1977; Levin, 2003; Risgard-Petersen et al., 2006]. Además, las bacterias al descomponer la materia orgánica⁷ muerta reducen el oxígeno disuelto, mientras que otras agotan el oxígeno a través de otros procesos aeróbicos como la nitrificación⁸.

En el núcleo de la ZMO, la población es escasa debido a que el alimento también lo es, y sobre todo el déficit de oxígeno constituye una barrera respiratoria para la mayoría de los micro- y macro-organismos.

Por debajo del núcleo de la ZMO, la demanda de oxígeno disuelto es baja, lo cual permite que la concentración de oxígeno se incremente con la profundidad. Debido a que la producción de oxígeno es restringida a las aguas superficiales; el oxígeno disuelto que se encuentra en estas profundidades tuvo que haber sido traída de las aguas superficiales de las regiones polares.

⁷ Materia orgánica, está formada por moléculas fabricadas por los seres vivos; son moléculas hechas a base sobre todo oxígeno, hidrogeno, carbono y nitrógeno, son grandes, complejas y diversas, como proteínas, hidratos de carbono, también pueden ser restos de animales y plantas.

⁸ Nitrificación, es el proceso en el que el amonio es oxidado a nitrito y posteriormente a nitrato, con consumo de oxígeno.

Las ZMO también juegan un rol esencial en el ciclo global del nitrógeno, por ejemplo: el amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), y en forma de gases el óxido nitroso⁹ (N_2O) y el dinitrógeno (N_2). Estos compuestos de nitrógeno intervienen en diferentes procesos bacterianos. Las ZMO son zonas asociadas especialmente con la desnitrificación¹⁰, estas solo ocurren en regiones deficientes de oxígeno (O_2) mediante actividad bacteriana [Codispoti et al., 2001].

Las ZMO están involucradas en los ciclos de importantes gases climáticos. Son conocidas por ser zonas de máximo de CO_2 [Paulmier et al., 2011], y en estas zonas se producen alrededor de 50% del N_2O oceánico [Bange et al., 1996], y CH_4 [Cicerone and Oremland, 1988].

Químicamente, las ZMO están asociadas con acidificación debido a un bajo pH cercano a 7.5 [Paulmier, 2006], que favorecen la reducción de especies químicas, y también producen H_2S , un gas 1000 veces más tóxico que el cianuro [Dugdale et al., 1977].

Aunque las zonas de mínima de oxígeno se caracterizan por tener baja concentración de oxígeno, no todas ellas poseen los mismos rangos bajos de oxígeno.

➤ Criterio para la estimación de la ZMO

Para caracterizar y determinar la superficie y volumen de una ZMO, utilizaremos el criterio CRIO (CRiterio sobre O_2), este se basa en un perfil característico de O_2 definido para la ZMO del Pacífico Sur Este frente a Chile, de aproximadamente 200 datos colectados entre el 2000 - 2002, de alta resolución de muestreo y precisión de $0.5 - 1.0 \mu M$ [Paulmier et al., 2006].

CRIO ha sido definido tomando en cuenta el núcleo de la ZMO, pero también los gradientes de oxígeno superiores e inferiores, que corresponden a los niveles superficiales (oxiclina) y profundos (gradiente de oxígeno inferior) del océano. El núcleo de la ZMO ha sido definido por una concentración de oxígeno menor a 20

⁹ Óxido nitroso (N_2O), es un gas de efecto invernadero de gran potencial, que comparado al CO_2 , tiene 310 veces la capacidad de atrapar calor en la atmósfera.

¹⁰ Desnitrificación, es la reducción del ion NO_3^- a nitrógeno molecular (N_2).

micro mol ($O_2 < 20 \mu M$)¹¹ (figura 1.5 a), esta corresponde a una concentración mínima de oxígeno a partir de la cual la desnitrificación es observada clásicamente en la columna de agua.

Otra definición para la ZMO se da en [Stramma et al., 2008], aquí proponen diversos valores para las diferentes regiones desoxigenadas, por ejemplo: proponen valores de 60, 90 y 120 $\mu mol kg^{-1}$, para el Atlántico Sur, Ecuatorial y Norte respectivamente; mientras que dan valores de 60 y 90 $\mu mol kg^{-1}$ para el Este y el Centro del Pacifico Ecuatorial respectivamente (figura 1.5 b), y para el Océano Indico Ecuatorial Este dan el valor de 60 $\mu mol kg^{-1}$. Esos valores corresponden a umbrales de concentraciones de oxígeno que afectan, no a los micro-organismos (bacterias) pero si a los macro-organismos (e.g. peces, calamares), y corresponde a las definiciones de la hipoxia. En este trabajo se utilizara el criterio CRIO para la ZMO ($O_2 < 20 \mu M$), porque el estudio se enfoca en los procesos de auto-regulación biogeoquímicos asociados a la actividad bacteriana.

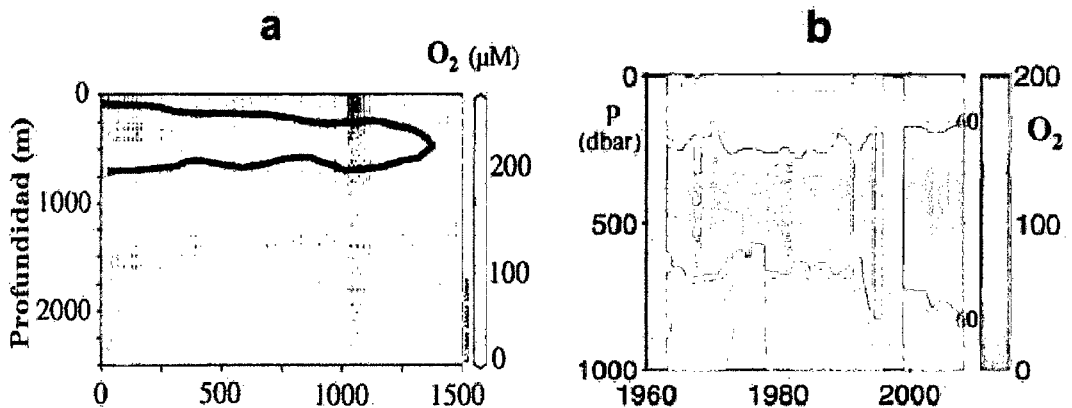


Figura 1.5: a) Sección vertical de O_2 en μM en función de la distancia a la costa en km, hasta 1500 km para la zona de Perú; el contorno en línea negra corresponde a $O_2 = 20 \pm 2 \mu M$ (Fuente: Paulmier y Ruiz-Pino, 2009); b) Serie de tiempo (1960-2008) de perfiles verticales de concentración de oxígeno en ($\mu mol kg^{-1}$), para el Océano Pacifico Ecuatorial Este, el contorno en línea blanca corresponde a $O_2 = 60 \mu mol kg^{-1}$ (Fuente: Stramma et al., 2008).

¹¹ Debe entenderse que se trata de: $\mu M = \mu mol/l$, a menos que se especifique otra unidad.

➤ **Extensión de las Zonas de Mínima de Oxígeno (ZMO)**

En el Océano global se pueden distinguir zonas de mínima de oxígeno permanentes como se puede ver en la figura 1.1, y con el fin de obtener la variabilidad espacial de estas zonas, se estiman el volumen y el área que estas ocupan.

Con los datos del World Ocean Atlas 2001 (WOA01), fueron evaluados tanto la extensión vertical y horizontal de la zona de mínima de oxígeno (ZMO), estimando un volumen de $14 \times 10^6 \text{ km}^3$, el cual corresponde al 1% del volumen de los océanos; y un área de $32 \times 10^6 \text{ km}^2$, que corresponde al 9% de la superficie oceánica (Tabla 1.1) [Fuenzalida et al., 2009].

Mientras que con los datos del World Ocean Atlas 2005 (WOA05), la superficie permanente de la zona de mínima de oxígeno (ZMO) es de $30.4 \pm 3 \times 10^6 \text{ km}^2$, que corresponde alrededor de 8% de la superficie oceánica (Tabla 1.2); y el volumen que esta zona ocupa es de $10.3 \times 10^6 \text{ km}^3$ [Paulmier, Ruiz-Pino, 2009].

Para los datos del WOA01, los autores utilizaron el criterio de concentración de $O_2 < 20 \mu\text{mol kg}^{-1}$, y para los datos del WOA05, se usó el criterio de $O_2 < 20 \mu\text{M}$. La diferencia de valores está incluida en la incertidumbre estimada asociada a la metodología de cálculo y a la calidad de los datos.

Tabla 1.1: Volumen y área ocupada por las Zonas de Mínima de Oxígeno, basados en datos del WOA01 (Fuenzalida et al., 2009).

| OMZ | Volumen (10^6 km^3) | % | Área (10^6 km^2) | % |
|--------------------------------------|------------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| Eastern North Pacific off Mexico | 5.88 | 42.1 | 11.86 | 36.9 |
| Eastern North Pacific off California | 3.35 | 24.0 | 9.92 | 30.9 |
| Arabian Sea | 2.13 | 15.3 | 2.57 | 8.0 |
| Eastern South Pacific | 1.48 | 10.6 | 5.81 | 18.1 |
| Bay of Bengal | 0.60 | 4.3 | 1.58 | 4.9 |
| Others | 0.53 | 3.7 | 0.40 | 1.2 |
| Total | 13.97 | 100 | 32.14 | 100 |

Tabla 1.2: Extensión horizontal (área) de las ZMO, el espesor en metros y el rango de profundidad de estas zonas ($[Z_{min}; Z_{max}]$), basados en datos del WOA05 (Paulmier y Ruiz-Pino, 2009).

| OMZ regions | | | Total OMZ | |
|-----------------------------|--|---|--|--|
| | | | Area 10 ⁶ km ² (%) ^a | Thickness m [Z _{min} ; Z _{max}] ^b |
| Global ocean | | | 30.4 ± 3 | 3360 ± 800 {10; 3370} |
| Eastern Pacific (EP) | Eastern South Pacific (ESP) | Chile: (18–37°S; 70–82°W) | 0.4 ± 0.1 | 740 ± 720 {10; 750} |
| | | Peru: (0–18°S; 80–90°W) | 0.6 ± 0.1 | 3740 ± 1020 {10; 3750} |
| | Equatorial component: (0–18°S; 75–120°W) | | 4.7 ± 0.5 | 3360 ± 560 {10; 3370} |
| | | | 5.7 ± 0.6 (19%) | 3490 ± 660 {10; 3500} |
| Eastern North Pacific (ENP) | Eastern North Pacific (ENP) | Eastern Tropical North Pacific (ETNP): (0–25°N; 75–180°W) | 12.4 ± 1 (41%) | 3560 ± 760 {10; 3570} |
| | | Eastern Sub-Tropical North Pacific (ESTNP): (25–52°N; 75–180°W) | 8.2 ± 1 (27%) | 2950 ± 760 {20; 2970} |
| | | Arabian Sea (AS): (7–23°N; 55–77°E) | 2.5 ± 0.2 (8%) | 2980 ± 680 {10; 2990} |
| North Indian (NI) | Bay of Bengal (BB): (8–20°N; 80–100°E) | 1.6 ± 0.2 (5%) | 2400 ± 600 {10; 2410} | |

1.3 Visión general del nitrógeno marino

Aunque la mayoría de las formas químicas de nitrógeno en el océano son en general biodisponibles, su forma más abundante (nitrógeno gaseoso N_2), no lo es. El N_2 está balanceado por dos procesos los cuales determinan la biodisponibilidad del nitrógeno marino, la fijación de nitrógeno por organismos específicos (los diazotófos) convierte N_2 a nitrógeno orgánico, mientras que la desnitrificación convierte el nitrato (NO_3^-) a N_2 .

El nitrógeno cuenta con 5 principales estados de oxidación estables en el ambiente marino, pudiendo encontrarse como nitrato (NO_3^-) con estado de oxidación (+V), nitrito

(NO_2^-) con (+III), óxido nitroso (N_2O) con (+I), nitrógeno molecular (N_2) con (0) y amonio (NH_4^+) con (-III), pero además existen muchos otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, la mayoría de ellos en la forma de grupos amino, con estado de oxidación (-III).

Las más grandes cantidades de nitrógeno fijado en el océano (alrededor de 1×10^7 TgN¹²) existen en forma fijada de nitrato (NO_3^-), alrededor del 88%, seguido por DON¹³ (Nitrógeno Orgánico Disuelto) que alcanza alrededor de 12%, y las otras formas como el PON¹⁴ (Nitrógeno Orgánico Particulado), NO_2^- , NH_4^+ y N_2O , juntas representan menos del 0.3% del total del nitrógeno fijado.

1.3.1 Perfiles globales promedio

Los perfiles globales promedios solo existen para las especies NO_3^- y NO_2^- , puesto que se tienen suficientes datos para ellos, mientras que para el NH_4^+ , se utiliza una aproximación promediando los datos disponibles de las regiones más importantes del mundo oceánico.

Los perfiles verticales promedio de NO_3^- y NO_2^- , muestran un comportamiento diferente (figura 1.6). El nitrato muestra un agotamiento cerca a la superficie y un enriquecimiento en la zona profunda; mientras que el nitrito y el amonio muestran dos máximos, uno principal generalmente en superficie y uno alrededor de los 50 a 80 metros, muy intenso en las ZMO, correspondiente a la parte más baja de la zona eufótica¹⁵ y decrecen rápidamente por debajo de esta.

El nitrito y el amonio son especies que son producidos y consumidos rápidamente en la columna de agua, solo tienen una acumulación apreciable cuando sus tasas de generación superan las tasas de consumo. Para el amonio esto ocurre en

¹² TgN: Tera gramo de Nitrógeno.

¹³ DON (Nitrógeno Orgánico Disuelto), es la fracción de nitrógeno orgánico que está disuelto en el mar.

¹⁴ PON (Nitrógeno Orgánico Particulado), es la fracción de nitrógeno orgánico que no está disuelto en el mar, en términos prácticos, incluye nitrógeno orgánico que no pasa a través de un filtro de 45 micras de tamaño de poro.

¹⁵ Zona eufótica: es aquella zona del mar en el cual la luz penetra hasta una cierta profundidad, la profundidad máxima está definida como la profundidad en la cual menos del 1% de la radiación solar incidente permanece.

las partes profundas de la zona eufótica, donde el nitrógeno orgánico es rápidamente remineralizado¹⁶, liberando cantidades de amonio, pero donde la luz limita el consumo de amonio por fitoplancton. Cerca al fondo de la zona eufótica o por debajo de esta, una parte del NH_4^+ es oxidado vía nitrificación a NO_2^- y NO_3^- , siendo NO_2^- una forma química intermedia.

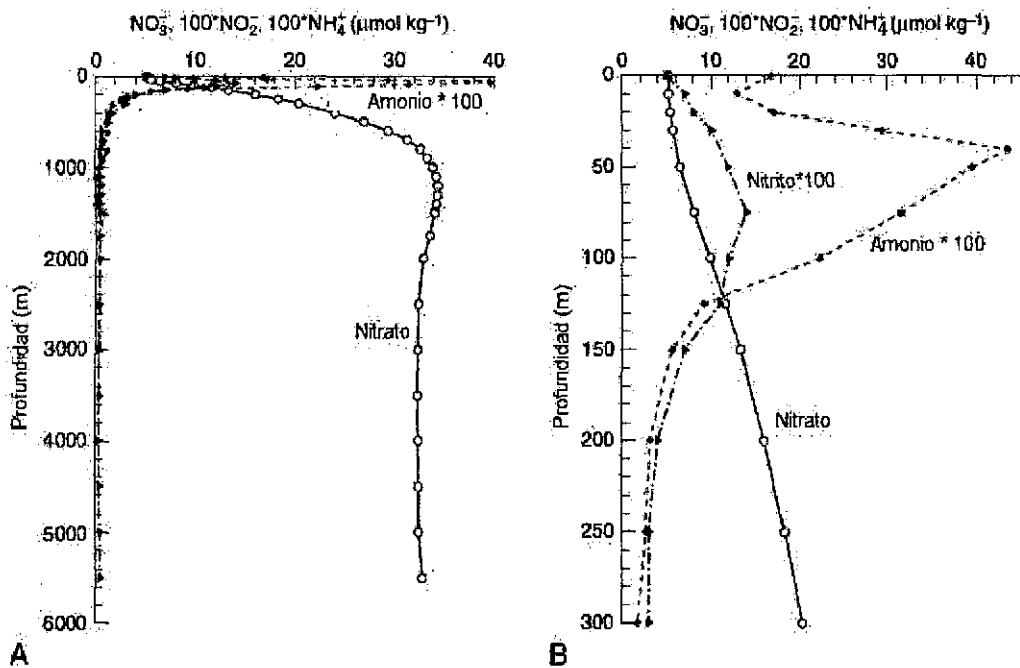


Figura 1.6: Perfiles globales de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+). (A) Para la columna de agua (0 – 6000 m) y (B) Solo para los primeros 300 m. El perfil de NO_3^- fue obtenido de datos del World Ocean Data 2001. El perfil de NO_2^- fue obtenido promediando los datos del World Ocean Circulation Experiment (WOCE). El perfil de NH_4^+ se basa principalmente en datos del Mar de Arabia, del Atlántico Norte y del Pacífico Ecuatorial.

Los procesos biológicos marinos en interacción con el transporte y mezcla en el océano controlan las variaciones espacio-temporal de varias formas del nitrógeno fijado dentro del océano. Entre las principales formas fijadas se encuentran el nitrato (NO_3^-), el nitrito (NO_2^-) y el amonio (NH_4^+), que junto con el oxígeno (O_2), forman parte de nuestras variables de estudio. A continuación describiremos estas principales formas de nitrógeno.

¹⁶ Remineralización: degradación de la materia orgánica particulada, que conduce a la formación de nutrientes, entre ellos el NH_4^+ .

1.3.2 Nitrato

La circulación a escala de cuenca oceánica consiste de una serie de giros anticiclónicos en cada hemisferio. Esos giros no alcanzan las regiones de baja latitud, resultando en aguas pobremente renovadas, y como consecuencia las concentraciones de NO_3^- y otros nutrientes tienden a acumularse mientras el oxígeno tiende a ser consumido por un efecto acumulativo de remineralización.

A gran escala, otra fuente de nitratos es debido a la circulación global oceánica, la cual comienza en el Atlántico Norte y termina en el Pacífico Norte, este lleva consigo parcelas de agua que lentamente acumulan NO_3^- derivados de la remineralización de nitrógeno orgánico que cae a través de la columna de agua (figura 1.7).

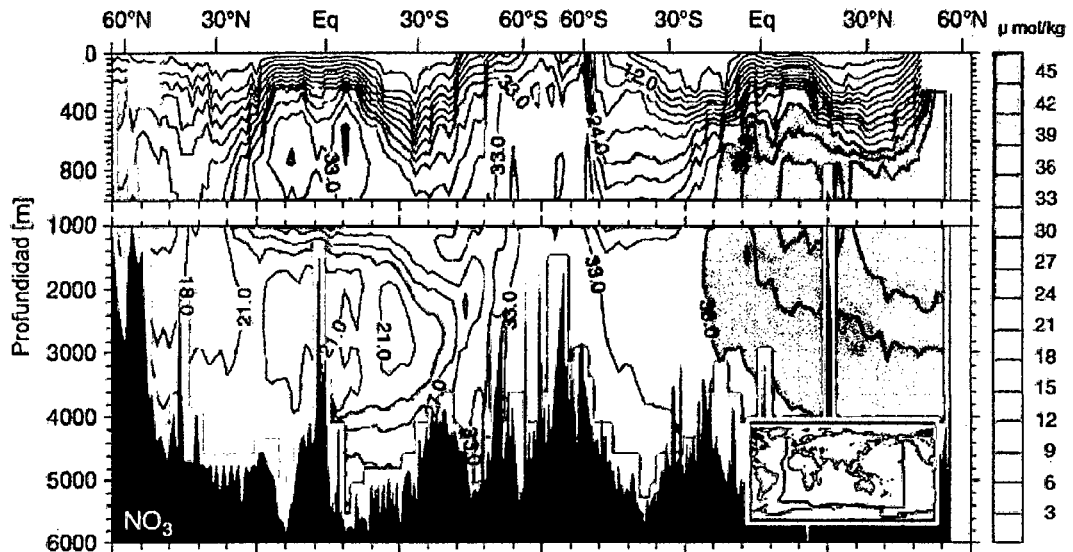


Figura 1.7: Sección vertical del nitrato a lo largo de una sección que sigue la circulación global transportadora (global conveyor belt circulation). El recorrido de esta sección se puede ver en la parte inferior del gráfico. Son basados en los datos obtenidos del World Ocean Circulation Experiment (WOCE).

En las profundidades, el nitrato exhibe una mayor variación espacial; el NO_3^- se incrementa muy rápidamente con la profundidad en los primeros 500 m en los trópicos asociados a procesos biogeoquímicos de remineralización, mientras que en las medias latitudes este incremento es más pequeño. Por debajo de los 1000 m, la distribución de NO_3^- sigue un patrón diferente, con principales gradientes horizontales, que van de

bajas concentraciones en las profundidades del Atlántico a altas concentraciones en las profundidades del Pacífico, y es más controlado por la dinámica física de circulación.

Sobre la mayor parte de la superficie oceánica, la concentración de nitrato (NO_3^-), se encuentra por debajo de los niveles de detección excepto en las regiones de afloramiento de las bajas latitudes y en las altas latitudes.

La concentración superficial del NO_3^- refleja el balance vertical del NO_3^- suministrado y el consumo biológico y el exportado. Como consecuencia, el nitrato residual en la superficie es un pobre indicador de la producción y exportación de un ecosistema oceánico. Sin embargo este nitrato residual es un buen indicador de la eficiencia de la bomba biológica¹⁷, una medida de cuan exitosa es la biología en la toma de nutrientes y la exportación de ellas a las profundidades contra el reabastecimiento de nuevos nutrientes por parte de la física.

1.3.3 Nitrito

El nitrito tiene una vida corta a comparación de las otras especies de nitrógeno, la principal razón es que esta representa una especie intermedia. Esta es producida durante la asimilación del NO_3^- , nitrificación, y desnitrificación, y luego es consumido inmediatamente otra vez.

El método más común para medir el NO_3^- involucra la reducción a NO_2^- , pero también se miden de manera separada, por lo que hay tantas mediciones de NO_3^- como de NO_2^- . Sin embargo, hay muestras que contienen concentraciones de nitrito por debajo del límite de detección; para estos casos especiales se requiere estudiar la dinámica del nitrito [Brzezinski, 1998; Lipschultz et al, 1996].

La correlación entre las concentraciones de amonio y nitrito suelen variar por debajo de la zona eufótica. Este es particularmente el caso en la zona de mínima de oxígeno, donde un pico secundario de NO_2^- es observado frecuentemente (Codispoti

¹⁷ Bomba biológica, también llamado bucle biogeoquímico, se refiere al acoplamiento entre el transporte de materia orgánica manejado biológicamente hacia abajo y el transporte físico hacia arriba de constituyentes inorgánicos.

and Christensen, 1985). En el mar de Arabia, la concentración de NO_2^- excede el valor de $1 \mu\text{mol}/\text{kg}$ entre los 100 y 500 m. En el Pacífico Tropical Este se observa un pico secundario de NO_2^- hasta $2.5 \mu\text{mol}/\text{kg}$ entre los 250 y 500 m (figura 1.8).

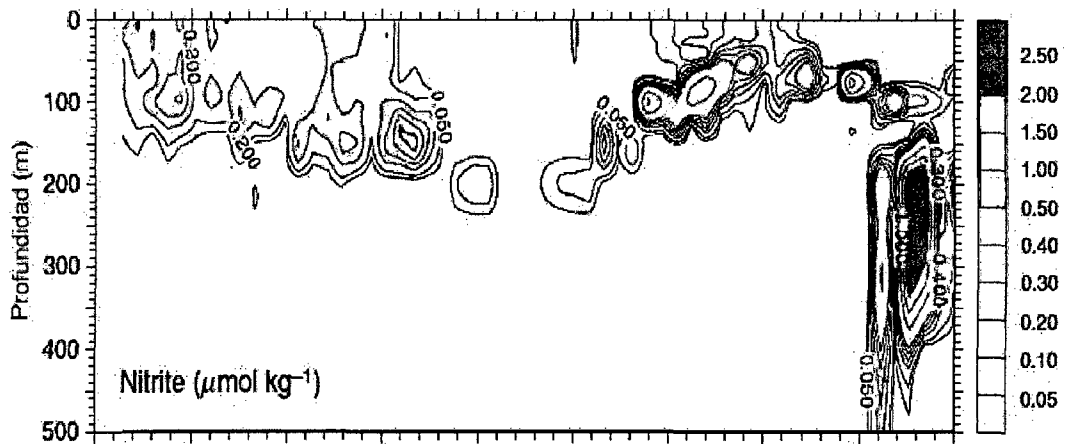


Figura 1.8: Sección meridional de Nitrito en $\mu\text{mol}/\text{kg}$. Se observa una alta concentración en el lado derecho. Obtenido del WOCE.

1.3.4 Amonio

La cantidad de amonio (NH_4^+) en el océano es aproximadamente tres órdenes de magnitud más pequeña que la del NO_3^- . Sin embargo, el NH_4^+ es un componente importante en el ciclo del nitrógeno, porque nos permite investigar las fuentes y el destino del nitrógeno en la parte superior del océano.

Las concentraciones de NH_4^+ son raramente medidos en el océano abierto, haciendo que el entendimiento de su distribución sea irregular. Esto se debe a que las técnicas estándar no trabajan bien a concentraciones bajas, requiriendo métodos especiales de alta sensibilidad.

Uno de los mayores estudios realizados fue hecho por la AESOPS¹⁸, que es un componente de la Junta Global de Estudio de Flujos del Océano (JGOFS), además del programa en el Pacífico Ecuatorial (EqPac), el estudio del Mar de Arabia y el

¹⁸ AESOPS (Antarctic Environment and Southern Ocean Process Study).

experimento NABE¹⁹ en el Atlántico Norte. Los perfiles promedios de estos estudios son mostrados en la figura 1.9.

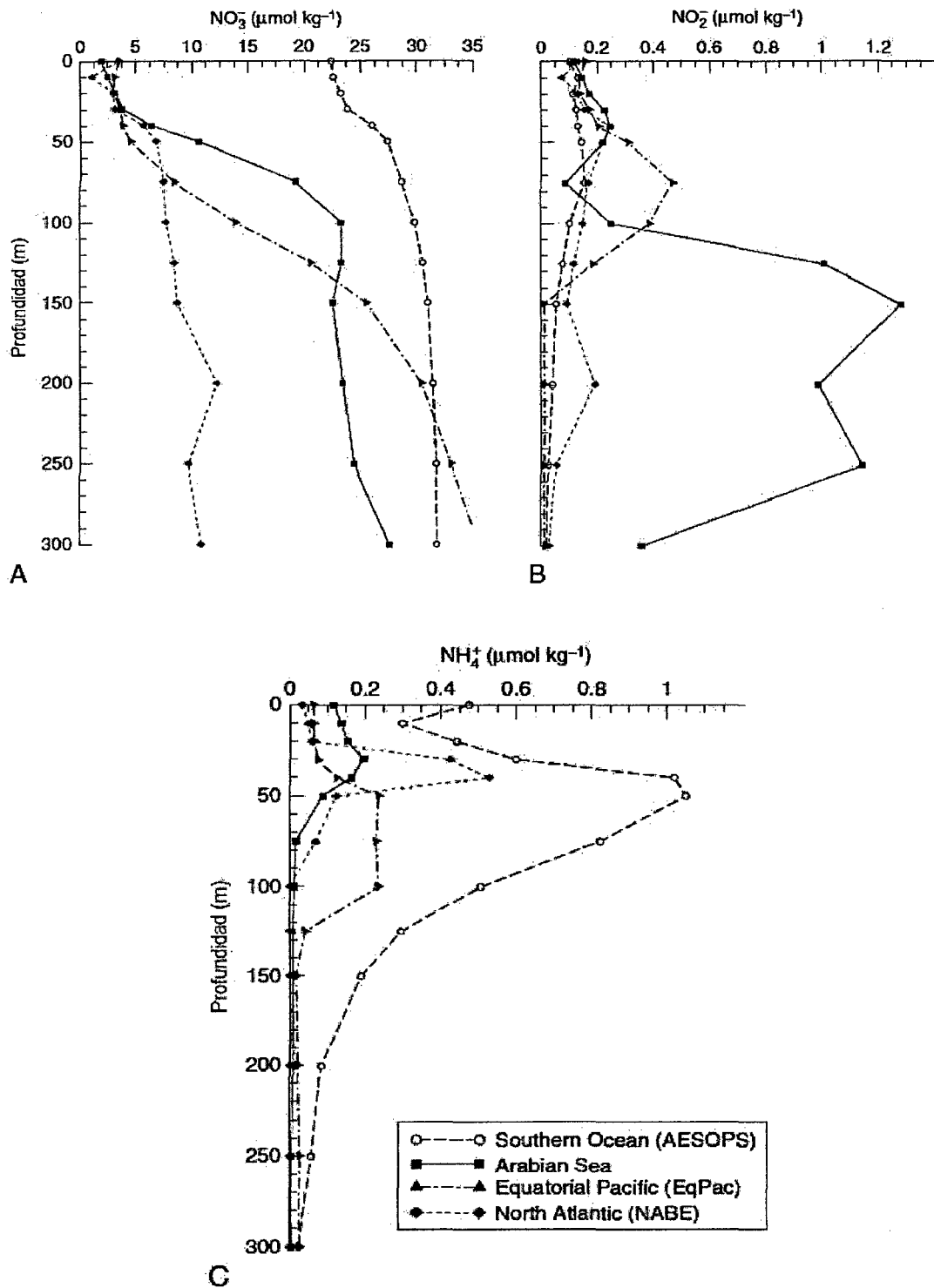


Figura 1.9: Perfiles verticales promedios (A) NO_3^- , (B) NO_2^- , (C) NH_4^+ .

¹⁹ NABE (North Atlantic Bloom Experiment).

La concentración de NH_4^+ refleja el balance entre lo producido por amonificación²⁰ (asociado a la remineralización o reciclaje de la materia orgánica) y lo consumido por asimilación²¹ (asociado generalmente a fotosíntesis y producción de materia orgánica) o nitrificación.

La máxima concentración de amonio observado en el perfil promedio (figura 1.9) existe en esas 4 regiones de estudio, pero estas tienen diferentes magnitudes y diferentes profundidades.

En las secciones anteriores se describió el oxígeno y los compuestos de nitrógeno de manera global; debe mencionarse que existe un fuerte acoplamiento entre ambos, en especial en las zonas de mínima de oxígeno (figura 1.10).

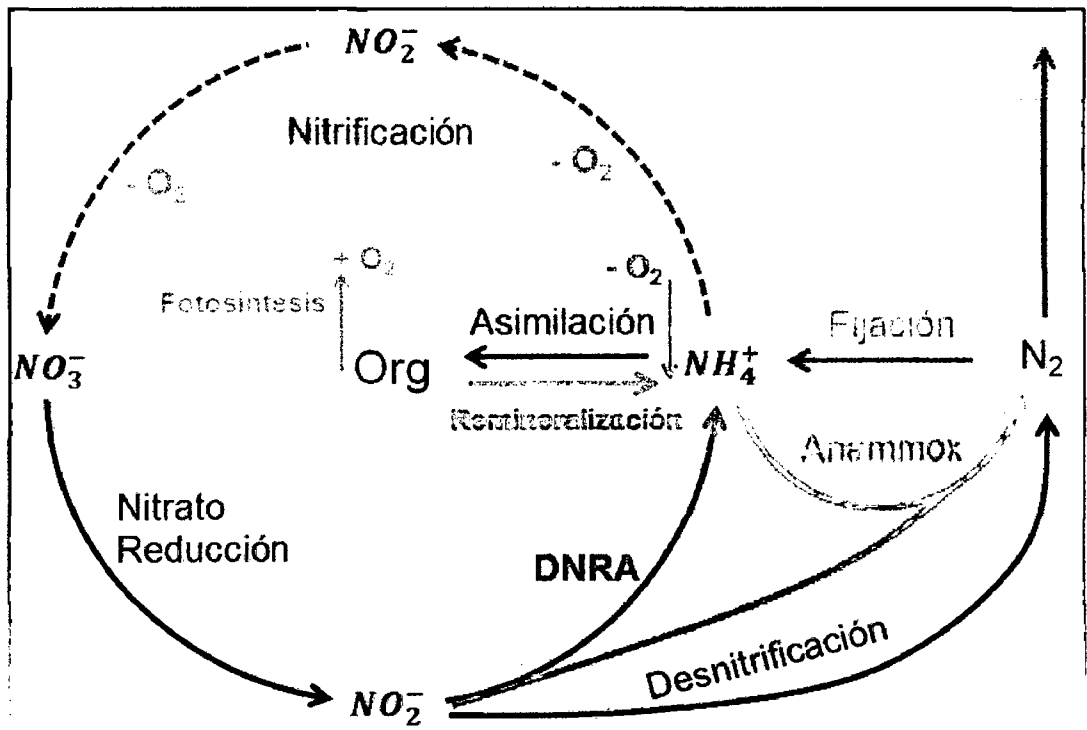


Figura 1.10: Acoplamiento de los ciclos del nitrógeno y oxígeno, el consumo de oxígeno está designado como ($-O_2$), que ocurren en los procesos de nitrificación y remineralización, y la producción como ($+O_2$), que es producida por fotosíntesis.

²⁰ Amonificación, es el proceso microbial por el cual el nitrógeno orgánico disuelto es convertido a amonio.

²¹ Asimilación, es el consumo de nutrientes por el fitoplancton.

Son necesarios más estudios acerca de estas variables, en particular en el Océano Pacífico (frente a nuestras costas), ya que aquí ocurren fenómenos como el Niño, la Niña, que pueden alterar de manera significativa a estas variables, modificando la extensión de las zonas de mínima de oxígeno, expandiéndolas o contrayéndolas, provocando impactos directos sobre la pesca y el clima.

La necesidad de entender más acerca de este sistema nos llevó a desarrollar este trabajo, cuya pregunta principal es:

¿Cómo influye la física sobre el estado de equilibrio del sistema que acopla los ciclos de oxígeno y nitrógeno en las zonas de mínima de oxígeno?

Siendo la hipótesis que queremos validar, es si los estados de equilibrio de este sistema biogeoquímico son sensibles o no a los procesos físicos de difusión y advección.

Nuestro objetivo general es determinar la influencia de los procesos físicos (difusión, advección) sobre nuestras variables (oxígeno, nitrato, nitrito, amonio) en la ZMO frente al Perú, que será descrito en los capítulos 3 y 4.

En este capítulo (capítulo 1), se describió las variables de este sistema, de manera global y en la ZMO.

En el capítulo 2, se describirán las propiedades físicas y biogeoquímicas de este sistema auto-regulador, formulándose las ecuaciones que lo describen.

En el capítulo 5, mostraremos las conclusiones a las que llegamos al desarrollar esta tesis, así como las perspectivas que tenemos a futuro.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

Nuestra estrategia general se basa en el desarrollo del modelo conceptual AMOS²² (Modelo de la Actividad para la Estructura de la Oxiclina), el cual se inició a partir de una revisión y síntesis bibliográfica, así como de análisis de datos que comprenden valores de observaciones in situ, de experimentos in vitro, y de bases de datos; a ellos se le suman la revisión de otros modelos existentes.

2.1 Marco teórico

Comenzaremos con la descripción de la síntesis bibliográfica, para ello comenzaremos con la ecuación de conservación de la masa, esta es la ecuación fundamental para trazar variables en el océano. La física es manejada por la advección, que se relaciona al transporte, y la difusión, que se relaciona a la mezcla, ambas son utilizadas para describir la física del océano y son la base para el desarrollo de modelos oceánicos. La biogeoquímica está más relacionada a los procesos que realizan los microorganismos, como el fitoplancton, bacterias, etc., pero muchos de ellos se ven influenciados por las condiciones físicas de cada región. Los modelos que involucran la física y la biogeoquímica son modelos más generales y más complejos, y buscan responder preguntas específicas de un determinado sistema marino.

2.1.1 Ecuación de conservación de trazadores

El océano está siempre influenciado por fuerzas como la gravitatoria, la cual produce mareas y gradientes de presión, también por la fuerza de Coriolis resultante de la rotación de la Tierra, y por fuerzas de fricción producidas por el viento; todas estas fuerzas producen movimientos turbulentos sobre el océano (ver *Introduction to Physical Oceanography*, Cap. 7,8,9. Robert H. Stewart).

La turbulencia en el océano conduce a mezcla, pero debido a que el océano posee una estratificación estable, la mezcla vertical requiere más energía que la mezcla horizontal. La mezcla horizontal de diferentes masas de agua a lo largo de

²² AMOS: Activity Model for Oxicle Structure.

superficies de densidad constante es mayor que la mezcla vertical a través de superficies de densidad constante, y ha sido más explorada.

La circulación y mezcla de las masas de agua, así como sus características se pueden describir a partir de ecuaciones (ecuaciones de Navier-Stokes), en particular la ecuación de conservación de la masa o ecuación de continuidad. Con aquellas ecuaciones, se puede describir una variable o trazador que pueden ser de carácter físico como la temperatura, o la salinidad, pero también pueden ser de carácter biogeoquímico como nuestras variables (O_2, NH_4, NO_2, NO_3). Para un trazador cualquiera, y para un volumen de agua en una locación fijada, la ecuación de conservación se escribe:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_{adveccion} + \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_{difusion} + SMS(\theta) \quad (2.1)$$

Usamos θ para representar una de nuestras variables como trazador, cuyas unidades de concentración se dan en $mmol m^{-3}$. El término $SMS(\theta)$ ($mmol m^{-3} s^{-1}$) representa el neto de los procesos que producen y consumen a este determinado trazador (ver Ocean Biogeochemical Dynamics, Cap. 2. Jorge Sarmiento y Nicolas Gruber), y que serán asociado a los procesos biogeoquímicos del sistema considerado.

2.1.2 Procesos físicos

Ahora iremos con más detalle sobre los términos de la ecuación 2.1, la parte advectiva, difusiva y las correspondientes al término $SMS(\theta)$.

2.1.2.a La advección

Considere el flujo de agua a través de un pequeño cubo infinitesimal, como se muestra en la figura 2.1, con volumen $V = \Delta x \Delta y \Delta z$. La cantidad total del trazador en el cubo es:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \theta = V \theta \quad (2.2)$$

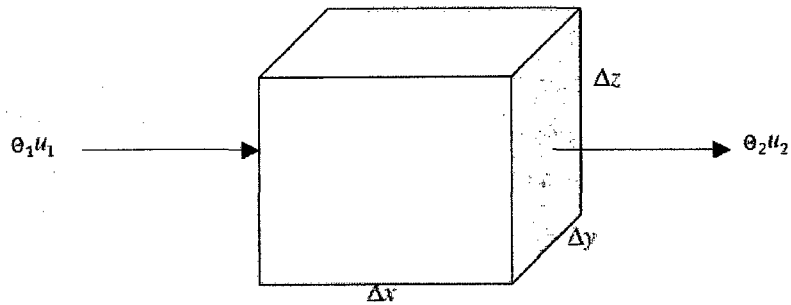


Figura 2.1: Esquema de la contribución de la advección a un trazador en el cubo.

La respuesta del trazador a una velocidad u en la dirección x (por ejemplo, representando una corriente), es:

$$V \frac{\partial \theta}{\partial t} = \theta_1 u_1 \Delta y \Delta z - \theta_2 u_2 \Delta y \Delta z \quad (2.3)$$

Como asumimos que el volumen se conserva, la cantidad de trazador en el cubo es $V \partial \theta / \partial t$, y esta es equivalente a lo que entra por la cara izquierda del cubo menos lo que sale por la derecha del cubo, eso es lo que representa la ecuación (2.3).

Ahora asumimos que la velocidad y la concentración varían continuamente a través del cubo, tal que:

$$u_2 = u_1 + \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x \quad (2.4)$$

$$\theta_2 = \theta_1 + \frac{\partial \theta}{\partial x} \Delta x$$

Sustituyendo (2.4) en (2.3):

$$V \frac{\partial \theta}{\partial t} = \Delta y \Delta z \left[\theta_1 u_1 - \left(\theta_1 u_1 + \Delta x \theta_1 \frac{\partial u}{\partial x} + \Delta x u_1 \frac{\partial \theta}{\partial x} + \Delta x^2 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \right] \quad (2.5)$$

Considerando (2.2) y (2.5):

$$V \frac{\partial \theta}{\partial t} = -V \left(\theta_1 \frac{\partial u}{\partial x} + u_1 \frac{\partial \theta}{\partial x} + \Delta x \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)$$

Debido a que el tamaño de Δx es pequeño, el tercer término dentro del paréntesis es un término muy pequeño, por lo que podemos despreciarlo. Luego utilizando la regla del producto para los dos términos restantes, tenemos:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = - \frac{\partial(\Theta \cdot u)}{\partial x} \quad (2.6)$$

De manera similar se obtiene para y y z . La contribución de la advección a la concentración del trazador dentro del cubo es:

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial t} \right|_{adveccion} = - \frac{\partial(\Theta \cdot u)}{\partial x} - \frac{\partial(\Theta \cdot v)}{\partial y} - \frac{\partial(\Theta \cdot w)}{\partial z} \quad (2.7)$$

Las velocidades u, v, w ($m s^{-1}$), son las componentes del vector advección en las direcciones x, y, z respectivamente. Por convención, x es positivo hacia el este, y es positivo hacia el norte y z es positivo hacia arriba.

