

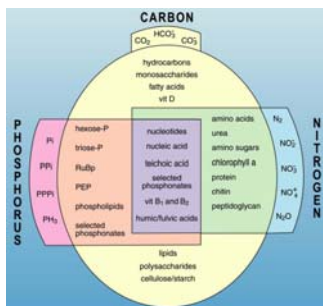
I. Micro-nutrientes en los océanos



X. Antón Álvarez Salgado
CSIC, Instituto de Investigaciones Mariñas
C/ Eduardo Cabello 6, 36208 - Vigo
<http://www.iim.csic.es>



estructura de esta presentación reservorios de C, N P y Si en los océanos



estructura de esta presentación reservorios de C, N P y Si en los océanos

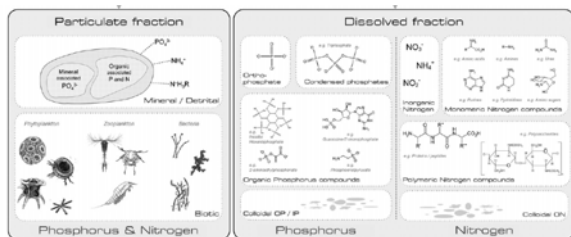


Fig. 2 - Representation of typical P and N components in the operationally defined dissolved and particulate fractions of a total sample.

estructura de esta presentación
compuestos inorgánicos disueltos en los océanos

- ④ compuestos inorgánicos de nitrógeno disuuelto en los océanos
- ④ compuestos inorgánicos de fósforo disuuelto en los océanos
- ④ compuestos de silicio disuuelto en los océanos

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
compuestos inorgánicos disueltos en los océanos

$$TA = [Na^+] + 2 [Mg^{2+}] + 2 [Ca^{2+}] + [K^+] + 2 [Sr^{2+}] + \dots$$

$$\dots - [Cl^-] - 2 [SO_4^{2-}] - [Br^-] - [F^-] - \dots$$

Concentrations, [c_i] (mmol kg⁻¹), and charge concentrations, [q_i] = z_i · [c_i] (mmol kg⁻¹), of conservative ions in seawater at S = 35.

Cations			Anions		
	[c _i]	[q _i]		[c _i]	[q _i]
Na ⁺	467.8	467.8	Cl ⁻	545.5	-545.5
Mg ²⁺	53.3	106.5	SO ₄ ²⁻	28.2	-56.4
Ca ²⁺	10.3	20.6	Br ⁻	0.8	-0.8
K ⁺	9.9	9.9	F ⁻	0.1	-0.1
Sr ²⁺	0.1	0.2		-	-
Total	-	605.0	Total	-	-602.8

Figure by MIT OCW.

el concepto de alcalinidad

Zeebe and Wolf-Gladrow (2001)

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
compuestos inorgánicos disueltos en los océanos

$$TA = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [BASES] - [H^+]$$

$$[OH^-] = [OH^-] + [Mg(OH)^+]$$

$$[H^+] = [H^+] + [HSO_4^-] + [HF]$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [BASES]$$

pH_{sws} = 4.25

el concepto de alcalinidad

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
compuestos inorgánicos disueltos en los océanos

$$K_1: \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$$

$$K_2: \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$$

$$K_B: \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B(OH)}_4^- + \text{H}^+$$

AGUA DE MAR ESTANDAR
(pH_{sws} = 8.0; ΣCO₂ = 2100 μmol kg⁻¹)

$K_1(35, 15) = 10^{-6.04}$	[CO ₂] = 13.8 μmol kg ⁻¹ (0.7%)
$K_2(35, 15) = 10^{-9.23}$	[HCO ₃ ⁻] = 1916.5 μmol kg ⁻¹ (91.3%)
$\alpha_2(35, 15) = 10^{-14.3}$	[CO ₃ ²⁻] = 169.6 μmol kg ⁻¹ (8.0%)
$K_B(35, 15) = 10^{-8.74}$	[B(OH) ₄ ⁻] = 88.7 μmol kg ⁻¹ (21.3%)
	[H ₂ BO ₃] = 327.7 μmol kg ⁻¹ (78.7%)

	pKa	ε _{4,25}	ε _{8,0}	ε _{8,0} - ε _{4,25}	
CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻	9.23	0,000	-2,000	-2,000	
HCO ₃ ⁻ /CO ₂	6.04	0,000	-1,000	-1,000	
B(OH) ₄ ⁻ /H ₂ BO ₃	9.23	0,000	-0,213	-0,213	

A_c = [HCO₃⁻] + 2 [CO₃²⁻] = 2256 μmol kg⁻¹

$$A_B = \frac{[\text{B(OH)}_4^-]}{\frac{K_B}{K_B + [\text{H}^+]}} \left(416 \frac{S}{35} \right) = 88.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$$

el concepto de alcalinidad

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)

especies de nitrógeno inorgánico disuelto

Codispoti, Biogeosciences, 2007

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)

$$K_{\text{NO}_3-25}: \text{NO}_2\text{H} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$$

$$K_{\text{NO}_2}: \text{NO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \quad \left[\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_2]_T} = \frac{K_{\text{NO}_2}}{K_{\text{NO}_2} + [\text{H}^+]} \right]$$

$$(K_{\text{NH}_4})^1: \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \quad \left[\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4]_T} = \frac{K_{\text{NH}_4}}{K_{\text{NH}_4} + [\text{H}^+]} \right]$$

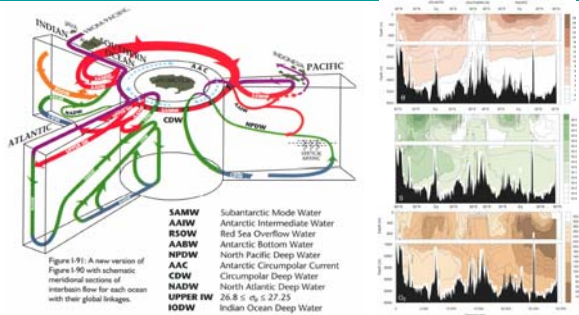
contribución del nitrógeno inorgánico disuelto a la alcalinidad

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
 nitrógeno inorgánico disuelto (NID)

	pKa	$\epsilon_{4,25}$	$\epsilon_{8,8}$	$\epsilon_{8,8} - \epsilon_{4,25}$
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	-1,4	-1,000	-1,000	0,000
$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	3,25	-0,909	-1,000	-0,091
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,23	+1,000	+0,915	-0,085

contribución del nitrógeno inorgánico disuelto a la alcalinidad

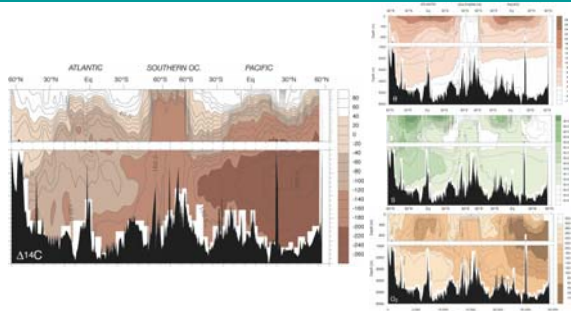
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
 nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de NO_3^- en los océanos

Schmitz, WHOI, 1999; Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

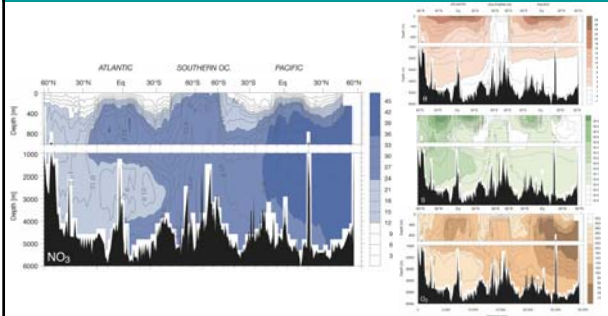
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
 nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de NO_3^- en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

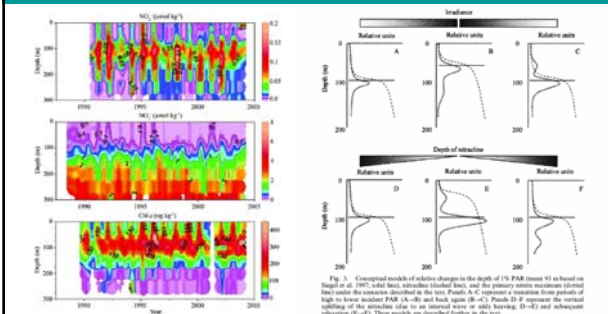
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de NO₃⁻ en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

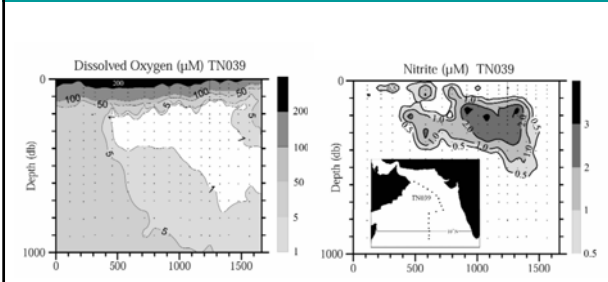
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de NO₂⁻ en los océanos: el máximo primario (< 1 μmol/kg)

Lomas & Lipschultz, Limnol. Oceanogr., 2006

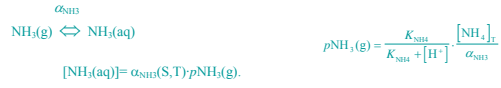
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de NO₂⁻ en los océanos: el máximo secundario: 1-10 μmol/kg

Codispoti et al., Sci. Mar., 2001

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



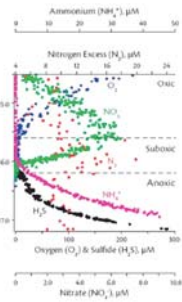
distribución de NH_4^+ en los océanos

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)

Se muestra seguidamente en cuatro ventanas las variables densidad, nitrógeno orgánico particulado, nitrato y amonio, a lo largo de una sección transversal de la Ría de Arousa.

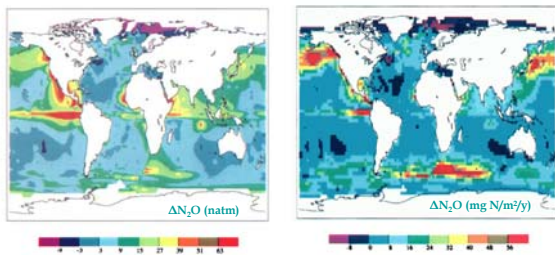
En el centro de la imagen se incluye un indicador de las condiciones de afloramiento/hundimiento originadas por el arrastre del viento en plataforma. En condiciones de afloramiento una barra de color azul indicará la intensidad del mismo hasta valores de $3000 \text{ m}^2 \text{ km}^{-1}$ de costa. En condiciones de hundimiento una barra de color rojo se extiende hacia abajo hasta valores de $3000 \text{ m}^2 \text{ km}^{-1}$.

Las imágenes son resultado de la interpolación de datos reales obtenidos en muestreos realizados los lunes y los jueves de cada semana desde el 15 de mayo a 30 de octubre de 1989.



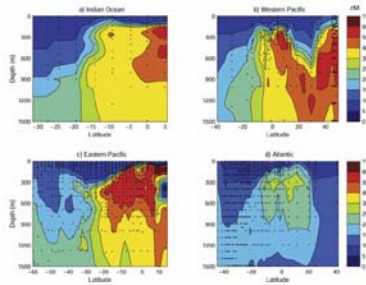
distribución de NH_4^+ en los océanos

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de N_2O en los océanos

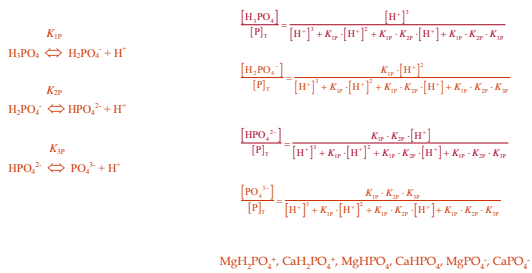
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
nitrógeno inorgánico disuelto (NID)



distribución de N₂O en los océanos

Nevison et al., Global Biogeochem. Cycles, 2003

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
fósforo inorgánico disuelto (PID)



MgH₂PO₄⁺, CaH₂PO₄⁺, MgHPO₄, CaHPO₄, MgPO₄, CaPO₄

especies de fósforo inorgánico disuelto

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
fósforo inorgánico disuelto (PID)

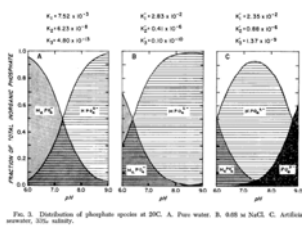


Fig. 3. Distribution of phosphate species at 25°C. A. Pure water. B. 0.05 M NaCl. C. Artificial seawater, 25‰ salinity.