2.1.2.b La difusión

Es el flujo de uno o más componentes, de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración.

Empezamos con un esquema similar a la figura 2.1, pero en esta ocasión consideramos un flujo $\phi_x \Delta y \Delta z$ entrando por la cara izquierda del cubo, y un flujo $[\phi_x + (\partial \phi_x / \partial x) \Delta x] \Delta y \Delta z$ saliendo por la cara derecha del cubo.

El efecto del flujo difusivo sobre la cantidad total del trazador en la caja $V(\partial \Theta / \partial t)$, es obtenido sustrayendo las expresiones anteriores, es decir:

$$V \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \phi_x \Delta y \Delta z - \left[\phi_x + \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \Delta x \right] \Delta y \Delta z \quad (2.8)$$

Recordar que $\Delta x \Delta y \Delta z = V$, de manera que la expresión anterior queda:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = - \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \quad (2.9)$$

De manera similar para los ejes y y z , y agrupándolas:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = - \frac{\partial \phi_x}{\partial x} - \frac{\partial \phi_y}{\partial y} - \frac{\partial \phi_z}{\partial z} \quad (2.10)$$

De la primera ley de Fick tenemos:

$$\Phi_x = -\varepsilon \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad \Phi_y = -\varepsilon \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y}, \quad \Phi_z = -\varepsilon \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (2.11)$$

Donde el flujo es proporcional al gradiente de la concentración del trazador y ε es la constante difusividad molecular.

Reemplazando (2.11) en (2.10):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad (2.12)$$

Es práctico aproximar la difusión turbulenta asumiendo que este se comporta como una difusión fickiana, pero con la diferencia de que la difusión turbulenta en el océano es mucho mayor en la horizontal que en la vertical, esto nos da la posibilidad de tener diferentes magnitudes de mezcla en cada dirección. Los coeficientes de difusividad para la difusión turbulenta son A_x, A_y, A_z .

La difusión turbulenta y molecular pueden ser asumidas como aditivas, y reemplazándolas en la ecuación (2.12):

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial t} \right|_{\text{difusion}} = \frac{\partial}{\partial x} \left((A_x + \varepsilon) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((A_y + \varepsilon) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left((A_z + \varepsilon) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad (2.13)$$

Como nuestro transporte de trazadores es mayor por difusión turbulenta que por difusión molecular, podemos suprimir ε de la ecuación (2.13):

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial t} \right|_{\text{difusion}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(A_x \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(A_y \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(A_z \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad (2.14)$$

La ecuación (2.14) representa la contribución de la difusión turbulenta sobre la concentración del trazador. A_x, A_y, A_z y ε tienen unidades de $m^2 s^{-1}$.

Este trabajo se basa principalmente en un flujo en la componente vertical (eje z), que actúa a escala más local y que ha sido menos estudiada. Con esto nuestra ecuación de trazadores se simplifica, y reordenando términos tenemos:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + W \frac{\partial \Theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(A_z \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right) + SMS(\Theta) \quad (2.15)$$

Donde A_z es la difusividad turbulenta, la cual reemplaza la difusividad molecular ε en la ecuación 2.13, dado que la mezcla de trazadores es generalmente mayor por difusión turbulenta que por difusión molecular. W es la velocidad vertical promedio.

2.1.2.c Medidas del Transporte y Mezcla Vertical

Se necesita cuantificar tanto los mecanismos de advección (transporte) y difusión (mezcla), en particular verticalmente para el estudio propuesto, aunque son escasas y difíciles de estimar *in situ*. Walter Munk en 1966 uso observaciones simples para calcular el transporte (W) y la mezcla (K_z) vertical en el océano, en especial en la termoclina.

Para calcular W observo la distribución vertical de ^{14}C , un radioisótopo del carbono, y obtuvo un valor de:

$$W = 1.2 \text{ cm/día} \approx 1.39 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

Otro valor para W fue obtenido por Chung y Craig en 1973, utilizaron Radio – 226, para el Este del Pacífico Ecuatorial, y cuyo valor obtenido fue:

$$W = 6 \text{ m/año} \approx 1.9 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

Para el afloramiento costero se tienen valores más altos:

$$W \sim (1.7 - 3.2) \text{ m/día} \approx (1.97 - 3.7) \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

Para calcular K_z (constante de difusión); medidas directas de la turbulencia en mar abierto y de la difusión de SF_6 ²³, dan una difusividad turbulenta de:

$$K_z \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{Difusividad vertical turbulenta en mar abierto}$$

²³ SF_6 : hexafluoruro de azufre, es un trazador que es fácilmente detectable en pequeñas concentraciones, hasta de un gramo por kilómetro cúbico de agua de mar.

Un valor similar al mostrado fue medido al oeste de las Islas Canarias por Ledwell, Watson y Law (1998), a una profundidad de 310 m. El valor obtenido para una difusividad diapicnal²⁴ turbulenta fue $K_z = 1.2 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

En 1966, Walter Munk obtuvo también un valor promedio para la difusividad vertical en la termoclina²⁵; requería una termoclina en estado estacionario, en la cual la mezcla de calor hacia abajo por turbulencia sea balanceada por un transporte de calor de una corriente vertical media W . El valor obtenido fue:

$$\langle K_z \rangle = 1.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{Promedio de la Difusividad vertical turbulenta}$$

Estudios recientes muestran valores más grandes para la difusividad vertical turbulenta, por ejemplo, Polzin et al. (1997) encontraron $K_z > 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ en la cuenca brasileña en el Atlántico Sur. Kunze y Toole (1997) encontraron $K_z = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ en el Pacífico Noroeste. Estos valores son debidos a efectos locales, producidos por la topografía de la zona, como la plataforma continental, montañas submarinas o porque fueron medidos en la capa de mezcla cerca a la superficie.

Resumiendo estos valores tenemos:

$$K_z \approx 10^{-3} \rightarrow 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{Difusividad vertical turbulenta local}$$

2.1.3 Procesos biogeoquímicos

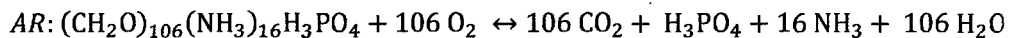
Aquí describiremos los procesos biogeoquímicos involucrados en el término $SMS(\theta)$ de la ecuación 2.1, estos procesos serán utilizados en el desarrollo de nuestro modelo. Utilizaremos un total de 9 procesos, pero ellos no afectan a la vez las 4 variables, solo 2 variables son afectadas por 6 procesos y las otras dos variables son afectadas por menos procesos. Eso se explicará posteriormente cuando describamos el modelo. Los procesos que consideraremos son:

²⁴ Difusividad diapicnal, se refiere a la difusión a través de las isopicnas (superficies de densidad constante).

²⁵ Termoclina: es una capa dentro del agua donde la temperatura cambia rápidamente con la profundidad.

2.1.3.a La Remineralización Aeróbica (AR)

La remineralización aeróbica (que consume oxígeno molecular: O₂) es el proceso en el cual la materia orgánica (en particular para nuestro estudio, las formas orgánicas de nitrógeno) son degradadas y recicladas a nutrientes. En este estudio consideramos la remineralización aeróbica como el proceso que afecta 2 de nuestras variables: i) consume oxígeno; ii) produce amonio. Esta transformación se refiere al mecanismo de amonificación, que es el proceso inverso de la asimilación (esta será descrita en el anexo A1). La reacción para este proceso es:



Donde (CH₂O)₁₀₆(NH₃)₁₆H₃PO₄, denota la composición de la materia orgánica. Para las reacciones se usarán razones estequiométricas clásicas del océano, también llamada razones de Redfield (Redfield et al., 1963). La degradación de la materia orgánica en la remineralización, es realizada por procesos heterotróficos, es decir, es realizada por organismos heterótrofos²⁶.

2.1.3.b La fotosíntesis (FS)

La fotosíntesis es el proceso autotrófico (realizado por organismos autótrofos²⁷) que convierte el material inorgánico (el dióxido de carbono y los nutrientes como los nitratos pero también el amonio y los fosfatos) en materia orgánica utilizando la energía lumínica y produciendo oxígeno. El fitoplancton es el principal organismo capaz de realizar la fotosíntesis en el medio marino, y es además la base de la cadena alimentaria de los ecosistemas acuáticos. En las capas de ZMO, los organismos que fotosintetizan usan como fuente de nitrógeno privilegiado el amonio (que es asociado a picos secundarios de fluorescencia debido a la presencia de *Prochlorococcus*, *Synechococcus*²⁸; Liu et al., 1998). En este

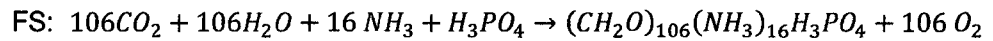
²⁶ Heterótrofos: son organismos que requieren de materia orgánica como su fuente de carbono, pero también de otros elementos como el nitrógeno y el fósforo.

²⁷ Autótrofos: son organismos que sintetizan su propia materia orgánica del cual obtienen su fuente de energía.

²⁸ *Prochlorococcus* y *Synechococcus*; son bacterias encargadas de la fotosíntesis marina, son los más abundantes organismos fotosintéticos y son responsables de alrededor 50% del oxígeno atmosférico.

estudio consideramos que el proceso de la fotosíntesis afecta 2 de nuestras variables: i) consume amonio; ii) produce oxígeno.

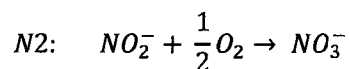
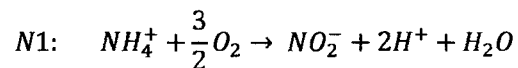
La reacción para este proceso es:



2.1.3.c La nitrificación (N1 y N2)

La nitrificación es el proceso autotrófico aeróbico (consume O_2) en dos etapas mediante el cual el amonio (NH_4^+) es oxidado a nitrito (NO_2^-) durante la primera etapa y luego a nitrato (NO_3^-) durante la segunda etapa. Este proceso es mediado por bacterias en sus dos etapas; las bacterias conocidas como *Nitrosomas* convierten amoniaco (NH_3) y amonio a nitrito. Luego la bacteria llamada *Nitrobacter* termina la conversión de nitrito a nitrato.

Las reacciones estequiométricas son las siguientes:



Donde N1 (consume oxígeno y amonio; produce nitrito) y N2 (consume oxígeno y nitrito; produce nitrato) representan la primera y segunda etapa de la nitrificación.

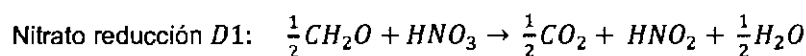
2.1.3.d La desnitrificación (D1 y D2)

La desnitrificación es el proceso heterotrófico y anaeróbico (sin consumir O_2) por el cual el nitrato (NO_3^-) es reducido a gas nitrógeno N_2 . Este proceso de remineralización anaeróbica involucra bacterias *heterótrofas*, que degradan la materia orgánica usando nitrato; ocurre en dos principales etapas: la reducción del nitrato y nitrito (D1), pues del nitrito en N_2 (D2). La desnitrificación ocurre cuando los niveles de oxígeno están agotados y el nitrato llega a ser la fuente primaria de oxígeno para los microorganismos. Este proceso es realizado en condiciones

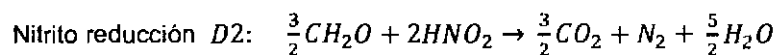
anóxicas, cuando la concentración de oxígeno es menor a $20\ \mu\text{M}$. En estas condiciones, las bacterias separan el nitrato para obtener el oxígeno, el nitrato queda reducido a nitrito, posteriormente a óxido nitroso (N_2O), y finalmente a gas N_2 .

Las bacterias anaeróbicas obtienen la energía para el crecimiento a partir de la conversión de nitrato en nitrógeno gas, pero necesitan una fuente de carbono para la síntesis celular.

Las reacciones estequiométricas son las siguientes:



En D1 se consume nitrato y se produce nitrito



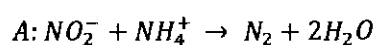
En D2 se consume nitrito.

Como se muestra en las reacciones, la desnitrificación posee dos etapas principales, el primero es conocido como la nitrato reducción, además esta primera etapa también está relacionado con la reducción desasimilativa del nitrato a amonio (DNRA) cuya primera etapa también es una reducción del nitrato a nitrito, solo que es realizado por otro tipo de bacterias.

2.1.3.e El anammox (A)

El anammox (oxidación anaeróbica de amonio), es un proceso autotrófico anaeróbico de oxidación de amonio (NH_4^+) con nitrito (NO_2^-) como el aceptor electrónico, produciendo gas nitrógeno N_2 . Un alto porcentaje de la conversión de nitrógeno en los océanos se realiza mediante este proceso.

La reacción estequiométrica es la siguiente:



En donde se consume nitrito y amonio.

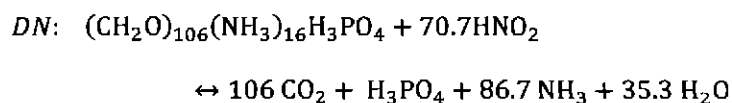
2.1.3.f La Reducción Desasimilativa de Nitrato a Amonio o DNRA (DN)

El nitrato también puede ser reducido a amonio por una variedad de microorganismos observados en la ZMO, este proceso anaeróbico y heterotrófico es llamado DNRA, que ocurre en dos etapas: reducción nitrato en nitrito, y de nitrito en amonio. El amonio producido no es para propósitos asimilativos, este amonio se difusa hacia la zona de desnitrificación y puede ser oxidado a N_2 por anammox.

La DNRA y la desnitrificación pueden ocurrir simultáneamente. La DNRA puede tener gran importancia en ambientes en donde la proporción entre el carbono y el nitrato es alta o donde las concentraciones de sulfuro son altos [Fazzolari et. al., 1998].

Considerando solo la transformación anaeróbica y heterótrofa del nitrato en nitrito, la primera etapa de la DNRA tiene un papel idéntico al de la desnitrificación. Solo la segunda etapa de la DNRA se diferencia de la segunda etapa de la desnitrificación, porque recicla el nitrito en amonio y en vez de N_2 , que como gas es perdido para el sistema oceánico. Para nuestro estudio, el proceso de DNRA que considerará es el correspondiente a la segunda etapa, que sería la reducción desasimilativa del nitrito a amonio.

La reacción estequiométrica para la DNRA es la siguiente:

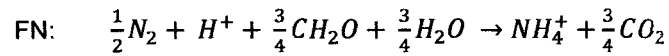


2.1.3.g La fijación de nitrógeno (FN)

La fijación de nitrógeno o diazotofía²⁹ es el proceso por el cual algunas bacterias son capaces de convertir el N_2 en nitrógeno bio-disponible, en particular en amonio. Energéticamente este proceso es muy costoso, porque la cantidad de energía que se requiere para romper el triple enlace del N_2 es muy grande.

²⁹ Diazotofía: mecanismo realizado por bacterias que fijan nitrógeno en ambientes marinos, algunos viven como simbioses en el fitoplancton, y generalmente asociado con procesos de fotosíntesis.

La reacción de este proceso es:



En la cual se Produce amonio.

2.2 Desarrollo del modelo, parametrizaciones e hipótesis específicas

Nuestro interés es adaptar un modelo que nos permita entender más acerca del forzamiento físico sobre la actividad biogeoquímica en la zona de mínima de oxígeno. Por eso, el modelo desarrollado tiene que representar localmente la complejidad de auto-regulación de los procesos de nuestro sistema biogeoquímico y sus diferentes estados de equilibrio, y será un modelo simplificado en término de influencia regional y no tendrá en cuenta la evolución temporal. Para ello partimos de un modelo clásico como el de Anderson et al. (1982), utilizamos algunas de sus enfoques y con ellas construimos nuestro modelo AMOS (Modelo de la Actividad para la Estructura de la Oxiclina); describiremos ambos modelos a continuación.

2.2.1 Modelo de Anderson

El único modelo existente permitiendo determinar la influencia de parámetros físicos sobre un sistema auto-regulador de la Zona de Mínima de Oxígeno (ZMO), es el modelo de Anderson et al. (1982) que se enfoca únicamente sobre los compuestos nitrogenados. Aquel modelo representa la relación entre perfiles, tasas y las dimensiones espaciales de la ZMO, y corresponde a la resolución de una ecuación diferencial en x , y , z y t , derivada de la ecuación general de conservación (ec. 2.1), y expresando los efectos de reacción, difusión y advección en la distribución de un compuesto de nitrógeno (N), de la siguiente forma:

$$N_t = KN_{xx} + KN_{yy} + DN_{zz} - UN_x - VN_y - WN_z + j \quad (2.16)$$

Los subíndices simples y dobles representan a la primera y segunda derivada.

K, D son coeficientes de difusión horizontal y vertical respectivamente.

U, V, W son las velocidades a lo largo de x, y, z .

j es la tasa neta de reacción de N.

Este modelo solo toma las expresiones en la vertical de la ecuación mostrada arriba, excluye los términos de advección y difusión horizontal para reducir la complejidad del análisis y los aplica a un punto central horizontal de una ZMO.

Otra condición que toma este modelo es debido a que las características oceánicas a gran escala para las ZMO son estables, asume condiciones de un estado estacionario con $N_t = 0$. Basado en estas condiciones, la distribución vertical de (N) en el punto central de una ZMO es principalmente controlado por difusión y advección vertical y una reacción neta j ; por lo que la expresión a modelar es:

$$DN_{zz} - WN_z + j = 0 \quad (2.17)$$

Las limitaciones de este modelo son:

- Solo tiene buena aproximación en el núcleo de la ZMO, pero no en la oxiclina.
- Solo incluye procesos de nitrificación y desnitrificación.
- Solo produce perfiles de nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-).

2.2.2 Modelo AMOS

Para explorar con mayor detalle la capa de oxiclina, en donde la ZMO se muestra más activa biogeoquímicamente y con más impacto sobre todo el ecosistema, proponemos desarrollar el modelo AMOS (Modelo de la Actividad para la Estructura de la Oxiclina), con la misma filosofía que el modelo de Anderson et al. (1982). Además de enfocarnos en la oxiclina y con la idea de mejorar y adaptar el modelo de Anderson et al. (1982), AMOS agrega variables-claves y procesos biogeoquímicos adicionales, así como parametrizaciones e hipótesis específicas. Al igual que otros modelos se basa en las ecuaciones de conservación (ec. 2.1) escrita acá desde un punto de vista 1-Dimensional vertical, solo para el eje z:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + W \frac{\partial \Theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(A_z \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right) + SMS(\Theta) \quad (2.18)$$

Nosotros consideramos también un estado estacionario, por lo que nuestra componente temporal será igual a cero ($\partial\theta/\partial t = 0$). La física de nuestro modelo está representada por los términos advectivos y difusivos y sus correspondientes coeficientes (W, A_z); mientras que el término $SMS(\theta)$ representa nuestros procesos biogeoquímicos correspondientes a cada variable, estos procesos fueron descritos anteriormente. A continuación Mostraremos algunos detalles más relevantes de nuestro modelo:

2.2.2.a Adición de Variables y Procesos

Para este modelo nosotros trabajamos con cuatro variables, oxígeno (O_2), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+), y nos enfocamos principalmente en el acoplamiento que estos tienen en la oxiclina, siendo esta la parte superior de la zona de mínima de oxígeno. Estas dos nuevas variables (O_2, NH_4^+) adicionales en comparación con el modelo de Anderson, fueron incluidas debido a su gran importancia en la ZMO. El oxígeno es el parámetro biogeoquímico más sensible a cambios físicos, y el amonio el parámetro para cerrar la retroacción de nuestro sistema (componente-clave del reciclaje de la materia orgánica).

Afin de incluir mecanismos recién descubiertos y observados en la ZMO, se añadieron los procesos de Remineralización Aeróbica, Fotosíntesis, Anammox, DNRA y Fijación de Nitrógeno. La remineralización aeróbica es el proceso biogeoquímico de base que permite a la vez mantener bajas concentraciones de O_2 , y de alimentar el ciclo bacteriano del ciclo de nitrógeno degradando la materia orgánica en amonio. La fotosíntesis se observó recientemente en capa de subsuperficie menos iluminadas, y es el único proceso biogeoquímico que reintroduce O_2 en el sistema. El anammox, como nuevo mecanismo de pérdida de nitrógeno en N_2 junto con la desnitrificación, la DNRA que al contrario permite reciclar en amonio una parte de la materia desnitrificada, y la fijación de nitrógeno, son todos procesos descubiertos muy recientemente en la ZMO, lo que alimenta el debate de saber si el océano pierde o no nitrógeno en zonas como las que se encuentran frente al Perú.

2.2.2.b Ecuación de Michaelis – Menten

Los procesos que nosotros incluimos en nuestro modelo se basan en la cinética clásica de Michaelis – Menten sin inhibición:

$$V = \frac{V_m N}{k_m + N}$$

Donde V es la tasa de consumo de un nutriente, V_m (ó V_{max}) es la máxima tasa de consumo, k_m es la constante de media saturación (ver más de la cinética de Michaelis – Menten en el anexo A2), y N el sustrato³⁰. Esta forma fue introducida por Dugdale (1967) para la tasa de crecimiento del fitoplancton. De manera general y en nuestro caso, el nutriente puede ser consumido o producido, y el sustrato N se puede afectar a sí mismo: por ejemplo, el consumo de O_2 depende de la disponibilidad en O_2 . Todos los procesos considerados se van a parametrizar con aquella ecuación, basados únicamente en nuestras 4 variables, usadas a la vez como variables afectadas (consumo o producción) y como sustratos. Cada V_{max} y k_m se refieren a una variable V (consumida o producida) y a un sustrato S , y se podría anotar: V_{max}^V y K_m^V .

Las constantes V_m y k_m , que se refieren a una comunidad bacteriana dada, poseen valores diferentes según cada proceso, y estos procesos dependen de cada variable. Aquellos 2 parámetros, V_m y k_m , permiten entonces documentar la influencia de un proceso sobre una variable según un sustrato dado. La cinética de Michaelis – Menten utiliza las concentraciones de los sustratos para determinar las velocidades máximas de los procesos, mientras que k_m representa la concentración de los sustratos cuando la velocidad es igual a la mitad de la velocidad máxima del proceso (ver figura 2.2).

³⁰ Sustrato: son moléculas sobre las que actúa una enzima, el sustrato por acción de esta enzima es transformado en producto.

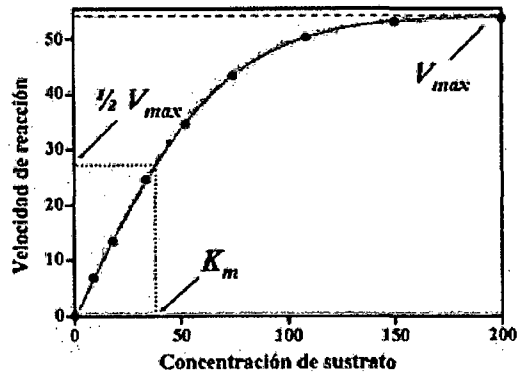


Figura 2.2: esquema de la cinética de Michaelis-Menten.

En la tabla 2.1 mostraremos los procesos, los sustratos que utilizan y el ambiente en donde se desarrollan. Donde MO es materia orgánica y ON son otros nutrientes.

| Procesos | Ambiente Redox | Sustratos | | Producido |
|-------------------------|-------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| Remineralización | Aeróbico /anaeróbico | MO | O ₂ | NH ₄ ⁺ |
| Fotosíntesis (*) | aeróbico | NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ | ON | O ₂ |
| Nitrificación (N1) | aeróbico | NH ₄ ⁺ | O ₂ | NO ₂ ⁻ |
| Nitrificación (N2) | aeróbico | NO ₂ ⁻ | O ₂ | NO ₃ ⁻ |
| Desnitrificación (D1) | anaeróbico | NO ₃ ⁻ | MO | NO ₂ ⁻ |
| Desnitrificación (D2) | anaeróbico | NO ₂ ⁻ | MO | N ₂ |
| Anammox | anaeróbico | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | N ₂ |
| DNRA (**) | anaeróbico | NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ | MO | NH ₄ ⁺ |
| Fijación N ₂ | Aeróbico /anaeróbico | N ₂ | MO u ON | NH ₄ ⁺ |

Tabla 2.1: Tabla de Procesos Biogeoquímicos, las variables producidas, así como los sustratos (que corresponden a lo consumido).

En el caso de la fotosíntesis (*) nosotros solo consideraremos que durante este proceso se consume amonio (NH_4^+), y en la DNRA (**), consideraremos la reducción del nitrito (NO_2^-) a amonio.

Ahora mostraremos las ecuaciones para la parte biogeoquímica de cada variable, según la cinética de Michaelis-Menten:

Para Oxígeno (O_2):

$$SMS(O_2) = VPS \frac{[NH_4^+]}{kmPs + [NH_4^+]} - VAR \frac{[O_2]}{kmAR + [O_2]} - VN1 \frac{[O_2]}{ko2N1 + [O_2]} - \frac{[NH_4^+]}{kmN1 + [NH_4^+]} - VN2 \frac{[O_2]}{ko2N2 + [O_2]} \cdot \frac{[NO_2^-]}{kmN2 + [NO_2^-]}$$

Para Amonio (NH_4^+):

$$SMS(NH_4^+) = VAR \frac{[O_2]}{kmAR + [O_2]} + VNF + VDn \frac{[NO_2^-]}{kmDn + [NO_2^-]} - VN1 \frac{[NH_4^+]}{kmN1 + [NH_4^+]} \cdot \frac{[O_2]}{ko2N1 + [O_2]} - VAn \frac{[NH_4^+]}{kmAn + [NH_4^+]} \cdot \frac{[NO_2^-]}{kmAn + [NO_2^-]} - VPS \frac{[NH_4^+]}{kmPs + [NH_4^+]}$$

Para Nitrito (NO_2^-):

$$SMS(NO_2^-) = VN1 \frac{[NH_4^+]}{kmN1 + [NH_4^+]} \cdot \frac{[O_2]}{ko2N1 + [O_2]} + VDe \frac{[NO_3^-]}{kmDe + [NO_3^-]} - VN2 \frac{[NO_2^-]}{kmN2 + [NO_2^-]} \cdot \frac{[O_2]}{ko2N2 + [O_2]} - VD2 \frac{[NO_2^-]}{kmD2 + [NO_2^-]} - VAn \frac{[NH_4^+]}{kmAn + [NH_4^+]} \cdot \frac{[NO_2^-]}{kmAn + [NO_2^-]} - VDn \frac{[NO_2^-]}{kmDn + [NO_2^-]}$$

Para nitrato (NO_3^-):

$$SMS(NO_3^-) = VN2 \frac{[O_2]}{ko2N2 + [O_2]} \cdot \frac{[NO_2^-]}{kmN2 + [NO_2^-]} - VDe \frac{[NO_3^-]}{kmDe + [NO_3^-]}$$

Dónde:

V_{AR} , es la velocidad máxima de la remineralización aeróbica y km_{AR} es la constante de media saturación para este proceso.

V_{Ps} , velocidad máxima de la fotosíntesis y km_{Ps} su constante de media saturación.

V_{N1} , velocidad máxima de la primera etapa de la nitrificación y km_{N1} su constante de media saturación.

V_{N2} , velocidad máxima de la segunda etapa de la nitrificación y km_{N2} su constante de media saturación, ko_{2N2} es la constante de media saturación del oxígeno en este proceso.

V_{De} , velocidad máxima de la primera etapa de la desnitrificación y km_{De} su constante de media saturación.

V_{D2} , velocidad máxima de la segunda etapa de la desnitrificación, se considerara que km_{D2} tiene el mismo valor que km_{De} .

V_{An} , velocidad máxima del anammox y km_{An} su constante de media saturación.

V_{Dn} , velocidad máxima de la DNRA y km_{Dn} su constante de media saturación.

V_{NF} , velocidad máxima de la fijación de nitrógeno. Para la fijación no se tiene valores de media saturación, además los sustratos de este proceso no forman parte de nuestras variables.

Estas ecuaciones muestran que nuestros procesos han sido parametrizados como función de nuestras cuatro variables (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , O_2). Todas ellas son consideradas como sustratos, asumimos una dependencia del tipo Michaelis-Menten, sin limitaciones o efectos de inhibición en nuestros procesos o variables.

2.2.2.c Solución Teórica y Numérica

Para resolver nuestro sistema de ecuaciones, como la ecuación 2.18 para cada variable, primero obtenemos una solución sin forzamiento físico (solución de nuestro sistema de auto-regulación biogeoquímica), esta es una solución particular de nuestro sistema y los valores que obtenemos de esta solución nos dan una idea del equilibrio biogeoquímico. Segundo, obtenemos una solución con forzamiento físico, completo y detallado sobre la vertical.

(i). Solución Particular sin forzamiento físico

Para obtener la solución particular, se procedió a resolver las siguientes ecuaciones:

$$SMS(O_2) = 0$$

$$SMS(NO_3^-) = 0$$

$$SMS(NO_2^-) = 0$$

$$SMS(NH_4^+) = 0$$

Donde los términos $SMS(O_2)$, $SMS(NO_3^-)$, $SMS(NO_2^-)$, $SMS(NH_4^+)$ fueron descritos anteriormente en la parte (b) ecuación de Michaelis-Menten.

La solución particular fue realizada usando scripts en Matlab. Este programa tiene una gran variedad de librerías que permiten realizar cálculos con mayor rapidez, y sobre todo cuando se tienen términos no-lineales.

Sin embargo la complejidad de nuestro sistema debido a los términos no-lineales, hizo que nuestras soluciones puedan ser reales o complejas, entre positivas y negativas. Primero, se resuelve el sistema para determinar la solución para la sola variable de oxígeno, y segundo calcular las otras 3 variables (nitrato, nitrito y amonio) en función de la solución de oxígeno. Para un mismo set de parámetros en entrada se obtiene 8 soluciones de salida para el oxígeno. Con una

solución de oxígeno se obtiene una sola solución para el nitrato, pero 4 y 2 soluciones para el nitrito y el amonio respectivamente. Eso indica una relación de aplicabilidad en la resolución de nuestro sistema entero sin forzamiento, primero porque la resolución del valor de oxígeno es una aplicación. Además, a pesar que existe una relación de funcionalidad entre el nitrato y el oxígeno, el sistema presenta relaciones de aplicabilidad entre nitrito y oxígeno, y entre amonio y oxígeno. Se puede notar que inversamente, una misma solución de salida (equilibrio de nuestro sistema con 4 variables) puede corresponder a diferentes sets de parámetros de entrada, lo que indica una relación de sobreyectividad, y no de biyectividad.

A causa de esta complejidad, el tiempo que demora en obtenerse las soluciones para estas variables puede tomar varios minutos, en algunos casos hasta media hora, por ello se trabajó incluso hasta en tres computadoras para obtener estas soluciones particulares. El detalle de este trabajo computacional no se presenta en esta tesis, la cual está enfocada en la problemática y preguntas científicas referentes a la influencia de los mecanismos físicos sobre un sistema biogeoquímico oceánico.

(ii). Solución por el Método Numérico de Runge – Kutta con forzamiento físico

En el punto anterior se explicó cómo se obtuvo una solución particular de la ecuación 2.18 que correspondía a obtener una solución sin forzamiento físico (para el sistema de auto-regulación biogeoquímica sola). Ahora resolveremos la ecuación 2.18 en total, en esta está presente el forzamiento físico (los términos advectivos y difusivos), obteniéndose una ecuación diferencial de segundo orden más términos no-lineales del sistema de auto-regulación biogeoquímico (cf. solución particular³¹).

La principal limitación que tuvimos al desarrollar este modelo fue tratar con varios términos no-lineales, que están involucrados en la biogeoquímica. Esto hizo que fuera imposible de resolver de manera analítica, por lo que recurrimos al método numérico. Las soluciones que muestra el método numérico nos permiten

³¹ cf. se utiliza para comparar una declaración con otra del mismo trabajo o con una declaración de otro texto; también se utiliza para hacer referencia a otro texto o idea.

mejorar nuestra comprensión de cómo la física actúa sobre la dinámica biogeoquímica.

Para el desarrollo de este modelo utilizamos el método de Runge–Kutta, este se utiliza para resolver ecuaciones diferenciales de la forma explícita:

$$\frac{dy(x)}{dx} = f(x, y)$$

$$y(x_0) = y_0$$

El más utilizado y adecuado (cf. Anderson et al., 1982) es el de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4), en el cual se elige el tamaño de paso h y un número máximo de iteraciones n .

La solución del método RK4 está dada por la siguiente ecuación:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} [k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4]$$

Dónde:

$$k_1 = h \cdot f(x_i, y_i), \quad k_2 = h \cdot f\left[x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right]$$

$$k_3 = h \cdot f\left[x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right], \quad k_4 = h \cdot f[x_i + h, k_3]$$

El valor de y_{i+1} es determinado por el presente valor (y_i) más el producto del tamaño del intervalo (h) por una pendiente estimada. La pendiente es un promedio ponderado de pendientes ($\frac{1}{6}[k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4]$).

k_1 , es la pendiente al principio del intervalo;

k_2 , es la pendiente en el punto medio del intervalo, usando k_1 para determinar el valor de y en el punto $(x_i + h/2)$.

k_3 , es otra vez la pendiente del punto medio, pero ahora usando k_2 para determinar el valor de y .

k_4 , es la pendiente al final del intervalo, con el valor de y determinado por k_3 .

Promediando las cuatro pendientes, se le asigna mayor peso a las pendientes en el punto medio:

$$\text{pendiente} = \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6}$$

• **RK4 para una Ecuación Diferencial de Segundo Orden**

El método RK4 para una ecuación diferencial de segundo orden de la forma:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = f(x, v, t)$$

Con condiciones iniciales:

$$x(t_0) = x_0 \quad ; \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_0} = v_0$$

Una ecuación de segundo orden es equivalente a un sistema de dos ecuaciones diferenciales de primer orden, por lo que aplicamos el mismo esquema.

| | |
|---|--|
| $\frac{dx}{dt} = v$ | $\frac{dv}{dt} = f(x, v, t)$ |
| $k_1 = hv$ | $l_1 = hf(x, v, t)$ |
| $k_2 = h\left(v + \frac{l_1}{2}\right)$ | $l_2 = hf\left(x + \frac{k_1}{2}, v + \frac{l_1}{2}, t + \frac{h}{2}\right)$ |
| $k_3 = h\left(v + \frac{l_2}{2}\right)$ | $l_3 = hf\left(x + \frac{k_2}{2}, v + \frac{l_2}{2}, t + \frac{h}{2}\right)$ |
| $k_4 = h(v + l_3)$ | $l_4 = hf(x + k_3, v + l_3, t + h)$ |

| | |
|--|--|
| $x(t+h) = x(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$ | $v(t+h) = v(t) + \frac{1}{6}(l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4)$ |
|--|--|

Tabla 2.2: Síntesis del método Runge-Kutta para ecuaciones diferenciales de 1er y 2do orden

A pesar de que el sistema se hace cada vez más complejo, el método numérico de Runge-Kutta es bastante efectivo para obtener soluciones, y el tiempo que demora en obtenerlos es bastante corto, solo en cuestión de segundos, aunque eso también depende de la capacidad del computador que se usa (cf. principales partes del código en Matlab en anexo A6).

A continuación describiremos la validación de nuestro modelo y las herramientas que utilizamos para validarlo.

2.3 Validación del modelo AMOS

El modelo AMOS (Modelo de la Actividad para la Estructura de la Oxiclina) es nuestra herramienta principal que utilizaremos para comprender y caracterizar la influencia de la física sobre la dinámica biológica. El modelo teórico está validado a partir de observaciones y configuraciones realistas, y la metodología de comparación es completado por tests de sensibilidad.

2.3.1 Herramientas de Validación (observaciones, datos, parámetros, estadística)

Para el desarrollo de este modelo necesitamos conocer los rangos de las variables que vamos a utilizar (oxígeno, nitrato, nitrito, amonio) y de los parámetros físicos (advección W ; difusión K_z) y de nuestro sistema biogeoquímico de auto-regulación (procesos biogeoquímicos: V_{max} , K_m). Usaremos también herramientas estadísticas afín de cuantificar el rendimiento y la sensibilidad del modelo.

a) Observaciones

A la escala del océano global, el oxígeno en la superficie tiene valores saturadas, o sobre-saturadas (cuando hay fotosíntesis) que llegan a los $400 \mu mol/l$ en las regiones polares frías, mientras que en las latitudes medias más cálidas pueden superar los $200 \mu mol/l$. En cuanto a su distribución vertical, el oxígeno tiende a disminuir en las aguas intermedias (100 – 1500 m de profundidad) asociado al proceso de remineralización aeróbica, y luego vuelven a aumentar en las aguas profundas (por debajo de los 1500 m) por ventilación dinámica de aguas polares profundas. En las

ZMO, el mínimo relativo de O_2 está mucho más acentuado: concentraciones ~50 veces más bajas que en las ZMO; con extensión vertical del mínimo de O_2 sobre cientos de metros y gradiente superior de O_2 10 veces más intensas (oxiclina).

El nitrato suele ser mínimo en superficie (alrededor de $3 \mu mol/l$ en promedio), debido a su consumo por fotosíntesis. Verticalmente la concentración de nitrato aumenta rápidamente llegando a valores cercanos a los $40 \mu mol/l$ a profundidades mayores a los 200 metros, asociado con el oxígeno al proceso de remineralización aeróbica; a profundidades mayores a los 1000 m. los valores de nitrato caen un poco, pero suelen mantenerse alrededor de los $30 \mu mol/l$. En las ZMO, este perfil típico está solo alterado por los procesos de desnitrificación que crean uno o algunos mínimos relativos de nitrato (déficit de nitrato) en superficie.

El nitrito en superficie tiene una concentración muy baja, como el nitrato y amonio ($< 0.5 \mu mol/l$), pero puede presentar máximos relativos (picos) primarios cerca de la superficie asociado al proceso de asimilación por fitoplancton, y secundarios en subsuperficie asociado al proceso de nitrificación. Solo en zonas de mínima de oxígeno se han hallado valores de nitrito que pueden superar $1 \mu mol/l$ pero a profundidades mayores a los 100 o 150 metros. En cuanto al amonio tiene valores en superficie y distribución similares al nitrito, con una concentración muy baja, normalmente menor a los $0.5 \mu mol/l$ y cercanas a cero, y máximos relativos (picos) hasta valores que superan $1 \mu mol/l$ entre los 30 y 60 metros de profundidad, asociados a procesos de asimilación y remineralización. Esos máximos relativos de amonio son más intensos en las ZMO, debido al bajo nivel de O_2 que mitiga la oxidación del amonio en nitrito y nitrato.

b) Datos

Para el desarrollo del modelo AMOS utilizamos datos tanto para su construcción y para su validación, que son específicamente enfocados sobre las zonas de mínima de oxígeno, en particular la ZMO del Pacífico Tropical Este frente a Perú. Estos datos corresponden a cuatro estaciones frente a las costas peruanas, en las cuales se han medido las concentraciones de amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) y oxígeno

(O_2) (ver figura 2.3), que son las únicas estaciones existentes y disponibles con datos que permiten adaptar y validar el modelo (alta resolución vertical; documentación simultánea de nuestras 4 variables y de los parámetros biogeoquímicos).

Los datos que utilizamos, fueron tomados en el año 2005, en el mes de abril. Fueron realizados por el IMARPE (Instituto del Mar Peruano) en colaboración con el MPI (Max Planck Institute). Nuestras variables fueron documentadas con alta resolución (2 metros), que es un caso casi único en oceanografía, pero muy relevante para nuestro estudio enfocado en una capa muy fina, la oxiclina. Durante estas observaciones *in situ*, también se hicieron experimentos *in vitro* para calcular las tasas, es decir, los valores para V_{max} de algunos procesos, lo que representa una documentación de gran valor, y también casi única a lo largo del Perú. Los valores para nuestros parámetros tanto físicos como biogeoquímicos (K_z, W, V_{max}, k_m), que caracterizan una condición asumida como homogénea verticalmente para el modelo AMOS, suelen ser muy escasos, más aún en nuestra región, en donde los valores promedios, que son los más usados, no son necesariamente los más representativos.

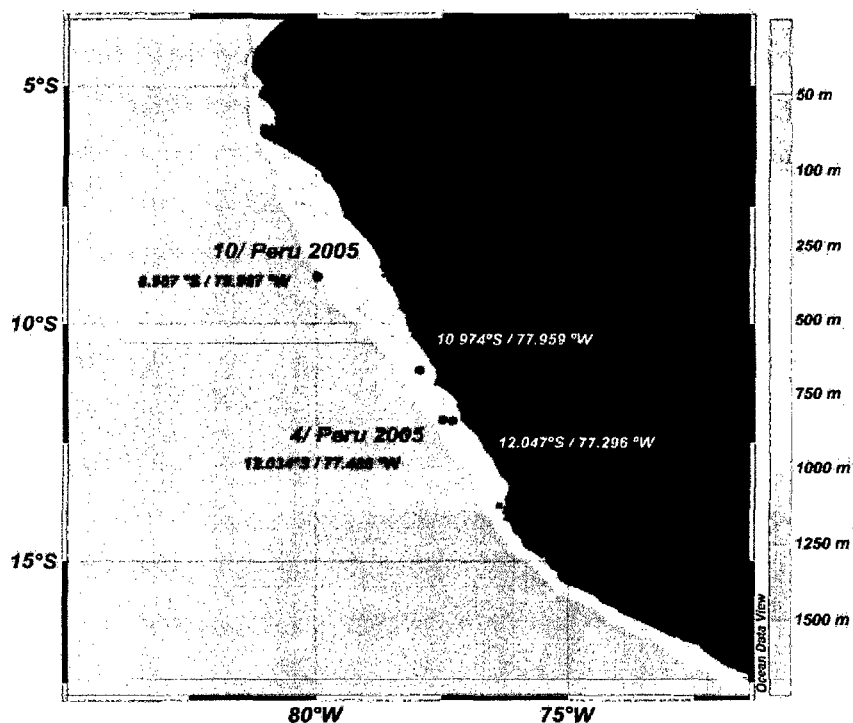


Figura 2.3: Mapa de las estaciones utilizadas en el modelo AMOS. Corresponden a las estaciones 2, 4, 9,10, con profundidad del fondo a 96 m, 141 m, 152 m y 442 m, respectivamente (Hamersley et al., 2007); junto a ellos se han colocado sus latitudes y longitudes. Este gráfico se obtuvo utilizando el Ocean Data View.

c) Parámetros

Siguiendo con la validación de nuestro modelo y a partir de un trabajo bibliográfico, sintetizamos los valores o rangos para los procesos físicos (advección y difusión) y para los procesos biogeoquímicos (valores de V_{max} y k_m), relevantes para un estudio enfocado en la ZMO frente al Perú y utilizados en el desarrollo de este modelo. Se debe anotar que los parámetros físicos y sobre todo biogeoquímicos son difíciles o imposibles de estimar *in situ*, por lo cual existe una gran incertidumbre sobre los valores reportados en la literatura pero que son actualmente la única fuente de información. En el futuro, se espera que un modelo como AMOS podrá estimar aquellos parámetros a partir de perfiles reales, afin de mejorar la documentación de aquellos parámetros.

| Advección (W) | |
|---|-----------------------|
| $1.2 \text{ cm/día} \approx 1.39 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ | W. Munk, 1966 |
| $6 \text{ m/año} \approx 1.9 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ | Chung and Craig, 1973 |
| $(1.7 - 3.2) \text{ m/día} \approx (1.97 - 3.7) \times 10^{-5} \text{ m/s}$ | Echevin et al., 2011 |

| Difusión (K_z) | |
|---|--------------------------|
| $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ | Ledwell et al., 1998 |
| $1.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ | W. Munk, 1966 |
| $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ | Kunze and Toole, 1997 |
| $10^{-2} - 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ | Beckmann and Hense, 2012 |

| Constantes de Media Saturación (k_m) | |
|--|----------------------------|
| k_{mNH_4} : 0.5 μM | Kone et al., 2005 |
| k_{mNH_4} : 60 – 140 μM | Cooper, 1983 |
| k_{mNH_4} : 70 μM | Henze et al., 1995 |
| k_{mNH_4} : 100 μM | Vanderborght et al., 2007 |
| k_{mNO_2} : 0.07 μM | Olson, 1981 |
| k_{mNO_2} : 2 μM | Brion N., 1997 |
| k_{mNO_3} : 0.3 – 3 μM | Strouss M., 1999 |
| k_{mNO_3} : 45 μM | Vanderborght et al., 2007 |
| k_{mO_2} : 15 μM | Vanderborght et al., 2007 |
| $k_{mO_2}^{NO_2}$: 15 μM | Shaberl and Engel, 1964 |
| $k_{mO_2}^{NO_2}$: 9.4 μM | Loveless and Painter, 1968 |
| $k_{mO_2}^{NO_2}$: 16 μM | Henze et al., 1995 |
| $k_{mO_2}^{NO_2}$: 19 μM | Brion N., 1997 |
| $k_{mO_2}^{NO_3}$: 3.1 μM | Loveless and Painter, 1968 |
| $k_{mO_2}^{NO_3}$: 25 μM | Laudelout et al., 1976 |
| $k_{mO_2}^{NO_3}$: 34 μM | Brion N., 1997 |

| Velocidad máxima del proceso (V_{max}) | |
|--|---------------------------|
| VAR: $0.33 \mu\text{mol/l.d} \approx 3.82 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$ | C. Fernandez et al., 2009 |
| VAR: $1.24 \mu\text{mol/l.d} \approx 1.44 \times 10^{-5} \mu\text{M/s}$ | C. Fernandez et al., 2009 |
| VPS: $0.08 \mu\text{mol/l.d} \approx 9.26 \times 10^{-7} \mu\text{M/s}$ | C. Fernandez et al., 2009 |
| VN1: $60 \text{ n mol/l.d} \approx 6.94 \times 10^{-7} \mu\text{M/s}$ | P. Lam et al., 2009 |
| VN1: $747 \text{ n mol/l.d} \approx 8.6 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$ | Lipschultz et al., 1990 |
| VN2: $0.6 \mu\text{mol/l.d} \approx 6.94 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$ | Lipschultz et al., 1990 |
| VN2: $0.172 \mu\text{mol/l.d} \approx 1.99 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$ | Kalvelage et al., 2011 |
| VDe: $0.268 \mu\text{mol/l.d} \approx 3.1 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$ | P. Lam et al., 2009 |
| VDe: $17 \mu\text{mol/l.d} \approx 2.0 \times 10^{-4} \mu\text{M/s}$ | Vanderborght et al., 2006 |
| VAn: $1.5 \text{ n mol/l.d} \approx 1.7 \times 10^{-8} \mu\text{M/s}$ | Hamersley et al., 2007 |
| VAn: $384 \text{ n mol/l.d} \approx 4.4 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$ | Hamersley et al., 2007 |
| VDn: $14 \text{ n mol/l.d} \approx 1.62 \times 10^{-7} \mu\text{M/s}$ | P. Lam et al., 2007 |
| VDn: $1.14 \text{ n mol/l.d} \approx 1.32 \times 10^{-8} \mu\text{M/s}$ | Kalvelage et al., 2011 |
| VNF: $0.7 \text{ n mol/l.d} \approx 8.1 \times 10^{-9} \mu\text{M/s}$ | C. Fernandez et al., 2011 |

Tabla 2.3: Valores y rangos para K_z, W, V_{max}, k_m . Para el primer valor de VAR se tomó un valor diferente $VAR: 1.4 \times 10^{-6} \mu\text{M/s}$, el cual se encuentra también dentro del rango para esta región. En el caso de $VDe = 2 \times 10^{-4} \mu\text{M/s}$, corresponde a un valor máximo encontrado, aunque no necesariamente para esta región.

d) Estadísticas

Además de lo mostrado, para validar cuantitativamente nuestro modelo, necesitamos tener algunos resultados estadísticos, siendo los principales:

- **Desviación Estándar (σ)**

Es una medida de centralización o dispersión, y se define como la raíz cuadrada de la varianza. La desviación estándar nos da la información de la media de las distancias que tienen los datos respecto a su media aritmética, expresada en las mismas unidades que las variables. En otras palabras, la desviación estándar es una medida de la dispersión de los datos con respecto a su valor promedio.

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

- **Coefficiente de Correlación (R)**

Es un índice que mide la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas.

$$R = \frac{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (f_n - \bar{f})(r_n - \bar{r})}{\sigma_f \sigma_r}$$

Donde f_n y r_n son dos variables cualesquiera; \bar{f} y \bar{r} son las medias aritméticas de estas variables y σ_f, σ_r son las desviaciones estándar de estas variables.

El valor del índice de correlación varía en el intervalo $[-1:1]$:

- Si $R = 1$, existe una correlación positiva perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables, es decir, cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en proporción constante.
- Si $0 < R < 1$, existe una correlación positiva.
- Si $R = 0$, no existe relación lineal, pero sin implicar que las variables sean independientes.
- Si $-1 < R < 0$, existe una correlación negativa.

- Si $R = -1$, existe una correlación negativa perfecta. La dependencia entre ellas es llamada relación inversa, cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en proporción constante.

- **Raíz Cuadrática Media (RMS)**

La raíz cuadrática media es una medida de uso frecuente de las diferencias entre los valores pronosticados por un modelo o un estimador y los valores observados. Es una buena medida de la precisión, pero solo para comparar los errores de predicción dentro de un conjunto de datos.

$$RMS = \sqrt{\sigma_f^2 + \sigma_r^2 - 2\sigma_f\sigma_r R}$$

Estas 3 medidas estadísticas son agrupadas en un solo esquema, llamado diagrama de Taylor [Taylor, 2001]. Este diagrama es realizado en uno o dos cuadrantes de circunferencia, en el cual se grafican las tres medidas estadísticas mencionadas. El diagrama de Taylor combina entonces información acerca de la fase, amplitud y frecuencia de la distribución de una variable. Este tipo de diagrama es muy utilizado por los modeladores para documentar la variabilidad de variables (en nuestro caso, solo en función de la profundidad para cada perfil de nuestras variables), debido a que agrupan medidas estadísticas y además se pueden expresar varios test de prueba y compararlo con un valor observado o de referencia (figura 2.4).

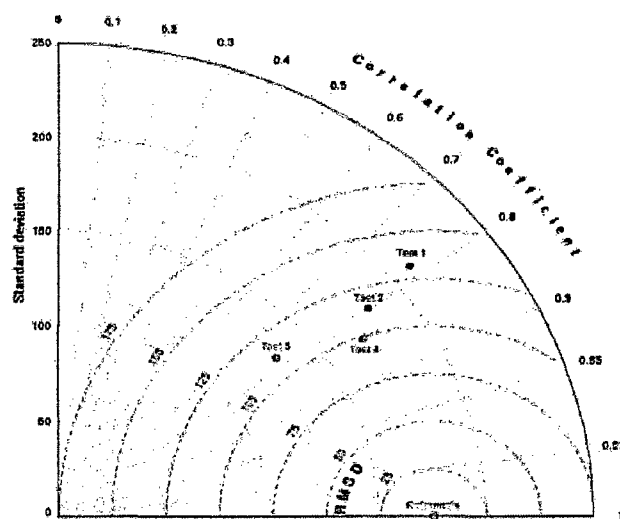


Figura 2.4 Diagrama de Taylor

2.3.2 Análisis de las Salidas del Modelo AMOS con Teoría y Observaciones, tests de sensibilidad, y configuración de referencia

La validación del modelo AMOS para nuestras 4 variables y la determinación de la configuración de referencia se realizaron en dos etapas: 1) salida del modelo con configuración realista (rango, tendencia); 2) comparación entre la configuración del modelo por capas y los valores observados (medidos). Además, se hicieron pruebas de sensibilidad simultáneamente en termino de parámetros biogeoquímicos (con la solución particular) y parámetros físicos y numéricos (con la solución RK4). El trabajo de validación se hizo a partir de las herramientas de validación (descritas en la sección 2.3.1).

a) Salida del modelo con configuración realista

El objetivo principal es desarrollar un modelo de diagnóstico (entender la influencia de los procesos físicos) y no de pronóstico (reproducir perfiles con un fin predictivo), la validación del modelo se realizó primero para determinar si AMOS es capaz de representar configuraciones realistas, es decir, que se encuentre dentro de los rangos y que presenten tendencias similares a los valores medidos. Aquella validación se realizó a dos niveles en términos de: i) estados de equilibrio del sistema (auto-regulación biogeoquímica) a partir de concentraciones promedias (solución particular sin forzamiento físico); ii) tendencias verticales a partir de perfiles agregando los efectos de advección y difusión (solución RK4 básico con forzamiento físico).

Con el conjunto de valores para los parámetros biogeoquímico (V_{max}, k_m) medidos y reportados de la literatura en el §2.3.1, se construyeron 34 tests (ver los "tests biogeoquímicos" (TB) en el anexo A3), que corresponden a combinaciones de esos valores. Estos test se resolvieron para la solución particular (sin forzamiento físico). Se analizaron los diferentes tests, lo que indico la gran sensibilidad de los estados de equilibrios a los parámetros biogeoquímicos, con variabilidad hasta órdenes 2 y hasta 4 (no detallado en esta tesis). Se determinaron los tests para los cuales hay soluciones, es decir, valores de nuestras variables (amonio, nitrito, nitrato, oxígeno) que se encuentren dentro de los rangos descritos en la sección 2.3.1. De todos los 34

tests, se obtuvo un solo test (test TB20) que cumplía con nuestros requisitos, es decir, que tengan soluciones reales, positivas, y dentro de los rangos para nuestras 4 variables. El set de parámetros biogeoquímicos V_{max} y k_m de aquel test (TB20) se consideró como la configuración biogeoquímica de referencia para nuestro sistema de auto-regulación. Como se mencionó antes, la solución particular nos da una idea del equilibrio biogeoquímico del sistema, en este caso nos mostraría los valores que tendrían nuestras variables si no hubieran procesos físicos.

Luego de obtener el test 20, que nos da una solución particular razonable, procedemos a obtener una solución con el método numérico de Runge – Kutta de cuarto orden, en el que se añaden los términos para la física del sistema (advección y difusión).

Ahora procederemos a mostrar nuestros resultados obtenidos con el modelo AMOS, en el cual utilizaremos por ahora solo datos observados para la frontera superior e inferior, para cada estación (soluciones RK4 básicas "1 capa"). Los valores de V_{max} y k_m para los procesos biogeoquímicos son dados por el test 20.

En cuanto a variaciones en las constantes de advección y difusión, que controlan la física de nuestro sistema, se realizaron pruebas de sensibilidad y se evidenciaron de manera cualitativa (resultados gráficos) y de manera cuantitativa a través de los diagramas de Taylor, que el coeficiente de advección se encuentra alrededor de $\sim 10^{-5} \text{ m/s}$, mientras que el coeficiente de difusión se encuentra en el rango de $\sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$.

Una vez obtenido los rangos de las constantes de difusión y advección, volvemos a la tabla 2.2 y escogemos un valor para cada una de estas constantes (dentro de los rangos), con la cual mostraremos un primer resultado del modelo AMOS para cada estación (figuras 2.9, 2.10, 2.11 y 2.12).

Los valores de K_z y W que utilizaremos para los perfiles obtenidos con el modelo son:

$$K_z = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{y} \quad W = 1.97 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

La determinación de la sensibilidad del modelo a los parámetros será detallado en el capítulo siguiente, ya que representarán los mayores resultados de este estudio. 6 tests "físicos" (TF), con combinación de valores de K_z y W .

Para esto utilizamos los datos de las cuatro estaciones mencionadas antes, estas estaciones poseen valores de alta resolución para nuestras cuatro variables. Los datos utilizados de oxígeno son de alta resolución vertical (0.5 m), y los datos de amonio, nitrito y nitrato poseen una resolución aproximada de 2.4 metros. A continuación mostraremos los perfiles observados de estas variables para nuestras 4 estaciones (figura 2.5, figura 2.6, figura 2.7, figura 2.8) y luego mostraremos los perfiles obtenidos con nuestro modelo, utilizando el test 20 como nuestro test de referencia.

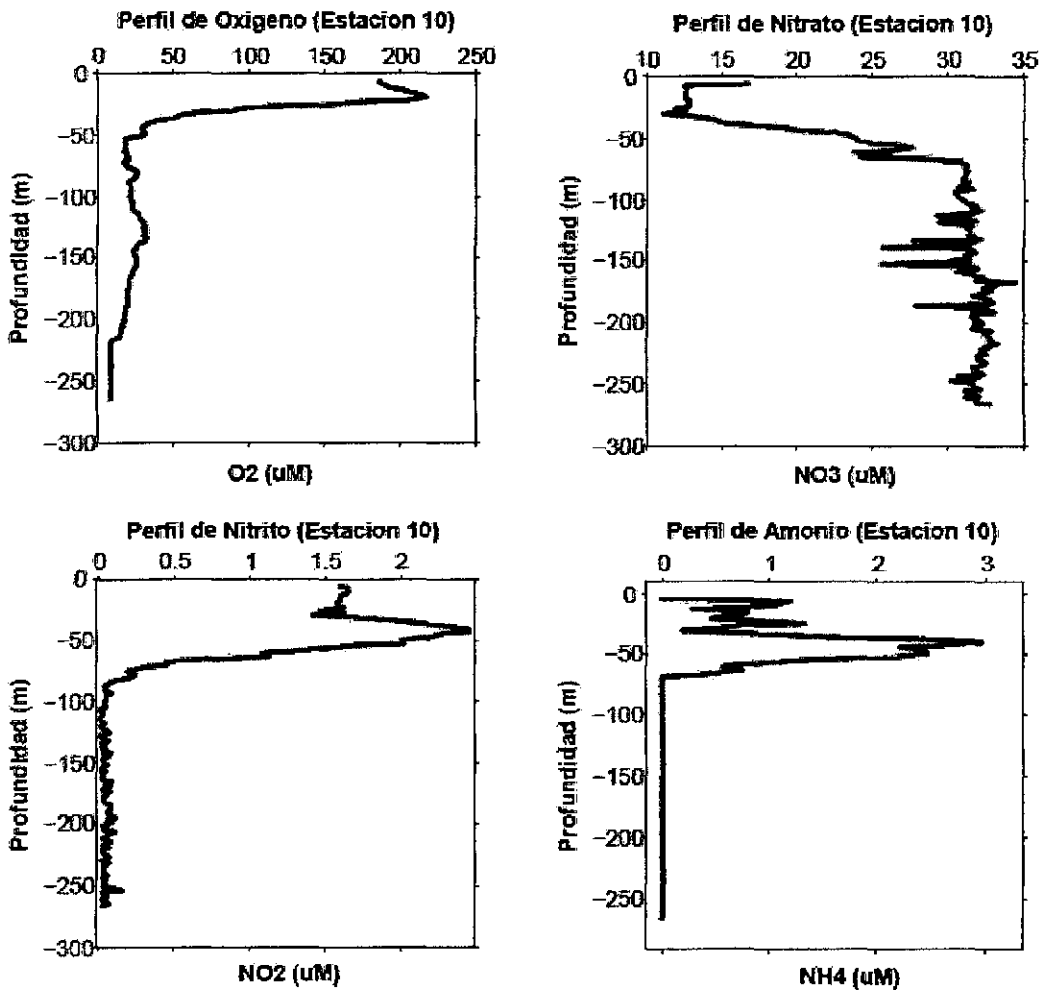


Figura 2.5: Gráfica de los perfiles de ($O_2, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+$) para la estación 10. De aquí en adelante se utilizara la siguiente notación: O_2, NO_3, NO_2, NH_4 , para referirnos a las distribuciones de concentración de nuestras variables.

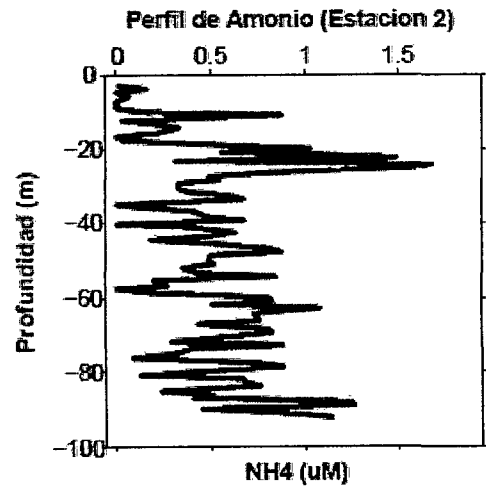
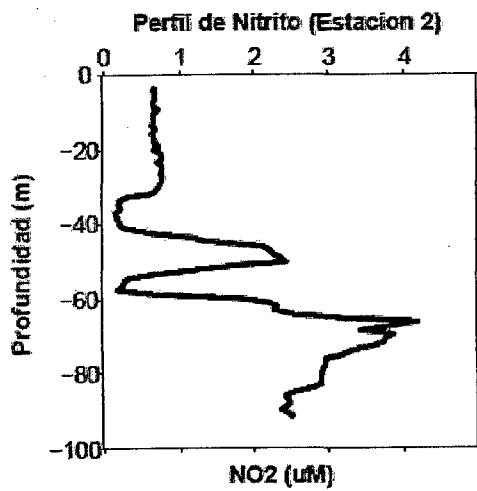
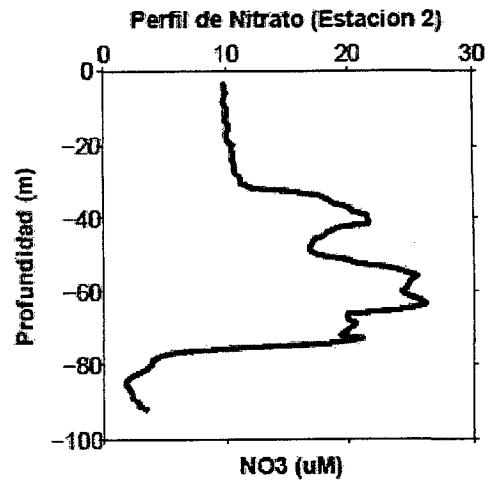
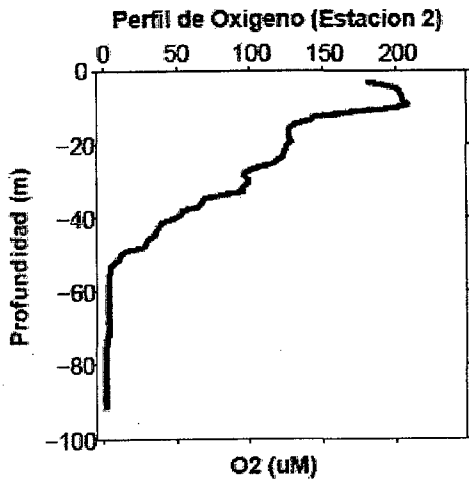
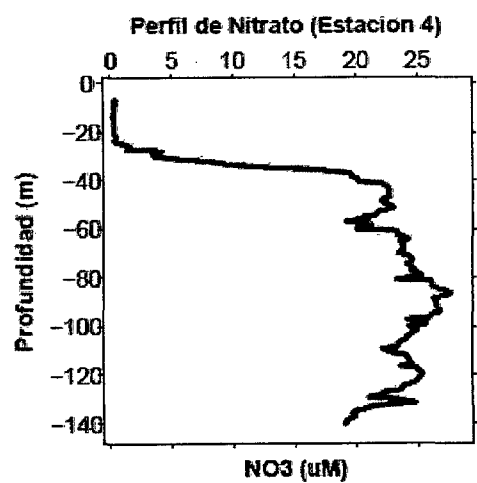
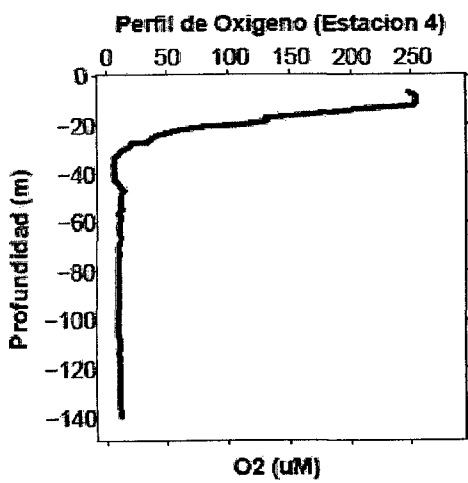


Figura 2.6: Gráfica de los perfiles de (O_2 , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) para la estacion 2.



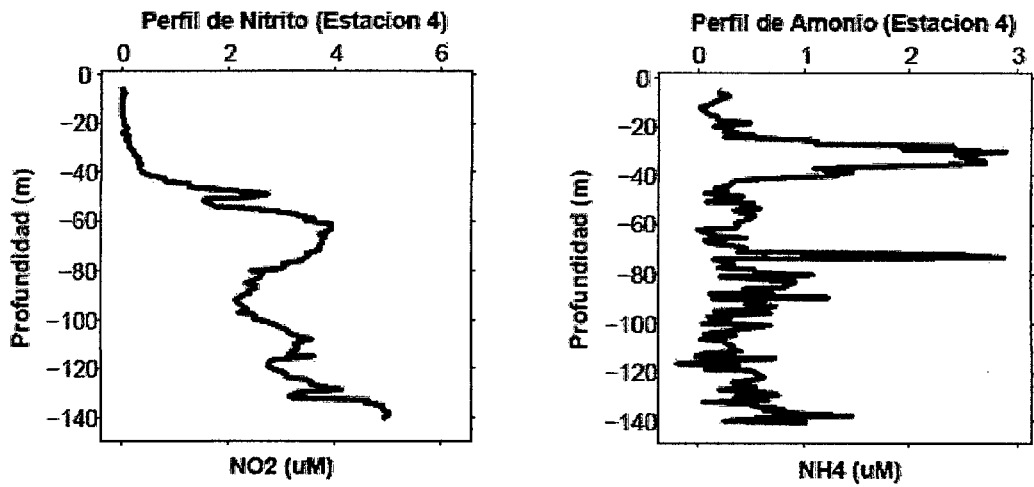


Figura 2.7: Gráfica de los perfiles de (O_2 , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) para la estación 4.

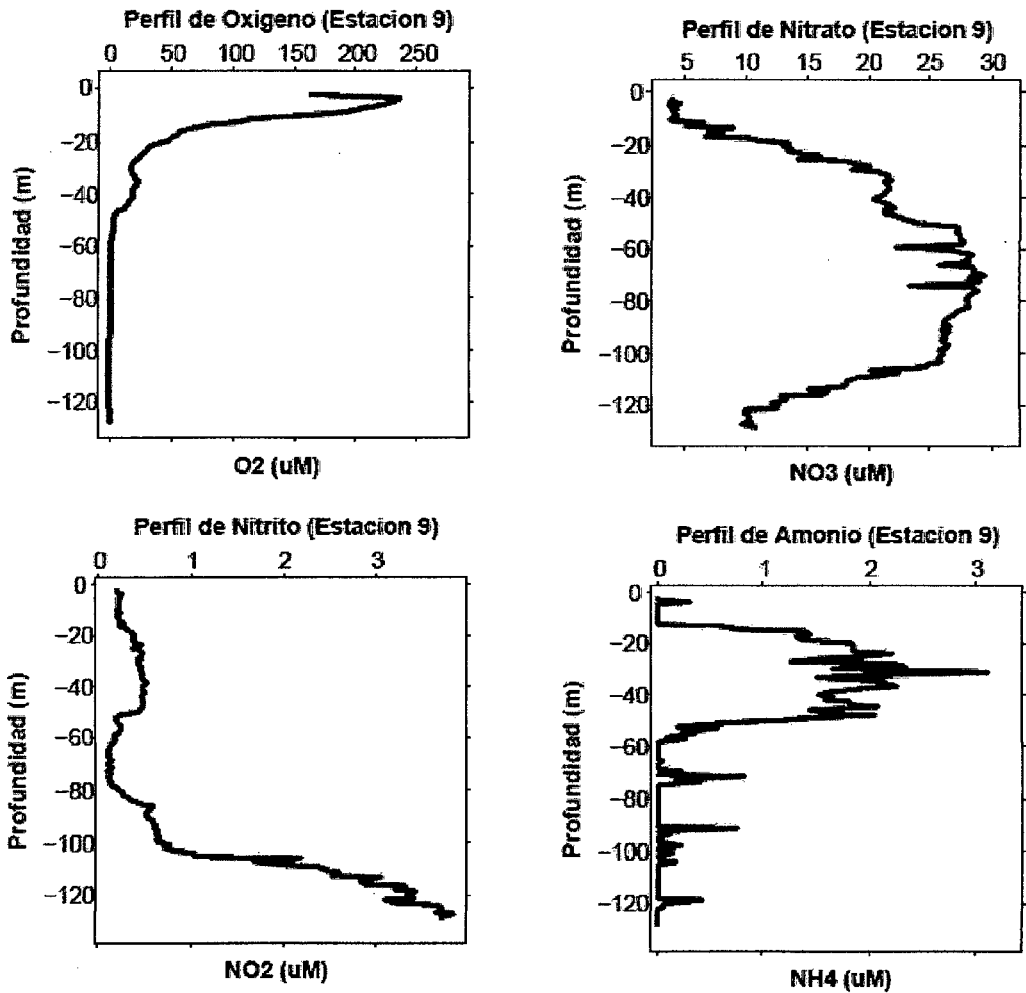


Figura 2.8: Gráfica de los perfiles de (O_2 , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) para la estación 9.

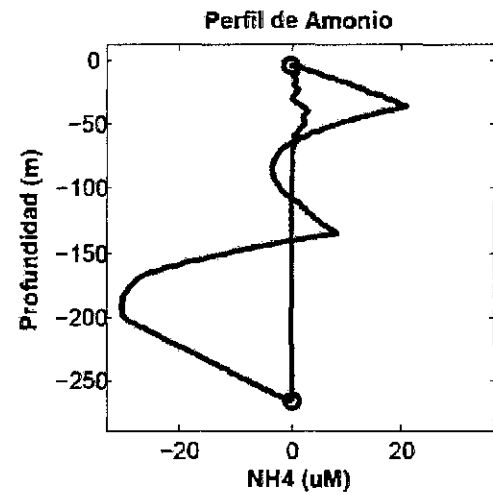
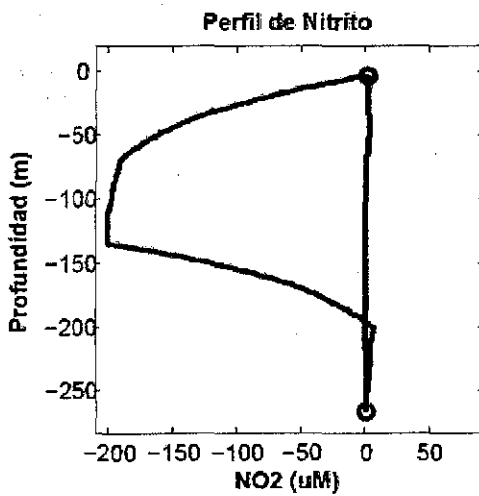
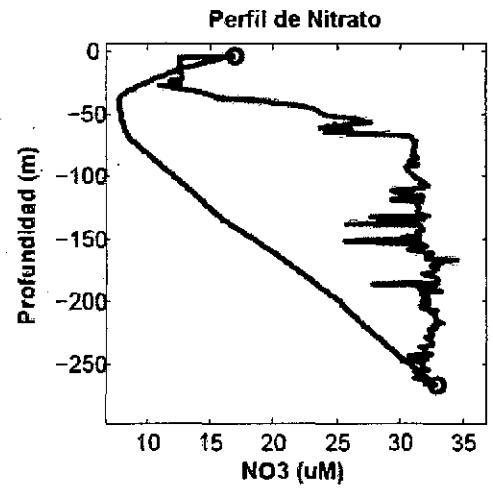
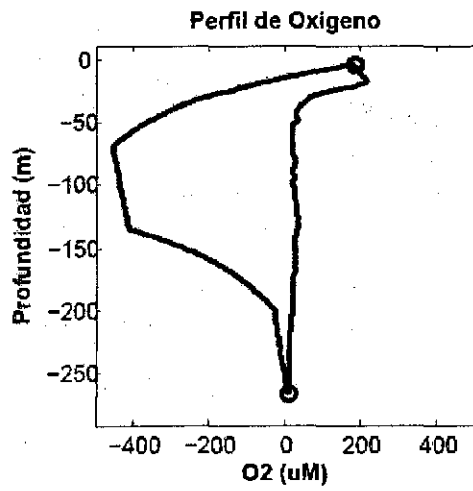
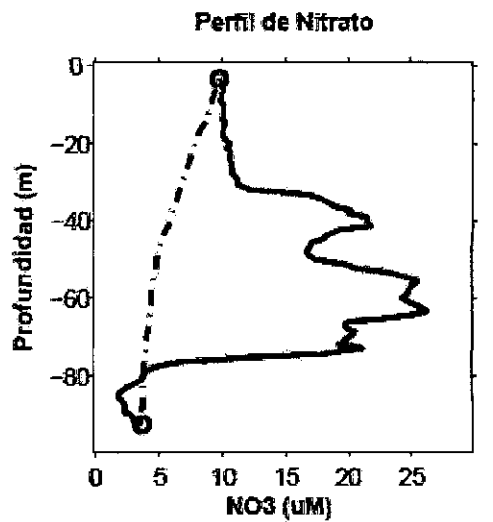
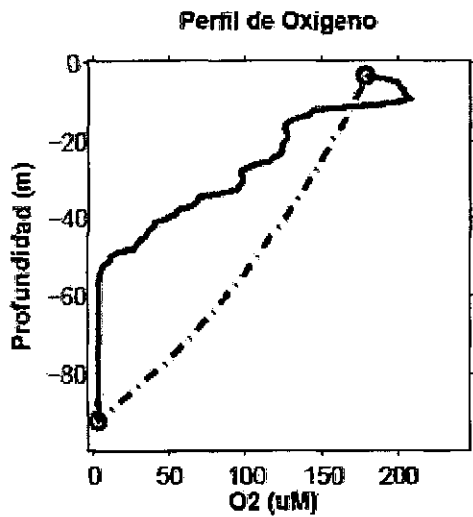


Figura 2.9: Resultados del Modelo AMOS (líneas verdes), utilizando valores de frontera de la estación 10 (círculos en rojo), y el test 20.



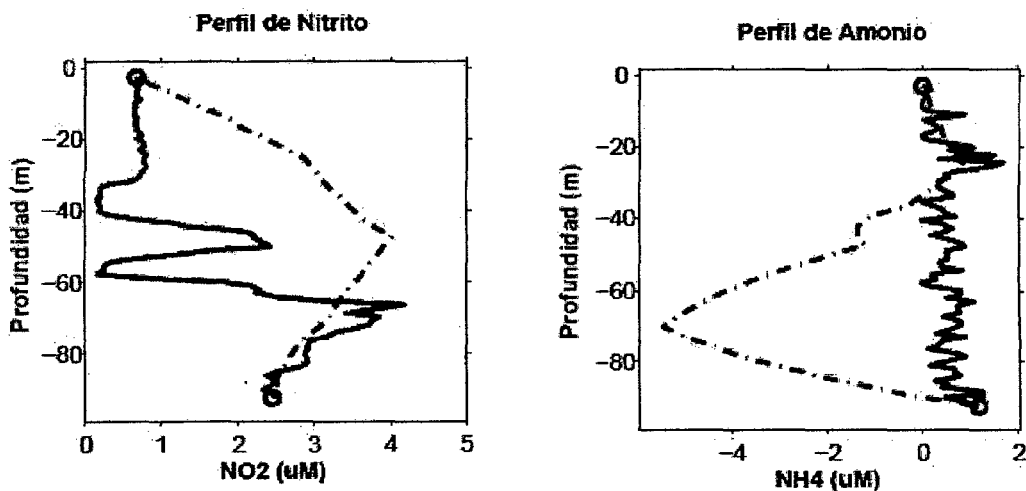


Figura 2.10: Resultados del Modelo AMOS (líneas discontinuas), utilizando valores de frontera de la estación 2 (círculos en rojo), y el test 20.

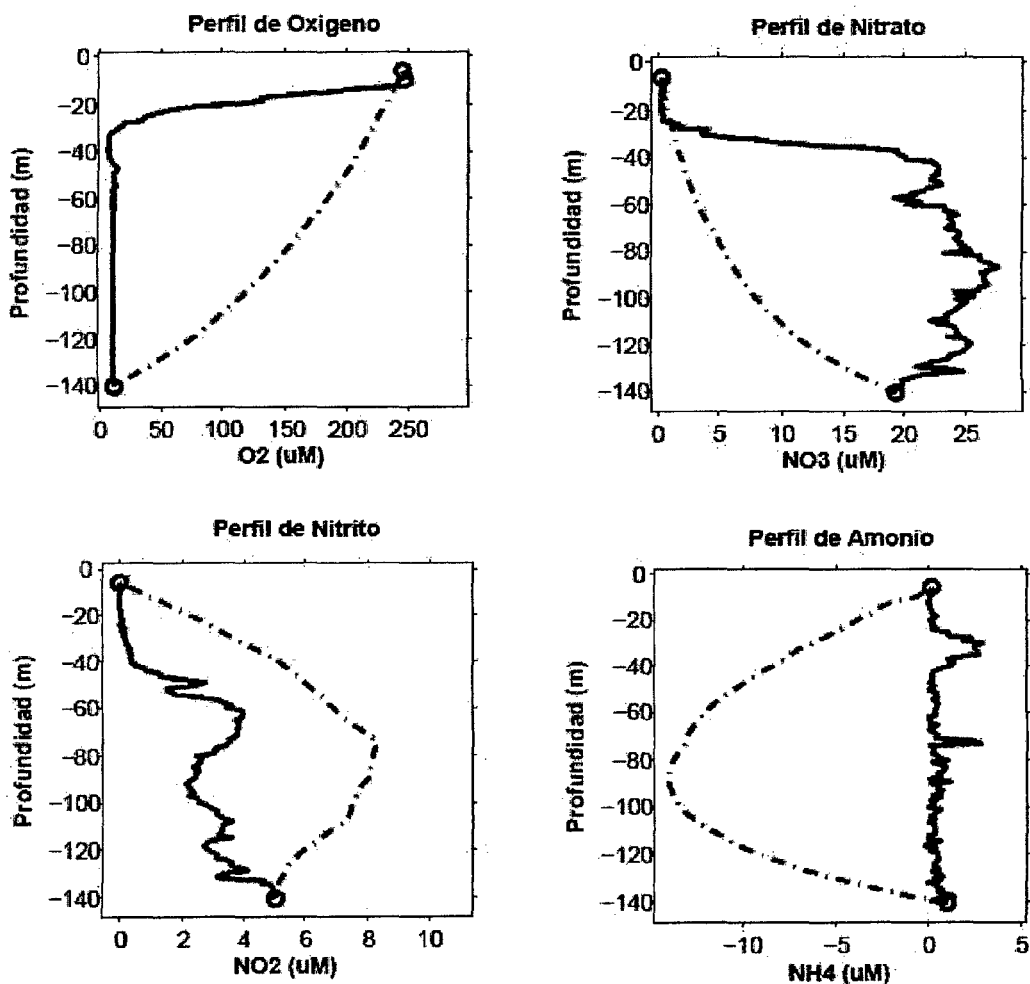


Figura 2.11: Resultados del Modelo AMOS (líneas discontinuas), utilizando valores de frontera de la estación 4 (círculos en rojo), y el test 20.

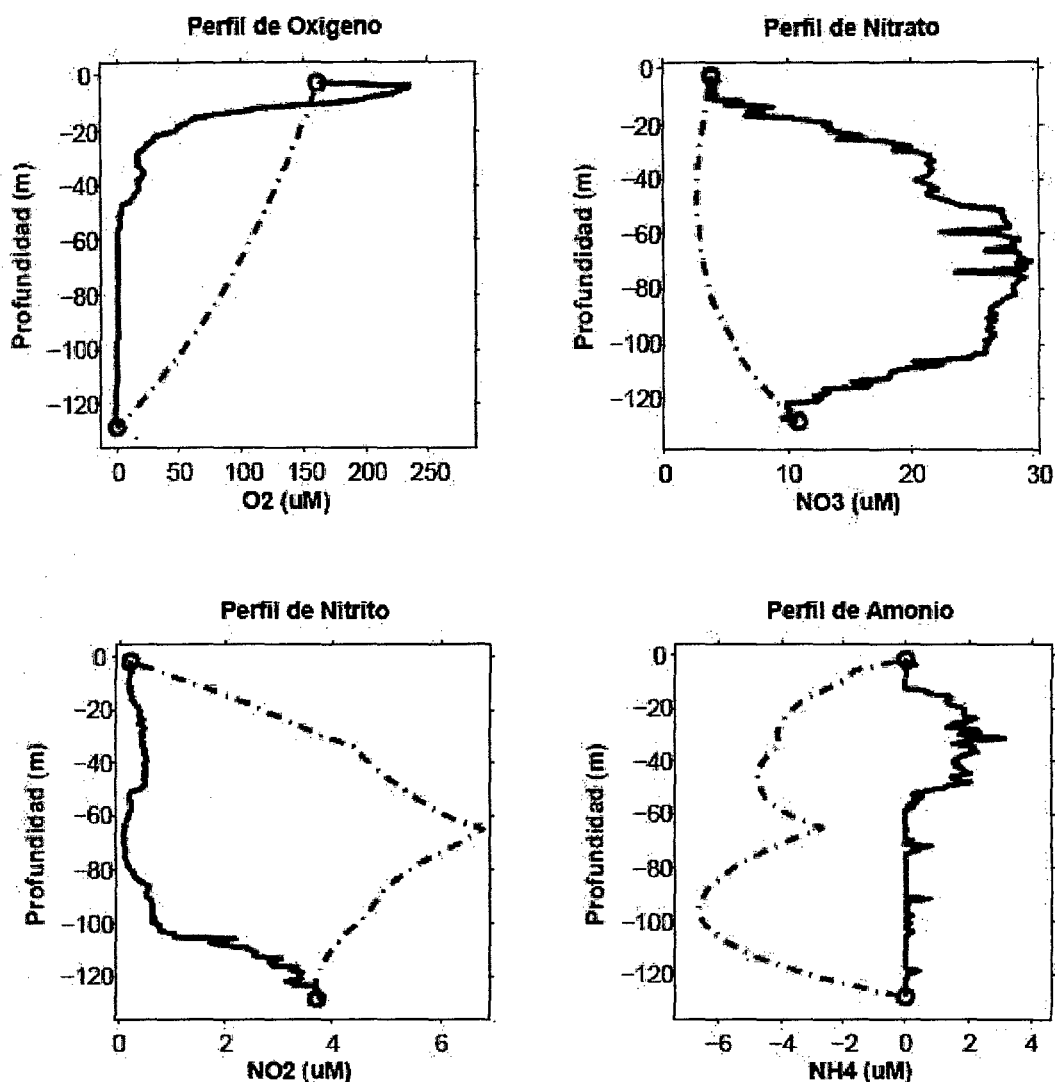


Figura 2.12: Resultados del Modelo AMOS (líneas discontinuas), utilizando valores de frontera de la estación 9 (círculos en rojo), y el test 20.