AGUA DE MAR ESTANDAR	
$K_{1p}(35, 15)$	$= 10^{-1.60}$
$K_{2p}(35, 15)$	$= 10^{-6.03}$
$K_{3p}(35, 15)$	$= 10^{-8.59}$
pH _{sws} = 8.0	
H ₂ PO ₄	0.0%
H ₂ PO ₄ ⁻	0.8%
HPO ₄ ²⁻	88.4%
PO ₄ ³⁻	10.8%

especies de fósforo inorgánico disuelto

Kester & Pytkowicz, Limnol. Oceanogr., 1967

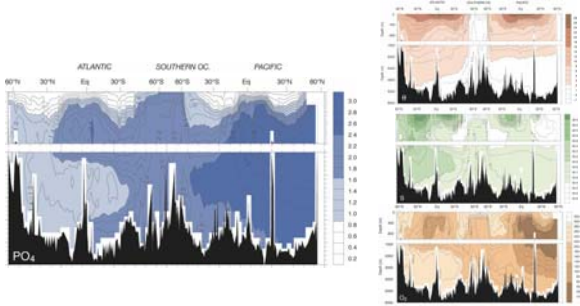
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
fósforo inorgánico disuelto (PID)

$$A_{\text{PO}_4} = (3 [\text{PO}_4^{3-}] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-])_{\text{pH}=8.2} - (3 [\text{PO}_4^{3-}] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-])_{\text{pH}=4.4}$$

	pK_1	pK_2	pK_3	$\epsilon_{4.25}$	$\epsilon_{8.0}$	$\epsilon_{8.0} - \epsilon_{4.25}$
H_2PO_4^-	1.60	6.03	8.99	0.000000	-2.149	-1.133

contribución del fósforo inorgánico disuelto a la alcalinidad

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
fósforo inorgánico disuelto (PID)



distribución del fósforo inorgánico disuelto en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
silicio inorgánico disuelto (SiO₂)



$$\frac{[\text{Si(OH)}_3\text{O}^-]}{[\text{Si}]_T} = \frac{K_{\text{Si}}}{K_{\text{Si}} + [\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{Si}]_T} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{Si}} + [\text{H}^+]}$$

AGUA DE MAR ESTANDAR
 $K_{\text{Si}}(35,15) = 10^{-9.52}$

pH_{sws} = 8.0

H_4SiO_4 96.7%
 $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ 4.2%

$$[\text{Si(OH)}_3\text{O}^-] = [\text{Si(OH)}_3\text{O}^-] + [\text{CaSi(OH)}_2\text{O}^-] + [\text{MgSi(OH)}_2\text{O}^-] + [\text{CaSi(OH)}_2\text{O}^{2-}] + [\text{MgSi(OH)}_2\text{O}^{2-}]$$

especies de silicio inorgánico disuelto

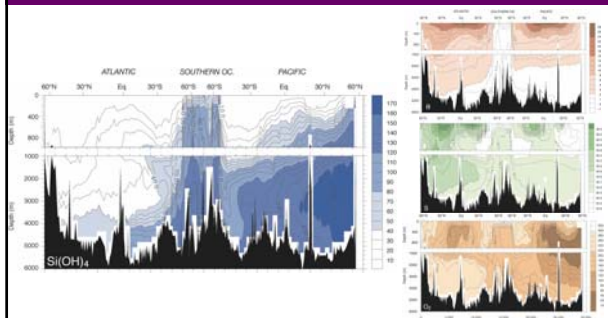
micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
silicio inorgánico disuelto (SiO₂)

$$A_{Si} = \left[\text{Si(OH)}_3\text{O}^- \right] = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{Si}]_T$$

	pKa	$\epsilon_{4,25}$	$\epsilon_{9,0}$	$\epsilon_{9,0} - \epsilon_{4,25}$
SiO ₂ H ₂ /SiO ₂ H ₄	9,52	0,000	-0,042	-0,042

contribución del silicio inorgánico disuelto a la alcalinidad

micro-nutrientes inorgánicos en los océanos
silicio inorgánico disuelto (SiO₂)



distribución del Si(OH)₄ en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

II. Material biogénico en los océanos



X. Antón Álvarez Salgado
CSIC, Instituto de Investigaciones Mariñas
C/ Eduardo Cabello 6, 36208 - Vigo
<http://www.iim.csic.es>



estructura de esta presentación compuestos orgánicos e inorgánicos biogénicos en los océanos

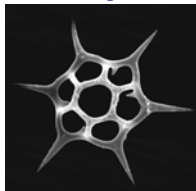
- 1 Compuestos inorgánicos biogénicos: silice y carbonato cálcico
- 2 Compuestos orgánicos biogénicos: materia orgánica particulada
- 3 Compuestos orgánicos biogénicos: materia orgánica disuelta

compuestos inorgánicos biogénicos $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

diatomea



silicoflagelada



radiolario



microorganismos con estructuras de silice biogénica

compuestos inorgánicos biogénicos
SiO₂ · n H₂O

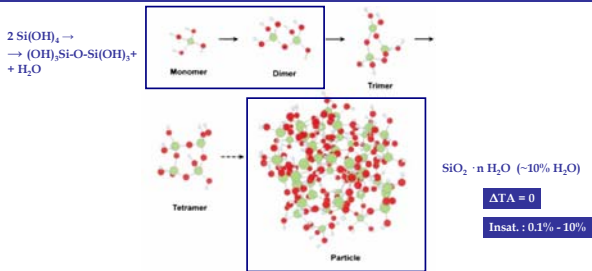


Figure 1. Polymerization behavior of silica. In aqueous solution monosilicic acid condenses to form dimeric, trimeric, and tetrameric (likely cyclic) structures, which then evolve to form particles with sizes in the nanometre range.

polimerización del ácido silícico

Coradin et al., Chem. Biochem., 2003

compuestos inorgánicos biogénicos
SiO₂ · n H₂O

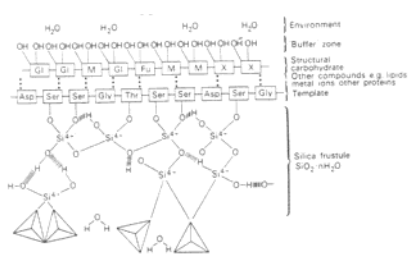
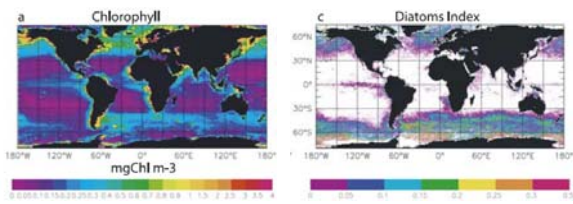


Fig. 4.7. Model of arrangement of layers in the cell wall of diatoms. Layer of polysaccharides with GI (glucose), M (mannose), Fu (fucose) and X (xylose). Layer of template protein for polycondensation of Si(OH)₄ with Ser (serine), Thr (threonine), Asp (aspartic acid) and Gly (glycine). From Hecky et al. (1973).

Hecky et al., 1973

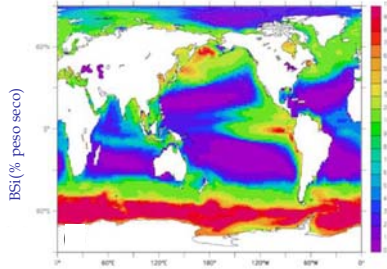
compuestos inorgánicos biogénicos
SiO₂ · n H₂O



distribución del sílice biogénico en los océanos

Bopp et al., Geophys. Res. Lett., 2005

compuestos inorgánicos biogénicos
 $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

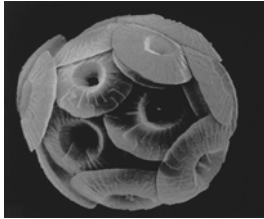


distribución del sílice biogénico en los sedimentos marinos

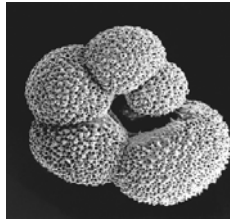
Helthen et al., Biogeosciences, 2008

compuestos inorgánicos biogénicos
 CaCO_3

cocolitoforales

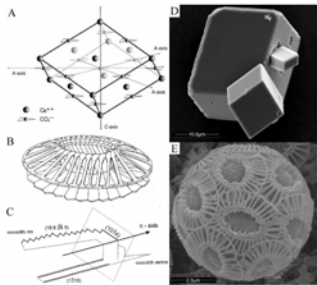


foraminíferos



microorganismos con estructuras de carbonato cálcico

compuestos inorgánicos biogénicos
 CaCO_3



- A) Sketch of a three dimensional array of a very small portion of CaCO_3 atoms in their spatial arrangement in calcite; reproduced from Young et al. (1999).
- B) Drawing of a coccolith of *Emiliana huxleyi*; reproduced from Young et al. (1999).
- C) Schematic cross-section through an *E. huxleyi* crystal showing its crystallographic relation to the calcite rhomb (grey); reproduced from Henriksen et al. (2004a).
- D) SEM image of inorganically precipitated calcite (courtesy of Gernot Nehrke, AWIBremerhaven)
- E) SEM image of *E. huxleyi*

estructura cristalina de un cocolito de calcita

Langer, PhD Thesis, 2005

compuestos inorgánicos biogénicos
CaCO₃

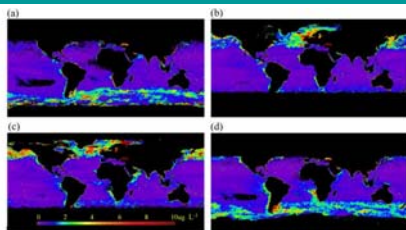
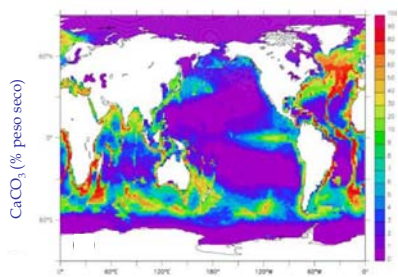


Figure 5. Global composite images of suspended PIC concentration calculated from MODIS-Terra data using two-band calcite algorithm. See text for other details of how the data were processed. The color scale is highlighted in Figure 5c. These data were binned into 36 km and 90 day averages, and thus the standard error will be $<0.08 \mu\text{g PIC L}^{-1}$ (see Table 2), well below the average seawater concentration of $\sim 2 \mu\text{g PIC L}^{-1}$. (a) January–March. (b) April–June. (c) July–September. (d) October–December.

distribución de CaCO₃ en los océanos

Balch et al., Global Biogeochem. Cy., 2005

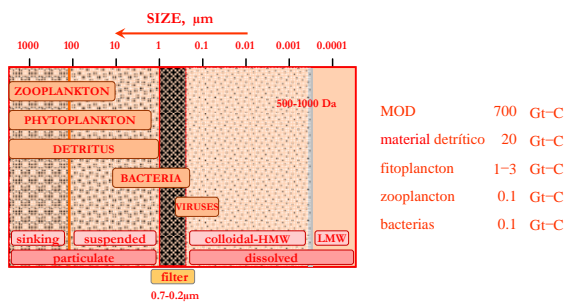
compuestos inorgánicos biogénicos
CaCO₃



distribución de CaCO₃ en sedimentos marinos

Helhen et al., Biogeosciences, 2008

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)



partición de la materia orgánica en los océanos

Gould & Mantoura (1990)

MOD	700	Gt-C
material detrítico	20	Gt-C
fitoplancton	1-3	Gt-C
zooplancton	0.1	Gt-C
bacterias	0.1	Gt-C

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)

Grupo	fórmula	p.m.	% (w/w)
proteínas	$C_{138}H_{127}O_{45}N_{39}S$	3171,0	45,1%
clorofila a, b, c ₁ y c ₂	$C_{46}H_{52}O_3N_4Mg$	764,3	2,0%
hidratos de carbono	$C_{17}H_{28}O_{14}$	456,4	24,4%
lípidos	$C_{33}H_{50}O_6$	822,3	16,5%
compuestos de fósforo	$C_{43}H_{76}O_{31}N_{17}P_5$	1436,0	12,0%
biomolécula media	$C_{108}H_{171}O_{44}N_{16}PS_{0,3}$	2371,0	100%

composición de la MOP en los océanos

Fraga et al., Scientia Marina, 1998

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)

índice N		
Histidina	7,93	C ₇ H ₉ O ₂ N ₃
Leucina	7,51	C ₆ H ₉ O ₂ N ₂
Arginina	14,51	C ₉ H ₁₉ O ₄ N ₅
Aspartico	7,00	C ₄ H ₇ O ₄ N ₂
Treonina	8,68	C ₆ H ₉ O ₃ N ₂
Serina	8,00	C ₃ H ₇ O ₃ N ₂
Gluámico	8,89	C ₇ H ₉ O ₄ N ₃
Prolina	8,83	C ₅ H ₉ O ₃ N ₂
Glicina	7,53	C ₂ H ₅ O ₂ N
Alanina	8,42	C ₃ H ₇ O ₂ N
Cistina	0,25	C ₃ H ₅ O ₂ N ₂ S ₂
Valina	8,66	C ₅ H ₉ O ₂ N
Metionina	2,31	C ₄ H ₉ O ₂ N S
Isoleucina	2,90	C ₆ H ₉ O ₂ N
Leucina	5,77	C ₆ H ₉ O ₂ N
Tiramina	2,32	C ₈ H ₉ O ₂ N
Fenilamina	2,74	C ₉ H ₉ O ₂ N
Triptófano	1,94	C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂
N-amídico	5,72	H ₂ N
	100,00	
Proteína		[C ₁₃₈ H ₁₂₇ O ₄₅ N ₃₉ S]

n = 175
± C = 1,8 ± 2,6; H = 2,17 ± 3,6; O = 4,5 ± 1,5; N = 3,9 ± 1,1;
S = 1 ± 0,5

CUADRO 1. — Porcentaje de aminoácidos de hidrolizado de fitoplancton, expresados en moles de N. Media de 175 muestras de la zona de afloramiento del NW de África. Datos de F. Sáiz, no publicados.

Percentage of hydrolyzed aminoacids of phytoplankton, in mol of N. Average of 175 samples of the upwelling zone of NW Africa. F. Sáiz data, not published.

composición de la MOP en los océanos

Fraga et al., Scientia Marina, 1998

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)

CUADRO 2. — Proporción en peso de cada clorofila en el conjunto total de clorofilas de fitoplancton natural en agua costera de la ría de Vigo. FRAGA (1976).