Verticalmente las tendencias de los procesos predominantes del sistema de auto-regulación biogeoquímica están validadas (figura 2.9, caso ilustrativo de los procesos de auto-regulación biogeoquímico sin considerar los rangos). Se observa un consuno de O₂ asociado a la remineralización aeróbica que produce simultáneamente amonio en la parte superior sobre todo entre 4 y 75 m.

Como se detalla en Anderson et al, 1982, observamos también un déficit de nitrato clásico centrado entre 25 y 150 m relacionado a la desnitrificación y un incremento de nitrito bajo los 150 m asociado a un consumo de amonio estimulado por nitrificación.

b) Salida del modelo con configuración por capas

Se propone un mejoramiento de la solución RK4 (con forzamiento físico) para poder representar no solo configuraciones de equilibrios y tendencias verticales realistas, sino también poder representar distribuciones verticales observadas reales. Se considera como estación de referencia la estación 10, ya que es la única de las 4 estaciones que se encuentra en el talud continental, donde hay gran influencia física (controlados por mecanismos en el océano abierto); y la actividad biogeoquímica también es más intensa en la plataforma continental. Al tomar solo los límites superior e inferior, estamos considerando como si fuese una sola capa y se puede ver que en algunos casos hay cierta tendencia, pero que no son suficientes para describir el perfil, esto es sobre todo porque no se considera la dinámica horizontal. Nuestros perfiles no solo se deben a procesos verticales, también hay un efecto de los procesos horizontales sobre todo en la zona de gradientes físicos y biogeoquímicos donde se encuentra la oxiclina, los cuales traen masas de agua con diferentes características físicas y biogeoquímicas. En nuestra región de estudio, podemos encontrar masas de agua como las ASS (Aguas Subtropicales Superficiales) AES (Aguas Ecuatoriales Superficiales), ACF (Aguas Costeras Frías) que tienen un alto contenido de nutrientes, AESS (Aguas Ecuatoriales Sub Superficiales) que poseen un contenido alto de oxígeno.

El efecto de intercambio de masas de agua nos podría dar un mayor detalle de la estructura de nuestros perfiles. Esto también nos da la necesidad de aumentar el número de capas, ya que al solo tomar dos puntos, estamos suprimiendo información del intercambio de las masas de agua. Al aumentar los puntos, nosotros añadimos información de las masas de agua, pero de manera implícita, puesto que no estamos tomando valores de difusión y transporte horizontal.

Antes de tomar más puntos, probamos en variar el tamaño de paso que utiliza nuestro modelo, pero no se obtuvieron mejoras. Las herramientas estadísticas (promedio, desviación estándar, coeficiente de correlación y RMS) nos ayudaran a

encontrar una mejor representación con la menor información, es decir, obtener los perfiles con una mínima cantidad de puntos de entrada para el modelo AMOS.

A continuación mostraremos algunos resultados de incrementar el número de puntos de entrada (formación de capas), y resumiremos esta información en una tabla. Mostraremos solo una tabla para un perfil de la estación 10 con resultados redondeados. Todas las tablas con valores más exactos pueden encontrarse en el anexo A4. Añadiremos también los gráficos resultantes para esta estación.

i. Estación 10 con "n" capas

Tabla para el perfil de amonio

| Numero de Capas (n) | Promedio (\bar{x}_m) | $\Delta\bar{x}$ | Desviación Estándar (STD ó σ_x) | Raíz cuadrática media (RMS) | Coefficiente de correlación (CC) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | -16.3 | 16.5 | 7.7 | 7.4 | 0.46 |
| 2 | -4.3 | 4.5 | 2.5 | 2.4 | 0.31 |
| 3 | -0.2 | 0.4 | 3.3 | 3.3 | 0 |
| 4 | 0.2 | 0.0 | 0.7 | 0.8 | 0.24 |
| 5 | 0.3 | -0.1 | 0.6 | 0.9 | -0.11 |
| 6 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 0.59 |
| 7 | 0.2 | 0.0 | 0.5 | 0.3 | 0.88 |
| 8 | 0.2 | 0.0 | 0.4 | 0.3 | 0.93 |
| 9 | 0.3 | -0.1 | 0.6 | 0.3 | 0.90 |
| 10 | 0.2 | 0.0 | 0.3 | 0.4 | 0.76 |

Tabla 2.4: Resultados estadísticos por capas para el perfil de amonio de la estación 10. El delta de promedio ($\Delta\bar{x}$) es obtenido de la diferencia entre el promedio del perfil observado ($\bar{x}_{obs} = 0.24$) y el promedio obtenido por el modelo (\bar{x}_m) para cada capa.

Para los otros perfiles se procedió de la misma manera, y se obtuvo que la estación 10 era mejor representada con 9 capas (ver figura 2.13). Esos resultados se comprobaron analizando los perfiles verticales para cada variable.

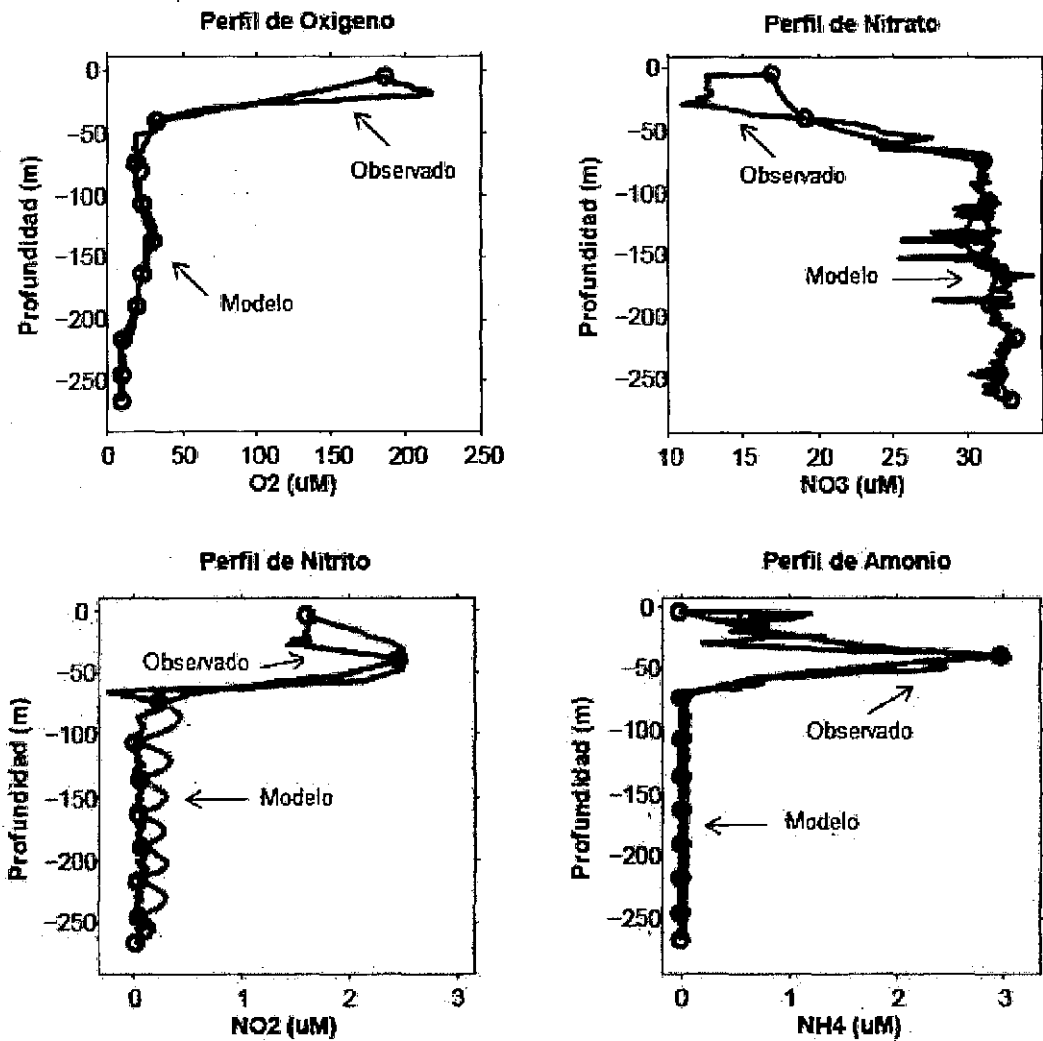


Figura 2.13: Salidas del modelo AMOS (líneas de colores) y perfil real (línea continua en azul), correspondientes a la Estación 10.

Uno de nuestros objetivos es obtener un perfil con una cantidad mínima de datos de entrada, debido a esto solo se han colocado hasta 10 capas en la tabla 2.3, el mínimo de capas para cada estación debe encontrarse dentro de esos valores. Este número mínimo de capa será llamado capa óptima, y para obtenerla realizamos el siguiente procedimiento:

- Los valores de desviación estándar nos dan la variación con respecto al promedio. Dividimos estos valores entre el promedio (σ_x/\bar{x}_m), para cada capa, y así obtener un valor de variabilidad comparable entre variables, mientras mayor sea este número, mayor será la variabilidad de los datos del perfil con respecto a su promedio. Esto lo hacemos para los 4 perfiles de las 4 estaciones.

- Una vez obtenido los valores de variabilidad, asignamos al menor de ellos un nivel de confianza del 95%, esto quiere decir que trabajaremos con los valores promedios del modelo que se encuentren dentro de $\pm 5\%$ del valor promedio del perfil real, mientras que a las demás variables se le dividirá el valor de su variabilidad entre el menor de ellos y se le multiplicará dicho porcentaje, con ello se obtendrá el valor del porcentaje que será trabajo para dicha variable. Más detalles de la obtención de la capa óptima y las gráficas de las otras estaciones con capas óptimas en el anexo A5.
- Para reducir más los resultados con los que vamos a trabajar, agregamos solo aquellas capas que contengan el menor valor en los RMS. Dentro de los RMS se encuentran integrados los valores de coeficiente de correlación y desviación estándar.
- Combinando esas dos informaciones, obtendremos el valor de la capa óptima para las cuatro variables de las cuatro estaciones.

En la siguiente tabla mostraremos el valor de la capa óptima de las cuatro estaciones y sus correspondientes resultados estadísticos. En este estudio, se trabajara en particular con la configuración real de la estación 10 representada con una solución vertical de RK4 con forzamiento físico, mejorada con 9 capas de referencia.

| | Estación 10 | | | | Estación 2 | | | |
|---------------------|-------------|----------|----------|--------|------------|----------|----------|--------|
| | NH_4^+ | NO_2^- | NO_3^- | O_2 | NH_4^+ | NO_2^- | NO_3^- | O_2 |
| n (capas) | 9 | 9 | 9 | 9 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| $\Delta\bar{x}$ | -0.004 | -0.064 | -0.039 | -0.007 | -0.042 | -0.032 | -0.001 | -0.032 |
| RMS | 0.084 | 0.095 | 0.054 | 0.051 | 0.231 | 0.076 | 0.078 | 0.053 |
| C.C | 0,909 | 0.955 | 0.961 | 0.972 | 0.554 | 0.963 | 0.957 | 0.988 |
| STD | 0.196 | 0.315 | 0.148 | 0.192 | 0.259 | 0.280 | 0.267 | 0.336 |

| | Estación 4 | | | | Estación 9 | | | |
|-----------------|------------|----------|----------|-------|------------|----------|----------|--------|
| | NH_4^+ | NO_2^- | NO_3^- | O_2 | NH_4^+ | NO_2^- | NO_3^- | O_2 |
| n (capas) | 10 | 10 | 10 | 10 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| $\Delta\bar{x}$ | -0.044 | 0.015 | 0.007 | 0.000 | -0.090 | -0.032 | -0.033 | -0.032 |
| RMS | 0.146 | 0.069 | 0.053 | 0.045 | 0.158 | 0.050 | 0.062 | 0.067 |
| C.C | 0,763 | 0.975 | 0.987 | 0.987 | 0.902 | 0.983 | 0.972 | 0.962 |
| STD | 0.202 | 0.283 | 0.327 | 0.246 | 0.345 | 0.259 | 0.252 | 0.246 |

Tala 2.5: Valores de capa óptima para las variables de las cuatro estaciones y sus resultados estadísticos; estos valores han sido adimensionados.

Además con los resultados estadísticos, se pueden construir diagramas que junten la información obtenida por estos, estos son los diagramas de Taylor. Mostraremos los resultados obtenidos para las variables de la estación 10.

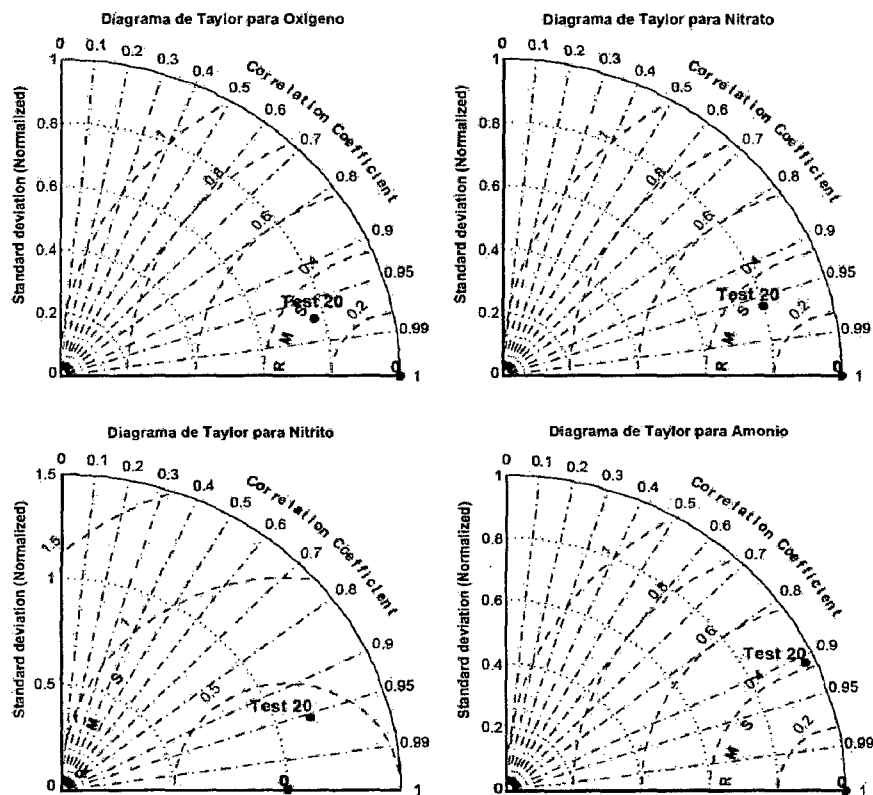


Figura 2.4.10: Diagramas de Taylor para las variables de la estación 10, utilizando el test 20. El punto 0 representa el valor de referencia, siendo en este caso el correspondiente a los valores observados. Todos los resultados estadísticos han sido adimensionados para una mejor representación.

Combinando análisis cualitativas de los perfiles para cada variables, y análisis estadísticas cuantitativas en relación a valores promedios (estados de equilibrio) y caracterizando las variaciones verticales de concentraciones de las variables (a partir de diagrama de Taylor), el modelo AMOS se validó con configuraciones realistas de parámetros biogeoquímicos y físicos, y configuraciones reales de perfiles de las variables de nuestro sistema.

Complementando la validación del modelo AMOS, se procedió a realizar algunas pruebas de sensibilidad de los parámetros, no solo biogeoquímicos y físicos, sino también numéricos. Además de las pruebas referente al número de capas introducidas y de cambios en la resolución vertical (sin mejoramiento significativo), se cambió algunos rangos de la frontera superior e inferior, para determinar si hay alguna mejora o no en las salidas del modelo. Se comprobó que al cambiar los límites de la frontera superior, el modelo AMOS mostraba una mejor representación de los perfiles, sin agregar más puntos de información pero sin embargo al cambiar el límite inferior no se obtuvieron mejoras como en el caso anterior. Esto muestra que las capas más superficiales tienen mayor variabilidad, que se analizará en los resultados discutidos en el siguiente capítulo, en particular la sensibilidad del sistema auto-regulador al forzamiento físico a partir de los 6 tests TF propuestos.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos con el modelo AMOS, determinando principalmente la influencia de la física en los estados promedios de equilibrio de nuestro sistema y su variabilidad vertical.

3.1 Estados Promedios de Equilibrio

El impacto de los procesos físicos verticales sobre los estados de equilibrio (promedios sobre el espesor entero de los perfiles) será analizado. Primero, se comparará la solución particular (sin forzamiento físico) con la solución RK4 (con forzamiento físico). Segundo, se cuantificará el cambio sobre los estados de equilibrio inducido por el cambio de los parámetros físicos a partir de los 6 tests físicos (TF) detallados más adelante.

Como se mencionó en el capítulo anterior, durante el desarrollo del modelo AMOS (Modelo de la Actividad para la Estructura de la Oxidina) se obtuvieron dos soluciones, una particular (solo incluye procesos biogeoquímicos sin forzamiento físico) y la otra a través del método numérico de Runge-Kutta (incluye procesos biogeoquímicos con forzamiento físico).

A continuación mostraremos el resultado obtenido de la solución particular, comparándolo con el promedio de la solución obtenida con el método numérico y con el promedio real para nuestras cuatro variables, en la estación 10 (figura 2.3 en el capítulo II).

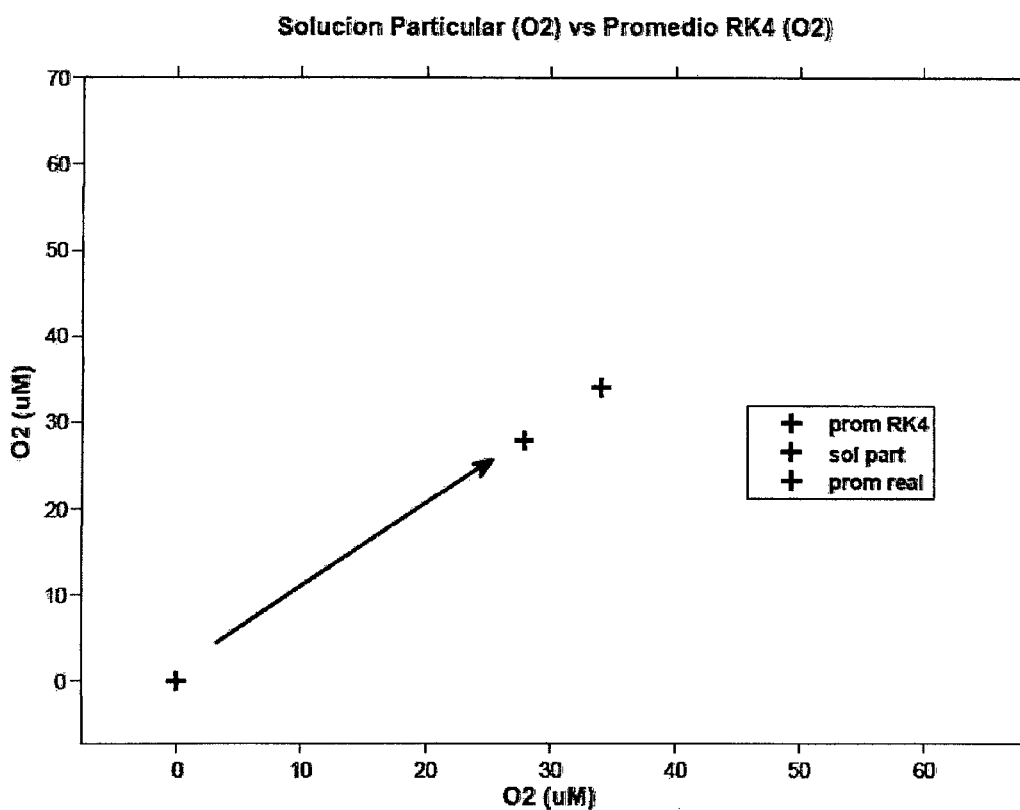


Figura 3.1(a): Gráfico de la solución particular, del promedio real y del promedio obtenido con el método numérico de Runge-Kutta, para el oxígeno.

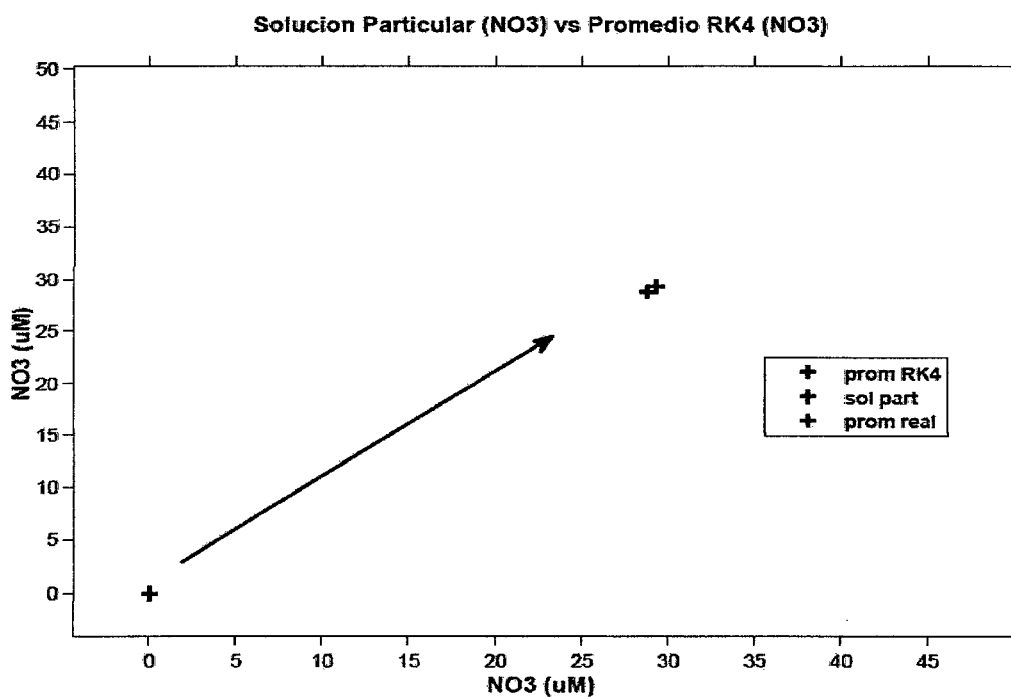


Figura 3.1 (b): Gráfico de la solución particular, del promedio real y del promedio obtenido con el método numérico de Runge-Kutta, para el nitrato.

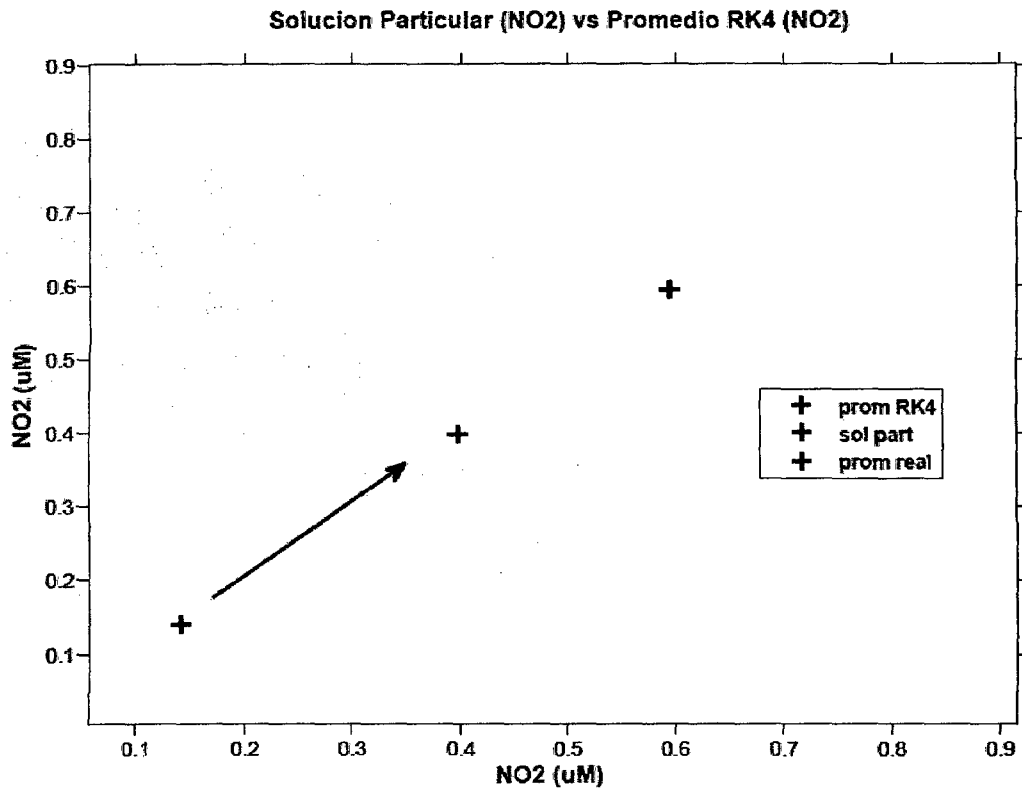


Figura 3.1(c): Gráfico de la solución particular, del promedio real y del promedio obtenido con el método numérico de Runge-Kutta, para el nitrito.

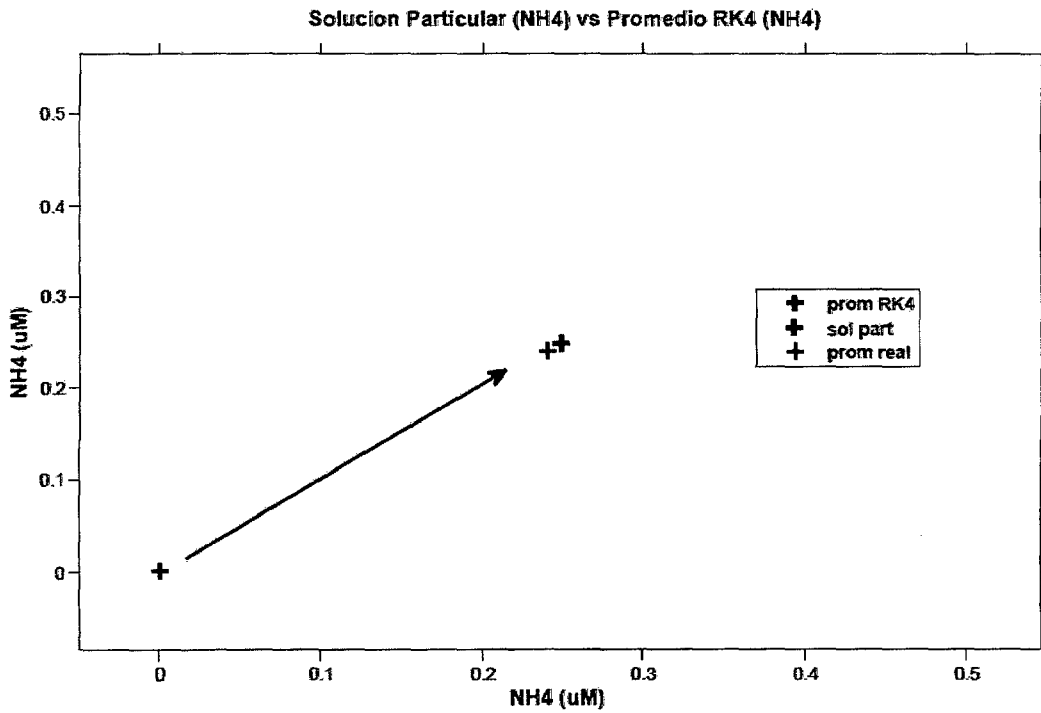


Figura 3.1 (d): Gráfico de la solución particular, del promedio real y del promedio obtenido con el método numérico de Runge-Kutta, para el amonio.

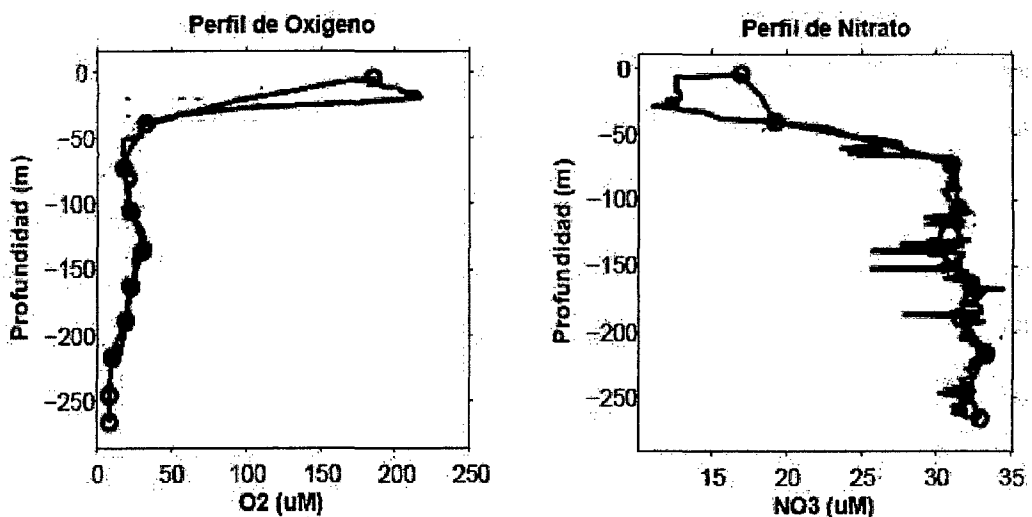
Las figuras 3.1(a), 3.1(b), 3.1(c), 3.1(d), muestran que las soluciones particulares (cruces negras) son valores cercanos a cero, esto quiere decir que la biogeoquímica sola no es suficiente para explicar los valores encontrados en las mediciones (cruces azules). El estado de equilibrio observado a partir de los perfiles reales no puede ser representado por el sistema biogeoquímico solo (según los 34 tests de sensibilidades basado sobre mediciones *in vitro*) sin forzamiento físico. Las flechas en los cuatro gráficos indican que para acercarnos a los valores reales, necesitamos incluir procesos físicos, que están dentro de la solución numérica de Runge-Kutta (cruces rojas), y como pueden observarse en los gráficos, la aproximación es más cercana al real. Esto nos está diciendo que la física tiene un papel esencial en nuestro sistema, el cual será detallado posteriormente.

3.2 Variabilidad Vertical: Perfiles y Cuantificación

Ahora entraremos con más detalle a los resultados obtenidos para el método numérico, siendo esta la parte fundamental del modelo AMOS, y analizaremos el papel que la dinámica física juega sobre la auto-regulación de nuestros procesos biogeoquímicos.

Los resultados y el análisis que se realizarán serán para los perfiles de oxígeno, nitrato, nitrito y amonio, de la estación 10 (figura 2.5, en el capítulo II).

Antes de la solución total, también obtuvimos soluciones con el método numérico de Runge-Kutta pero considerando que la biogeoquímica sea igual a cero, es decir solo una solución física. En este caso se obtuvieron perfiles de la siguiente forma:



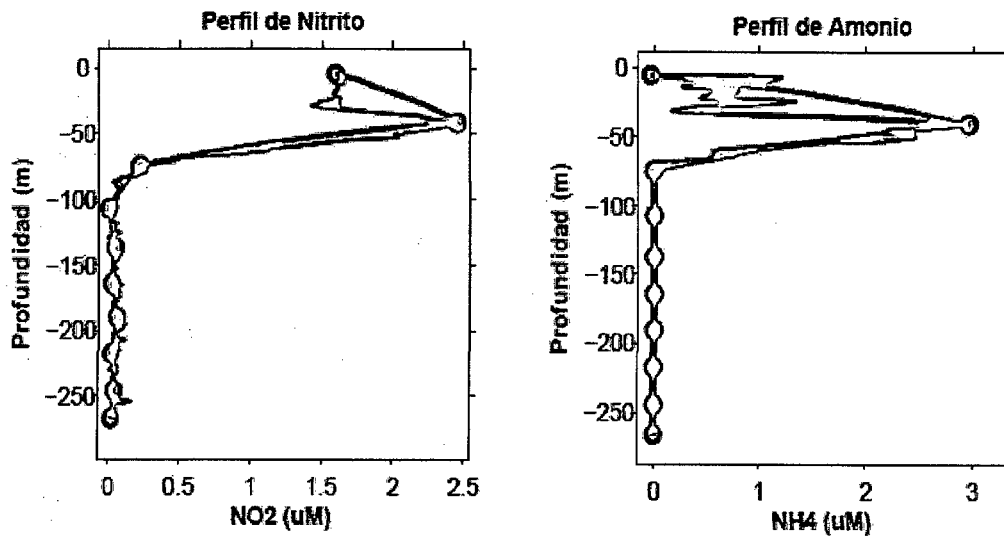


Figura 3.1 (e): Las líneas azules corresponden al perfil observado, y las rojas al perfil obtenido con el modelo para el caso de que la biogeoquímica sea igual a cero.

Estos perfiles obtenidos en la figura 3.1 (e), reafirman la importancia de la física sobre nuestro sistema, obteniendo valores cercanos a los observados. Pero es posible también que las pequeñas variaciones en los perfiles se deban a procesos biogeoquímicos.

Al finalizar el segundo capítulo, se hizo mención del rango que pueden tener nuestras constantes de advección y difusión; la advección está alrededor de $\sim 10^{-5} m/s$, y la difusión entre $\sim 10^{-2} - 10^{-3} m^2/s$. A partir de estos rangos, tomamos un par de valores de la tabla 2.2 (capítulo II):

Constante de Difusión: $K_z = 10^{-3} m^2/s$ (Kunze and Toole, 1997)

Constante de Advección: $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$ (Echevin et al., 2011)

Los resultados para este valor de referencia son:

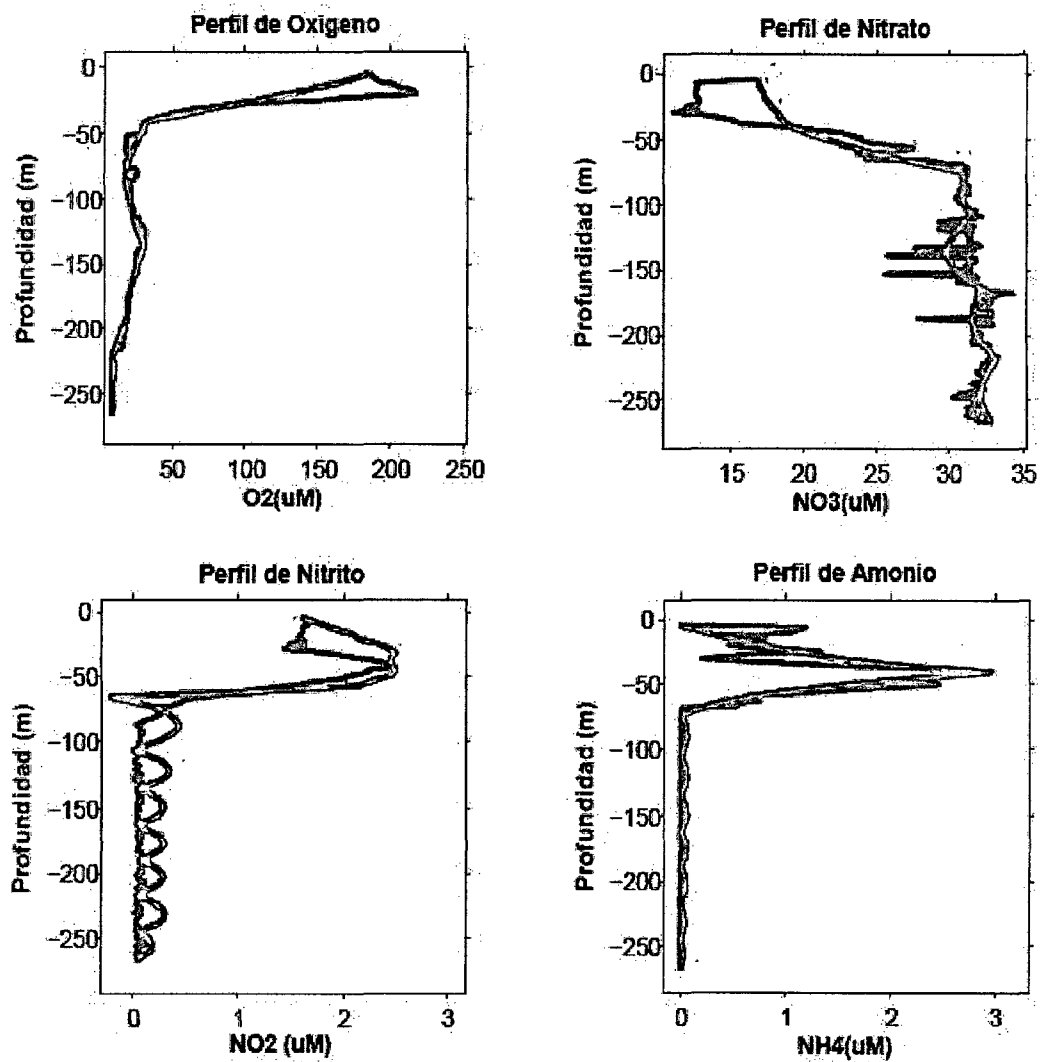


Figura 3.2: Las líneas azules corresponden a los perfiles observados, y las líneas rojas a los obtenidos con el modelo AMOS.

El valor que hemos tomado para la constante de advección, ha sido sin especificar si se trataba de una condición de upwelling (surgencia) o downwelling (hundimiento). En el modelo AMOS, la diferencia de ambos casos es debido al signo que acompaña a la constante de advección (dirección de la velocidad vertical); siendo el signo menos (-) para una surgencia y el signo suma (+) para un hundimiento.

Partiendo de los valores tomados para la constante de advección y difusión, añadimos cinco casos más, en el que especificaremos condiciones de upwelling o downwelling; estos casos son mostrados en la siguiente tabla:

| Upwelling (Surgencia) | Downwelling (Hundimiento) |
|---|--|
| $Kz = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, $w = 1.97 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ | $Kz = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, $w = -1.97 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ |
| $Kz = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, $w = 1.97 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ | $Kz = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, $w = -1.97 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ |
| $Kz = 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, $w = 1.97 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ | $Kz = 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, $w = -1.97 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ |

Tabla 3.1: Casos para condiciones de surgencia o hundimiento. El segundo caso para ambas condiciones corresponde a un valor de advección de 10 veces el caso inicial; mientras que el tercer caso corresponde a un valor de difusión de 10 veces el caso inicial.

Ahora mostraremos el cambio de los promedios de nuestros perfiles con respecto al cambio promedio de oxígeno, bajo las condiciones de upwelling y downwelling. Consideramos que el oxígeno es nuestra variable más importante, porque juega un papel clave sobre la auto-regulación de las otras variables, por eso consideraremos el promedio de las otras variables en función del promedio del oxígeno (figuras 3.3, 3.4 y 3.5).