Proportion in weight of each chlorophyll in whole chlorophylls of natural phytoplankton in coastal water of the Ría of Vigo. FRAGA (1976).

peso	
Clorofila a	56
Clorofila b	8
Clorofila c ₁	36
Clorofila c ₂	100
Clorofila, fórmula media	[C ₄₆ H ₅₂ O ₃ N ₄ Mg] ¹

n = 115
± C = 46 ± 0,18; H = 52 ± 1,5; O = 5 ± 0,13; N = 4 ± 0,14;
Mg = 1 ± 0,04

¹ Las fórmulas entre corchetes no corresponden a ninguna especie química, sino al valor medio de la mezcla.

composición de la MOP en los océanos

Fraga et al., Scientia Marina, 1998

CUADRO 3. — Proporción relativa de azúcares en el fitoplancton, media anual. Calculada a partir de los datos dados por HAYG et al. (1975).

Relative proportion of carbohydrates in phytoplankton, annual mean. Calculated starting from the data given by HAYG et al. (1975).

peso moles	% en peso moles	% en Polímero
Glucoza	80,8 [78,6]	
Galactosa	3,7 [3,5]	85,8 [83,4] [C ₆ H ₁₀ O ₅]
Mannosa	1,3 [1,3]	
Ribosa	3,9 [4,8]	
Arabinosa	5,6 [4,4]	9,8 [11,9] [C ₅ H ₈ O ₄]
Xilosa	2,3 [2,7]	
Fucosa	2,6 [2,7]	4,4 [4,7] [C ₆ H ₁₀ O ₅]
Ramnosa	1,8 [2,0]	
	100,0	
Fórmula elemental media		[C ₅ H ₈ O ₄]

n = 8
± C = 17 ± 0,1; H = 28 ± 0,1; O = 14 ± 0,1

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)

CUADRO 4. — Porcentaje en peso de los componentes de la fracción lipídica referida a peso seco sin cenizas, según datos de REINZ (1982) y composición elemental media.
Percentage in weight of components of lipid fraction referred to dry weight without ashes, according to the data of REINZ (1982) and mean elemental composition.

Trioléidos	8,7	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆
Fosfolípidos	2,2 ¹	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₇ ²
Guaolípido	0,8	[C ₅₆ H ₁₀₄ O ₆]
Carotenoides	0,6	C ₄₀ H ₅₆ O
Esteroides	0,1	[C ₂₇ H ₄₄ O ₃]
Composición media		[C ₅₃ H ₉₈ O ₆]

n = 3
¹ C = 53 ± 0,06; H = 89 ± 0,4; O = 6 ± 0,06
² Esta fracción se excluye de este grupo y se incluye en el grupo de compuestos de fósforo.
³ Corresponde al diglicérido sin el azúcar.

CUADRO 5. — Composición media relativa de los compuestos de fósforo en 18 muestras de fitoplancton natural según datos de MIYATA y HATTORI (1986). La proporción está expresada en fósforo referido al fósforo total.
Relative mean composition of phosphorus compounds in 18 samples of natural phytoplankton according to data of MIYATA and HATTORI (1986). The proportion is expressed in phosphorus referred to total phosphorus.

	% en P	
ARN	30,01	[C ₁₀₆ H ₂₀₈ O ₂₈ N ₁₇ P ₄]
ADN	9,50	[C ₁₀₆ H ₂₀₈ O ₂₈ N ₁₇ P ₄]
Nucleótidos	2,56	C ₁₀₆ H ₂₀₈ O ₂₈ N ₁₇ P ₄
Fosfolípidos	7,41	[C ₁₀₆ H ₂₀₈ O ₂₈ N ₁₇ P ₄]
Fosfoproteínas	4,83	[C ₁₀₆ H ₂₀₈ O ₂₈ N ₁₇ P ₄]
Fosfoazúcares	4,10	[C ₁₀₆ H ₂₀₈ O ₂₈ N ₁₇ P ₄]
Fosfatos	38,51	H ₂ O ₄ P
Poliésterato	3,08	H ₂ O ₄ P
	100,00	

Fórmula elemental media [C₁₀₆H₂₀₈O₂₈N₁₇P₄]
n = 18
¹ C = 45 ± 1,7; H = 76 ± 3,4; O = 31 ± 1,1; N = 12 ± 1,2; P = 5 ± 0,3

composición de la MOP en los océanos

Fraga et al., Scientia Marina, 1998

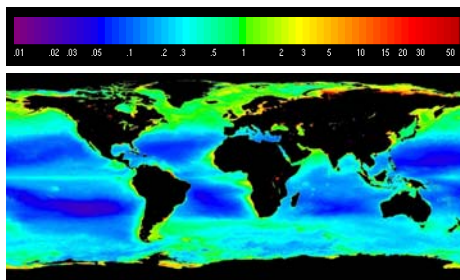
compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)

	fórmula	% (w/w)	$\epsilon_{4,25}$	$\epsilon_{8,0}$	$\epsilon_{8,0} - \epsilon_{4,25}$
Carbohidratos	C ₆ H ₁₀ O ₅	24,4	0,000	0,000	0,000
Lípidos	C ₅₃ H ₉₈ O ₆	16,5	0,000	0,000	0,000
clorofilas a, b, c ₁ y c ₂	C ₄₆ H ₁₅₂ O ₅ N ₄ Mg	2,0	0,000	0,000	0,000
Proteínas	C ₁₃₀ H ₂₁₇ O ₄₈ N ₃₀ S	45,1	1,288	-1,029	-2,317
compuestos de fósforo	C ₄₂ H ₇₆ O ₃₁ N ₁₂ P ₃	12,0	-3,018	-6,164	-3,145
Composición media	C ₁₀₆ H ₁₇₁ O ₄₄ N ₁₆ PS _{0,3}	100,0	-0,162	-1,586	-1,424

contribución de la MOP a la alcalinidad

Fraga & Álvarez-Salgado, Ciencias Marina, 2006

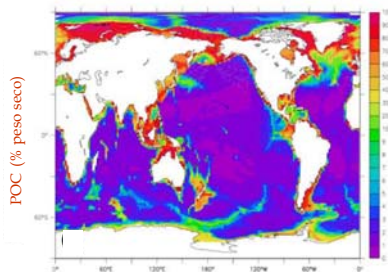
compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)



distribución de la MOP en los océanos

Fraga & Álvarez-Salgado, Ciencias Marina, 2006

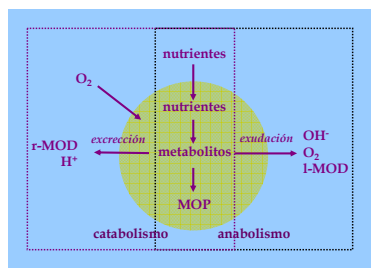
compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica particulada (MOP)



distribución de la MOP en los sedimentos marinos

Helthen et al., Biogeosciences, 2008

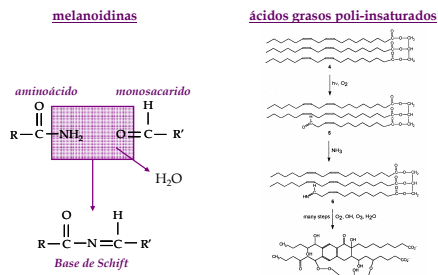
compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)



origen de la materia orgánica disuelta: biótico

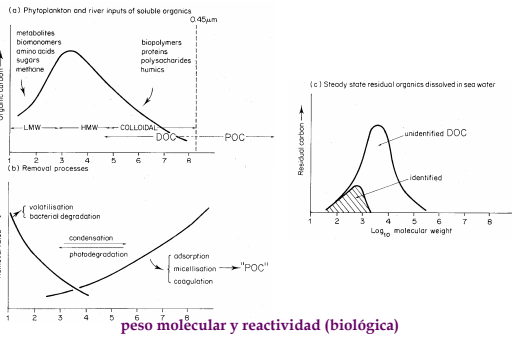
Brook, Nature, 2008

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)



origen de la materia orgánica disuelta: abiótico

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)



Jickells et al., 1991

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)

MOD	contribución	τ (días)	destino	
labil	l-MOD	< 5%	10^2-10^1	reciclado
semi-labil	s-MOD	< 20%	10^2	exportación
refractaria	5-MOD	> 75%	10^3-10^6	inmovilización

peso molecular y reactividad (biológica)

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)

	LMW-MOD	HMW-MOD
peso molecular	< 1 kDa	> 1 kDa
contribución	~70%	~30%
l-MOD	monosacáridos, aminoácidos, urea, ácidos grasos, glicolato (τ ~ horas-días)	Polímeros de azúcar, amidas, péptidos, ésteres fosfóricos, fosfonatos (τ ~ días-semanas)
r-MOD	? (τ ~ 4000-6000 a)	sustancias húmicas (τ ~ 150-200 a)

peso molecular y reactividad (biológica)

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)

técnica	compuestos	referencias
¹³ C-RMN	polisacáridos (25-50%)	Benner et al. (1992)
¹⁵ N-RMN	amidas (66-86%) peptidos (8-10%) indoles y pirroles (6-25%)	McCarthy et al. (1996)
³² P-RMN	Esteres fosfóricos (75%) fosfonatos (25%)	Clark et al. (1998)

composición de la MOD ultrafiltrada (20-40% de la MOD)

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)

Tabla 1. Constantes de acidez de las especies consideradas en el texto (en la escala a₁, sal. 35.0, temp. 25°C).
 $\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i A_i / \sum_{i=1}^n A_i$, balance de cargas de las especies con carga z que constituyen el sistema de un ácido "A". $\tau_{i,z}$ y $\tau_{i,0}$, balances a pH_{iso} 4.25 y 8.0.

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	$\tau_{1,0}$	$\tau_{1,z}$	$\tau_{2,0}$	$\tau_{2,z}$
H ₂ PO ₄ ⁻ -O-R ⁽¹⁾	1.77	6.12	-	-1.016	-1.992	-0.976	-
HPO ₄ ⁻ -(O-R) ₂ ⁽¹⁾	1.77	-	-	-0.998	-1.000	-0.002	-
Histidina ^(2,3)	6.0	-	-	+0.976	+0.006	-0.969	-
Lisina ^(2,3)	10.53	-	-	+1.000	+0.995	-0.005	-
Arginina ^(2,3)	12.48	-	-	+1.000	+1.000	-0.000	-
Ácido aspártico ^(2,3)	3.86	-	-	-0.776	-1.000	-0.224	-
Ácido glutámico ^(2,3)	4.25	-	-	-0.586	-1.000	-0.414	-
Adenosina ⁽³⁾	3.30	12.50	-	+1.075	+1.000	-0.074	-
Guanosina ⁽³⁾	1.6	9.16	12.3	+1.002	+0.901	-0.100	-
Citosina ⁽³⁾	4.60	12.16	-	+0.613	+0.000	-0.613	-
Timidina ⁽³⁾	9.8	13.1	-	0.000	-0.025	-0.025	-
Uridina ⁽³⁾	9.2	12.3	-	0.000	-0.091	-0.091	-

- (1) Se ha supuesto la misma pK₁ que para el H₂PO₄⁻.
- (2) Solamente se ha considerado el pK₂ de los grupos funcionales laterales, puesto que los grupos R-CH(NH₂)-COOH terminales son amidas neutras.
- (3) pK_{1,2} a salinidad 0.0 y temperatura 25°C.

contribución de la MOD a la alcalinidad: **biomoléculas libres y polímeros**

Fraga & Álvarez-Salgado, Ciencias Marina, 2006

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)

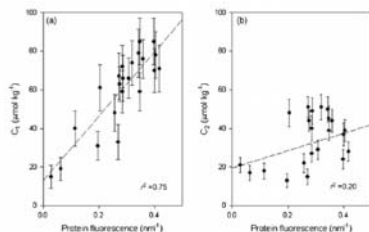
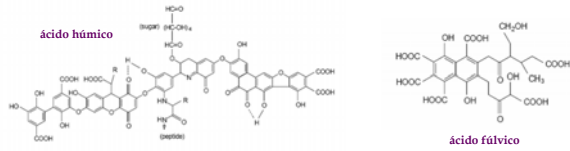


Fig. 5 - Total concentrations of acid Groups 1 (a) and 2 (b), as obtained from the back titrations with NaOH, plotted against the protein like fluorescence of the samples, the latter was derived by the method of Stedmon et al. [13] and expressed in Raman units (RLU, µm⁻²).

contribución de la MOD a la alcalinidad: **biomoléculas libres y polímeros**

Muller & Blie, Anal. Chim. Acta, 2008

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)



	pKa	$\epsilon_{4,25}$	$\epsilon_{6,0}$	$\epsilon_{6,0} - \epsilon_{4,25}$
R-COO/R-COOH	3.67/4.59	-0,314/-0,790	-1,000/-1,000	<u>-0,208/-0,686</u>
Ph-O/Ph-OH	9.23/10.53	0,000/0,000	0,056/0,003	-0,056/-0,003

contribución de la MOD a la alcalinidad: sustancias húmicas

Ritchie & Perdue, Geochim. Cosmochim. Acta, 2003

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)

Table 2. Summary of carboxyl and phenolic content for fulvic acids, humic acids, and natural organic matter (NOM) from the literature and from this study.