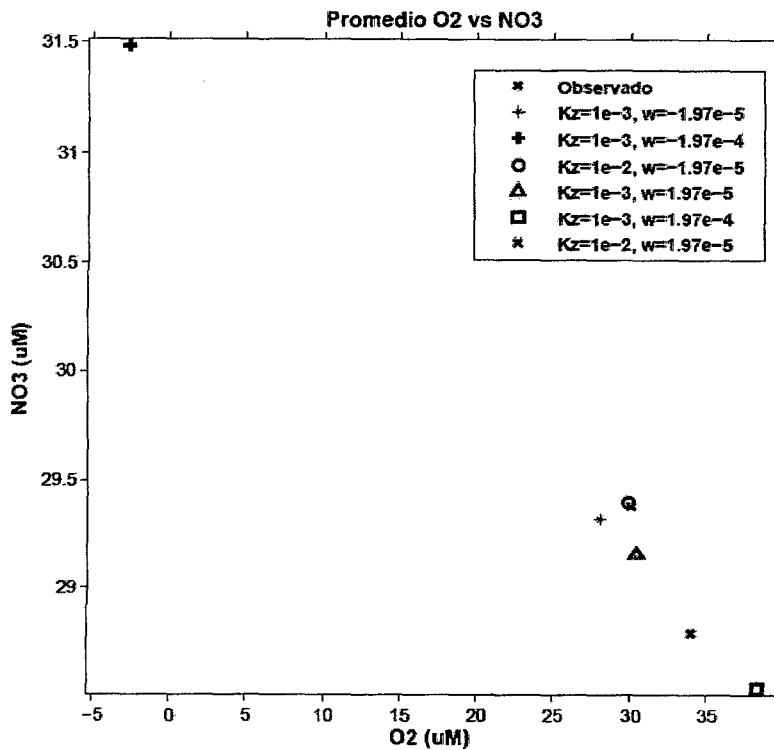


Figura 3.3: Distribución de promedios de O2 vs NO3, los símbolos en color azul corresponden a condiciones de downwelling, mientras que los símbolos en verde a condiciones de upwelling. Para la condición de downwelling se observa que los promedios de oxígeno son más bajos que el observado (símbolo en rojo) y que el promedio de nitrato es mayor; mientras que para el caso de upwelling, el caso de la advección x10 muestra un valor más alto de oxígeno y más bajo de nitrato y para los otros dos casos el comportamiento es similar a las condiciones de downwelling.

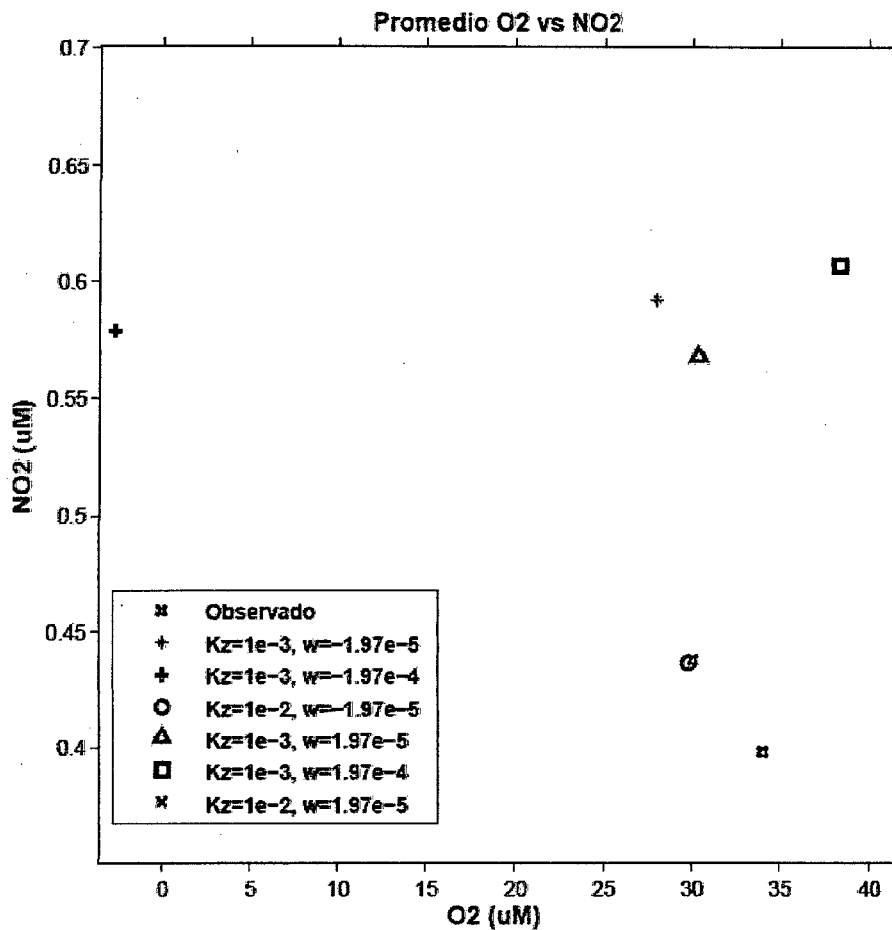


Figura 3.4: Distribución de promedios de O2 vs NO2. Para los casos de downwelling (azules) la concentración promedio de oxígeno es menor comparado al observado mientras que la de nitrito es mayor. En condiciones de upwelling también se observan concentraciones más altas de nitrito, y solo para el caso de advección x10 se evidencia una concentración de oxígeno mayor al observado. Los promedios más cercanos al observado corresponden al caso de difusión x10 para ambas condiciones.

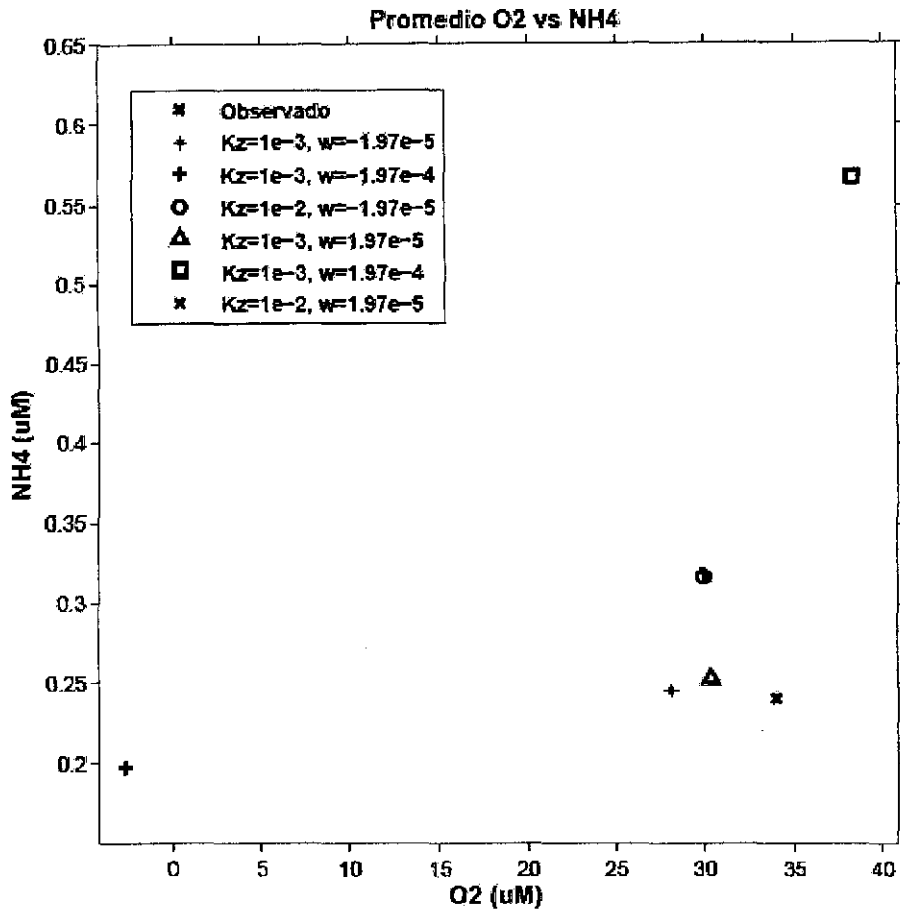


Figura 3.5: Distribución de promedios de O2 vs NH4. Para la condición de downwelling las concentraciones de oxígeno son menores que el observado, pero en el caso de la advección x10 habría una pérdida de oxígeno muy alta y una concentración de amonio baja; mientras que los otros dos casos muestran valores de amonio un poco más altas que el observado. Para la condición de upwelling se observa una concentración más alta de oxígeno para el caso de advección x10, mientras que los otros 2 casos son menores al promedio observado; pero para los tres casos la concentración de amonio fue mayor al observado, siendo el más alto para el caso de advección x10.

A continuación mostraremos los resultados, de manera cualitativa (gráficos de los perfiles, figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, en todas (a) y (b)) y cuantitativa (diagramas de Taylor, figura 3.10) para ambas condiciones, sobre nuestras cuatro variables de estudio.

➤ Perfil de Oxígeno (O_2)

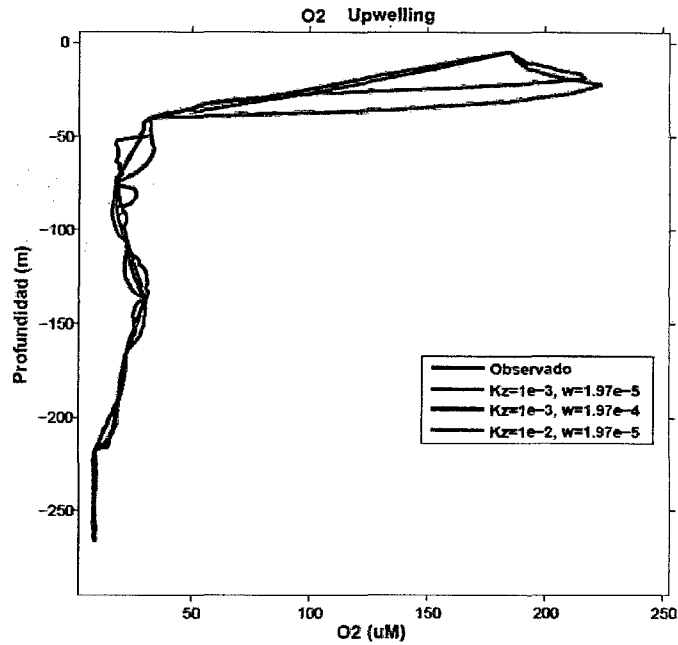


Figura 3.6 (a): Perfiles de oxígeno obtenido con el modelo AMOS para los casos de upwelling. La línea verde representa al caso donde la advección es 10 veces la advección inicial, este muestra un máximo relativo de oxígeno similar al valor observado, pero un gradiente fuerte de oxígeno por debajo del observado. Para el caso de difusión x10, este se asemeja al caso inicial, mostrando pequeñas mejoras por debajo de los 100 metros.

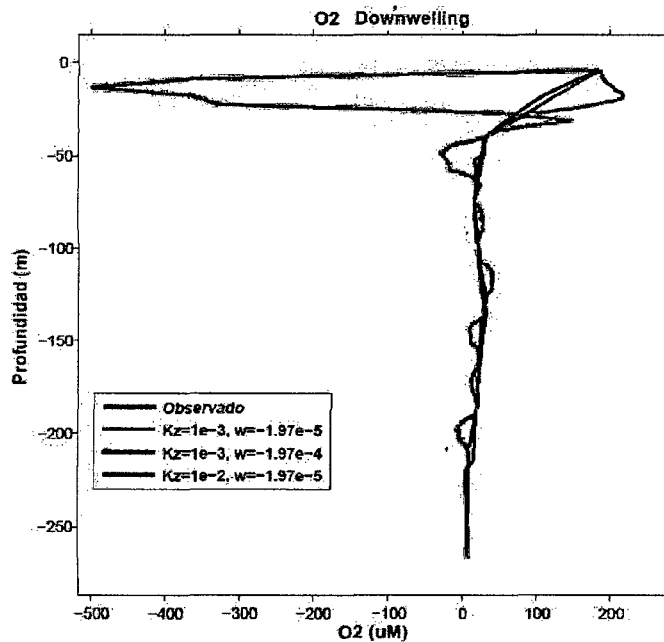


Figura 3.6 (b): En condiciones de downwelling, en el caso de advección x10 (línea verde) puede verse que este genera mucha pérdida de oxígeno en los primeros 50 metros. Mientras que el caso de 10 veces la difusión inicial (línea roja) mantiene casi la misma tendencia que el caso inicial.

➤ Perfil de Nitrato (NO_3^-)

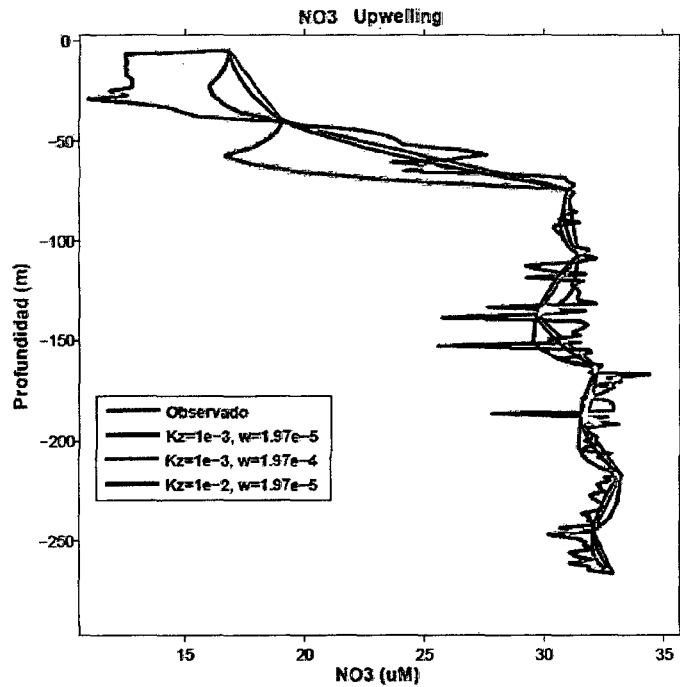


Figura 3.7 (a): En condiciones de upwelling, la advección x10 muestra un déficit de nitrato entre los 50 y 70 m, por debajo de esta la tendencia es similar al caso inicial y al de difusión x10 (cerca al promedio).

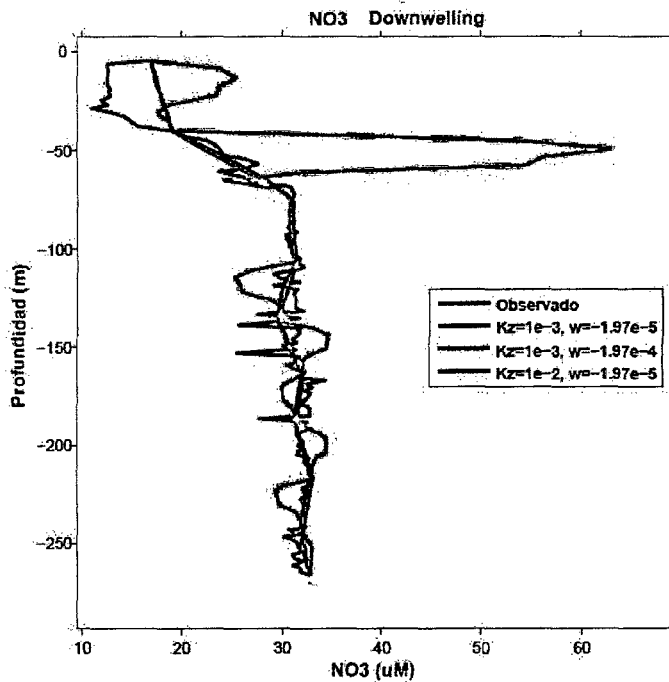


Figura 3.7 (b): En condiciones de downwelling, la advección x10 muestra un máximo relativo (pico) grande de nitrato alrededor de los 50 m, y por debajo de los 100 m, muestra algunas zonas de valores más altos o más bajos que los observados. En cuanto al caso inicial y al de difusión x10, ambos se mantienen cerca al valor promedio del observado, pero con pequeñas diferencias.

➤ Perfil de Nitrito (NO_2^-)

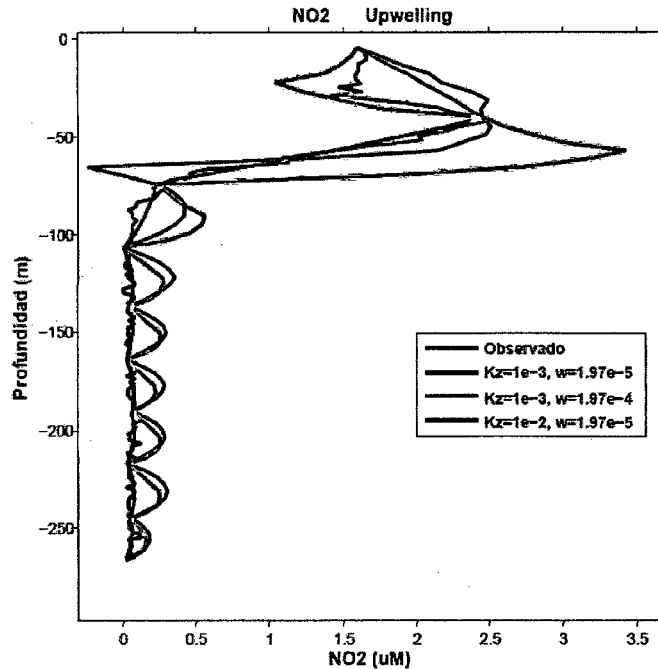


Figura 3.8 (a): En condiciones de upwelling, la advección x10 muestra un máximo relativo alto alrededor de los 50 m, por debajo de los 70 m, es similar al caso inicial. El caso inicial muestra un déficit alrededor de los 60 m, mientras que la difusión x10 es el más parecido al observado.

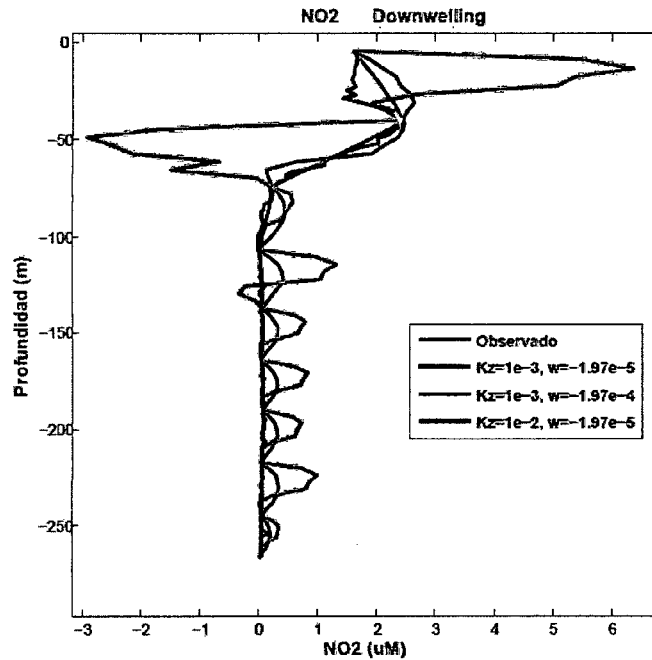


Figura 3.8 (b): En condiciones de downwelling, la advección x10 muestra un máximo relativo de nitrito en los primeros metros y un déficit de nitrito alrededor de los 50 m, y por debajo de los 100 m muestra algunas regiones altas de nitrito, este caso muestra muchas diferencias con respecto al observado. El caso inicial se asemeja al observado pero con valores un poco mayores para todo el perfil. En cuanto a la difusión x10, este se asemeja mucho más sobre todo por debajo de los 70 m.

➤ Perfil de Amonio (NH_4^+)

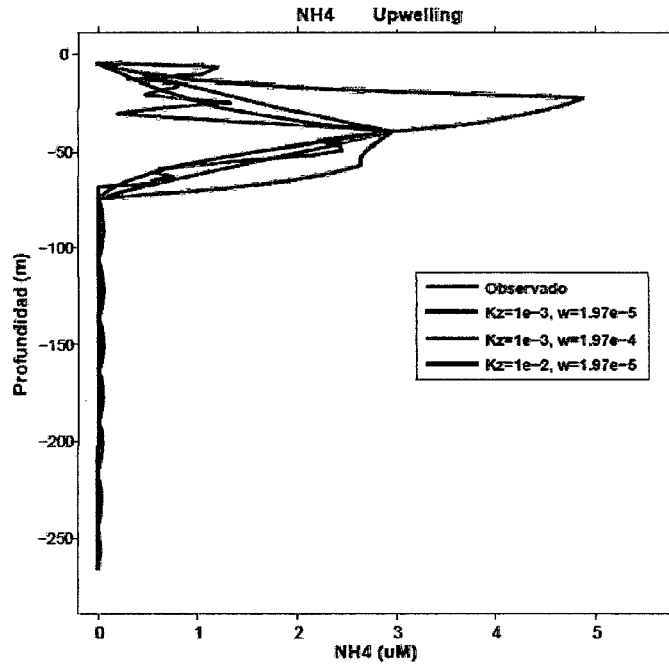


Figura 3.9 (a): En condiciones de upwelling, la advección x10 muestra un máximo relativo (pico) muy alto (casi el doble del observado) por encima de los 50 m, y por debajo de los 100 m la tendencia para los 3 casos es similar. El caso de difusión x10 y el inicial muestran un pico similar al observado.

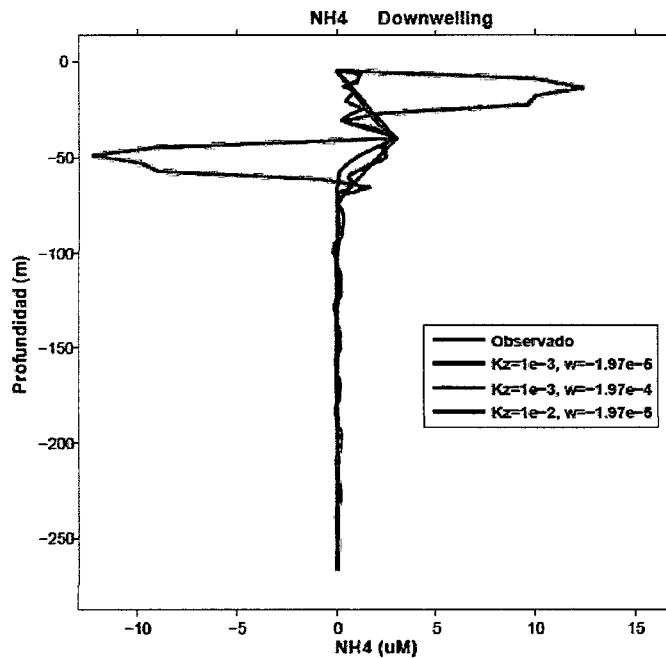
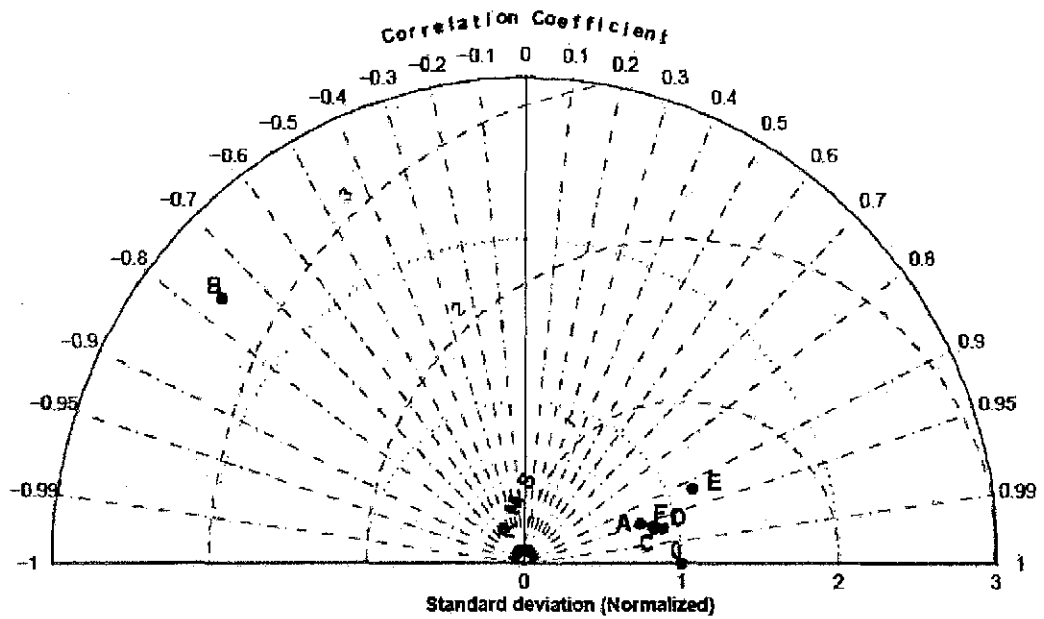


Figura 3.9 (b): En condiciones de downwelling, la advección x10 muestra un máximo relativo (pico) muy alto en los primeros metros y un déficit alrededor de los 50 m, en el caso inicial y el de difusión x10 mantienen cierta tendencia con el perfil observado, mostrando un pico por encima de los 50m.

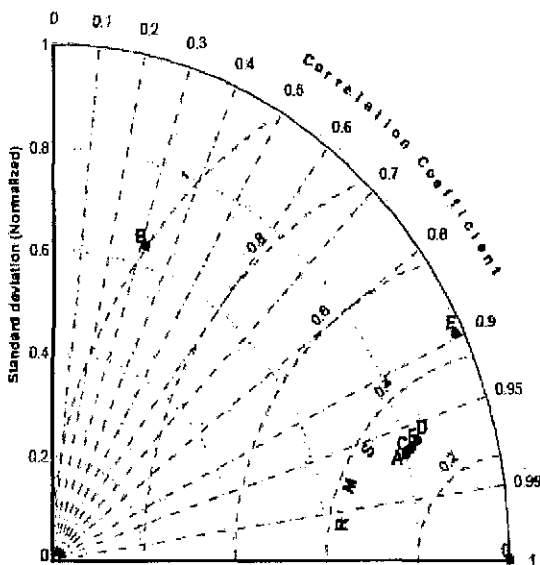
Para cuantificar estos resultados utilizamos los diagramas de Taylor para las condiciones de upwelling y downwelling con sus correspondientes casos (figura 3.10).

Diagrama de Taylor para O2 (Kz, w)



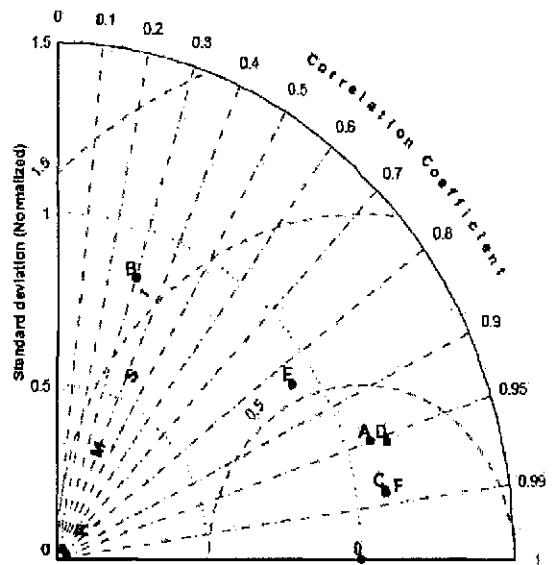
| | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| A: $Kz=1e-3, w=-1.97e-5$ | B: $Kz=1e-3, w=-1.97e-4$ | C: $Kz=1e-2, w=-1.97e-5$ |
| D: $Kz=1e-3, w=1.97e-5$ | E: $Kz=1e-3, w=1.97e-4$ | F: $Kz=1e-2, w=1.97e-5$ |

Diagrama de Taylor para NO3 (Kz, w)



| | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| A: $Kz=1e-3, w=-1.97e-5$ | B: $Kz=1e-3, w=-1.97e-4$ | C: $Kz=1e-2, w=-1.97e-5$ |
| D: $Kz=1e-3, w=1.97e-5$ | E: $Kz=1e-3, w=1.97e-4$ | F: $Kz=1e-2, w=1.97e-5$ |

Diagrama de Taylor para NO2 (Kz, w)



| | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| A: $Kz=1e-3, w=-1.97e-5$ | B: $Kz=1e-3, w=-1.97e-4$ | C: $Kz=1e-2, w=-1.97e-5$ |
| D: $Kz=1e-3, w=1.97e-5$ | E: $Kz=1e-3, w=1.97e-4$ | F: $Kz=1e-2, w=1.97e-5$ |

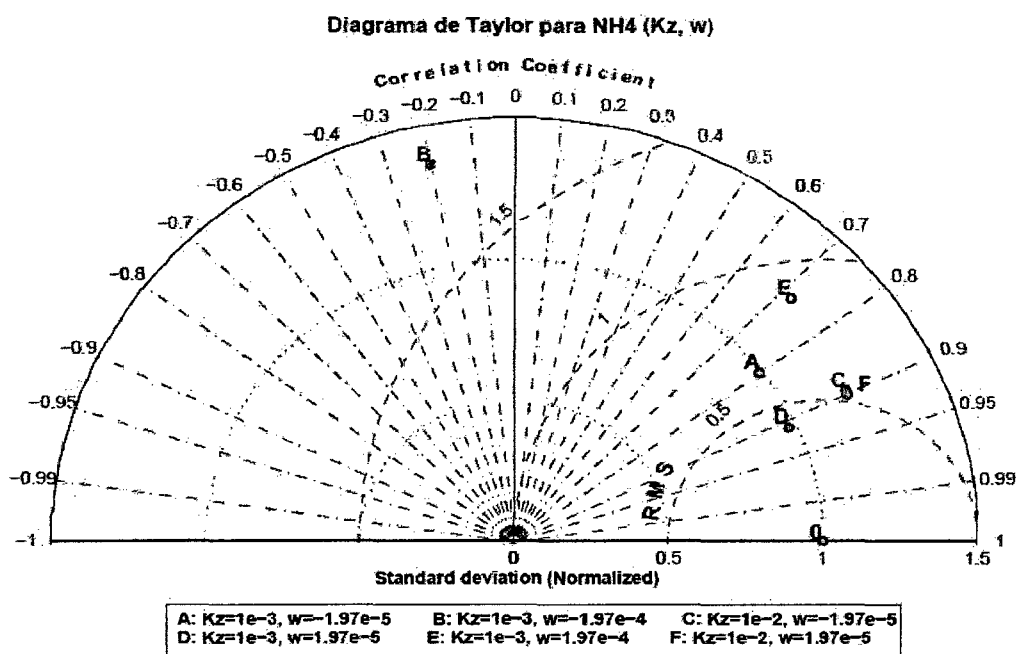


Figura 3.10: Para los cuatro diagramas de Taylor, los valores de A, B y C corresponden a la condición de downwelling, y los de D, E y F a la condición de upwelling.

3.3 Síntesis y cuantificación

Para cuantificar el impacto del forzamiento físico sobre los estados de equilibrios y la distribución vertical, se sintetizo los resultados anteriores en las tablas siguientes.

| Upwelling | | | | | | |
|------------------|--|--------|--|--------|--|--------|
| | $Kz = 10^{-3} m^2/s,$ $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$ | | $Kz = 10^{-3} m^2/s,$ $w = 1.97 \times 10^{-4} m/s$ | | $Kz = 10^{-2} m^2/s,$ $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$ | |
| | $\Delta\bar{x}$ | RMS | $\Delta\bar{x}$ | RMS | $\Delta\bar{x}$ | RMS |
| O_2 | -0.0071 | 0.0516 | -0.0170 | 0.0986 | -0.0053 | 0.0582 |
| NO_3^- | -0.0396 | 0.0546 | -0.0181 | 0.0805 | -0.0464 | 0.0541 |
| NO_2^- | -0.0642 | 0.0958 | -0.0190 | 0.1523 | -0.0173 | 0.0569 |
| NH_4^+ | -0.0048 | 0.1964 | -0.0378 | 0.1755 | -0.0275 | 0.1063 |

Tabla 3.2: Valores del delta de promedio ($\Delta\bar{x}$) y RMS para la condición de upwelling; el signo negativo en ($\Delta\bar{x}$) significa que el promedio obtenido del modelo es mayor que el observado.

| Downwelling | | | | | | |
|-------------|---|--------|---|--------|---|--------|
| | $Kz = 10^{-3} m^2/s,$ $w = -1.97 \times 10^{-5} m/s$ | | $Kz = 10^{-3} m^2/s,$ $w = -1.97 \times 10^{-4} m/s$ | | $Kz = 10^{-2} m^2/s,$ $w = -1.97 \times 10^{-5} m/s$ | |
| | $\Delta\bar{x}$ | RMS | $\Delta\bar{x}$ | RMS | $\Delta\bar{x}$ | RMS |
| O_2 | 0.0064 | 0.1273 | 0.0596 | 0.3723 | -0.0276 | 0.1086 |
| NO_3^- | -0.0445 | 0.0541 | 0.3435 | 0.1788 | -0.0470 | 0.0541 |
| NO_2^- | 0.0626 | 0.0943 | 0.0688 | 0.3051 | -0.0167 | 0.0589 |
| NH_4^+ | -0.0029 | 0.1273 | 0.0596 | 0.3723 | -0.0276 | 0.1086 |

Tabla 3.3: Valores del delta de promedio ($\Delta\bar{x}$) y RMS para la condición de downwelling. Los valores mostrados en las tablas 3.2 y 3.3 han sido adimensionados.

De los diagramas de Taylor podemos obtener algunas conclusiones; el perfil de oxígeno es más sensible a cambios en la advección, el nitrato es el menos afectado por cambios en advección o difusión; el nitrito presenta sensibilidad para cambios en advección y el amonio presenta más sensibilidad a cambios en la advección que en la difusión.

Otra conclusión que podemos obtener de los diagramas de Taylor y de las tablas es que la condición de upwelling es la que predomina en la estación 10.

De las dos conclusiones anteriores, ahora mostraremos una tabla con los porcentajes de cambios para los promedios de nuestras variables obtenidos con el modelo AMOS (tabla 3.5), pero tomando como valores de referencia la condiciones de downwelling y de upwelling. Este porcentaje de cambio de promedio está dado de la siguiente forma:

$$\% \Delta\bar{x} V = \frac{\bar{x}_c - \bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{ref}} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde \bar{x}_c , representa al promedio obtenido para los cambios en advección o difusión (valores de la tabla 3.4), \bar{x}_{ref} es el valor promedio de las variables con k_z y w de referencia

para las condiciones de upwelling y downwelling y $\% \Delta \bar{x} V$, representa el porcentaje de cambio de promedio para nuestras variables.

| Condición | AMOS | $\overline{O_2}$ | $\overline{NO_3^-}$ | $\overline{NO_2^-}$ | $\overline{NH_4^+}$ |
|-------------|-----------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Upwelling | Referencia (\bar{x}_{ref}) | 30.323 | 29.144 | 0.567 | 0.254 |
| | Advección x10 (\bar{x}_c) | 38.939 | 28.483 | 0.615 | 0.593 |
| | Difusión x10 (\bar{x}_c) | 29.977 | 29.371 | 0.439 | 0.321 |
| Downwelling | Referencia (\bar{x}_{ref}) | 27.821 | 29.307 | 0.594 | 0.248 |
| | Advección x10 (\bar{x}_c) | -3.986 | 31.352 | 0.595 | 0.267 |
| | Difusión x10 (\bar{x}_c) | 29.741 | 29.389 | 0.438 | 0.322 |

Tabla 3.4: valores promedios de las variables, para casos de referencia, advección y difusión de las condiciones de upwelling y downwelling.

| Condición | AMOS | $\% \Delta \bar{x} O_2$ | $\% \Delta \bar{x} NO_3^-$ | $\% \Delta \bar{x} NO_2^-$ | $\% \Delta \bar{x} NH_4^+$ |
|-------------|---------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Upwelling | Referencia | 0% | 0% | 0% | 0% |
| | Advección x10 | 28.41% | -2.27% | 8.30% | 133.36% |
| | Difusión x10 | -1.14% | 0.78% | -22.61% | 26.39% |
| Downwelling | Referencia | 0% | 0% | 0% | 0% |
| | Advección x10 | -114.33% | 6.98% | 0.17% | 7.61% |
| | Difusión x10 | 6.90% | 0.28% | -26.33% | 29.42% |

Tabla 3.5: referencia para upwelling es $Kz = 10^{-3} m^2/s$ y $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$, para downwelling solo cambia el signo en w .

La tabla 3.5 confirma nuestra primera conclusión, también nos permite saber cuál de las variables es más sensible según la condición de upwelling o downwelling. Para la primera condición el orden de sensibilidad es el siguiente: amonio, oxígeno, nitrito y nitrato; mientras que para la segunda condición la sensibilidad es: oxígeno, amonio, nitrato y nitrito.

En ambos órdenes solo se tomó en cuenta los porcentajes de cambio en la advección (Advección x10), debido a que es la que presenta valores de cambio más grande comparado al de difusión y además porque 3 de nuestras variables son más sensibles a cambios en la advección.

La razón de cambio (advección/difusión) muestra que los cambios más altos son para el oxígeno cuando pasamos de una advección x10 a una difusión x10. Para la condición de upwelling esta razón de cambio para el oxígeno es de 25, esto significa que el $\% \Delta \bar{x} O_2$ obtenido por advección es equivalente a 25 veces el $\% \Delta \bar{x} O_2$ obtenido por difusión. Para la condición de downwelling esta razón de cambio es de 17.

Para afinar verticalmente nuestra análisis, a continuación mostraremos en una tabla los valores de $\Delta \bar{x}$ y RMS para cada una de las capas del perfil de oxígeno en condiciones de upwelling y con valores de referencia de $Kz = 10^{-3} m^2/s$ y $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$.

| Upwelling | | | | | Downwelling | |
|---|--|---------|--|---------|---|---------|
| | Referencia | | Difusión x10 | | | |
| O_2 | $Kz = 10^{-3} m^2/s,$ $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$ | | $Kz = 10^{-2} m^2/s,$ $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$ | | $Kz = 10^{-3} m^2/s,$ $w = -1.97 \times 10^{-5} m/s$ | |
| | $\Delta \bar{x}$ | RMS | $\Delta \bar{x}$ | RMS | $\Delta \bar{x}$ | RMS |
| 1 | 24.2304 | 77.0609 | 29.7370 | 77.0854 | 40.3267 | 77.1025 |
| 2 | -2.9649 | 1.8037 | -3.0291 | 1.8034 | -1.3518 | 1.7864 |
| 3 | 2.8159 | 2.4751 | 1.9664 | 2.4340 | 2.5211 | 2.4702 |
| 4 | 2.6582 | 4.4314 | 1.7957 | 4.4036 | 2.0732 | 4.4177 |
| 5 | -0.9060 | 2.7325 | -1.1070 | 2.7113 | -0.2143 | 2.7427 |
| 6 | 0.0780 | 1.8032 | -0.2203 | 1.7623 | 0.4230 | 1.8189 |
| 7 | 2.3857 | 3.6937 | 2.2628 | 3.6926 | 3.2292 | 3.7196 |
| 8 | 0.4713 | 0.4838 | 0.0383 | 0.3744 | 0.6240 | 0.5534 |
| 9 | 0.4609 | 0.2417 | 0.1645 | 0.1891 | 0.4915 | 0.2583 |
| Perfil total de O_2 en Upwelling: | | | RMS: | 13.4056 | $\Delta \bar{x}$ | 3.6341 |

Tabla 3.6: Valores del ($\Delta \bar{x}$) y RMS para cada capa del perfil obtenido con AMOS, y la última fila corresponde a todo el perfil.

La tabla 3.6 muestra que el cambio más significativo se da en la primera capa (figura 3.11), el valor alto en el RMS y el delta de promedio ($\Delta\bar{x}$) en la primera capa que corresponde a la zona de gradiente del perfil observado, otro valor alto se da en la tercera capa en donde se forma un pequeño pico (máximo relativo). Estos valores altos se ven en los dos casos de upwelling (referencia y difusión x10, tabla 3.6) y es mayor en la primera capa de downwelling.

Los RMS están relacionados a la correlación, y un valor alto de RMS indicaría una baja correlación, mientras que el delta de promedio (promedio observado menos el promedio obtenido con el modelo AMOS) nos indica que el cambio es menor en ambos casos de upwelling y un más alto en downwelling. De la quinta a la última capa, los valores de RMS y el delta de promedio ($\Delta\bar{x}$) son más bajos, con excepción en la capa 7.

Si se compara respecto al perfil total (perfil total de O_2 en upwelling, valores de la última fila de la tabla 3.6), esos valores estarían más acorde con un promedio de las cuatro primeras capas, esto nos quiere decir que la sensibilidad es mayor en las capas superiores y es más estable en las capas inferiores, lo cual se puede ver en ambas condiciones (upwelling y downwelling) ya que presentan valores más bajos en las últimas capas.

La sensibilidad de las primeras capas está sujeta a procesos más complejos (intrusión de otras masas de agua, efectos de la dinámica horizontal, entre otras) que por ahora nuestro modelo no considera, pero que podrán incluirse más adelante.

La figura 3.11 representa la salida del modelo AMOS incluyendo las capas delimitadas por los círculos en rojo, siendo estos los valores de entrada que utiliza este modelo. Los valores de profundidad de cada capa son iguales para todas las variables (oxígeno, nitrato, nitrito y amonio).