Sample type	Method of analysis	Carboxyl groups, meq g ⁻¹			Phenolic groups, meq g ⁻¹		
		Average	Std. Dev.	n	Average	Std. Dev.	n
Fulvic acids							
DBS samples	Direct titration	6.4	0.8	4	1.4	0.3	4
Other ^a	Direct titration	3.4	1.3	40	1.6	0.7	35
NCA-Dynama ^b	Direct titration	5.4	1.2	18	2.0	1.0	18
Model 3T	Direct titration	4.8	0.7	10	2.4	0.4	10
Novoluk Model ^c	Direct titration	3.2	0.9	9	1.4	0.3	9
Other ^d	Back-Ti/Cu(OAc) ₂	6.1	2.0	83	4.1	1.9	83
Humic acids							
DBS samples	Direct titration	4.8	0.4	7	1.4	0.4	7
Other ^e	Direct titration	3.8	0.9	10	1.6	0.5	21
NCA-Dynama ^b	Direct titration	3.2	0.9	20	2.7	1.4	20
Model 3T	Direct titration	3.1	0.5	9	1.7	0.2	9
Novoluk Model ^c	Direct titration	3.6	0.8	9	1.8	0.4	9
Other ^d	Back-Ti/Cu(OAc) ₂	3.8	0.9	198	2.4	1.0	189
NOM samples							
DBS samples	Direct titration	5.2	—	1	2.1	—	1
Other ^e	Direct titration	3.6	2.1	8	2.1	1.3	1
Other ^d	Back-Ti/Cu(OAc) ₂	8.2	1.8	12	3.8	1.9	12

All concentrations are in meq g⁻¹ on a dry ash-free basis.
^a Ryan, 1970; Giles et al., 1983; Sorensen et al., 1983; Swenberg and Munnich, 1985; Malinin, 1985; Collins et al., 1986; Tytkova et al., 1986; Malinin and MacCallum, 1988; Poid et al., 1988; Borella et al., 1989; Ekstrom et al., 1989; Adams et al., 1993; Wang et al., 1992; de Wit et al., 1993; Madenzy, 1993; Norder et al., 1993; Finkbeiner et al., 1993; Wenzel et al., 1995; de Sisto et al., 1996; Charonnet et al., 1998; Mouna et al., 1998; Arima et al., 1999; Kurohara and Larkin, 1999; Tsumo et al., 1999; Ma et al., 2001.
^b Malar et al., 2001.
^c Typing, 2002.
^d Gonzalez, 2001.
^e Wenzel and Schuster, 1960; Havers and Schuster, 1966; Khan, 1971; Ruffalo and Schuster, 1972; Orta de Soto and Schuster, 1973; Beck et al., 1974; Schuster and Vanden, 1977; Wiley and Wilson, 1979; Hildebrand, 1979; Haeckler et al., 1981; Schuster and Priebe, 1986; Bero and Brown, 1989; Frenzel et al., 1989; Sorensen et al., 1989; Lehtinen et al., 1993; Novak and Senek, 1993; Raynal et al., 1993; Orlow, 1995; Buzaslova et al., 1997; Ceb et al., 1997; Malar et al., 1998; Crapp et al., 1999; Mouna-Rivers et al., 2000; Novak et al., 2001.

contribución de la MOD a la alcalinidad

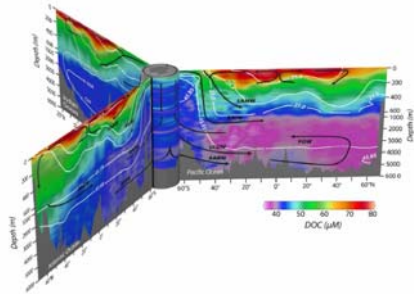
compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)



- coloración →
- grado de polimerización →
- 2000 → peso molecular → 300,000
- 45% → contenido en carbono → 62%
- 48% → contenido en oxígeno → 30%
- insolubilidad en agua →

Stevenson, 1982

compuestos orgánicos biogénicos
materia orgánica disuelta (MOD)



distribución de la MOD

Hansell et al., 2009

III. Metabolismo de los océanos: procesos de síntesis y mineralización



X. Antón Álvarez Salgado
CSIC, Instituto de Investigaciones Mariñas
C/ Eduardo Cabello 6, 36208 - Vigo
<http://www.iim.csic.es>



estructura de esta presentación anabolismo y catabolismo de la comunidad microbiana

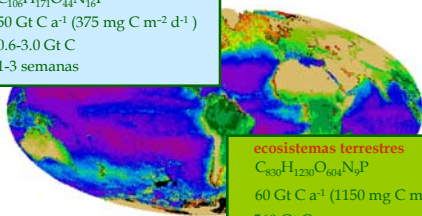
estequiometría de los procesos metabólicos en la red trófica microbiana

- ④ procesos de síntesis de material biogénico
- ④ procesos de mineralización aerobia de material biogénico
- ④ procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
- ④ procesos metabólicos emergentes

procesos de síntesis de material biogénico síntesis de materia orgánica por el fitoplancton

ecosistemas marinos

$C_{106}H_{171}O_{44}N_{16}P$
50 Gt C a⁻¹ (375 mg C m⁻² d⁻¹)
0.6-3.0 Gt C
1-3 semanas

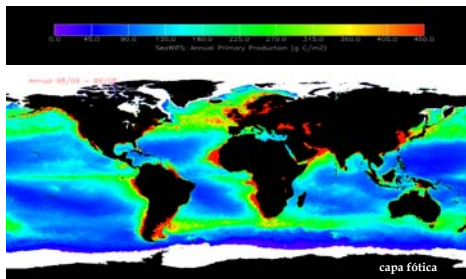


ecosistemas terrestres

$C_{830}H_{1230}O_{604}N_6P$
60 Gt C a⁻¹ (1150 mg C m⁻² d⁻¹)
560 Gt C
10 años

distribución global de la producción primaria

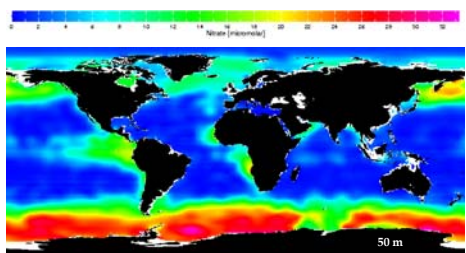
procesos de síntesis de material biogénico
desiertos y vergeles marinos



distribución global de la producción primaria por el fitoplancton

<http://marine.rutgers.edu/opp/>

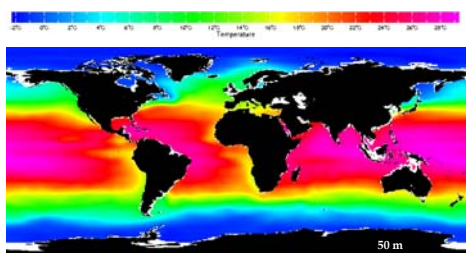
procesos de síntesis de material biogénico
desiertos y vergeles marinos



distribución global de la concentración de nitrato superficial

<http://ingrid.lidgo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>

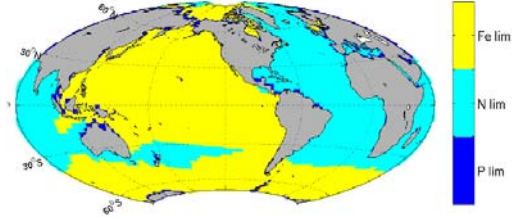
procesos de síntesis de material biogénico
desiertos y vergeles marinos



distribución global de la temperatura superficial

<http://ingrid.lidgo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>

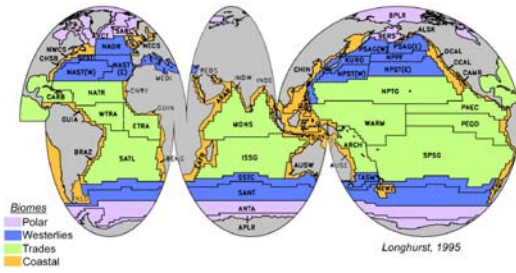
procesos de síntesis de material biogénico
desiertos y vergeles marinos



elementos limitantes de la producción primaria

Bernard, Biogeosciences Diss., 2009

procesos de síntesis de material biogénico
desiertos y vergeles marinos



provincias biogeoquímicas en los océanos

Longhurst, Progr. Oceanogr., 1995

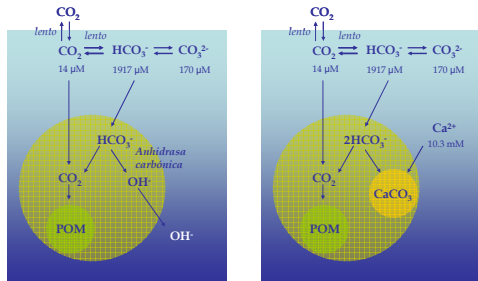
procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis de la biomolécula media

	fórmula	% (w/w)	$\epsilon_{4,25}$	$\epsilon_{8,0}$	$\epsilon_{8,0} - \epsilon_{4,25}$
Carbohidratos	$C_6H_{10}O_5$	24,4	0,000	0,000	0,000
Lípidos	$C_{23}H_{36}O_6$	16,5	0,000	0,000	0,000
clorofilas a, b, c ₁ y c ₂	$C_{46}H_{72}O_2N_4Mg$	2,0	0,000	0,000	0,000
Proteínas	$C_{139}H_{217}O_{45}N_{39}S$	45,1	1,288	-1,029	-2,317
compuestos de fósforo	$C_{42}H_{76}O_{31}N_{12}P_3$	12,0	-3,018	-6,164	-3,145
composición media	$C_{106}H_{171}O_{44}N_{16}PS_{0,3}$	100,0	-0,162	-1,586	-1,424

composición y balance de cargas de las biomolécula media

Fraga & Álvarez-Salgado, Cienc. Mar., 2005

procesos de síntesis de material biogénico
fuentes de ΣCO₂ para la fotosíntesis



mecanismos de incorporación de CO₂ y HCO₃⁻

De Baar, Prog. Oceanogr., 1994

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NH₄⁺ como fuente de N

carbohidratos



$$\Delta\text{O}_2 / \Delta\text{Corg} = 1,00; \Delta\text{TA} = 0$$

lípidos



$$\Delta\text{O}_2 / \Delta\text{Corg} = 1,36; \Delta\text{TA} = 0$$

proteínas



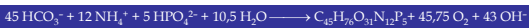
$$\Delta\text{O}_2 / \Delta\text{Corg} = 1,03$$

$$\Delta\text{TA} = \Delta[\text{NH}_4^+] - 2 \Delta[\text{SO}_4^{2-}] + 0,033 \Delta[\text{Nprot}] = 0,967 \Delta[\text{NH}_4^+] - 2 \Delta[\text{SO}_4^{2-}] = 0,916 \Delta[\text{NH}_4^+]$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NH₄⁺ como fuente de N

compuestos de fósforo



$$\Delta\text{O}_2 / \Delta\text{Corg} = 1,02$$

$$\Delta\text{TA} = \Delta[\text{NH}_4^+] - 1,016 \Delta[\text{P}_i] - 0,604 \Delta[\text{Pphy}] = \Delta[\text{NH}_4^+] - 0,412 \Delta[\text{P}_i] = 0,941 \Delta[\text{NH}_4^+]$$

pigmentos



$$\Delta\text{O}_2 / \Delta\text{Corg} = 1,17$$

$$\Delta\text{TA} = \Delta[\text{NH}_4^+] + 2 \Delta[\text{Mg}^{2+}] = 1,500 \Delta[\text{NH}_4^+]$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NH_4^+ como fuente de N



$$\Delta\text{TAorg} = -1,500 \cdot \Delta[\text{Nchl}] - 0,918 \cdot \Delta[\text{Nprot}] - 2,258 \cdot \Delta[\text{Pphy}] =$$

$$= 0,92 \cdot \Delta[\text{NH}_4^+] - 0,23 \cdot \Delta[\text{P}_i] = 0,906 \cdot \Delta[\text{NH}_4^+]$$

$$R_N = -\frac{\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{N}} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\text{NH}_4^+]} = \frac{116}{16} = 7,25$$

$$R_P = -\frac{\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{P}} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{116}{1} = 116$$

$$R_C = \frac{\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{Corg}} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{116}{106} = 1,09$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NH_4^+ como fuente de N

	fórmula	% (w/w)	$\frac{\Delta\text{TA}}{\Delta[\text{NH}_4^+]}$	$\frac{\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{Corg}}$
Carbohidratos	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	24,4	0,000	1,00
Lípidos	$\text{C}_{53}\text{H}_{89}\text{O}_6$	16,5	0,000	1,36
clorofilas a, b, c ₁ y c ₂	$\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{O}_7\text{N}_4\text{Mg}$	2,0	1,500	1,17
Proteínas	$\text{C}_{139}\text{H}_{217}\text{O}_{45}\text{N}_{39}\text{S}$	45,1	0,916	1,03
compuestos de fósforo	$\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{O}_{31}\text{N}_{12}\text{P}_2$	12,0	0,941	1,02
composición media	$\text{C}_{106}\text{H}_{171}\text{O}_{44}\text{N}_{16}\text{P}_{0,3}$	100,0	0,906	1,09

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NH_4^+ como fuente de N

ausencia de sistema regulador:

	inicial	$\Delta\text{Corg} = 106$	final
pH	8,00	+1,40	9,40

sistema regulador $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$



$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{K}_2 \cdot f_{\text{H}}] + \log_{10} \left[\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right]$$

	inicial	$\Delta\text{Corg} = 106$	final
pH	8,00	+0,23	8,23

sistema regulador del pH en agua de mar

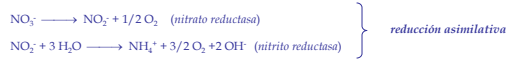
procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NH_4^+ como fuente de N

sistema regulador del agua de mar estándar:

Variable	inicial	$\Delta\text{Corg}=106$	final
ΣCO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2100	-106	1994
A ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2348	-16	2332
pH	8,00	+0,16	8,16
$[\text{CO}_2]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	13,8	-5,0	8,8
$[\text{HCO}_3^-]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	1917	-157	1760
$[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	170	+55	225
Ω_{ARG}	2,6		3,5
Ω_{CAL}	4,1		5,3
$p\text{CO}_2(\text{g})$ (μatm)	370	-135	235
$[\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	248	+116	364

sistema regulador del pH en agua de mar

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NO_3^- como fuente de N



$$\Delta\text{TAorg} = -1,08 \cdot \Delta[\text{NO}_3^-] - 0,23 \cdot \Delta[\text{P}_i] = -1,094 \cdot \Delta[\text{NO}_3^-]$$

$$R_N = \frac{\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{N}} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\text{NO}_3^-]} = \frac{148}{16} = 9,25$$

$$R_P = \frac{-\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{P}_T} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{148}{1} = 148$$

$$R_C = \frac{\Delta\text{O}_2}{\Delta\text{Corg}} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\Sigma\text{CO}_2]} = \frac{148}{106} = 1,40$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando NO_3^- como fuente de N

Variable	inicial	$\Delta\text{Corg}=106$	final
ΣCO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2100	+106	1994
A ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2348	+16	2364
pH	8,00	+0,21	8,21
$[\text{CO}_2]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	13,8	-6,1	7,7
$[\text{HCO}_3^-]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	1917	-180	1734
$[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	170	+80	249
Ω_{ARG}	2,6		3,8
Ω_{CAL}	4,1		6,0
$p\text{CO}_2(\text{g})$ (μatm)	370	-163	207
$[\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	248	+148	396

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotósisis usando N₂ como fuente de N

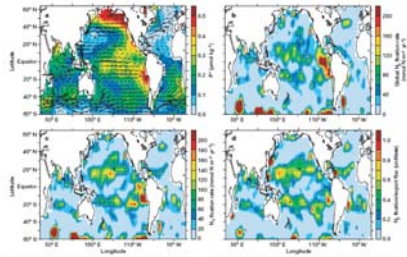


Figure 2 | Annual mean distribution of P*, ocean currents, and the N₂ fixation rate. Panel (a) shows the P* distribution (P* = P_{org} - P_{phy} - P_{sed}) in μmol kg⁻¹ based on climatological data from the World Ocean Atlas. Panel (b) shows the ocean currents in cm s⁻¹ from the World Ocean Atlas. Panel (c) shows the N₂ fixation rate in μmol N₂ m⁻³ d⁻¹ from the World Ocean Atlas. Panel (d) shows the N₂ fixation rate in μmol N₂ m⁻³ d⁻¹ from the World Ocean Atlas.

distribución global de la fijación de N₂ en los océanos

Deutsch et al., Nature, 2007

procesos de síntesis de material biogénico
fotósisis usando N₂ como fuente de N



$$\Delta \text{TA}_{\text{org}} = -0,08 \cdot \Delta[\text{N}_2] - 0,23 \cdot \Delta[\text{P}_i] = -0,87 \Delta[\text{P}_i]$$

$$R_p = \frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \text{P}} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{128}{1} = 128$$

$$R_N = \frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \text{N}} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{2 \Delta[\text{N}_2]} = \frac{128}{16} = 8,00$$

$$R_c = \frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \text{C}_{\text{org}}} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta[\Sigma \text{CO}_2]} = \frac{128}{106} = 1,21$$

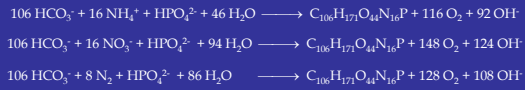
estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotósisis usando N₂ como fuente de N

Variable	inicial	ΔC _{org} =106	final
ΣCO ₂ (μmol kg ⁻¹)	2100	-106	1994
A (μmol kg ⁻¹)	2348	+0	2348
pH	8,00	+0,18	8,18
[CO ₂] (μmol kg ⁻¹)	13,8	-5,5	8,3
[HCO ₃ ⁻] (μmol kg ⁻¹)	1917	-167	1750
[CO ₃ ²⁻] (μmol kg ⁻¹)	170	+66	236
Ω _{ARG}	2,6		3,6
Ω _{CAL}	4,1		5,7
pCO ₂ (g) (μatm)	370	-149	221
[O ₂] (μmol kg ⁻¹)	248	+128	376

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando múltiples fuentes de N



$$\Delta\text{TA}_{\text{org}} = 0,92 \times \Delta[\text{NH}_4^+] - 0,08 \times \Delta[\text{N}_2] - 1,01 \times \Delta[\text{NO}_2^-] - 1,08 \times \Delta[\text{NO}_3^-] - 0,23 \times \Delta[\text{P}_i]$$

Muestra filtrada

$$\Delta\text{TA}_{\text{POM}} = 0,059 \cdot \Delta[\text{Nprot}] + 0,629 \cdot \Delta[\text{Pphy}] =$$

$$= -0,06 \cdot (\Delta[\text{NO}_2^-] + \Delta[\text{NO}_3^-] + \Delta[\text{NH}_4^+] + 0,5 \cdot \Delta[\text{NO}_2^-]) - 0,49 \cdot \Delta[\text{P}_i]$$

$$\Delta\text{TA}_{\text{org}} = 0,98 \times \Delta[\text{NH}_4^+] - 0,02 \times \Delta[\text{N}_2] - 0,95 \times \Delta[\text{NO}_2^-] - 1,02 \times \Delta[\text{NO}_3^-] + 0,26 \times \Delta[\text{P}_i]$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando múltiples fuentes de N

$$\Delta[\text{O}_2] = -7,25 \cdot \Delta[\text{NH}_4^+] - 8,75 \cdot \Delta[\text{NO}_2^-] - 9,25 \cdot \Delta[\text{NO}_3^-] - 8,00 \cdot \Delta[\text{N}_2]$$

$$\Delta[\text{O}_2] = -9,25 (\Delta[\text{NH}_4^+] + \Delta[\text{NO}_2^-] + \Delta[\text{NO}_3^-] + \Delta[\text{N}_2]) + 0,5 \cdot \Delta[\text{NO}_2^-] + 2 \cdot \Delta[\text{NH}_4^+] + 1,25 \cdot \Delta[\text{N}_2]$$

$$\Delta([\text{O}_2] - 0,5 [\text{NO}_2^-] - 2 [\text{NH}_4^+] - 1,25 [\text{N}_2]) = -9,25 \cdot \Delta([\text{NH}_4^+] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{N}_2])$$

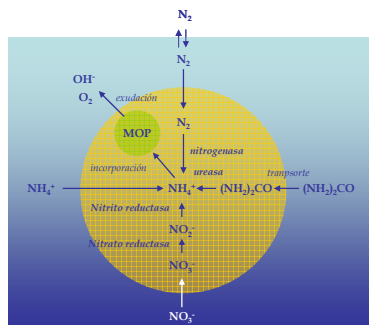
$$\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}} = -9,25 \cdot \Delta[\text{N}_T]$$

$$R_N = -\frac{\Delta\text{O}_2_{\text{cor}}}{\Delta\text{N}} = -\frac{\Delta\text{O}_2_{\text{cor}}}{\Delta\text{N}_T} = \frac{148}{16} = 9,25$$

$$R_P = -\frac{\Delta\text{O}_2_{\text{cor}}}{\Delta\text{P}} = -\frac{\Delta\text{O}_2_{\text{cor}}}{\Delta\text{P}_T} = \frac{148}{1} = 148 \quad R_C = \frac{\Delta\text{O}_2_{\text{cor}}}{\Delta\text{Corg}} = -\frac{\Delta\text{O}_2_{\text{cor}}}{\Delta\sum\text{CO}_2} = \frac{128}{106} = 1,41$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
fotosíntesis usando múltiples fuentes de N



procesos de síntesis de material biogénico
síntesis de carbonato cálcico en los océanos

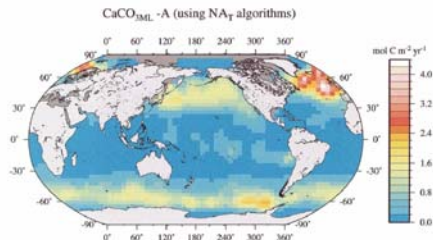


Fig. 4. Annual rate of net CaCO₃ production integrated from the surface to the base of the mixed layer as derived from the magnitude of seasonal NA_{org} decrease calculated from regional NA_T-SST algorithms and seasonal mean SST and NO_x fields. Values are expressed as mole C m⁻² yr⁻¹. Globally integrated net CaCO₃ production for 1990 is 1.1 Gt C yr⁻¹.

distribución global de la calcificación en los océanos: $1,1 \pm 0,3 \times 10^{15}$ g C/yr

Lee, 2001

procesos de síntesis de material biogénico
síntesis de carbonato cálcico en los océanos



$$\Delta A_{\text{CaCO}_3} = 2 \cdot \Delta[\text{CO}_3^{2-}] = -2 \cdot \Delta[\text{CaCO}_3]$$

$$\Delta \text{TA} = \Delta \text{TA}_{\text{org}} + \Delta \text{TA}_{\text{CaCO}_3} = \Delta \text{TA}_{\text{org}} - 2 \cdot \Delta[\text{CaCO}_3]$$

$$\Delta \text{CaCO}_3 = -\frac{1}{2} (\Delta \text{TA} - 0,92 \times \Delta[\text{NH}_4^+] + 0,08 \times \Delta[\text{N}_2] + 1,01 \times \Delta[\text{NO}_2^-] + 1,08 \times \Delta[\text{NO}_3^-] + 0,23 \times \Delta[\text{P}_T])$$

$$\Delta[\Sigma \text{CO}_2] = -\Delta[\text{Corg}] - \Delta[\text{CaCO}_3]$$

$$\Delta[\text{Corg}] = \Delta[\Sigma \text{CO}_2] - \Delta[\text{CaCO}_3] = \Delta[\Sigma \text{CO}_2]_{\text{cor}}$$

$$R_c = \frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta[\text{Corg}]} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta[\Sigma \text{CO}_2]_{\text{cor}}} = \frac{148}{106} = 1,40$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de síntesis de material biogénico
síntesis de carbonato cálcico en los océanos

$$R_N = \frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta \text{N}} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta \text{N}_T} = \frac{148}{16} = 9,25$$

$$R_P = \frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta \text{P}} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta \text{P}_T} = \frac{148}{1} = 148$$

$$R_c = \frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta[\text{Corg}]} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]_{\text{cor}}}{\Delta[\Sigma \text{CO}_2]_{\text{cor}}} = \frac{148}{106} = 1,40$$

Cocientes independientes de la fuente de N y de la calcificación

estequiometría y contribución a la alcalinidad

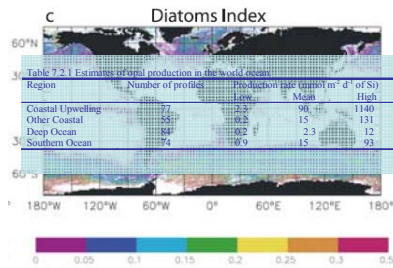
procesos de síntesis de material biogénico
síntesis de carbonato cálcico en los océanos

$\Delta C_{org} = \Delta CaCO_3 - \Delta N_T = \Delta [NO_3^-]$ (coccolitoforales usando nitrato como fuente de N)

Variable	inicial	$\Delta C_{org} = 106$	final
ΣCO_2 ($\mu mol\ kg^{-1}$)	2100	-212	1888
A ($\mu mol\ kg^{-1}$)	2348	-196	2152
pH	8.00	+0.06	8.06
$[CO_2]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	13.8	-3.1	10.7
$[HCO_3^-]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	1917	-212	1704
$[CO_3^{2-}]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	170	4	173
Ω_{ARG}	2.6		2.7
Ω_{CAL}	4.1		4.2
$pCO_2(g)$ (μatm)	370	-84	286
$[O_2]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	248	+148	396

estequiometría y contribución a la alcalinidad

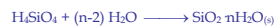
procesos de síntesis de material biogénico
síntesis de sílice biogénica en los océanos



distribución global de la silificación en los océanos: $6.85 \cdot 10^{15}$ g/yr

Bopp et al., Geophys. Res. Lett., 2005

procesos de síntesis de material biogénico
síntesis de sílice biogénica en los océanos



$$\Delta A_{Si} = \Delta [Si(OH)_3O^-] = \frac{K_{Si}}{K_{Si} + [H^+]} \cdot \Delta [SiO_2] = -0.042 \cdot \Delta [SiO_2]$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización aerobia de material biogénico
amonificación



$$\Delta T_{Aorg} = 0,92 \cdot \Delta[NH_4^+] - 0,23 \cdot \Delta[P_i] = 0,906 \cdot \Delta[NH_4^+]$$

$$R_N = -\frac{\Delta O_2}{\Delta N} = -\frac{\Delta O_2}{\Delta[NH_4^+]} = \frac{116}{16} = 7,25$$

$$R_P = -\frac{\Delta O_2}{\Delta P} = -\frac{\Delta O_2}{\Delta[HPO_4^{2-}]} = \frac{116}{1} = 116$$

$$R_C = -\frac{\Delta O_2}{\Delta C_{org}} = -\frac{\Delta O_2}{\Delta \Sigma CO_2} = \frac{116}{106} = 1,09$$

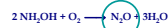
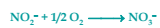
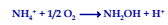
estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización aerobia de material biogénico
amonificación