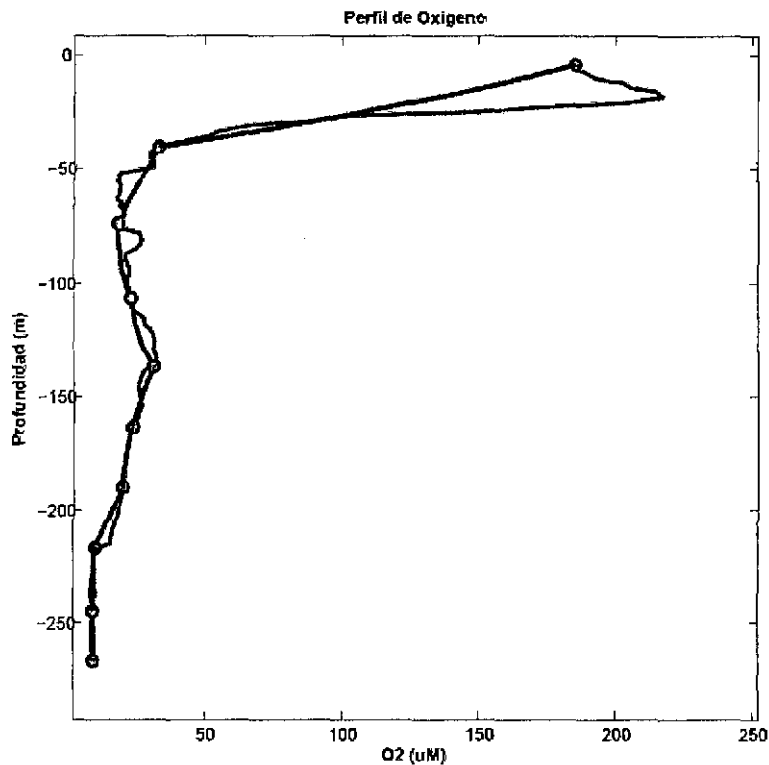


Figura 3.11: Los segmentos en colores representan las capas para el perfil de oxígeno obtenido con el modelo AMOS, mientras que la línea continua en azul corresponde al valor observado.

En este capítulo se ha mostrado que la física posee un papel importante sobre nuestro sistema, el cual no puede ser explicado sin la intrusión de procesos físicos (solución RK4), tal como se vio en las figuras 3.1 (a), (b), (c) y (d). Además se comprobó de manera cualitativa (figuras 3.6 a 3.9) y cuantitativa (diagramas de Taylor, figura 3.10, y tablas 3.2 a 3.6) que son los procesos físicos los que modifican la estructura de los perfiles de nuestras variables, siendo estas modificaciones más notables en los primeros 50 a 80 metros.

En el siguiente capítulo se mencionará con más detalle la influencia de la física sobre la biogeoquímica, tanto en promedio total como por capas.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN

En este capítulo mostraremos como y cuanto contribuye la física y la biogeoquímica sobre los perfiles de nuestras variables así como la contribución de los procesos de difusión y advección (total y capas) en términos absolutos, y luego entraremos en detalle sobre los procesos físicos en términos netos sobre los perfiles y las capas; siendo uno de nuestros objetivos principales el cuantificar la acción de la física sobre nuestro sistema auto-regulador.

4.1 Influencia de la física sobre los estados de equilibrio del sistema y sobre sus variaciones verticales

Veremos en porcentaje cuanto es la contribución de los procesos físicos y biogeoquímicos en conjunto y de manera absoluta (figura 4.1). Todos los resultados son para la condición de upwelling y el valor de referencia de Kz y w ($Kz = 10^{-3} m^2/s$, $w = 1.97 \times 10^{-5} m/s$)

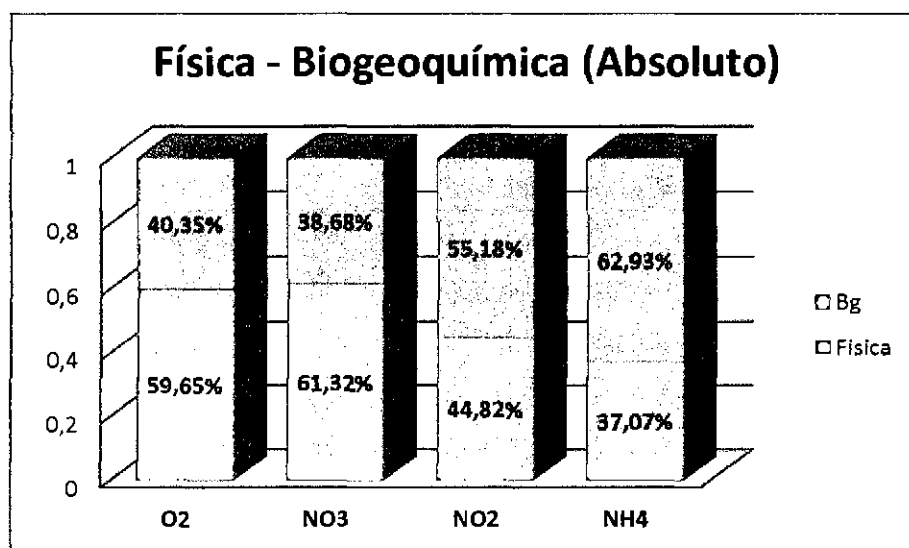


Figura 4.1: Porcentaje de contribución física – biogeoquímica para las 4 variables.

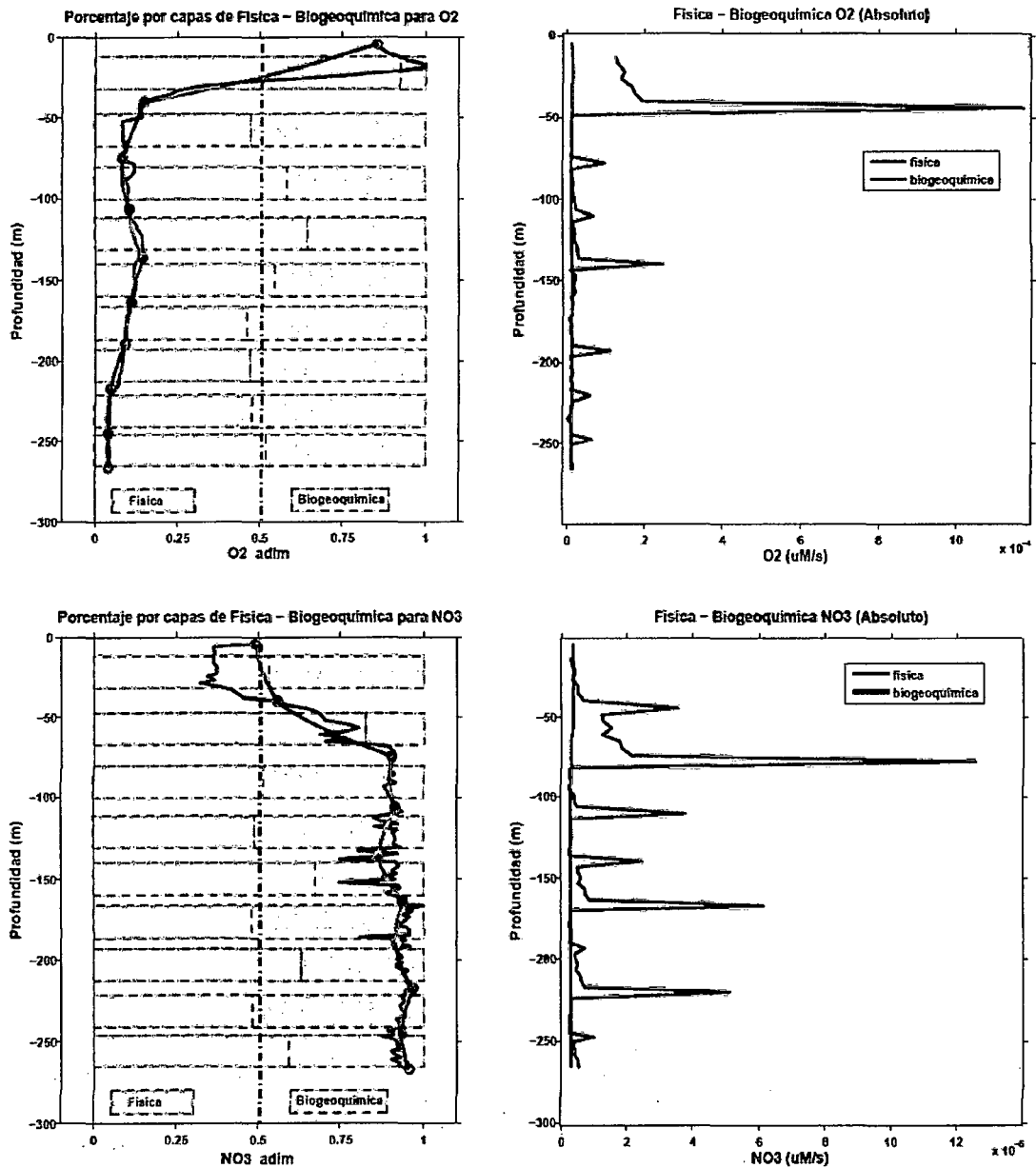
Como se ve en la figura 4.1, la física posee una influencia mayor sobre el oxígeno y nitrato, alrededor del 60 %, y es un poco menor para el nitrito (45%) y el amonio (37%), los cuales están envueltos en varios procesos biogeoquímicos. Estos promedios se obtuvieron

añadiendo de manera absoluta todos los procesos físicos y biogeoquímicos para cada variable; para los procesos físicos este fue:

$$\sum |Procesos Físicos| = |Difusion| + |Adveccion| \quad (4.1)$$

Para la biogeoquímica se hizo una contribución similar a la ecuación 4.1, considerando los respectivos procesos envueltos en cada variable.

De manera vertical, es decir, del perfil, los resultados de las contribuciones físicas – biogeoquímicas en absoluto para las cuatro variables, son mostrados en la figura 4.2.



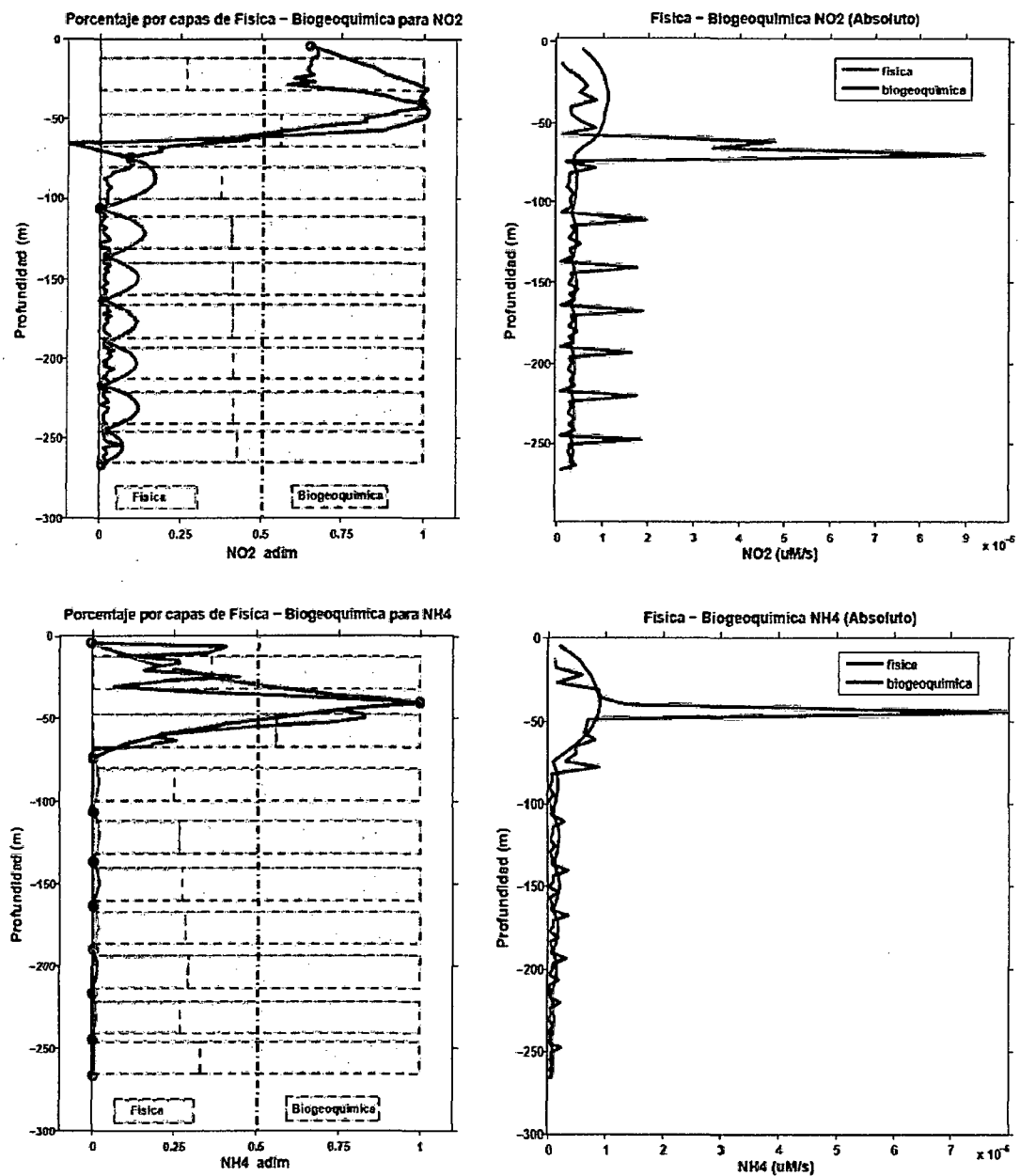


Figura 4.2: En la derecha, distribución vertical de la contribución física y biogeoquímica en absoluto para las 4 variables; y en la izquierda, el porcentaje por capas relacionadas a las contribuciones mencionadas, además del perfil real y el obtenido con el modelo AMOS (líneas en colores), los perfiles han sido adimensionados³².

Los resultados para la distribución vertical (en porcentaje) de manera absoluta muestran mayor influencia de la física en los perfiles de oxígeno y nitrato, sobre todo en la primera y segunda capa, mientras que para el nitrito y amonio, la influencia de la biogeoquímica es mayor excepto en la segunda capa, en donde ambas variables son más

³² Adimensionado: Sin dimensión o sin unidades físicas, químicas, etc.

afectadas por física. En las primeras capas de las 4 variables, se ve una mayor influencia de la física, debido a que está relacionado a cambios grandes de gradientes para el oxígeno y nitrato, y en zonas de formación de máximos relativos para nitrito y amonio.

Los perfiles verticales mostrados en la derecha de la figura 4.2, muestran variaciones acentuadas para la física en las 4 variables, mientras que la biogeoquímica se mantiene más estable, manteniéndose casi en promedio para todo el perfil.

Centrándonos en la contribución física, mostraremos la contribución de los procesos físicos de difusión y advección, en promedio para todo el perfil y de manera absoluta.

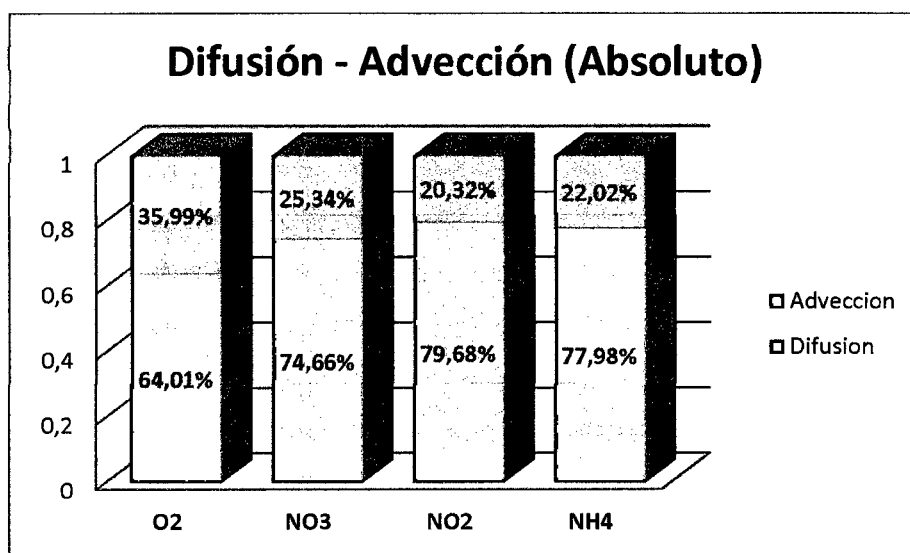
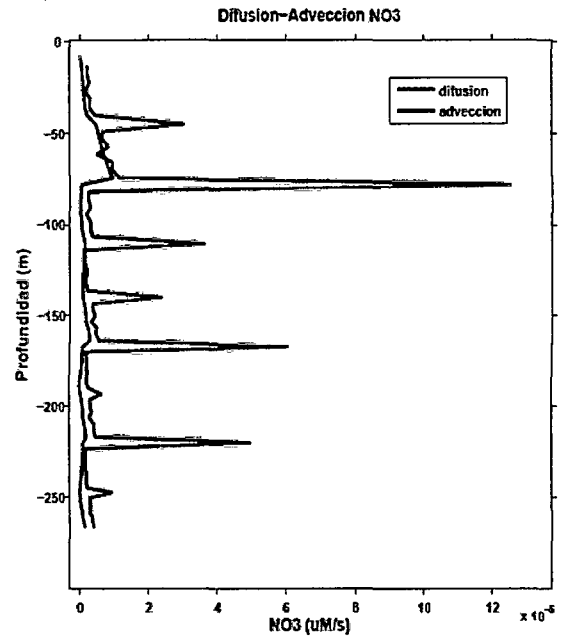
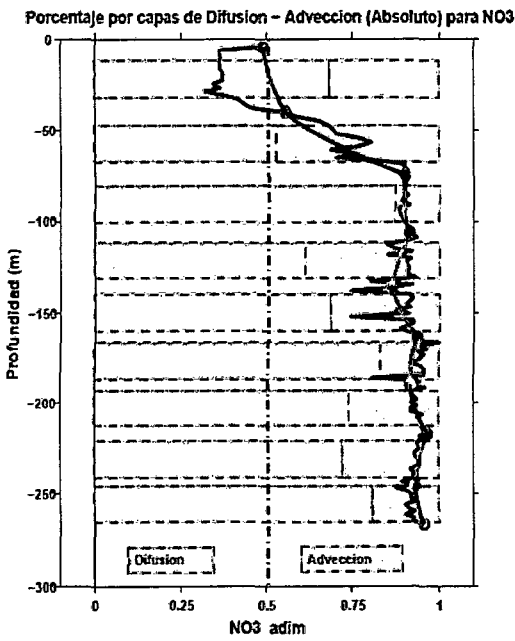
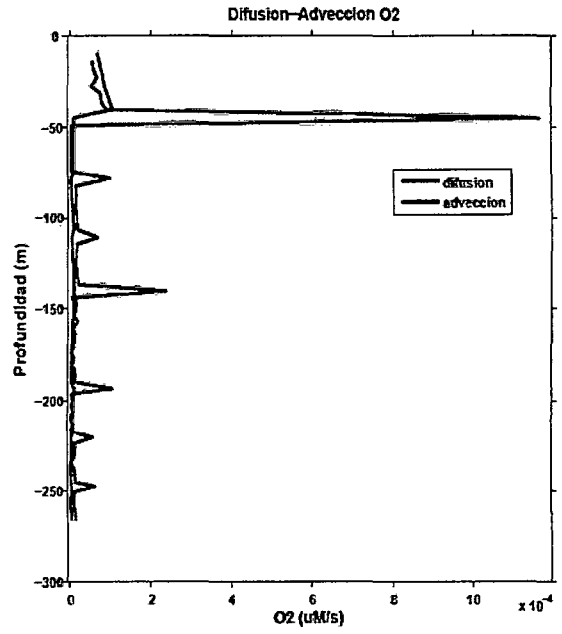
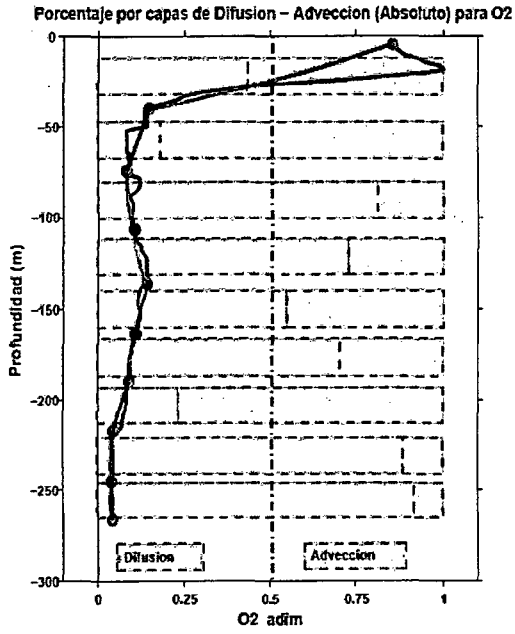


Figura 4.3: Contribución de procesos físicos en promedio para las 4 variables, de manera absoluta.

Para las cuatro variables, es el proceso de difusión la que predomina en promedio para todo el perfil, entre el 74% y 78% para el nitrato, nitrito y amonio, pero para el oxígeno, a pesar de ser importante la contribución por difusión, la contribución por advección también lo es, siendo casi el 36%; mientras que en las demás variables la contribución por advección es menor al 25%.

De manera vertical, los resultados de las contribuciones de los procesos físicos de difusión y advección en absoluto para las cuatro variables son mostrados en la figura 4.4.



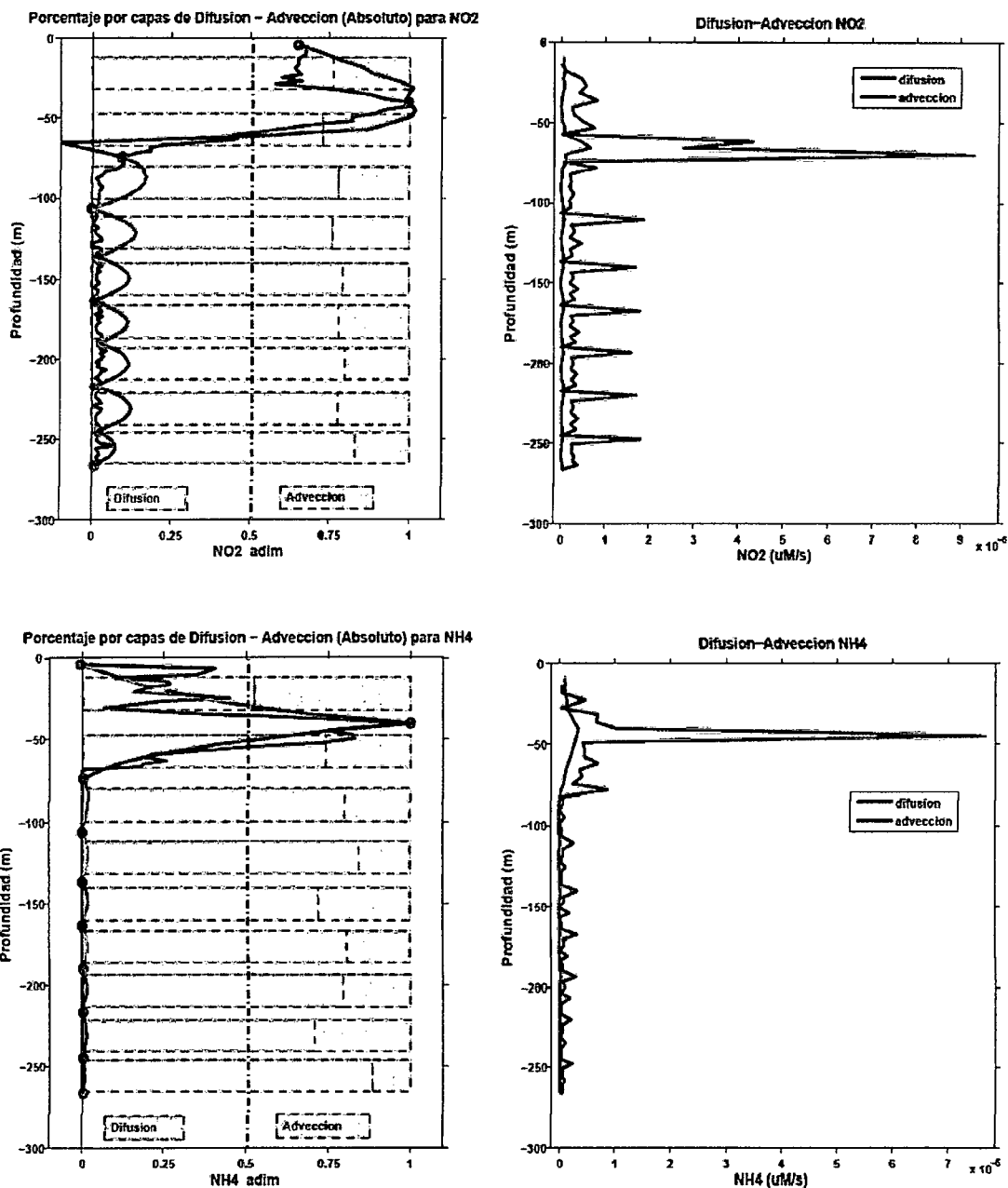


Figura 4.4: En la derecha, distribución vertical de la contribución de procesos físicos de difusión y advección en absoluto para las 4 variables; y en la izquierda, el porcentaje por capas relacionadas a las contribuciones mencionadas, incluyendo el perfil observado y el obtenido con el modelo AMOS (líneas en colores).

Los resultados para la distribución vertical de manera absoluta muestran mayor influencia de la difusión para el nitrato, nitrito y amonio, alcanzando porcentajes mayores al 50% para el nitrato y porcentajes alrededor del 75 % para nitrito y amonio. Para la primera capa del amonio existe casi un equilibrio entre ambos procesos físicos. En el oxígeno se

puede apreciar que en las dos primeras capas, es el proceso de advección el que contribuye más en la zona de gradiente, mientras que la difusión es mayor en las capas 3 y 4, en donde hay formación de máximos relativos, y también es mayor en las últimas capas, en donde los resultados del modelo son más cercanos al perfil observado.

Los perfiles obtenidos de difusión y advección (derecha en la figura 4.4), muestran que la difusión presenta más variación en las 4 variables alcanzando algunos valores altos entre los 30 a 80 metros; siendo el nitrato el que presenta varios máximos en toda su distribución vertical.

En la siguiente sección mostraremos las contribuciones física – biogeoquímica, difusión – advección, pero de manera neta.

4.2 Mecanismos auto – reguladores

Ahora consideraremos el efecto neto de los procesos físicos y biogeoquímicos así como de los procesos de difusión y advección. La forma neta de los procesos físicos es:

$$\sum \text{Procesos Físicos} = \text{Difusión} - \text{Advección} \quad (4.2)$$

La forma neta de los procesos biogeoquímicos es similar a la ecuación 4.2, considerando los procesos que intervienen según cada variable, como se vio en el capítulo 2, sección 2.2.2b.

El promedio de las contribuciones netas físicas – biogeoquímicas sobre todo el perfil, son mostradas en la figura 4.5.

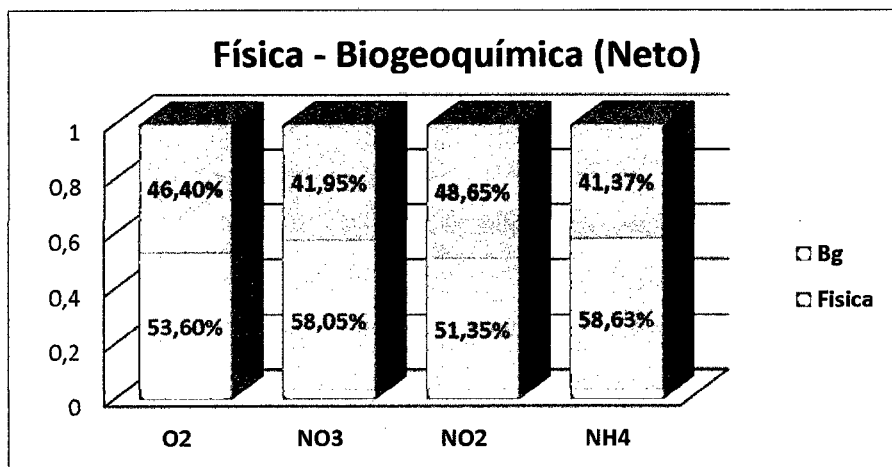


Figura 4.5: Porcentaje de contribución neta física – biogeoquímica.

En la figura 4.5 podemos ver que la contribución física (de manera neta) es mayor al 50% para las cuatro variables, que comparado a la contribución absoluta (figura 4.1), la contribución física se ve incrementada para el nitrito y el amonio, esto se debe a que los procesos biogeoquímicos que los producen y consumen se han compensado, es decir, que han llegado a un equilibrio en donde su contribución neta es menor al 50%. Mientras que para el oxígeno y nitrato, el porcentaje de la física solo ha disminuido un poco, esto se debe a que han sido los procesos físicos de difusión y advección los que se han compensado, esto lo podremos ver con más detalle en la distribución vertical de los procesos de difusión-advección.

A continuación mostraremos la distribución vertical de manera neta para la física – biogeoquímica (figura 4.6 a, b, c, d).

Para el gráfico de la columna izquierda, se obtuvo realizando el siguiente cálculo:

$$\%Física = \text{mean} \left(\frac{|física (neto)|}{|física (neto)| + |biogeoquímica (neto)|} \right) \quad (4.3)$$

De manera similar para la biogeoquímica, cambiando solo el numerador. Donde: mean, es el promedio.

Mientras que para el gráfico del centro, se obtuvo realizando el siguiente cálculo:

$$\%Física = \frac{\text{mean}(física (neto))}{(\text{mean}(física (neto)) + \text{mean}(biogeoquímica(neto)))} \quad (4.4)$$

El gráfico de la columna derecha corresponde a la contribución vertical (perfil) de la física – biogeoquímica en neto.

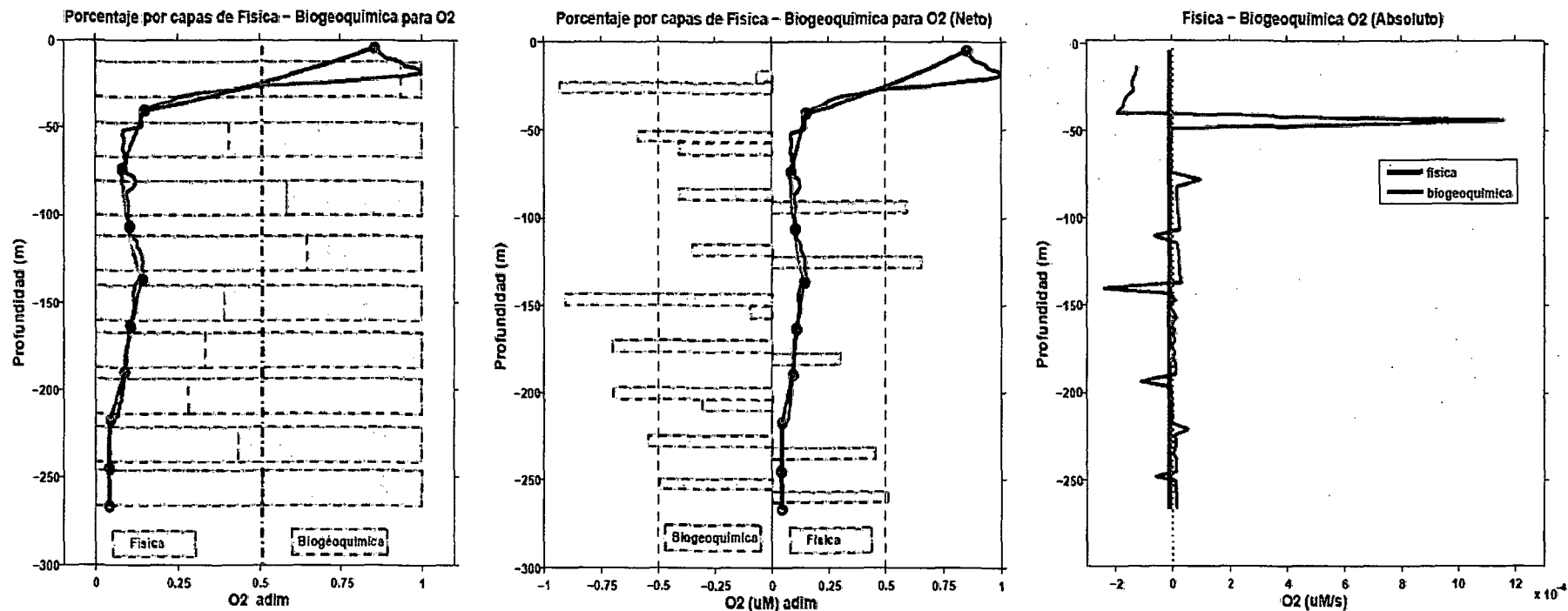


Figura 4.6a: Resultados netos para la contribución vertical de la física - biogeoquímica, la gráfica de la izquierda corresponde al porcentaje de las contribuciones por capas del neto obtenido de la ecuación 4.3, en esta se observa que la física es mayor en el gradiente del oxígeno (~90%) y en los máximos relativos (3era y 4ta capa, entre 60 - 65%). La gráfica del centro muestra el signo de estas contribuciones, en donde se ve que hay una compensación física en la quinta capa haciendo que su contribución disminuya, mientras que en las demás capas la contribución se ve equivalente al grafico de la izquierda; cuando es positivo, la física contribuye a la acumulación y en cuando es negativo contribuye con dispersar el oxígeno de esas zonas. En las gráficas de la izquierda y centro, se han colocado además los perfiles observados y los obtenidos por el modelo AMOS (líneas de colores), los círculos rojos delimitan las capas formadas. El gráfico de la derecha representa el perfil de ambas contribuciones en forma neta, en unidades de $\mu\text{M}/s$, mostrando variaciones notables en la contribución física alrededor de los 50 m, mientras que la biogeoquímica es negativa, lo que muestra un consumo en todo el perfil.

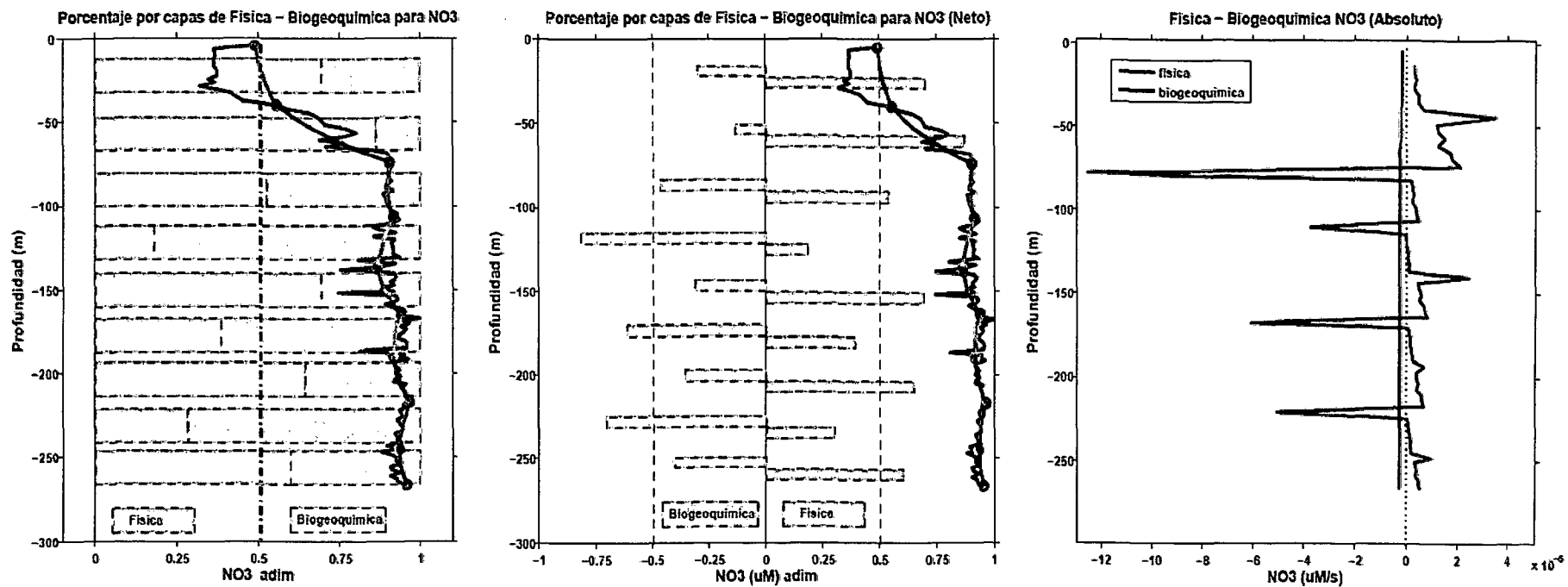


Figura 4.6b: La gráfica del porcentaje neto de la izquierda muestra que la contribución física es mayor en las primeras capas relacionadas a la zona de gradiente y en la zona de mínimos relativos en la quinta capa (~80%), pero también muestra contribuciones biogeoquímicas importantes por debajo de la tercera capa (4ta, 6ta y 8va capa, entre 60 – 70%). La gráfica del centro muestra que la contribución física es positiva en todas las capas, contribuyendo en la acumulación de nitrato, mientras que la biogeoquímica es negativa, lo cual indica que hay un fuerte consumo de nitrato, los porcentajes de ambos se mantienen relacionados a los de la gráfica en la izquierda. La contribución vertical neta (gráfica derecha), muestra algunos valores negativos en cuanto a la física, pero al promediar por capa, el resultado es positivo, y para la biogeoquímica se ve que este es siempre negativo, indicando un consumo biogeoquímico de nitrato que se acentúa más por debajo de los 80 metros.

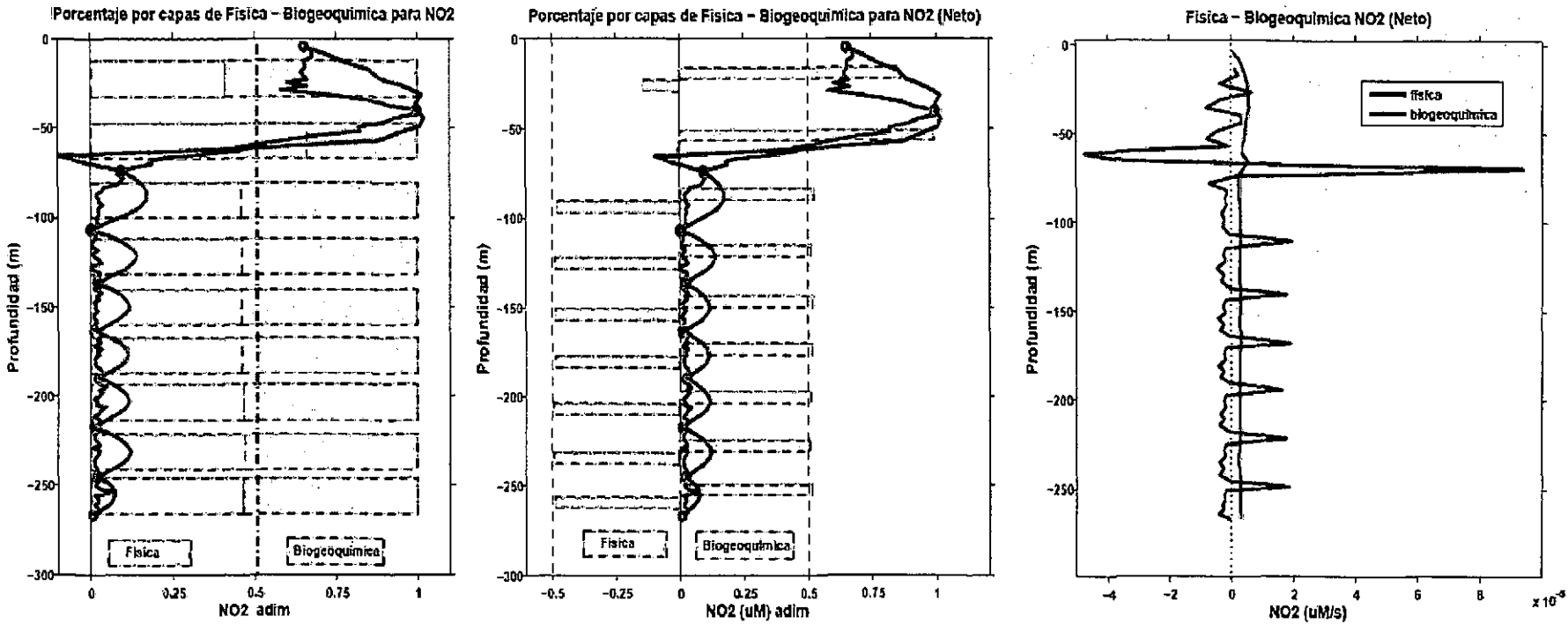


Figura 4.6c: La gráfica en la izquierda (porcentaje neto por capas) muestra que la contribución física es mayor solo en la segunda capa (~60%) donde existe un gradiente en el perfil de nitrito, mientras que en las demás capas la biogeoquímica contribuye con un poco más del 50%. La gráfica del centro muestra una compensación física en las dos primeras capas, reduciendo notablemente su contribución; posterior a estas dos capas hay casi un balance entre las contribuciones físicas y biogeoquímicas aunque en signo contrario, la biogeoquímica produce más nitrito y la física dispersa este de aquellas zonas. La contribución vertical neta (gráfica derecha), muestra algunos valores positivos y negativos bastante altos, sobre todo en la segunda capa, lo cual muestra la compensación vista en la gráfica del centro cuando se promedia por capa; mientras que la biogeoquímica se ve siempre positiva indicando que se forma más nitrito de lo que se consume.