Variable	inicial	$\Delta C_{org} = -106$	final
ΣCO_2 ($\mu mol \cdot kg^{-1}$)	2100	+106	2206
A ($\mu mol \cdot kg^{-1}$)	2348	+16	2364
pH	8,00	-0,19	7,81
$[CO_2]$ ($\mu mol \cdot kg^{-1}$)	13,8	+9,4	23,3
$[HCO_3^-]$ ($\mu mol \cdot kg^{-1}$)	1917	+149	2065
$[CO_3^{2-}]$ ($\mu mol \cdot kg^{-1}$)	170	-52	117
Ω_{ARG}	2,6		1,8
Ω_{CAL}	4,1		2,8
$pCO_2(g)$ (μatm)	370	+252	621
$[O_2]$ ($\mu mol \cdot kg^{-1}$)	248	-116	132

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización aerobia de material biogénico
nitrificación



nitrificación, fase I
(nitrosomonas)

nitrificación, fase II
(nitrosococcus)



$$\Delta T_{Aorg} = -1,08 \cdot \Delta[NO_3^-] - 0,23 \cdot \Delta[P_i] = -1,094 \cdot \Delta[NO_3^-]$$

$$R_N = -\frac{\Delta O_2}{\Delta N} = -\frac{\Delta O_2}{\Delta[NO_3^-]} = \frac{148}{16} = 9,25 \quad R_P = -\frac{\Delta O_2}{\Delta P} = -\frac{\Delta O_2}{\Delta[HPO_4^{2-}]} = \frac{148}{1} = 148$$

$$R_C = -\frac{\Delta O_2}{\Delta C_{org}} = -\frac{\Delta O_2}{\Delta \Sigma CO_2} = \frac{148}{106} = 1,40$$

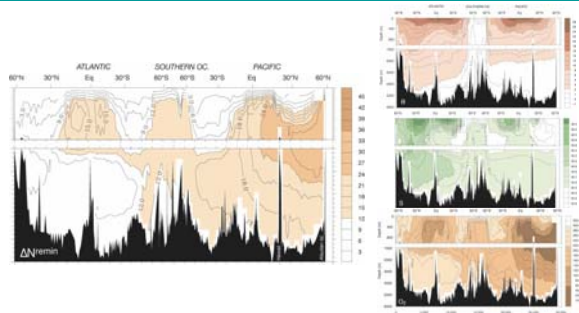
estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización aerobia de material biogénico
nitrificación

Variable	inicial	$\Delta C_{org} = -106$	final
ΣCO_2 ($\mu mol\ kg^{-1}$)	2100	+106	2206
A ($\mu mol\ kg^{-1}$)	2348	-16	2232
pH	8.00	-0.27	7.73
$[CO_2]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	13.8	+14.1	28.0
$[HCO_3^-]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	1917	+163	2079
$[CO_3^{2-}]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	170	-71	99
Ω_{ARG}	2.6		1.5
Ω_{CAL}	4.1		2.4
$pCO_2(g)$ (μatm)	370	+377	747
$[O_2]$ ($\mu mol\ kg^{-1}$)	248	-148	100

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización aerobia de material biogénico
nitrificación



distribución en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

procesos de mineralización aerobia de material biogénico
nitrificación

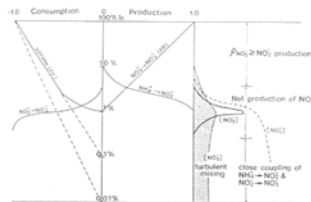
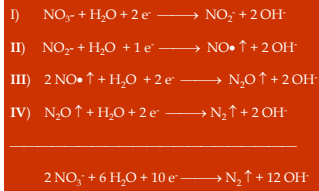


FIGURE 26. Conceptual model of biological processes contributing to the formation of a primary nitrite maximum. The relationship between pNO_3 (top) and NO_3^- (bottom) is from Olson, R. J. et al., *Plant Physiol.*, 66, 383, 1980; that between $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$ and $NO_3^- \rightarrow NH_4^+$ is discussed in Olson, R. J., *J. Mar. Res.*, 39, 203, 1981; PP, phytoplankton. (Modified version from Olson, R. J., *J. Mar. Res.*, 39, 203, 1981. With permission.)

distribución en los océanos

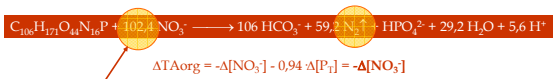
Wada & Hattori, 1991

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
desnitrificación



estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
desnitrificación



el NO_3^- se agota rápidamente!

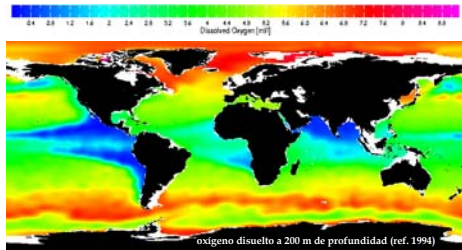
estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
desnitrificación

Variable	inicial	$\Delta\text{Corg} = -21$	final
ΣCO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2279	+21	2300
A ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2321	+20	2341
pH	7,69	-0,04	7,69
$[\text{CO}_2]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	50,7	+0,4	51,1
$[\text{HCO}_3^-]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2169	+19	2188
$[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	59,3	+0,5	59,8
Ω_{ARG}	0,91		0,92
Ω_{CAL}	1,43		1,44
$p\text{CO}_2(\text{g})$ (μatm)	1353	12	1365
$[\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	0	0	0

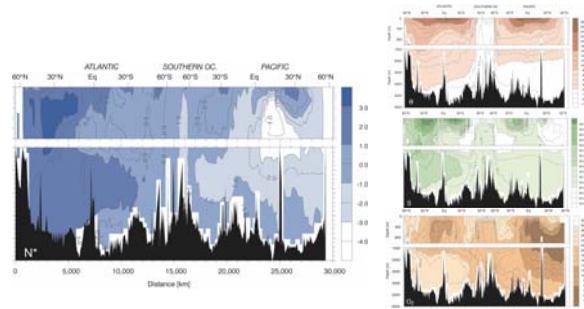
estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
desnitrificación



distribución global de la desnitrificación en los océanos

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
desnitrificación



distribución global de la desnitrificación en los océanos

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
sulfato-reducción



$$H_2S \xrightleftharpoons{K_{H2S}} HS^- + H^+$$

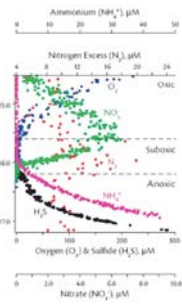
$$A_{H2S} = [HS^-] = [H_2S]_{T} \cdot \frac{K_{H2S}}{K_{H2S} + [H^+]}$$

$$\Delta T_{Aorg} = -2 \cdot \Delta[SO_4^{2-}] + 0,92 \cdot \Delta[NH_4^+] - 0,94 \cdot \Delta[P_1] = 8,11 \Delta[NH_4^+]$$

	pKa	$\epsilon_{4,25}$	$\epsilon_{7,3}$	$\epsilon_{7,3} - \epsilon_{4,25}$
HS ⁻ /H ₂ S	6,69	0,000	-0,866	-0,866

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
sulfato-reducción



distribución de la sulfato-reducción en los océanos

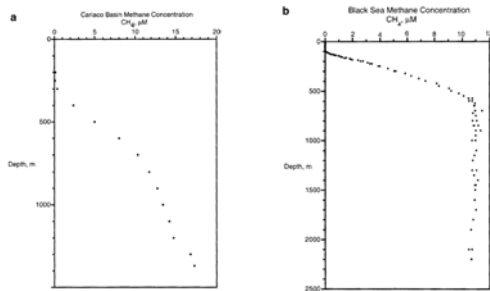
procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
fermentación



$$\Delta A_{org} = 0,92 \Delta[NH_4^+] - 0,94 \Delta[P_1] = 0,86 \cdot \Delta[NH_4^+]$$

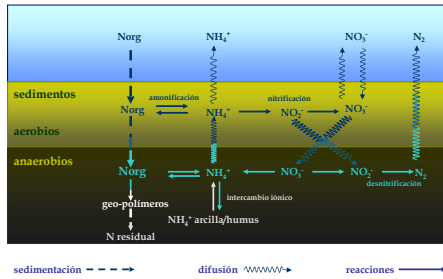
estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
fermentación



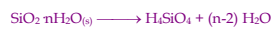
distribución de la fermentación en los océanos

procesos de mineralización anaerobia de material biogénico
procesos en lo sedimentos



Klump & Martens, 1983

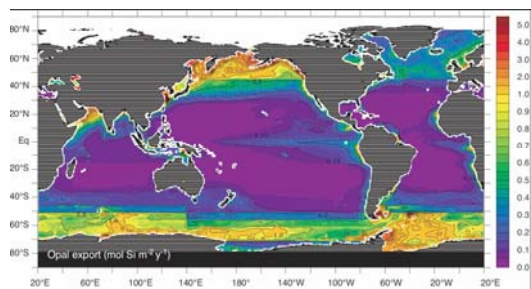
procesos de mineralización de material biogénico inorgánico
mineralización de estructuras silíceas



$$\Delta A_{\text{Si}} = \Delta [\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-] = \frac{K_{\text{Si}}}{K_{\text{Si}} + [\text{H}^+]} \cdot \Delta [\text{SiO}_2] = -0.042 \cdot \Delta [\text{SiO}_2]$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

procesos de mineralización de material biogénico inorgánico
mineralización de estructuras silíceas



distribución global de la disolución de BSi en los océanos

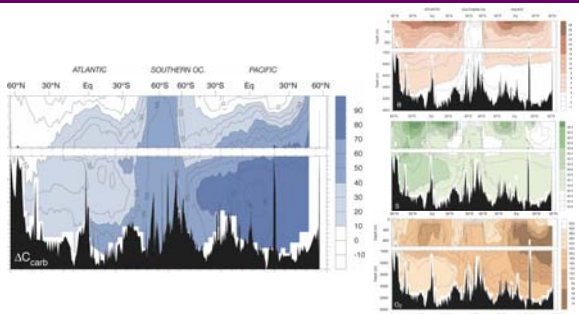
procesos de mineralización de material biogénico inorgánico
 mineralización de estructuras calcáreas



$$\Delta A_{\text{CaCO}_3} = 2 \cdot \Delta[\text{CO}_3^{2-}] = -2 \cdot \Delta[\text{CaCO}_3]$$

estequiometría y contribución a la alcalinidad

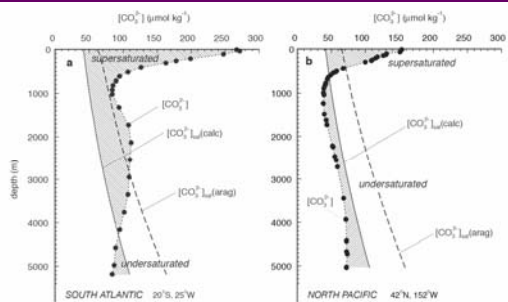
procesos de mineralización de material biogénico inorgánico
 mineralización de estructuras calcáreas



distribución global de la descalcificación en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/hgruber/publications/textbook>)

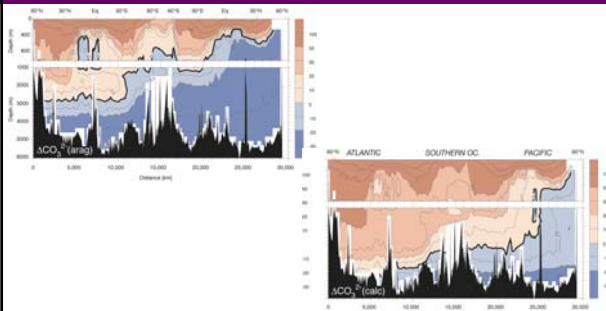
procesos de mineralización de material biogénico inorgánico
 mineralización de estructuras calcáreas



distribución global de la descalcificación en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/hgruber/publications/textbook>)

procesos de mineralización de material biogénico inorgánico
 mineralización de estructuras calcáreas



distribución global de la descalcificación en los océanos

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

procesos metabólicos emergentes
 cuestiones candentes sobre el metabolismo del nitrógeno

Nuevos micro-organismos nitrificadores

ammonium oxidizing bacteria: $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$ (*nitrosomonas*)

nitrite oxidizing bacteria: $\text{NO}_2^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ (*nitrosococcus*)

ammonia oxidizing archaea: $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$
 (quimioautótrofo)

Nuevos microorganismos fijadores de N_2

Trichodesmium

cianobacterias (*Synechococcus*, *Anabaena*, ...)

bacterias hererótroficas (gamma y alfa-proteobacterias)

procesos metabólicos emergentes
 cuestiones candentes sobre el metabolismo del nitrógeno

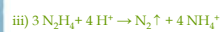
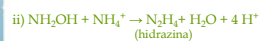
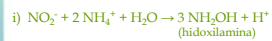
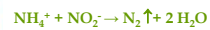
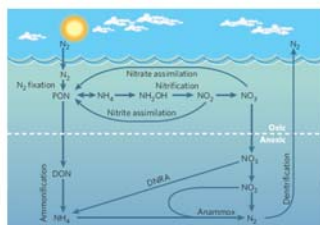


Figure 4 | Marine N cycle, including losses of ammonium and nitrite as N_2 owing to anammox. PON, particulate organic nitrogen, including phytoplankton; DON, dissolved organic nitrogen; DNRA, dissimilatory nitrate reductase to ammonium.

la nueva ruta anammox

Ward et al., Oceanography, 2007

procesos metabólicos emergentes
cuestiones candentes sobre el metabolismo del nitrógeno