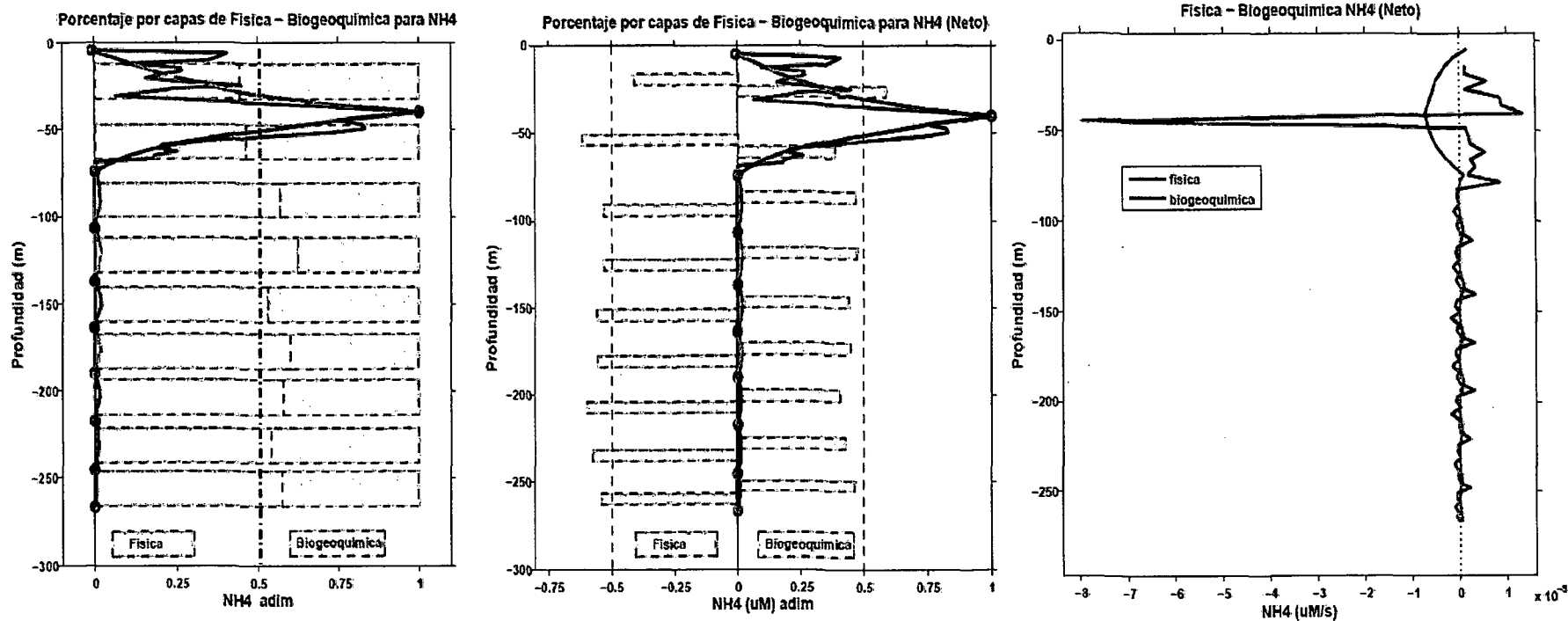
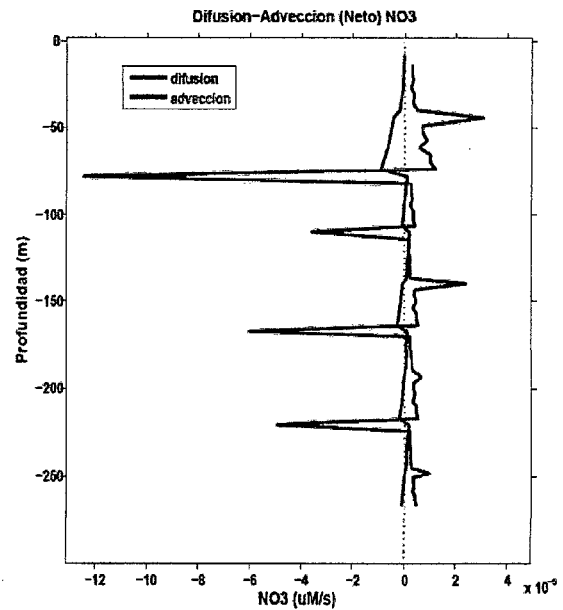
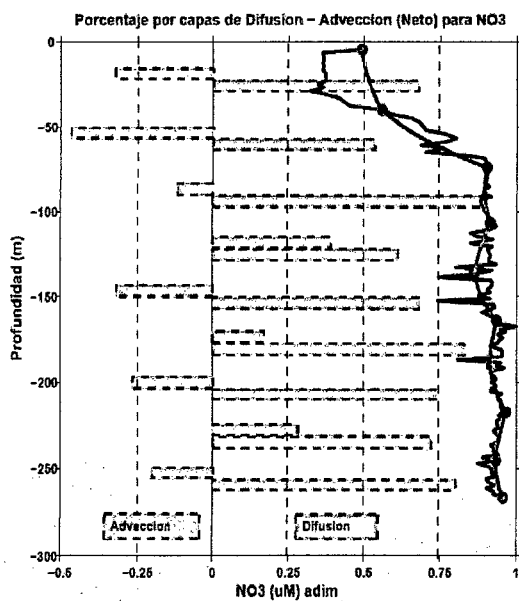
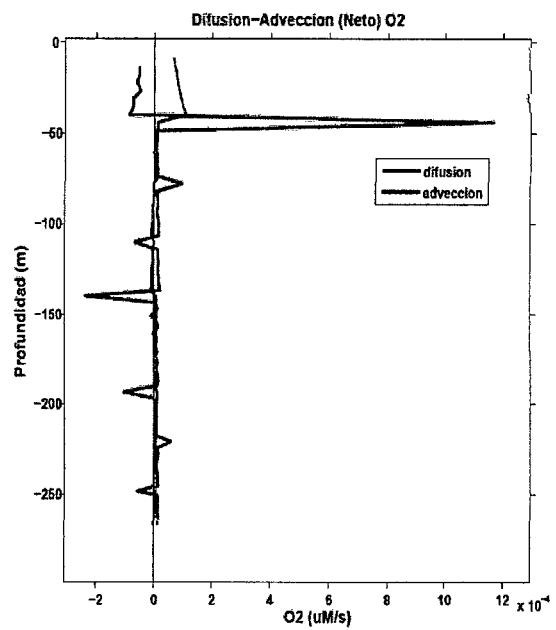
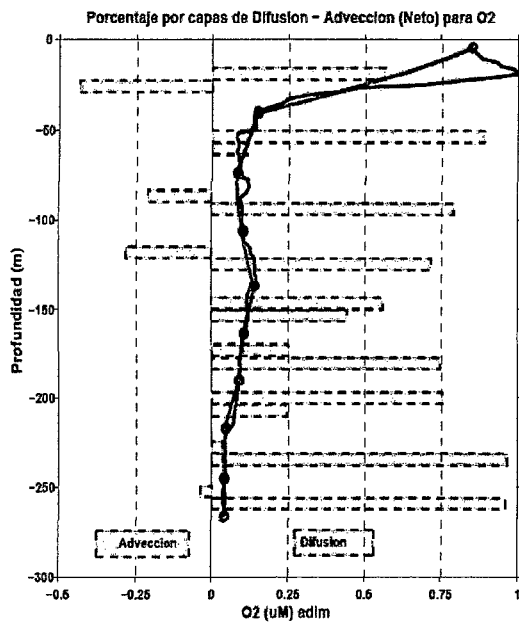


Figura 4.6d: La gráfica en la izquierda (porcentaje neto por capas) muestra que la contribución física es un poco menor al 50% en las dos primeras capas, y por debajo de estas aumenta llegando solo a un 60% como máximo; las dos primeras capas están relacionadas a un máximo relativo en donde la biogeoquímica ha contribuido más que la física. La gráfica del centro muestra una compensación biogeoquímica en la primera capa, lo cual indica un mayor consumo de amonio cerca a la superficie; las capas posteriores muestran la misma tendencia (en porcentaje) que la gráfica en la izquierda, solo que por debajo de la segunda capa la contribución física es negativa, es decir, dispersa el amonio en esa zona. La contribución vertical neta (gráfica derecha), muestra un valor alto negativo para la física, que disminuye la contribución de la física sobre todo en la segunda capa, mientras que la biogeoquímica es negativa en las 2 primeras capas y positivas después de estas.

En cuanto a la contribución neta de la difusión y advección, los resultados serán mostrados en la figura 4.7, los cuales fueron obtenidos mediante los siguientes cálculos:

$$\%Difusion = \frac{mean(Difusion (neto))}{(mean(difusion (neto))+mean(advceccion(neto)))} \quad (4.5)$$

$$\%Adveccion = \frac{mean(Adveccion (neto))}{(mean(difusion (neto))+mean(advceccion(neto)))} \quad (4.6)$$



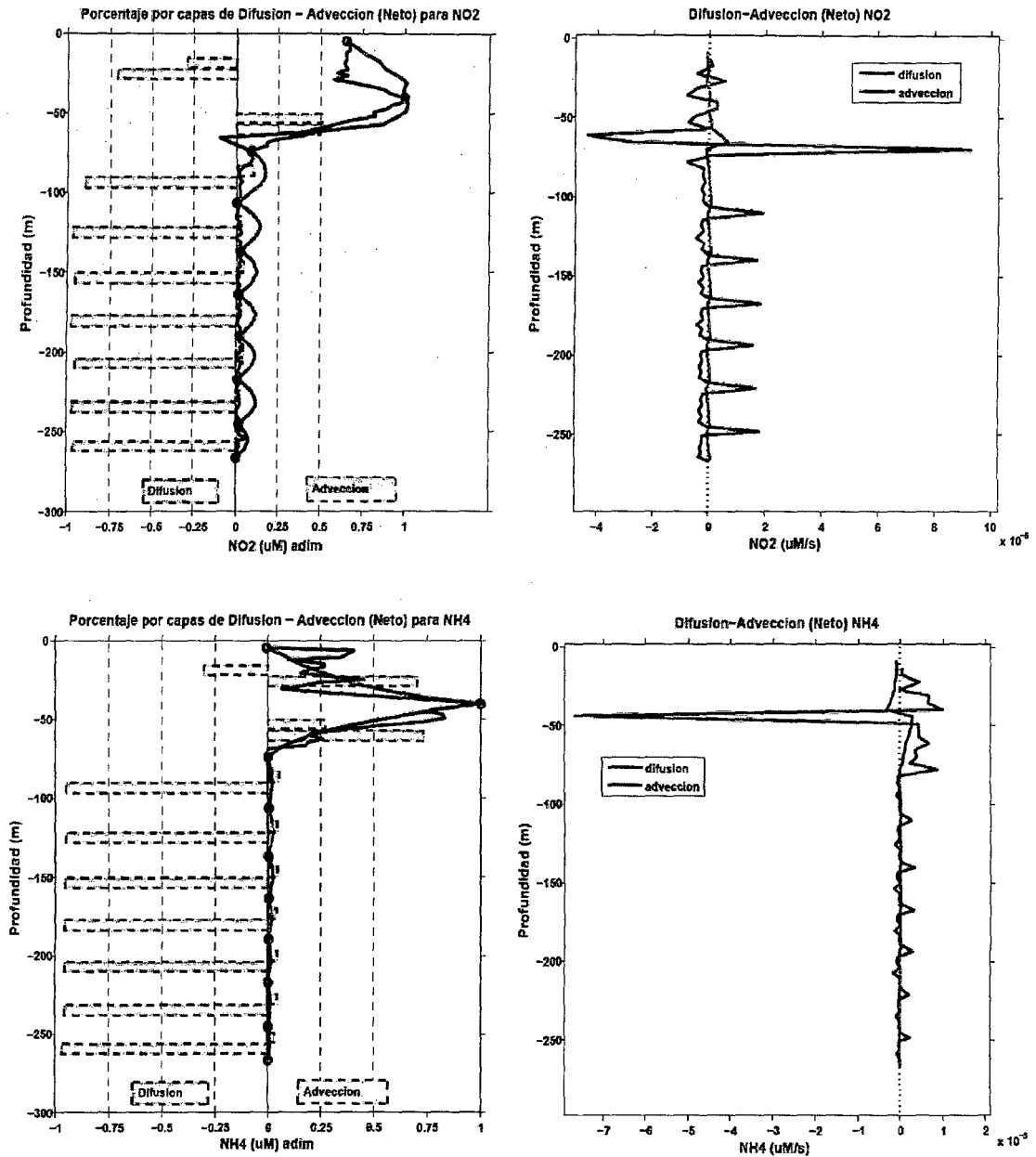


Figura 4.7: En la izquierda, contribuciones netas de difusión y advección por capas para las 4 variables, además del perfil observado y el obtenido con AMOS, los círculos en rojo delimitan las capas. En la derecha, perfiles de difusión y advección netos en uM/s.

De la figura 4.7, la contribución neta de difusión sobre el oxígeno es positiva excepto en la primera capa, debe tenerse en cuenta que cuando la difusión y la advección tengan el mismo signo, la contribución neta será una compensación, es decir, la contribución física será menor, debido a que el neto está definido como la resta de ambos ($dif - adv$); un claro ejemplo de ello lo podemos ver en la segunda capa del perfil de oxígeno, en el cual la

advección es mayor que la difusión y ambos tienen el mismo signo (ambos positivos), el neto será la diferencia de ambas contribuciones y como la advección es mayor queda con signo negativo, como se ve en la figura 4.6a (figura del centro). Pero cuando la contribución por difusión y advección tienen sentido opuesto, el neto será un aumento en la contribución física.

En la zona de gradiente del oxígeno, la advección tuvo más contribución (entre 60-80%) que la difusión, mientras que en los máximos relativos (3era y 4ta capa) y en las últimas capas, fue la difusión la que contribuyó más en la formación de esas capas (entre 70 – 95%). Los perfiles de difusión y advección muestran como es la variación vertical de ambos procesos, con algunos valores negativos para la difusión, pero algunos de estos puntos no son tomados en cuenta, ya que pertenecen a los puntos límites entre las capas, y al tomar el promedio por capas, solo se consideran los puntos dentro de las capas y no los puntos límites, depende también de la cantidad y el valor de los puntos dentro de cada capa.

Para el perfil de nitrato, se puede ver que la contribución mayor en todas las capas fue debida a la difusión, siendo mayor al 50% además de ser positiva. La advección muestra 6 capas negativas, lo cual contribuye a que el neto de la física aumente, y donde la advección es positiva (zona de mínimos relativos) la contribución total al neto de la física disminuye. El perfil de difusión y advección muestra que la difusión es más variable en la vertical, mientras que la advección presenta variaciones menores.

El perfil de nitrito muestra una gran compensación entre ambos procesos para la segunda capa, lo cual conlleva una contribución física neta muy baja; las demás capas, incluyendo la primera muestran un predominio de la difusión (entre 90-95%) sobre la advección en la formación de este perfil. El perfil de difusión y advección también muestra valores más altos en la difusión, mientras que el efecto de la advección es notable solo en los primeros metros.

Las contribuciones para el perfil de amonio muestran valores similares a los del perfil de nitrito, con predominancia de la difusión (alrededor del 95% después de la segunda

capa) sobre la advección tanto en los porcentajes como en el perfil; aunque muestren valores grandes de contribución de difusión en la física, la contribución neta de la física no necesariamente es mayor que la biogeoquímica, como se ve en las figuras 4.6c y 4.6d.

Los resultados mostrados hasta aquí corresponden a un determinado valor para las constantes de advección y difusión, pero al cambiar los valores de difusión y advección se pueden obtener contribuciones diferentes en cuanto a la física y biogeoquímica, esto será descrito a continuación.

En el capítulo 3 se mostraron los 6 test correspondientes a la física, en donde se mostraban condiciones de upwelling y downwelling, cada uno con tres casos, de referencia, de difusión $\times 10$ y advección $\times 10$. Evaluaremos la contribución física – biogeoquímica en promedio neto para cada uno de esos 6 test (figura 4.8)

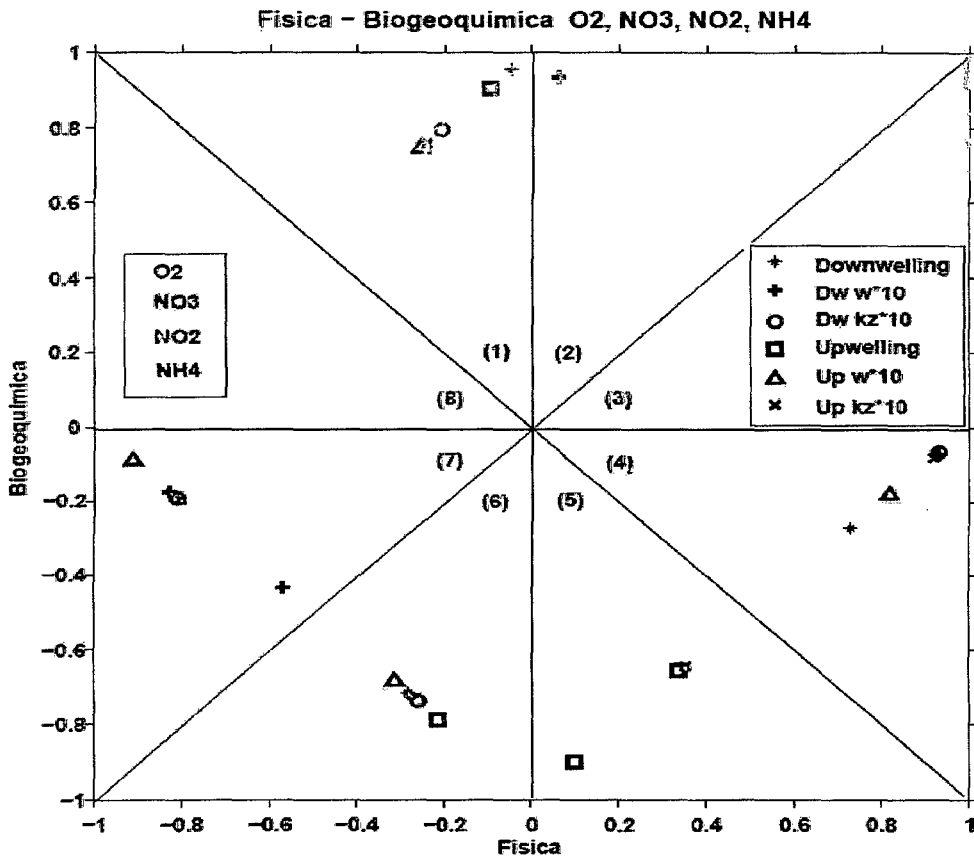


Figura 4.8: Distribución de porcentajes netos de la contribución física – biogeoquímica para las condiciones de upwelling y downwelling sobre nuestras 4 variables.

De la figura 4.8 podemos ver que en la región (1) y (2) se produce más nitrato por biogeoquímica para las condiciones de upwelling y downwelling (contribución mayor al 70%), pero para los casos de advección x10 y difusión x10 en la condición de upwelling la contribución física por dispersión se acentúa, superando el 20% .

La región (3) y (4) corresponde a una retroacción positiva por parte de la física, es decir, que la física tiene influencia acumulativa en la formación del perfil, y eso ocurre para la condición de downwelling en el oxígeno (contribución superior al 70% para el de referencia y mayor al 90% para los otros dos casos de downwelling) y contribución superior al 80% para el caso de difusión x10 también para el oxígeno. La física también tiene una contribución positiva para la condición de upwelling (advección x10) en el nitrato.

La región (5) y (6) representa una retroacción negativa de la biogeoquímica, hay mayor consumo por procesos biogeoquímicos para la condición de upwelling del oxígeno, nitrato y amonio (contribución superior al 80%), así como para el caso de difusión x10 (en downwelling) del nitrato, con una contribución mayor al 60%.

Las regiones (7) y (8) representan una retroacción negativa de la física, esta ayuda a dispersar más oxígeno para el caso de advección x10 (en upwelling), también para el mismo caso pero en condición de downwelling para el nitrato. Además, también contribuye con la dispersión del amonio para tres casos, dos de downwelling y una de upwelling.

También podemos notar que cuando cambiamos de condición (de upwelling a downwelling) el que posee menos variación en neto es el nitrato, mientras que el oxígeno varía poco en condición de downwelling, pero en caso de upwelling este puede cambiar de una contribución positiva a negativa e incluso a una contribución negativa biogeoquímica (en upwelling). El nitrato parece tener más variación en forma neta, según sea la condición y el caso de dicha condición; mientras que el amonio responde más a retroacciones negativas de la física (en downwelling) y de la biogeoquímica (en upwelling).

4.3 Otros modelos Biogeoquímicos

En esta sección discutiremos los resultados que hemos obtenido con nuestro modelo comparándolo con otros modelos existentes, como el modelo de Anderson et al. (1981), el modelo del mar de Arabia [A. Beckman and I.Hense, 2012] y el modelo BioEBUS³³ [E. Gutknecht et al., 2012].

El modelo de Anderson es un modelo unidimensional (eje z), para las distribuciones de nitrito y nitrato en las zonas de mínima de oxígeno (Mar de Arabia, Pacífico Tropical Norte y Perú), se basa solo en procesos de nitrificación y desnitrificación en la parte biogeoquímica; mientras que la parte física se mantiene constante en toda la columna de agua, es decir, utilizan un solo valor para las constantes de difusión y advección, además de ser un modelo estacionario (invariante temporalmente).

El modelo del mar de Arabia es un modelo bidimensional (ejes y-z), que combina los ciclos del nitrógeno y oxígeno, utiliza los procesos biogeoquímicos de remineralización, nitrificación, DNRA, anammox, desnitrificación, además considera la productividad primaria (consumo de nutrientes para producir materia orgánica y oxígeno). En la parte física considera los procesos de difusión y advección en la vertical y en la horizontal, y considerándolos invariantes en el tiempo.

El modelo BioEBUS es un modelo tridimensional cuya configuración física - biogeoquímica es para el sistema de afloramiento de Namibia (norte de Benguela). La biogeoquímica de este modelo utiliza procesos basados en nitrógeno (amino, nitrito y nitrato) y procesos basados en oxígeno, además de considerar el fitoplancton, zooplancton y materia orgánica. La física de este modelo es tomado del modelo hidrodinámico ROMS³⁴, que considera los supuestos de Boussinesq y de la hidrostática.

Nuestro modelo AMOS, utiliza una configuración física similar al modelo de Anderson, pero es más desarrollado en la parte biogeoquímica ya que incluye un acoplamiento entre los ciclos de nitrógeno y oxígeno. El modelo de Anderson tiene buena representación de los

³³ BioEBUS: Biogeochemical model developed for the Eastern Boundary Upwelling Systems.

³⁴ ROMS: Regional Ocean Modeling System

perfiles de nitrito y nitrato pero solo en el núcleo de la mínima de oxígeno, en cambio el modelo AMOS tiene mejor representación para la parte superior de la mínima para las cuatro variables que este maneja.

En cuanto al modelo del Mar de Arabia, este mejora en cuanto a la parte física, ya que la extiende a dos dimensiones pero aun añadiéndola los resultados parecen solo mejorar alrededor del núcleo de la mínima y por debajo de esta, mientras que en los metros superiores aun poseen mayores diferencias con respecto a los valores observados.

El modelo BioEBUS, que incluye más parámetros y procesos en la física, aunque los procesos biogeoquímicos ZMO son simplificados comparado a AMOS, muestran aun resultados con diferencias respecto a los observados sobre todo en los primeros 80 – 100 metros, que corresponde a una zona con más variabilidad que en los posteriores metros.

Los modelos mencionados, incluyendo nuestro modelo AMOS, aun necesitan una mejor representación de los procesos auto-reguladores y sus acoplamientos para poder describir y comprender lo que ocurre en los primeros metros por debajo de la superficie del mar. Esta sección solo menciona una comparación general, ya que los modelos mencionados arriba así como el modelo AMOS, son desarrollados para explicar de manera particular una determinada región.

CAPÍTULO V
CONCLUSIÓN
Y
PERSPECTIVAS

Este estudio se ha basado en el análisis de la dinámica física y biogeoquímica, acentuando el accionar de los procesos físicos (difusión y advección) sobre los perfiles de nuestras variables (oxígeno, nitrato, nitrito y amonio), que se obtuvo del desarrollo del modelo AMOS, siendo el desarrollo de este modelo nuestra principal herramienta de trabajo.

En promedio absoluto se pudo ver que los procesos físicos tienen un rol importante sobre nuestras variables, y que pueden ser predominantes en los primeros metros de nuestros perfiles para el caso del oxígeno y nitrato (en promedio era alrededor del 60%), mientras que para el nitrito y amonio la física tiene mayor contribución alrededor de los 50m (en promedio 45% y 37% respectivamente). A profundidades mayores a los 100 metros, los perfiles de oxígeno y nitrato presentan contribuciones físicas variables; sin embargo los perfiles de nitrito y amonio presentan contribuciones biogeoquímicas mayores a la física en dichas profundidades.

Al considerar el resultado neto tanto de los procesos físicos como biogeoquímicos, mostraron una disminución en la contribución física de 6% y 3% en promedio para el oxígeno y el nitrato comparado con el promedio absoluto, esto debido a que por definición nuestros procesos físicos se compensan ($K_z \cdot d^2/dz^2 - w \cdot d/dz$), lo cual causa que la contribución neta de la física se atenué. Mientras que para el nitrito y amonio hubo un aumento en la contribución física de 6% y 11% respectivamente en promedio, lo cual indica una compensación de los procesos biogeoquímicos para estas dos variables.

Otra conclusión importante sobre este trabajo fue el realizar una estimación de las contribuciones físicas, es decir se pudo cuantificar el accionar de los procesos físicos de difusión y advección en nuestros perfiles obtenidos con el modelo AMOS. Siendo esta de gran importancia en los estudios realizados en la zona de mínima de oxígeno,

Las conclusiones específicas de esta tesis son:

- 1 El perfil de oxígeno es más sensible a cambios en la advección; el nitrato es el menos afectado a cambios en difusión o advección; el nitrito se ve más afectado

para cambios en advección y el amonio es más sensible a la advección que a la difusión (referido a la tabla 3.5, capítulo 3).

- 2 El modelo AMOS muestra que es la condición de upwelling la que actúa en la estación 10, esto se comprueba de manera cualitativa (gráficos del perfil) y de manera cuantitativa (valores obtenidos en el diagrama de Taylor: RMS y delta de promedio).
- 3 La sensibilidad a los procesos físicos de difusión y advección es mayor en las capas superiores, en la zona de gradiente para los perfiles de oxígeno y nitrato y en los máximos relativos para los perfiles de nitrito y amonio, y alcanza una mayor estabilidad en las capas inferiores.

Este estudio tuvo varias etapas hasta llegar a los resultados mostrados en los capítulos 3 y 4, y en esta tesis se ha detallado la acción de la física sobre nuestro sistema auto-regulador, aun quedando mucho por explorar tanto en física como en biogeoquímica. Las perspectivas que esta tesis tiene para trabajos futuros son:

- a. Extender el análisis del modelo que hicimos por porciones de perfil, a un perfil entero, para detallar la influencia de la subdivisión en capas;
- b. Estimar los parámetros físicos (k_z, w) y los parámetros biogeoquímicos (V_{max}, k_m) a partir de perfiles reales, con el fin de mejorar los valores mostrados en la tabla 2.2 (capítulo 2), y en particular mejorar estos valores para la zona de mínima de oxígeno frente a Perú.
- c. Incluir efectos de la dinámica horizontal, además de otras características físicas de masas de agua circundantes, entre otras, con el fin de mejorar los resultados del modelo AMOS en la zona de gradiente y en las zonas donde se forman pequeños máximos relativos.

BIBLIOGRAFÍA

- ANDERSON, J. J., OKUBO, A., ROBINS, A., and RICHARDS, F. A. (1982). A model for nitrite and nitrate distributions in oceanic oxygen minimum zones. *Deep Sea Research*, Vol. 29, No. 9A, pp. 1113 to 1140.
- BANGE, H. W., RAPSOMANKIS, S., ANDRAE, M.O. (1996). Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles* 10, 197 – 207.
- BECKMANN, A. AND HENSE, I. (2012). Nitrogen cycling in the Central Arabian Sea: a model study. *Biogeosciences*, 9, 13581-13625, 2012.
- BRION, N. 1997. Etude du processus de nitrification à l'échelle de grands réseaux hydrographiques anthropisés. Thèse européenne, Université Libre de Bruxelles, Groupe de Microbiologie des Milieux Aquatiques, 84 pp.
- BRYCE COOPER A., (1983). Population Ecology of Nitrifiers in a Stream Receiving Geothermal Inputs of Ammonium. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 45, No. 4, pp. 1170-1177.
- BRZEZINSKI, M. A. (1988). Vertical distribution of ammonium in stratified oligotrophic waters. *Limnol. Oceanogr.* 33(5), 1176–1182.
- CAPONE, D. G., BRONK, D. A., MULHOLLAND, M. R., CARPENTER, E. J. (2008). Nitrogen in the Marine Environment, 2nd Edition. Elsevier, 1758 pp.
- CICERONE, R., OREMLAND, R.S., 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 655 – 661.
- 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.
- CODISPOTI, L.A., BRANDES, J.A., CHRISTENSEN, J.P., DEVOL, A.H., NAQVI, S.W., et al. (2001). The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene? *Scientia Marina*, Vol. 65, pp. 85-105.
- COOPER, A.B. 1983. Population ecology of nitrifiers in a stream receiving geothermal inputs of ammonium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45, 1170-1177.
- CHUNG, Y. AND H. CRAIG (1973) Radium – 226 in the eastern equatorial Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 17, 306 – 318.

- DALSGARD T., et al. (2003) N₂ production by the anammox reaction in the anoxic water column of golfo Dulce, Costa Rica. *Nature*, Vol. 422, pp. 606 – 608.
- DUGDALE, R. C. (1967) Nutrient limitation in the sea: dynamics, identification, and significance. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 36, 1715 – 1726.
- DUGDALE, R., GOERING, J., BARBER, R., SMITH, R., PACKARD, T., (1977). Denitrification and hydrogen sulfide in Peru upwelling region during 1976. *Deep-Sea Research* 24, 601 – 608.
- ECHEVIN, V., GOUBANOVA, K., BELMADANI, A., DEWITTE, B. (2011) Sensitivity of the Humboldt Current system to global warming: a downscaling experiment of the IPSL-CM4 model. Springer-Verlag. DOI 10.1007/s00382-011-1085-2.
- EPPLEY, R. W., J. N. ROGERS, AND J. J. MCCARTHY (1969). Half-saturation constants for uptake of nitrate and ammonium by marine phytoplankton. *Institute of Marine Resources, University of California*, Vol. 14, Issue 6, pg. 912-920.
- FAZZOLARI, E., NICOLARDOT, B., GERMAN, J.C. (1998) *European Journal of Soil Biology*. Vol. 34, pp. 47 – 52.
- FERNANDEZ C, FARIAS L, ULLOA O (2011) Nitrogen Fixation in Denitrified Marine Waters. *PLoS ONE* 6(6): e20539. doi:10.1371/journal.pone.0020539
- 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 II*, 56, 992-1003. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.11.001.
- GALLARDO, V.A., (1977). Large benthic microbial communities in sulphide biota under Peru-Chile subsurface countercurrent. *Nature* 268, 331 – 332.
- GUTKNECHT, E., DADOU, I., LE VU, B., et al. (2013). Coupled physical/biogeochemical modeling including O₂-dependent processes in the Eastern Boundary Upwelling Systems: application in the Benguela. *Biogeosciences*, 10, 3559-3591, doi: 10.5194/bg- 10-3559-2013.
- HAMERSLEY, M. R., LAVIK, G., WOEBKEN, D. et al. (2007). Anaerobic ammonium oxidation in the Peruvian oxygen minimum zone. *Limnol. Oceanogr.*, 52(3), 923-933.
- HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., MATSUO, T., WENTZEL, M.C. AND MARAIS, G. 1995. Activated sludge Model No 2. IAWQ Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment Processes. IAWQ Scientific and Technical Report No. 3

- KALVELAGE, T., JENSEN MM, CONTRERAS S, REVSBECH NP, LAM P, et al. (2011) Oxygen Sensitivity of Anammox and Coupled N-Cycle Processes in Oxygen Minimum Zones. *PLoS ONE* 6(12): e29299. doi:10.1371/journal.pone.0029299.
- KARTAL et al., (2007) Anammox bacteria disguised as the denitrifiers: nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium. *Environmental Microbiology*, Vol. 9, pp. 635 – 642.
- KASPAR et al., (1983) Denitrification, nitrate reduction to ammonium, and inorganic nitrogen pools in intertidal sediments. *Mar. Biol.* Vol. 15, pp. 133–140.
- KONE, V., MACHU, E., PENVEN, P., ANDERSEN, V., GARCON, V., FREON, P., AND DEMARCQ, H. (2005) Modeling the primary and secondary productions of the southern Benguela upwelling system: A comparative study through two biogeochemical models. *Global Biogeochem. Cy.*, 19, GB4021, doi: 10.1029/2004GB002427.
- KUNZE, E., AND J.M. TOOLE. 1997. Tidally driven vorticity, diurnal shear, and turbulence atop Fieberling Seamount. *Journal of Physical Oceanography* 27 (2): 2663 – 2693.
- KUYPERS et al., (2003) Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature* Vol. 422, pp. 608 – 611.
- LAM, P., LAVIK, G., JENSEN, M. M., et al. (2009) Revising the nitrogen cycle in the Peruvian oxygen minimum zone. *PNAS*, Vol. 6, Nº 12, pp. 4752 – 4757.
- LAUDELOUT, H., LAMBERT, R. AND PHAM, M.L. 1976. The effect of pH and partial pressure of oxygen on nitrification. *Ann. Microbiol.*, 127A, 367-382.
- LEDWELL, J.R., WATSON, A. J. AND LAW, C.S. (1998) Mixing of a tracer in the pycnocline. *Journal of Geophysical Research* 103 (C10): 21, 499-421, 529.
- LEVIN, L., (2003). Oxygen minimum zone benthos: adaptations and community responses to hypoxia. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review* 41, 1 – 45.
- LIBES, SUSAN M. (2009). *Introduction to Marine Biogeochemistry*, 2nd Edition. Elsevier, 925 pp.
- LIPSCHULTZ, F., WOFESY, C., WARD, B., CODISPOTI, A. et al. (1990). Bacterial transformations of inorganic nitrogen in the oxygen-deficient waters of the Eastern Tropical South Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*. Vol. 37, No. 10, pp. 1513-1541.
- LIPSCHULTZ, F., ZAFIRIOU, O. C., AND BALL, L. A. (1996). Seasonal fluctuations of nitrite concentrations in the deep oligotrophic ocean. *Deep Sea Res. II* 43(2–3), 403–419.

- LIU et al., (1998) Prochlorococcus and Synechococcus growth rates and contributions to production in the Arabian Sea during the 1995 Southwest and Northeast Monsoons. *Deep Sea Research*, Vol. 45, pp. 2327 – 2352.
- LOVELESS, J.E. AND PAINTER, H.A. 1968. The influence of metal ions and pH on the growth of a *Nitrosomonas* strain isolated from activated sludge. *J. Gen. Microbiol.*, 52, 1-14.
- MAHAFFEY et al., (2005) The conundrum of marine N₂ fixation. *American Journal of Science*, Vol. 305, pp. 546 – 595.
- MANUAL DE USO DE MATLAB (2010). Universidad de Oviedo, Departamento de Matemáticas, pp. 33.
- MUNK, W. H. (1966) Abyssal récipés. *Deep-Sea Research*, 13, 707 – 730.
- OLSON, R.J. 1981. 15N tracer studies of the primary nitrite maximum. *J. Mar. Res.*, 39, 203-226.
- PAULMIER, A., RUIZ-PINO, D. (2008), Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean, *Prog. Oceanogr.*, doi:10.1016/j.pocean.2008.08.001.
- PAULMIER, A., RUIZ-PINO, D., GARCON, V., FARIAS, L. (2006), Maintaining of the Eastern South Pacific Oxygen Minimum Zone (OMZ) off Chile. *Geophysical Research Letters*, Vol. 33, L20601, doi:10.1029/2006GL026801.
- PAULMIER A., KRIEST I., AND OSCHLIES A. (2009), Stoichiometries of remineralisation and denitrification in global biogeochemical ocean models. *Biogeosciences*, Vol.6, pp. 923–935.
- PAULMIER, A., RUIZ-PINO, D., AND GARÇON, V.: CO₂ maximum in the oxygen minimum zone (OMZ), *Biogeosciences*, 8, 239-252, doi:10.5194/bg-8-239-2011, 2011.
- PINET, PAUL R. (2009). *Invitation to Oceanography fifth edition*. Jones and Barlett Publishers, 609 pp.
- POLZIN, K. L., TOOLE, J.M., LEDWELL, J.R. AND SCHMITT, R.W. (1977) Spatial variability of turbulent mixing in the abyssal ocean. *Science* 276 (5309): 93 – 96.
- REDFIELD, A. C., KETCHUM, B. H., AND RICHARDS, F. A. (1963). The influence of organisms on the composition of sea-water. In “*The Sea*” (Hill, M. N., ed.). Vol. 2, Wiley-Interscience, New York. pp. 26–77.
- RISGAARD – PETERSEN, N., LANGEZAAL, A.M., INGVARSDEN, N.A.S., et al. (2006). Evidence for complete denitrification in a benthic foraminifer. *Nature* 443, 93 – 96.

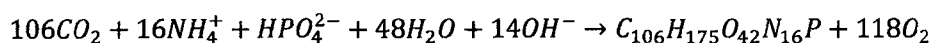
- SARMIENTO, J. AND GRUBER, N. (2005). *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press, Adapted for AS105/OBEE139, 284 pp.
- SHABERL, P. AND ENGEL, H. 1964. Das Verhalten der nitrification Bakterien gegenüber Geslotem. *Arch. Fin. Mikrobiol.*, 393-400.
- SLIEKERS, OLAV (2003). *Ammonium oxidation at the oxic/anoxic interface*. Delf University Press science, 158 pp.
- STEWART, ROBERT H. (2008). *Introduction to Physical Oceanography*. Department of Oceanography Texas A & M University, 353 pp.
- STRAMMA, L., JOHNSON, G. C., SPRINTALL, J., MOHRHOLZ, V. (2008). Expanding Oxygen Minimum Zones in the Tropical Oceans. *Science*, 320, 655. doi: 10.1126/science.1153847.
- STROUS, M, KUENEN JG, JETTEN MSM (1999) Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl Environ Microbiol* 65:3248-3250.
- TAYLOR, K. E. (2001). Summarizing multiple aspects of model performance in a single diagram. *Journal of Geophysical Research*, 106, 7183-7192.
- ULLOA, O., PANTOJA, S., 2008. The oxygen minimum zone of the eastern South Pacific. *Deep-Sea Research II*, 56, 987-991. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.004.
- VANDEBORGHT, J.P., FOLMER, I., AGUILERA, D., UHRENHOLDT, T., REGNIER, P. (2007). Reactive-transport modeling of C, N, and O₂ in a river-estuarine-coastal zone system: Application to the Scheldt estuary. *Science Direct, Marine Chemistry*, doi:10.1016/j.marchem.2006.06.006.
- WYRTKI, K. (1962). The oxygen minima in relation to ocean circulation. *Deep-Sea Research*, Vol. 9, pp. 11-23.
- ZUTA, S. & O.G. GUILLÉN. (1970). Oceanografía de las aguas costeras del Perú. *Bol. Inst. Mar Perú* (2): 157-324.

ANEXO

A1. Asimilación

La asimilación de nitrato o amonio a nitrógeno orgánico por fitoplancton marino se da para satisfacer la demanda de nitrógeno para su crecimiento. Se cree que el amonio (NH_4^+) es la fuente preferida de nitrógeno fijado por el fitoplancton, debido a que su asimilación no envuelve una reacción redox y por lo tanto requiere poca energía (Zehr and Ward, 2002). Pero como el nitrato (NO_3^-) en el océano es más abundante que el amonio, la mayoría del fitoplancton tiene enzimas que le permiten asimilar nitratos, así como también nitritos (NO_2^-).