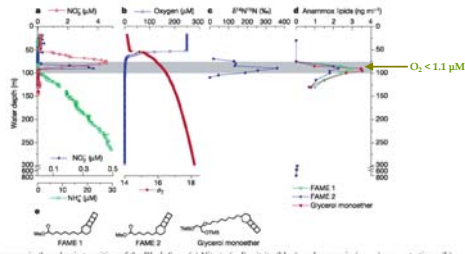
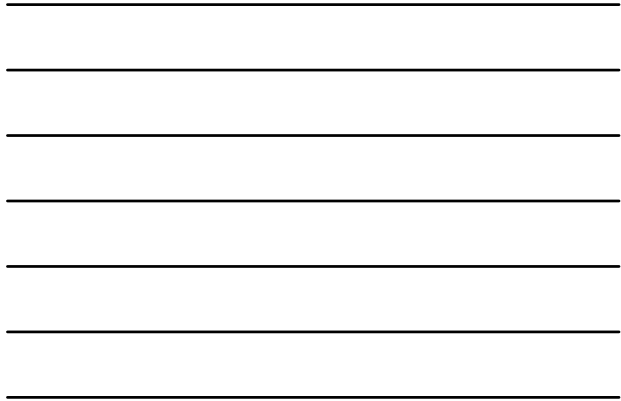


Figure 3. Anammox in the suboxic transition of the Black Sea. (a) Nitrate (red), nitrite (blue), and ammonium (green) concentrations; (b) O₂ concentrations (blue) and water density (red); (c) vertical distribution of ¹⁵N/¹⁴N produced in incubation experiments; (d) distributions of the three ladderane lipids, FAME 1, FAME 2, and glycerol monoether; (e) structures of the ladderane lipids analyzed. The suboxic transition zone is shown in the grey shaded area. Reproduced by permission from Macmillan Publishers Ltd. Nature (http://www.nature.com), ref 55, copyright 2003.

la nueva ruta anammox

Brandes et al., Chem Rev, 2007



procesos metabólicos emergentes
cuestiones candentes sobre el metabolismo del nitrógeno

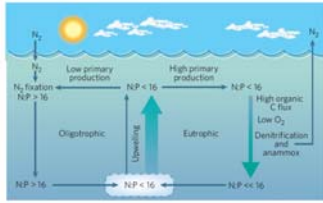
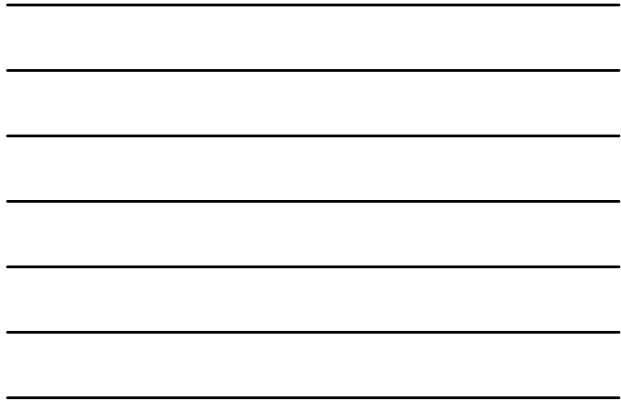


Figure 2. The global ocean balance between N₂ fixation and the loss of fixed N through anammox and denitrification. Waters upwelling to the surface are generally slightly depleted in N relative to P (below Redfield). Where upwelling of N and P is substantial (eutrophic regions), primary production is high, resulting in the sinking of large amounts of organic matter. As this organic matter is broken down and its N and P are stabilized, a large fraction of the available O₂ is consumed. In these suboxic waters, anammox and denitrification converts NH₄⁺ and NO₃⁻ to N₂, resulting in a loss of biologically reactive N from the system and a marked decrease in the deep ocean N:P ratio. In contrast, where upwelling of N and P is low (oligotrophic regions), primary production is reduced and often dominated by N₂ fixing cyanobacteria, which are favored in low nutrient, N-depleted surface waters. N₂ fixation increases the N:P ratio of the organic matter to values above the Redfield ratio, which is eventually remineralized to produce waters enriched in N. However, global rates of N₂ fixation are not sufficient to balance the losses of fixed N to anammox and denitrification. Consequently, the contemporary ocean has a mean N:P ratio slightly less than the Redfield ratio.

desbalance entre fijación N₂ y desnitrificación

Arrigo, Nature, 2005



procesos metabólicos emergentes
cuestiones candentes sobre el metabolismo del nitrógeno

Table 1. Simplified¹ pro-forma present-day oceanic fixed-N budgets [in Tg] and the unfractioated fractionated ratio².

Process	G&S 2002	G2004	C et al. 2001	C 2007
Nitrogen Fixation	132 ± 41	135 ± 51	132	135 ^{***}
Benthic Denitrification	95 ± 20	180 ± 50	300	300 ^{***}
U:F Ratio	1.2	3.6	3.8	3.8
Water Column Denit.	80 ± 20	50 ± 20	150	150 ^{***}
Totals (all sources&sinks)	+34 ± 53	5 ± 78	-188	-234

¹ G&S 2002 = Gruber and Sarmiento (2002). G 2004 = Gruber (2004). C et al. (2001) = Codispoti et al. (2001), and C 2007 = this paper. Other significant sources (in Tg N a⁻¹) include riverine inputs estimated by the above budgets as 76–80±14. Estimates for atmospheric inputs are as follows: G&S 2002 = 30±5, C et al. = 86, G 2004 = 50 & C 2007 = 30. Benthic nitrogen fixation was taken to be 15±10 in all of the above budgets, and is lumped with water column nitrogen fixation. Other sinks include burial which is 25±10 in all budgets, and N₂O loss to the atmosphere taken as 4±2 in G&S 2002 and G 2004, and as 6 in C et al. (2001), and C 2007. Some budgets suggest a loss of ~1 Tg N a⁻¹ due to organic-N export from the ocean.

² The arrows and the value **57 indicate that with respect to isotopic fractionation of N, this paper assumes that 38% of total water column denitrification behaves like sedimentary denitrification. Unfractioated (sediments + water) fractionated denitrification ratios (U:F) are shown in blue.

desbalance entre fijación N₂ y desnitrificación

Codispoti, Biogeosciences, 2007



procesos metabólicos emergentes
 cuestiones candentes sobre el metabolismo del fósforo

ARTICLE
 Aerobic production of methane in the sea

DAVID M. KARL*, LUCAS BEVERIDGE†, KIMM M. BLOOMWAL*, MATTHEW J. CHERRY†,
 SOFIA C. MARTINEZ†, AND CONRADO F. DELGADO†

*University of Rhode Island, Narragansett, Rhode Island 02882, USA
 †University of California, Berkeley, Berkeley, California 94720, USA
 *E-mail: dkarl@uri.edu

Received 20 June 2008; accepted 10 September 2008

Methane is a potent greenhouse gas that has contributed approximately 10% to the Earth's warming since pre-industrial times. It would not exist as an important source of methane, comprising 10% of natural global methane, but it exists in global quantities because methane production is greatly enhanced by geotectonic methane seepage into the water column at sites of the mid-ocean ridge superplume and other tectonic concentrations, but the origin of the methane, which has been shown to be produced biotically by anaerobic methanogenic archaea and bacteria. Here, we suggest that these production sites are also sites of aerobic methanogenesis, an oxygen-dependent metabolic pathway. We show that aerobic production of methane as the product of aerobic hydrocarbon decomposition in phytoplankton communities. Methanogenesis decomposition and methane production may be enhanced by the activity of photosynthetic microorganisms. We suggest that aerobic methane production will be sensitive to changes in water column stratification and nutrient limitation that act back to modify greenhouse gas production.

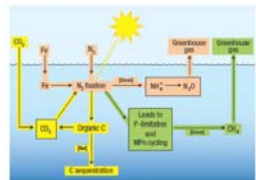


Figure 3 Schematic representation of the hypothetical greenhouse-gas balance for an iron (Fe)-stimulated, nitrogen (N)-fixing bloom in the North Pacific gyre. C: carbon; N₂: atmospheric N₂; nitrous oxide; CO₂: carbon dioxide; CH₄: methane.

la complejidad del ciclo del P: síntesis aerobia de metano

Karl et al., Nature Geosciences, 2008

IV. Ciclos biogeoquímicos en los océanos



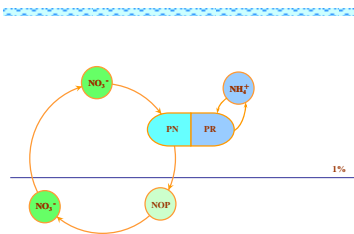
X. Antón Álvarez Salgado
CSIC, Instituto de Investigaciones Mariñas
C/ Eduardo Cabello 6, 36208 - Vigo
<http://www.iim.csic.es>



estructura de esta presentación ciclos biogeoquímicos en los océanos

- 1 la bomba biológica en los océanos: antes (1980's) y después (1990's)
- 2 ciclo del material orgánica: los casos del nitrógeno y fósforo en los océanos
- 3 ciclo del material inorgánico: los casos del silicio y el carbonato cálcico

la bomba biológica en los océanos la bomba biológica de los años 1980



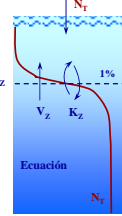
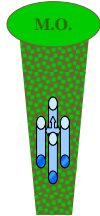
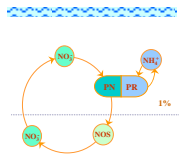
el modelo de Eppley & Petersen (1979)

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980

$^{15}\text{NO}_3^-$, $^{15}\text{NH}_4^+$

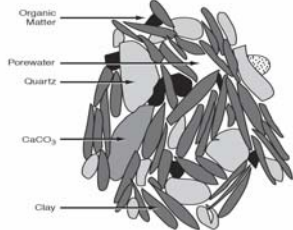
trampas de sedimento

balances geoquímicos



estimando la producción nueva o explotable

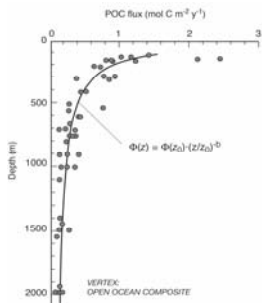
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



estimando la producción nueva o explotable

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

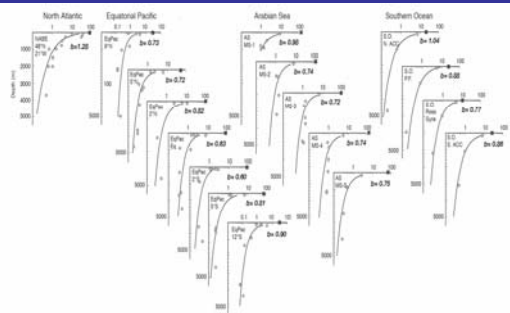
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



trampas de sedimentación

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

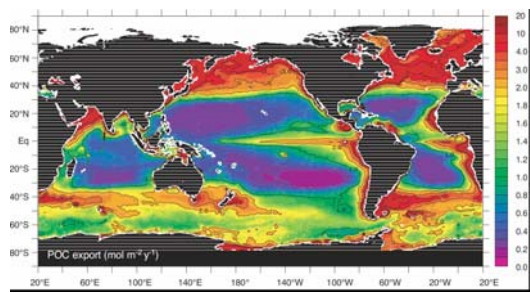
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



trampas de sedimentación

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

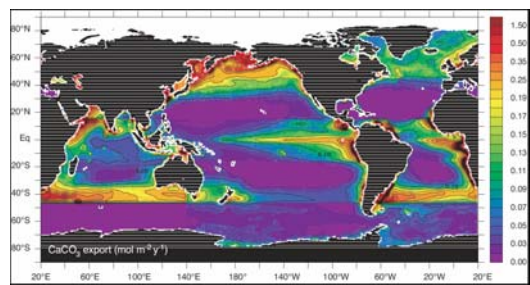
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



trampas de sedimentación: flujo en la interfase epi-mesopelágica (150 m)

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

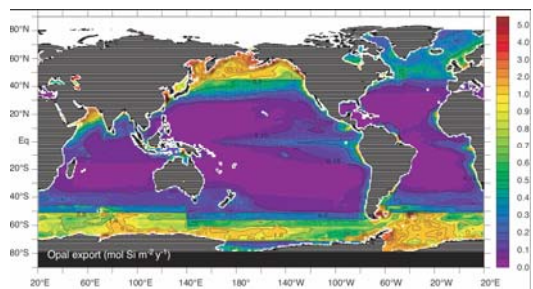
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



trampas de sedimentación: flujo en la interfase epi-mesopelágica (150 m)

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ngruber/publications/textbook>)

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



trampas de sedimentación: flujo en la interfase epi-mesopelágica (150 m)

Sarmiento & Gruber, 2006 (<http://www.up.ethz.ch/people/ingruber/publications/textbook>)

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980

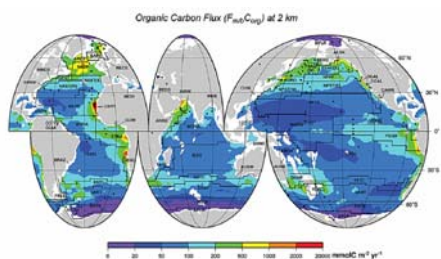


Fig. 9. Global parameterization of $F_{orgC_{org}}$ in $mmolC\ m^{-2}\ yr^{-1}$ based on individual TS-trap data sets from four model domains—the Trade Wind Domain (as in Longhurst et al., 1995), the Arabian Sea Region, the Antarctic Zone, and data from default stations—projected on the geography of biogeochemical province and stations that were used for analyzing the data presented in this paper.

trampas de sedimentación: flujo en la interfase meso-batipelágica (2 km)