La asimilación de nitrógeno por fitoplancton está fuertemente relacionada a la fijación fotosintética de carbón, puesto que ambos elementos son necesarios para construir tejido orgánico vivo. En el caso de que se utilice amonio como fuente de nitrógeno, la síntesis de la asimilación es:



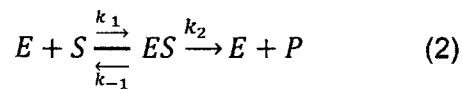
Donde $C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P$ representa la composición de materia orgánica en el fitoplancton. Los coeficientes fueron tomados de las razones estequiométricas de Anderson (1995).

A2. Cinética de Michaelis – Menten

Lenore Michaelis y Maud L. Menten propusieron en 1913 una teoría general de la acción enzimática consistente con la cinética enzimática observada. Su teoría fue basada en la suposición que la enzima **E** y el sustrato **S**, se asocian reversiblemente para formar un complejo enzima-sustrato **ES**:



Esta asociación/disociación es asumida para estar en rápido equilibrio. El producto P, es formado en una segunda etapa cuando ES se rompe para formar E+P.



Luego E, es libre de interactuar con otra molécula de S.

Las interpretaciones de Michaelis y Menten fueron refinadas y extendida en 1925 por Briggs y Haldane, quienes asumieron que la concentración del complejo enzima-sustrato ES alcanza rápidamente un valor constante en tal sistema dinámico. Esto es, **ES** es formado tan rápido de **E+S** como este desaparece. Esta suposición es denominado condición de estado estacionario y es expresado como:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad (3)$$

Esto significa que el cambio en la concentración de **ES** con el tiempo t es cero.

Ahora analizaremos el sistema descrito en la ecuación 3, describiendo la velocidad inicial v como una función de [S] y una cantidad de enzima. La cantidad total de enzima es dada por:

$$[E_T] = [E] + [ES] \quad (4)$$

De (4) tenemos: $[E] = [E_T] - [ES]$, donde [E] es la enzima libre y [ES] es la cantidad de enzima en el complejo enzima-sustrato. La tasa de formación de [ES] es:

$$\begin{aligned} v_f &= k_1[E][S] \\ v_f &= k_1([E_T] - [ES])[S] \end{aligned} \quad (5)$$

La tasa de desaparición de [ES] es:

$$v_d = k_{-1}[ES] + k_2[ES] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (6)$$

En estado estacionario $d[ES]/dt = 0$, por lo tanto $v_f = v_d$, entonces:

$$k_1([E_T] - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (7)$$

Reordenando términos:

$$\frac{([E_T] - [ES])[S]}{[ES]} = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \quad (8)$$

La razón de constantes $(k_{-1} + k_2)/k_1$ es así misma una constante, y es definida como la constante de Michaelis-Menten, K_m .

$$K_m = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \quad (9)$$

La ecuación (9) es dada por la razón de dos concentraciones, por ello K_m tiene unidades de molaridad.

Reordenando términos de la ecuación 8 y sustituyendo de la razón del lado derecho por K_m , tenemos:

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{K_m + [S]} \quad (10)$$

El parámetro más importante en la cinética de una reacción es la tasa de formación de producto. Esta tasa es dada por:

$$v = \frac{d[P]}{dt} \quad (11)$$

Para la reacción mostrada en (2):

$$v = k_2[ES] \quad (12)$$

Sustituyendo la ecuación (12) en (10):

$$v = \frac{k_2[E_T][S]}{K_m + [S]} \quad (13)$$

Cuando $[S]$ es suficientemente alto como para saturar toda la enzima, la velocidad de la reacción v es máxima. En saturación, la cantidad del complejo $[ES]$ es igual a la concentración total de enzima $[E_T]$, siendo este el valor máximo posible. Tenemos entonces que $[E_T] = [ES]$ y $v = V_{max}$, por lo tanto para la ecuación (11):

$$V_{max} = k_2[E_T] \quad (14)$$

Sustituyendo esta expresión en (13), nos da la ecuación de Michaelis-Menten:

$$v = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]} \quad (15)$$

Esta ecuación dice que la tasa inicial de una reacción de una catalizada por enzimas, v es determinada por dos constantes, K_m y V_{max} y la concentración inicial del sustrato.

A3. Test biogeoquímicos

| Tests | | | | | Otros Parametros | | |
|-------|-----|------|------|----------|------------------|---------------|------------|
| 1 | NH4 | Vmax | AR | 1,44E-05 | max | de producción | KmO2 = 15 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,62E-07 | max | | KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | de consumo | KmN1 = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmAn = 2 |
| | NH4 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |
| 2 | NH4 | Vmax | AR | 1,44E-05 | max | de producción | KmO2 = 15 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | de consumo | KmN1 = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmAn = 2 |
| | NH4 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |
| 3 | NH4 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de producción | KmO2 = 15 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,62E-07 | max | | KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | de consumo | KmN1 = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmAn = 2 |
| | NH4 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |
| 4 | NH4 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de producción | KmO2 = 15 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | de consumo | KmN1 = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | | KmAn = 2 |
| | NH4 | Vmax | An | 4,40E-06 | max | | KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |
| 5 | NH4 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de producción | KmO2 = 15 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | de consumo | KmN1 = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | N1 | 8,60E-07 | max | | KmAn = 2 |
| | NH4 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |
| 6 | NH4 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de producción | KmO2 = 15 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | de consumo | KmN1 = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmAn = 2 |
| | NH4 | Vmax | An | 4,40E-06 | max | | KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|------|----------|-----|---------------|------------|
| 7 | NO2 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 2,00E-04 | max | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| 8 | NO2 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| 9 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 2,00E-04 | max | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| 10 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 2,00E-04 | max | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 4,40E-06 | max | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,62E-07 | max | | KmDn = 2 |
| 11 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| 12 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 2,00E-04 | max | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| 13 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 4,40E-06 | max | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | KmDn = 2 |
| 14 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | KmDe = 3 |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de consumo | KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | | KmD2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | KmAn = 2 |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,62E-07 | max | | KmDn = 2 |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|----|----------|-----|---------------|----------|
| 15 | NO3 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | de producción | KmN2 = 2 |
| | NO3 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | de consumo | KmDe = 3 |
| 16 | NO3 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de producción | KmN2 = 2 |
| | NO3 | Vmax | De | 2,00E-04 | max | de consumo | KmDe = 3 |

| | | | | | | | |
|----|----|------|----|----------|--------|---------------|------------|
| 17 | O2 | Vmax | AR | 1,44E-05 | max | de consumo | KmO2 = 15 |
| | O2 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | | KmN1 = 0.5 |
| | O2 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | | KmN2 = 2 |
| | O2 | Vmax | PS | 9,26E-07 | min(1) | de producción | KmPs = 0.5 |
| 18 | O2 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de consumo | KmO2 = 15 |
| | O2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmN1 = 0.5 |
| | O2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | | KmN2 = 2 |
| | O2 | Vmax | PS | 9,26E-07 | max(1) | de producción | KmPs = 0.5 |
| 19 | O2 | Vmax | AR | 1,44E-05 | max | de consumo | KmO2 = 15 |
| | O2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmN1 = 0.5 |
| | O2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | | KmN2 = 2 |
| | O2 | Vmax | PS | 9,26E-07 | Ref | de producción | KmPs = 0.5 |
| 20 | O2 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de consumo | KmO2 = 15 |
| | O2 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | | KmN1 = 0.5 |
| | O2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | | KmN2 = 2 |
| | O2 | Vmax | PS | 9,26E-07 | Ref | de producción | KmPs = 0.5 |
| 21 | O2 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de consumo | KmO2 = 15 |
| | O2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | | KmN1 = 0.5 |
| | O2 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | | KmN2 = 2 |
| | O2 | Vmax | PS | 9,26E-07 | Ref | de producción | KmPs = 0.5 |

| | | | | | | | |
|----|----|------|----|--|-----|------------|------------------|
| 22 | O2 | Vmax | N1 | | Ref | de consumo | KmN1 = min(KmO2) |
| | O2 | Vmax | N2 | | Ref | | KmN2 = min(KmO2) |

| | | | | | | | |
|----|----|------|----|--|-----|------------|------------------|
| 23 | O2 | Vmax | N1 | | Ref | de consumo | KmN1 = max(KmO2) |
| | O2 | Vmax | N2 | | Ref | | KmN2 = max(KmO2) |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|----|--|-----|------------|-------------------|
| 24 | NH4 | Vmax | N1 | | Ref | de consumo | KmN1 = min(KmNH4) |
| | NH4 | Vmax | A | | Ref | | KmA = min(KmNH4) |
| | NH4 | | PS | | Ref | | KmPS = min(KmNH4) |
| 25 | NH4 | Vmax | N1 | | Ref | de consumo | KmN1 = max(KmNH4) |
| | NH4 | Vmax | A | | Ref | | KmA = max(KmNH4) |
| | NH4 | | PS | | Ref | | KmPS = max(KmNH4) |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|------|--|-----|---------------|------------------------|
| 26 | NO2 | Vmax | N2 | | Ref | de consumo | KmN2 = min(KmNO2) |
| | NO2 | Vmax | D2 | | Ref | de producción | KmD2 = min(KmNO2) |
| | NO2 | | A | | Ref | de consumo | KmA = min(KmNO2) |
| | NO2 | | DNRA | | Ref | de consumo | KmDNRA = min(KmNO2) |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|------|--|-----|---------------|------------------------|
| 27 | NO2 | Vmax | N2 | | Ref | de consumo | KmN2 = max(KmNO2) |
| | NO2 | Vmax | D2 | | Ref | de producción | KmD2 = max(KmNO2) |
| | NO2 | | A | | Ref | de consumo | KmA = max(KmNO2) |
| | NO2 | | DNRA | | Ref | de consumo | KmDNRA = max(KmNO2) |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|------|----------|-----|---------------|--------------------------------------|
| 28 | NH4 | Vmax | AR | 1,44E-05 | max | de producción | KmO2 = 15 KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,62E-07 | max | | |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | | |
| | NH4 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | de consumo | KmN1 = 0.5 KmAn = 2 KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | An | 4,40E-06 | max | | |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |
| 29 | NH4 | Vmax | AR | 1,40E-06 | min | de producción | KmO2 = 15 KmDn = 2 |
| | NH4 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | |
| | NH4 | Vmax | NF | 8,10E-09 | Ref | | |
| | NH4 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de consumo | KmN1 = 0.5 KmAn = 2 KmPs = 0.5 |
| | NH4 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | |
| | NH4 | Vmax | Ps | 9,26E-07 | Ref | | |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|------|----------|-----|---------------|------------------------------------|
| 30 | NO2 | Vmax | N1 | 8,60E-06 | max | de producción | KmN1 = 0.5 KmDe = 3 KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | De | 2,00E-04 | max | | |
| | NO2 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | | |
| | NO2 | Vmax | D2 | 2,00E-04 | max | de consumo | KmD2 = 2 KmAn = 2 KmDn = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 4,40E-06 | max | | |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,62E-07 | max | | |
| 31 | NO2 | Vmax | N1 | 6,94E-07 | min | de producción | KmN1 = 0.5 KmDe = 3 KmN2 = 2 |
| | NO2 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | | |
| | NO2 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | | |
| | NO2 | Vmax | D2 | 3,10E-06 | min | de consumo | KmD2 = 2 KmAn = 2 KmDn = 2 |
| | NO2 | Vmax | An | 1,70E-08 | min | | |
| | NO2 | Vmax | DNRA | 1,32E-08 | min | | |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|----|----------|-----|---------------|----------|
| 32 | NO3 | Vmax | N2 | 6,94E-06 | max | de producción | KmN2 = 2 |
| | NO3 | Vmax | De | 2,00E-04 | max | de consumo | KmDe = 3 |
| 33 | NO3 | Vmax | N2 | 1,99E-06 | min | de producción | KmN2 = 2 |
| | NO3 | Vmax | De | 3,10E-06 | min | de consumo | KmDe = 3 |

| Test 34 (todas las variables) | |
|-------------------------------|----------|
| VAR | 1,44E-05 |
| VN1 | 6,94E-07 |
| VN2 | 6,94E-06 |
| VDe | 3,10E-06 |
| VD2 | 3,10E-06 |
| VAn | 1,70E-08 |
| VDn | 1,32E-08 |
| VPs | 9,26E-07 |
| VNF | 8,10E-09 |

Tabla A1: Las tablas mostradas corresponden a los 34 test biogeoquímicos.

A4. Análisis Estadístico de las Estaciones

| Numero de Capas (n) | Promedio (\bar{x}_m) | $\Delta\bar{x}$ | Desviación Estándar (STD ó σ_x) | Raíz cuadrática media (RMS) | Coefficiente de correlación (CC) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | -16.2585 | 16.4985 | 7.6658 | 7.4092 | 0.4607 |
| 2 | -4.3179 | 4.5579 | 2.4927 | 2.4927 | 0.3164 |
| 3 | -0.2115 | 0.4515 | 3.2742 | 3.2742 | -0.0010 |
| 4 | 0.2397 | 0.0003 | 0.7064 | 0.8055 | 0.2464 |
| 5 | 0.2744 | -0.0344 | 0.5788 | 0.8787 | -0.1144 |
| 6 | 0.0822 | 0.1578 | 0.1751 | 0.5128 | 0.5997 |
| 7 | 0.2083 | 0.0317 | 0.4550 | 0.2960 | 0.8768 |
| 8 | 0.1842 | 0.0558 | 0.4086 | 0.2651 | 0.9298 |
| 9 | 0.2542 | -0.0142 | 0.5796 | 0.2512 | 0.9095 |
| 10 | 0.1554 | 0.0846 | 0.2993 | 0.4157 | 0.7671 |

Tabla A2: Resultados estadísticos por capas para el perfil de amonio de la estación 10. El delta de promedio ($\Delta\bar{x}$) es obtenido de la diferencia entre el promedio del perfil observado ($\bar{x}_{obs} = 0.240$) y el promedio obtenido por el modelo (\bar{x}_m) para cada capa.

| Numero de Capas (n) | Promedio (\bar{x}_m) | $\Delta\bar{x}$ | Desviación Estándar (STD ó σ_x) | Raíz cuadrática media (RMS) | Coefficiente de correlación (CC) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | 20.8289 | -20.4309 | 11.0543 | 11.4442 | -0.5495 |
| 2 | -0.3106 | 0.7086 | 4.7732 | 4.7042 | 0.1719 |
| 3 | 0.1024 | 0.2956 | 3.1626 | 3.4734 | -0.3690 |
| 4 | 0.1259 | 0.2721 | 1.5147 | 1.9751 | -0.5503 |
| 5 | 15.0024 | -14.6044 | 50.9254 | 50.5903 | 0.4952 |
| 6 | 0.6918 | -0.2938 | 0.5897 | 0.4124 | 0.7999 |
| 7 | 0.7547 | -0.3567 | 0.7680 | 0.4035 | 0.8517 |
| 8 | 0.7850 | -0.3870 | 0.9772 | 0.6523 | 0.7461 |
| 9 | 0.5673 | -0.1693 | 0.7885 | 0.2425 | 0.9557 |
| 10 | 0.5476 | -0.1496 | 0.6922 | 0.1567 | 0.9741 |

Tabla A3: Resultados estadísticos por capas para el perfil de nitrito de la estación 10. El promedio del perfil observado ($\bar{x}_{obs} = 0.398$)

| Numero de Capas (n) | Promedio (\bar{x}_m) | $\Delta\bar{x}$ | Desviación Estándar (STD ó σ_x) | Raíz cuadrática media (RMS) | Coefficiente de correlación (CC) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | 14.7496 | 14.0464 | 4.9607 | 7.7448 | 0.0387 |
| 2 | 25.7850 | 3.011 | 7.0701 | 5.5784 | 0.6516 |
| 3 | 25.9083 | 2.8877 | 4.2562 | 3.3998 | 0.8470 |
| 4 | 28.5673 | 0.2287 | 4.4473 | 2.3920 | 0.9479 |
| 5 | 29.4385 | -0.6425 | 4.6136 | 2.3518 | 0.9437 |
| 6 | 29.3980 | -0.602 | 4.1436 | 2.4845 | 0.9573 |
| 7 | 29.3172 | -0.5212 | 4.5020 | 2.3820 | 0.9461 |
| 8 | 29.1541 | -0.3581 | 4.5475 | 2.3905 | 0.9433 |
| 9 | 29.1437 | -0,3477 | 4.9136 | 1.9649 | 0.9611 |
| 10 | 28.9857 | -0.1897 | 5.6702 | 1.8377 | 0.9547 |

Tabla A4: Resultados estadísticos por capas para el perfil de nitrato de la estación 10. El promedio del perfil observado ($\bar{x}_{obs} = 28.796$)

| Numero de Capas (n) | Promedio (\bar{x}_m) | $\Delta\bar{x}$ | Desviación Estándar (STD ó σ_x) | Raíz cuadrática media (RMS) | Coefficiente de correlación (CC) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | 99.7328 | -65.7368 | 48.6194 | 43.0716 | 0.5867 |
| 2 | 63.0906 | -29.0946 | 61.5052 | 48.7581 | 0.6223 |
| 3 | 48,3296 | -14.3336 | 55.0164 | 38.4381 | 0.7241 |
| 4 | 43.2435 | -9.2475 | 48.9235 | 29.2384 | 0.8119 |
| 5 | 36.5264 | -2.5304 | 44.6450 | 21.0163 | 0.8929 |
| 6 | 33.0133 | 0.9827 | 41.3743 | 16.5386 | 0.9337 |
| 7 | 34.0243 | -0.0283 | 39.0263 | 14.9517 | 0.9512 |
| 8 | 32.7404 | 1.2556 | 36.7894 | 14.1712 | 0.9657 |
| 9 | 30.3230 | 3.6730 | 35.4055 | 14.2267 | 0.9722 |
| 10 | 30.6906 | 3.3054 | 34.6715 | 15.0921 | 0.9687 |

Tabla A5: Resultados estadísticos por capas para el perfil de oxígeno de la estación 10. El promedio del perfil observado ($\bar{x}_{obs} = 33.996$)

A5. Obtención de la Capa Óptima y Resultados

Primero obtenemos el valor de variabilidad, para ello necesitamos el promedio del perfil observado y su desviación estándar, luego dividimos ambas y asignar al menor de ellos un porcentaje de $\pm 5\%$ (límite de confianza de 95%); a las demás variables se le dividirá el valor de su variabilidad entre el menor de ellos y se le multiplicará dicho porcentaje, con ello se obtendrá el valor del porcentaje que se utilizará en dicha variable. Los resultados y el rango a utilizar se muestran a continuación:

| Variable | (\bar{x}_{obs}) | σ_{obs} | σ_x/\bar{x}_{obs} | % Asignado | Rango de \bar{x}_m |
|----------|---------------------|----------------|--------------------------|--|-----------------------------|
| NH_4^+ | 0.240 | 0.598 | 2.49 | $\frac{2.49}{0.21} \times 5\% = 59.28\%$ | $0.09 < \bar{x}_m < 0.38$ |
| NO_2^- | 0.398 | 0.683 | 1.72 | $\frac{1.72}{0.21} \times 5\% = 40.95\%$ | $0.23 < \bar{x}_m < 0.56$ |
| NO_3^- | 28.796 | 6.143 | 0.21 | 5% | $27.36 < \bar{x}_m < 30.24$ |
| O_2 | 33.996 | 45.988 | 1.35 | $\frac{1.35}{0.21} \times 5\% = 32.14\%$ | $23.07 < \bar{x}_m < 44.92$ |

Tabla A6: obtención del valor de variabilidad y del porcentaje asignado.

La capa óptima para las cuatro variables será aquella que se encuentre dentro del rango de \bar{x}_m . Siendo en la estación 10 la capa 9, la que cumple los rangos establecidos para las cuatro variables. El procedimiento es similar para las demás estaciones.

i. Estación 2 con "n" capas

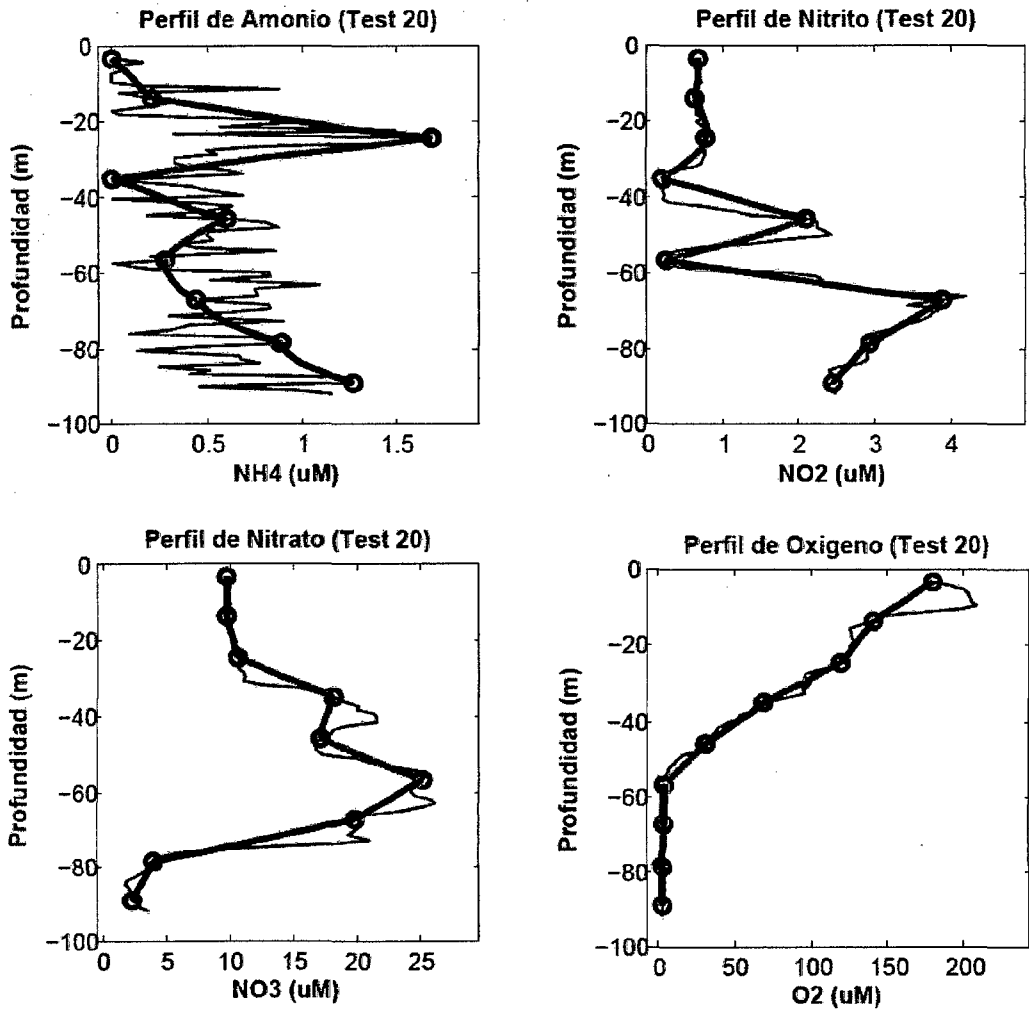


Figura 2.4.10: Salidas del modelo AMOS (líneas de colores) y perfil real (línea continua en azul), correspondientes a la Estación 2.

ii. Estación 4 con "n" capas

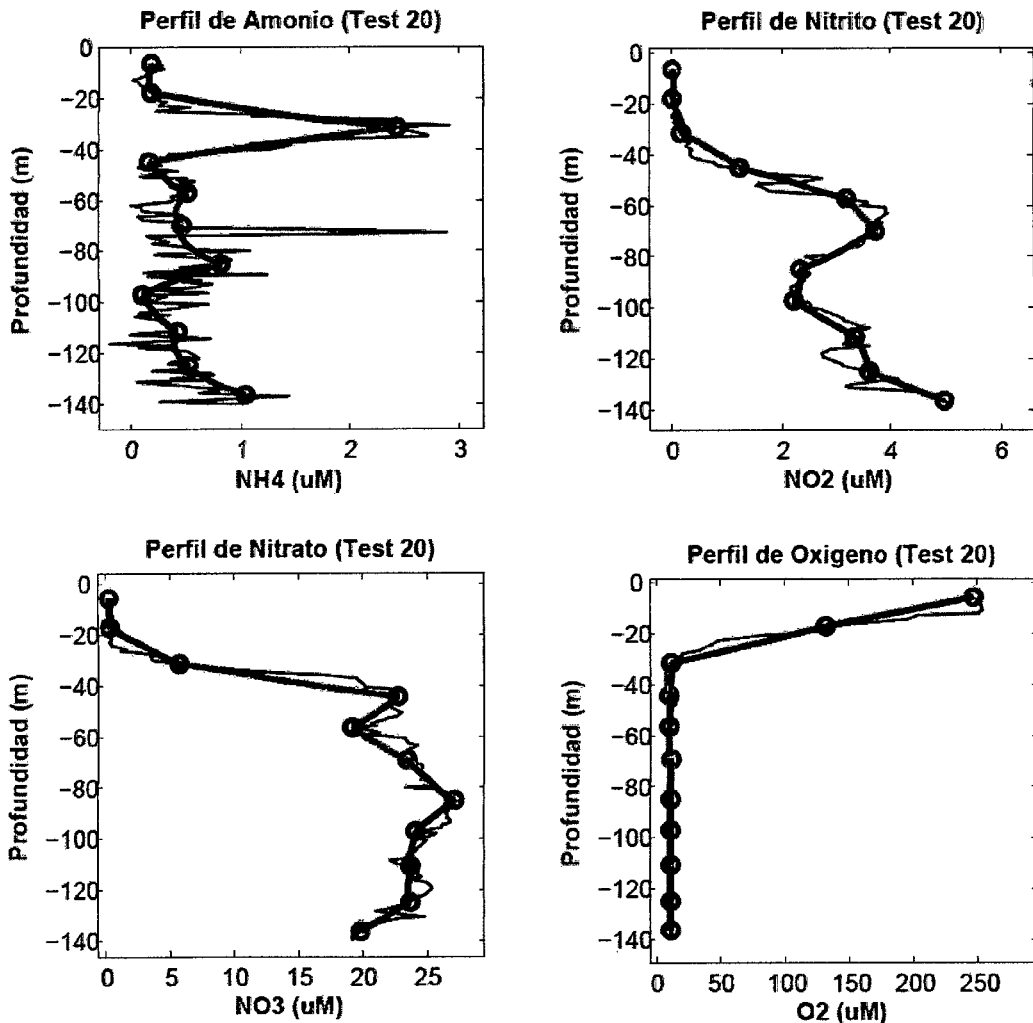
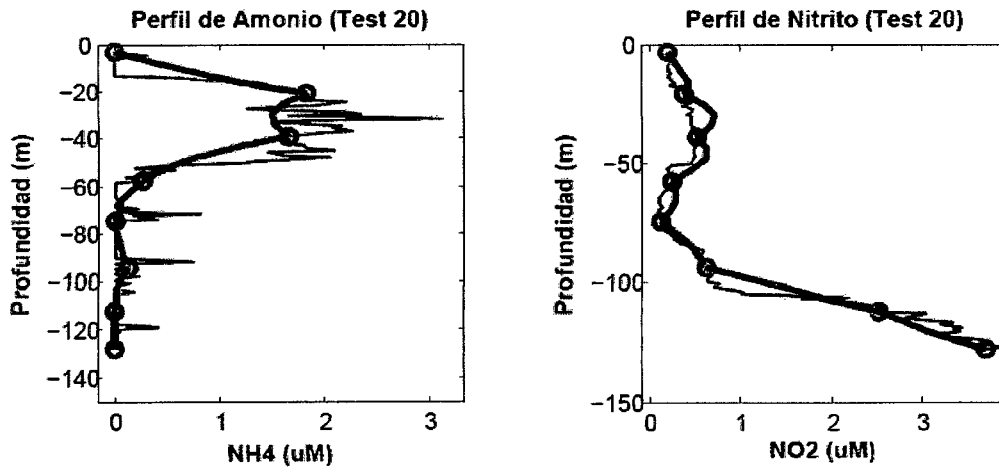


Figura 2.4.11: Salidas del modelo AMOS (líneas de colores) y perfil real (línea continua en azul), correspondientes a la Estación 4.

iii. Estación 9 con "n" capas



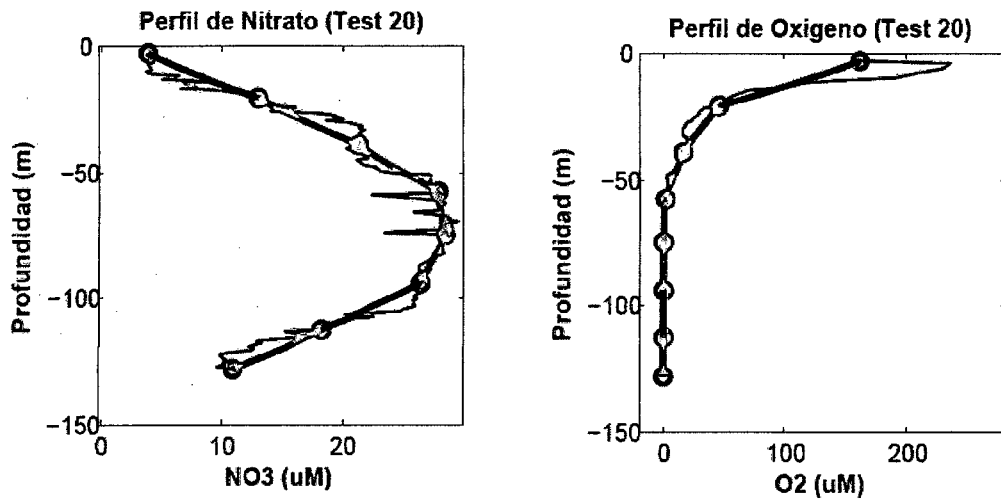


Figura 2.4.11: Salidas del modelo AMOS (líneas de colores) y perfil real (línea continua en azul), correspondientes a la Estación 4.

A6. Scripts en Matlab

Los scripts escritos a continuación corresponden a la programación hecha para el modelo AMOS, cuyos resultados fueron presentados en esta tesis, por ejemplo, la obtención de los valores para los perfiles y valores de la difusión y advección a partir de esos perfiles, entre otros.

```

%% Perfil de O2

for r=a % r=1:34
  for j=1:K(s)

    suma=0;
    for i=0:j-1
      suma=suma+2.^i;
    end

    N(j)= 2+suma;
    M(j)= (N(j)/2)+0.5;

    for s=1:n
      NH4o2(1,s)= NH4zmin(s);
      O2(1,s)= O2zmin(s);
      NH4o2(2^j+1,s)= NH4zmax(s);
      O2(2^j+1,s)= O2zmax(s);
    end

    % CALCULOS DE LOS Z
    for u=1:N(j)
      for s=1:n
        z(u,s)=zmin(s)+((u-1)*Dr(s))/2.^j;
      end
    end
  end
end

```



```
% CALCULO DE LOS VALORES
```

```
if j>=2
    for u=2:N(j-1)
        for s=1:n
            O2(2*u-1,s)=O21(u,s);
        end
    end
end
```

```
for u=1:N(j)
    for t=2:M(j)
        for s=1:n
            if u==2*(t-1)

                if r==22
                    kmN1 = min(KmN1o2);
                    kmN2 = min(KmN2o2);
                else if r==23
                    kmN1 = max(KmN1o2);
                    kmN2 = max(KmN2o2);
                end

                end

                if r==24
                    kmN1 = min(KmN1nh4);
                    kmAn = min(KmAnh4);
                    kmPs = min(KmPsnh4);
                else if r==25
                    kmN1 = max(KmN1nh4);
                    kmAn = max(KmAnh4);
                    kmPs = max(KmPsnh4);
                end

                end

                if r==26
                    kmN2 = min(KmN2no2);
                    kmD2 = min(KmD2no2);
                    kmAn = min(KmAno2);
                    kmDn = min(KmDnno2);
                else if r==27
                    kmN2 = max(KmN2no2);
                    kmD2 = max(KmD2no2);
                    kmAn = max(KmAno2);
                    kmDn = max(KmDnno2);
                end

                end

            end
        end
    end
end
```

```
VAR(r)= TestsTo(1,r);
VN1(r)= TestsTo(2,r);
VN2(r)= TestsTo(3,r);
VPs(r)= TestsTo(8,r);
```

```
Um5(u,s) = O2(u-1,s);
Um6(u,s) = (O2(u+1,s)-O2(u-1,s))/(z(u+1,s)-z(u-1,s));
TP1(u,s) = (z(u+1,s)-z(u-1,s))/2;
```

```

k13(u,s) = TP1(u,s).*Um6(u,s);
l13(u,s) = TP1(u,s).*((w/Kz).*Um6(u,s) + (VPs(r)/Kz).*(NH4o2(u-1,s)
/(kmPs+NH4o2(u-1,s))) - (VAR(r)/Kz).*(O2(u-1,s)/(kmAR+O2(u-1,s))) -
(VN1(r)/Kz).*(O2(u-1,s)/(kmN1+O2(u-1,s))) - (VN2(r)/Kz).*(O2(u-1,s)
/(kmN2+O2(u-1,s)))));

k23(u,s) = TP1(u,s).*(Um6(u,s)+0.5.*l13(u,s));
l23(u,s) = TP1(u,s).*((w/Kz).*(Um6(u,s)+0.5.*l13(u,s)) +
(VPs(r)/Kz).*((NH4o2(u-1,s)+0.5.*k13(u,s))/(kmPs+NH4o2(u-1,s)+
0.5.*k13(u,s))) - (VAR(r)/Kz).*((O2(u-1,s)+0.5.*k13(u,s))
/(kmAR+O2(u-1,s)+0.5.*k13(u,s))) - (VN1(r)/Kz).*((O2(u-1,s)+
0.5.*k13(u,s))/(kmN1+O2(u-1,s)+0.5.*k13(u,s))) - (VN2(r)/Kz).*
((O2(u-1,s)+0.5.*k13(u,s))/(kmN2+O2(u-1,s)+0.5.*k13(u,s)))));

k33(u,s) = TP1(u,s).*(Um6(u,s)+0.5.*l23(u,s));
l33(u,s) = TP1(u,s).*((w/Kz).*(Um6(u,s)+0.5.*l23(u,s)) +
(VPs(r)/Kz).*((NH4o2(u1,s)+0.5.*k23(u,s))/(kmPs+NH4o2(u1,s)+0.5.
*k23(u,s))) - (VAR(r)/Kz).*((O2(u1,s)+0.5.*k23(u,s))/(kmAR+O2
(u-1,s)+0.5.*k23(u,s))) - (VN1(r)/Kz).*((O2(u1,s)+0.5.*k23(u,s))
/(kmN1+O2(u1,s)+0.5.*k23(u,s))) - (VN2(r)/Kz).*((O2(u-
1,s)+0.5.*k23(u,s)) / (kmN2+O2(u1,s)+0.5.*k23(u,s)))));

k43(u,s) = TP1(u,s).*(Um6(u,s)+l33(u,s));
l43(u,s) = TP1(u,s).*((w/Kz).*(Um6(u,s)+l33(u,s)) +
(VPs(r)/Kz).*((NH4o2(u-1,s)+k33(u,s))/(kmPs+NH4o2(u-1,s)
+k33(u,s))) - (VAR(r)/Kz).*((O2(u-1,s)+k33(u,s))/(kmAR+O2(u-1,s)
+k33(u,s))) - (VN1(r)/Kz).*((O2(u-1,s)+k33(u,s))/(kmN1+O2(u-1,s)
+k33(u,s))) - (VN2(r)/Kz).*((O2(u-1,s)+k33(u,s))/(kmN2+O2(u-1,s)
+k33(u,s)))));

Um51(u,s) = Um5(u,s) + (k13(u,s) + 2.*k23(u,s) + 2.*k33(u,s) +
k43(u,s))/6;
Um61(u,s) = Um6(u,s) + (l13(u,s) + 2.*l23(u,s) + 2.*l33(u,s) +
l43(u,s))/6;

O2(u,s) = Um51(u,s);

        end
    end
    for s=1:n
        NH43(u,s) = NH4o2(u,s);
        O21(u,s) = O2(u,s);
    end
end
end

O2ctc = [O2(1:end)']; % Concatena todos los valores obtenidos
                    % por el modelo para el oxigeno
Zctc = [z(1:end)']; % Concatena todos los valores obtenidos
                    % por el modelo para la profundidad

q = 1:n-1;
O2ctc(q*zl+1) = [];
zctc(q*zl+1) = [];

O2adim = O2./(max(Oxint));
pO3 = mean(O2)'; % promedio de las capas

```

```

O2out = interp1(zctc,O2ctc,x1,'spline');          % interpolacion de
. los valores de O2 RK4 hacia valores nh4obs del perfil real (solo
con respecto a z)
O2mean(r) = mean(O2out);                          % promedio de O2out

O2adm = O2out./max(O2out);                        % salidas de O2 adimensionado
o2adm = Oxint./max(Oxint); % valores de o2 observado adimensionado

o2meobsad = mean(o2adm);                          % promedio de los valores
observados adimensionado
O2mesaad = mean(O2adm);                          % promedio de la salida
adimensionado

o2std = std(Oxint,1);                             % desviacion estandar para
los valores reales del perfil
o2obs
CoefO2 = corrcoef(Oxint,O2out);                  % coeficiente de
correlacion entre los valores observados y las salidas para
el oxigeno
CCO2(r) = CoefO2(1,2);
O2std(r) = std(O2out,1);                        % desviacion estandar de
las salidas para el oxigeno
O2stdnor(r) = O2std(r)/o2std;                  % desviacion estandar
normalizada
RMSO2(r) = sqrt(O2std(r).^2+o2std.^2-2*O2std(r)*o2std*CCO2(r));

deltapromado2 = o2meobsad-O2mesaad;            % delta de promedio
adimensionado (obs-salida)
o2stdad = std(o2adm,1);                        % desviacion estandar
adimensionada para los valores reales del perfil de
oxigeno observado
CoefO2ad = corrcoef(o2adm,O2adm);              % coeficiente de
correlacion adimensionado entre los valores observados
y las salidas para el oxigeno
CCO2ad = CoefO2ad(1,2);
O2stdad = std(O2adm);                          % desviacion estandar
adimensionada de las salidas para el oxigeno
O2stdadnor = O2stdad/o2stdad;                  % desviacion estandar
normalizada adimensionada
RMSO2ad = sqrt(O2stdad.^2+o2stdad.^2-2*O2stdad*o2stdad*CCO2ad);
% RMS adimensionado

Tablavalado2=[deltapromado2,RMSO2ad,CCO2ad,O2stdad];

end

TablaCCo2 = [1,CCO2ad];
TablaSDo2 = [o2stdad,O2stdad];
TablaRMSO2 = [0,RMSO2ad];

figure
varargout4 = taylordiag(TablaSDo2,TablaRMSO2,TablaCCo2);

%%%%%%%%%% Parte Fisica para la capa total de O2

d4t = diff(O2ctc)./diff(zctc); % derivada de NH4 con respecto a z
advO2t = (w*d4t);             % calculo de la adveccion para el NH4

```

```

D4t=diff(d4t)./diff(zctc(2:end)); % derivada segunda de NH4 con
                                respecto a z
difO2t = (Kz*D4t);              % calculo de la difusion para
                                el NH4

figure1 = figure;

% Create axes
axes1 =
axes('Parent',figure1,'XTickLabel',{ '0', '0.25', '0.5', '0.75', '1'},...
     'XTick',[0 0.25 0.5 0.75 1],...
     'TickDir','out','FontWeight','bold',...
     'DataAspectRatio',[1 214.285714285714 1.42857142857143]);

box(axes1,'on');
hold(axes1,'all');

% Create multiple lines using matrix input to bar
bar1 = bar(mean(z),TL1,'LineStyle','--','LineWidth',1.5,...
           'Horizontal','on',...
           'BarLayout','stacked');
set(bar1(1),...
     'FaceColor',[0.803921568627451 0.87843137254902
0.968627450980392],...
     'EdgeColor',[0 0 1]);
set(bar1(2),...
     'FaceColor',[0.925490196078431 0.83921568627451
0.83921568627451],...
     'EdgeColor',[0.749019607843137 0 0.749019607843137]);

% Create title
title('Porcentaje por capas de Difusion - Adveccion (Absoluto) para
O2','FontWeight','bold','FontSize',12);
hold on
plot(Oxint/(max(Oxint)),x1,'-
k',ycno/(max(Oxint)),xcn,'or',O2adim,z,'-', 'LineWidth',2.5)
xlabel('O2 (uM) adim','FontWeight','bold')
ylabel('Profundidad (m)','FontWeight','bold')
xlim([-0.1 1.1])

% Create textbox
annotation(figure1,'textbox',...
           [0.354545454545455 0.124223602484472 0.0909090909090909
0.038819875776397],...
           'String',{'Difusion'},...
           'FontWeight','bold',...
           'FitBoxToText','off',...
           'LineStyle','--',...
           'EdgeColor',[0 0 1],...
           'LineWidth',1.5,...
           'BackgroundColor',[0.803921568627451 0.87843137254902
0.968627450980392]);

```