Honjo et al., Prog. Oceanogr., 2008

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980

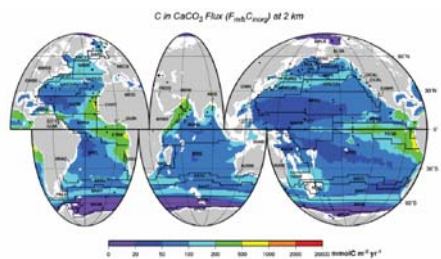


Fig. 10. Global parameterization of $F_{orgC_{org}}$ in $mmolC\ m^{-2}\ yr^{-1}$ based on individual TS-trap data sets from four model domains as in Fig. 9.

trampas de sedimentación: flujo en la interfase meso-batipelágica (2 km)

Honjo et al., Prog. Oceanogr., 2008

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980

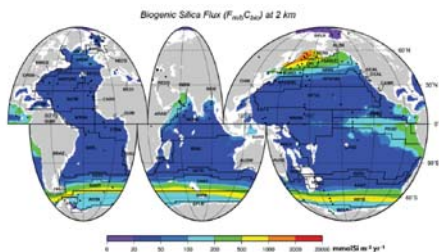
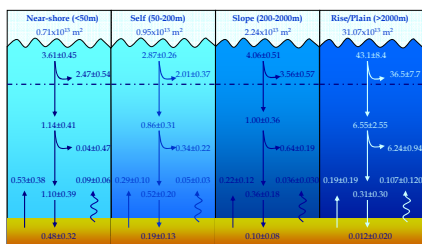


Fig. 11. Global parameterization of F_{biosil} , in $\text{mmolSi m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ based on individual TS-crop data sets from four model domains as in Fig. 9.

trampas de sedimentación: flujo en la interfase meso-batipelágica (2 km)

Honjo et al., Prog. Oceanogr., 2008

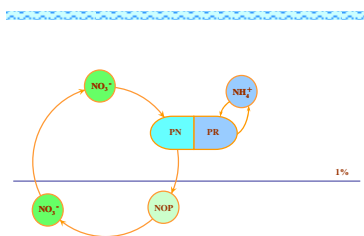
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



trampas de sedimentación: resumen de flujos de carbono orgánico (Pg C/a)

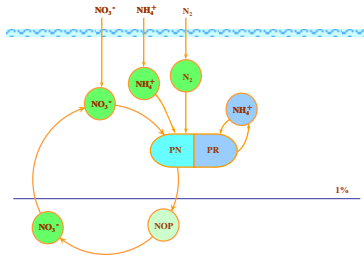
Dunne et al., Global Biogeochem. Cy., 2007

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



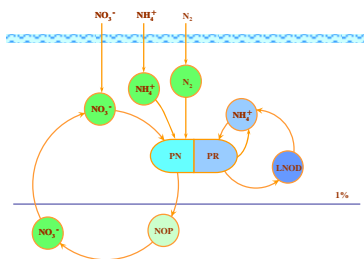
los aportes atmosféricos entran en escena

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1980



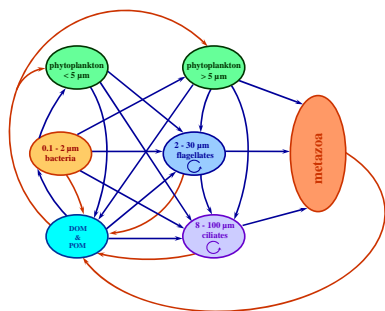
los aportes atmosféricos entran en escena

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



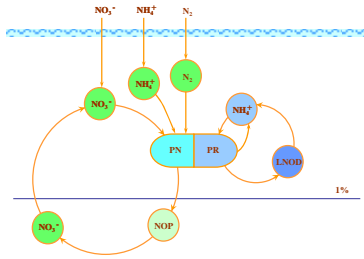
1-MOD: reciclado en escala de horas-días

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



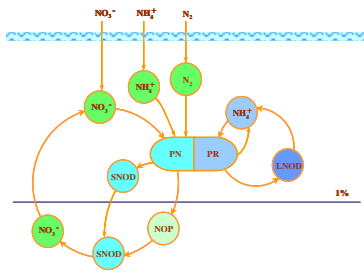
1-MOD: reciclado en escala de horas-días

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



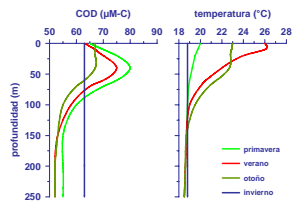
s-MOD: reciclado en escala de semanas-meses

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



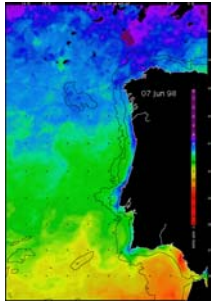
s-MOD: reciclado en escala de semanas-meses

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



s-MOD: reciclado en escala de semanas-meses

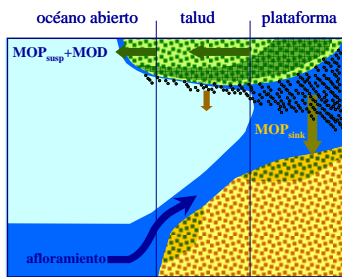
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



s-MOD: reciclado en escala de semanas-meses

Álvarez-Salgado et al., Limnol. Oceanogr., 2007

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



s-MOD: reciclado en escala de semanas-meses

Álvarez-Salgado et al., Limnol. Oceanogr., 2007

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990

Table 1. Compilation from published dissolved and suspended particulate organic carbon (DOC, POC) and total inorganic nitrogen (TN) concentrations in specified (top, average of 100–200 m depth range) and surface collected (see upper 50 m off Iberia and upper 100 m off SW Africa region of the study) fluxes at the shelf break, DOC and POC reservoirs (DOC_{res}, POC_{res}) and inorganic carbon deficit (IC) in shelf-break surface waters, percentage of the reported organic material in the dissolved form ((DOC/DOC_{res} + POC/POC_{res}) and percentage of the new production that is exported off-shelf: ((DOC_{res} + POC_{res}) / volume transport (VT)) of shelf surface water and organic carbon flux (F_{OC}) fluxes reported by the fluxes (vertical bars) area (A) of the shelf that is equivalent to each sampling station. Primary production in this area (PP), and the percentage of PP exported by the fluxes ((DOC_{res} + POC_{res})/PP), fluxes: Elkhart transport rate (abbreviations).

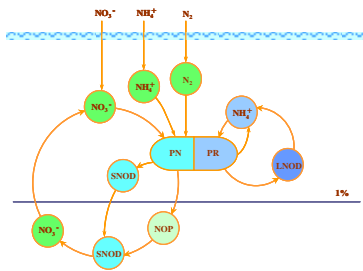
Panel		SW Iberia		SW Africa	
		42°–43°N Apr–Sep 1990	30°–31°N Sep–Oct 1997	26°–26°N Aug 1999	
DOC (μmol L ⁻¹)	Exp	43.0 ^a	12.0 ^b	60.0 ^c	
DOC (μmol L ⁻¹)	Dist	79.0 ^d	75.0 ^e	60.0 ^c	
POC (μmol L ⁻¹)	Exp	1.0 ^f	0.9 ^g	1.7 ^h	
POC (μmol L ⁻¹)	Dist	10.1 ⁱ	2.1 ^j	6.0 ^k	
N _T (μmol L ⁻¹)	Exp	9.0 ^l	10.0 ^m	8.0 ⁿ	
DOC (μmol L ⁻¹)	Dist	6.1 ^o	0.1 ^p	0.1 ^q	
DOC (μmol L ⁻¹)		12.6	24.4	30	
DOC (μmol L ⁻¹)		8.7	1.7	4.3	
DOC (μmol L ⁻¹)		79	14	10	
(DOC _{res})/(DOC _{res} + POC _{res})		94%	95%	87%	
(DOC _{res})/(DOC _{res} + POC _{res})		10%	10%	10%	
(IC)/(IC _{res} + POC _{res})		1.4 × 10 ⁻³	4.9 × 10 ⁻³	7.2 × 10 ⁻²	
A (km ²)		3,600	6,600	13,600	
F _{OC} (kg C yr ⁻¹)		4.1 × 10 ¹⁰	1.1 × 10 ¹⁰	1.1 × 10 ¹⁰	
F _{OC} (kg C yr ⁻¹)		120	400	250	
F _{OC} (kg C yr ⁻¹)		4,000	7,000	7,000	
PP (g C m ⁻² yr ⁻¹)		200	400	300	
(DOC _{res} + POC _{res})/PP		2.0	4.0	2.4	
Elkhart transport ratio		2.0	4.0	2.4	

^a Álvarez-Salgado et al. (1995)
^b Gómez-Medina et al. (2004)
^c Gómez-Medina et al. (2004)
^d Álvarez-Salgado et al. (1995)
^e Álvarez-Salgado et al. (1995)
^f Álvarez-Salgado et al. (1995)

s-MOD: reciclado en escala de semanas-meses

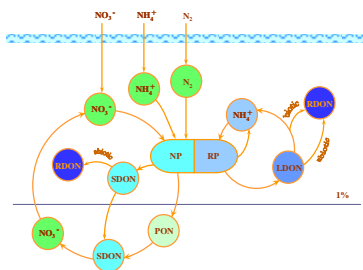
Álvarez-Salgado et al., Limnol. Oceanogr., 2007

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



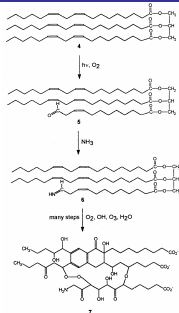
r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



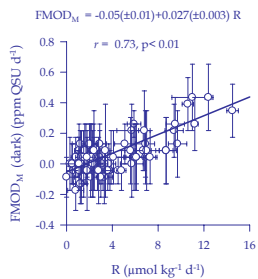
r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: reciclado en escala de años-milenios: procesos abióticos

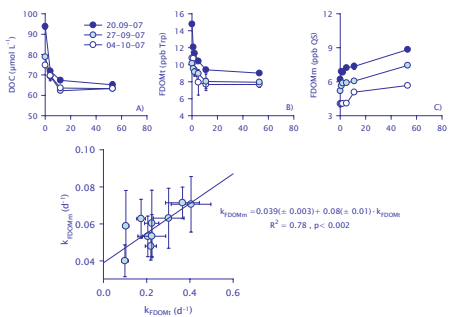
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: reciclado en escala de años-milenios: procesos bióticos

Nieto-Cid et al., Limnol. Oceanogr., 2006

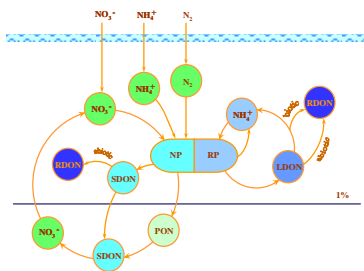
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: reciclado en escala de años-milenios: procesos bióticos

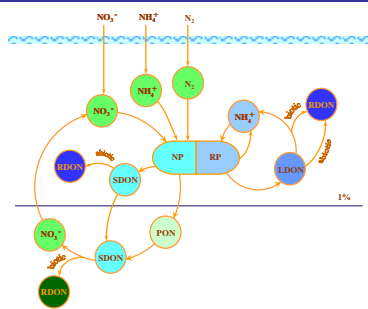
Lonborg et al., Limnol. Oceanogr., enviado

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



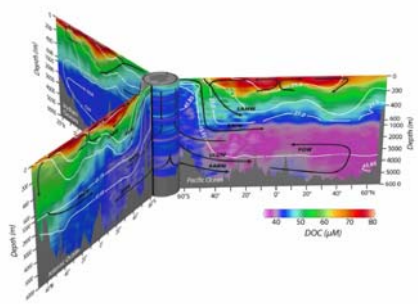
r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

Hansell et al., 2009

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990

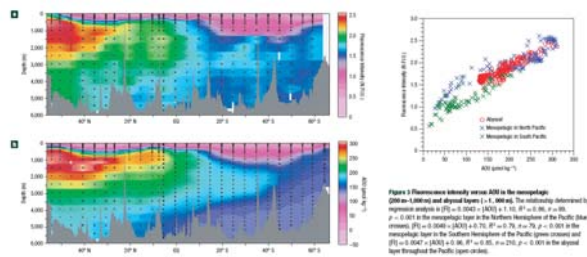
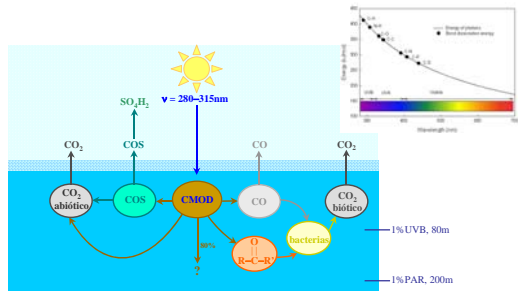


Figure 3 Contour maps of fluorescence intensity and AOC along the tracks of TAP and TAP II. a,b. Levels of fluorescence intensity (a.u.) and AOC (μM). Contour maps were downloaded using Ocean Data View[®].

r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

Yamashita and Tanoue, Nature, 2008

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: descomposición fotoquímica en aguas superficiales

Yamashita and Tanoue, Nature, 2008

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990

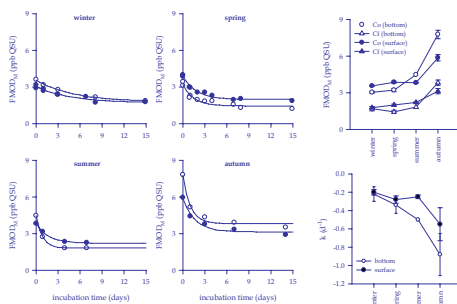
Table 1. Biologically available compounds formed via photochemical processes from aquatic DOM.

Compound	h/W	Structure	Reference	Compound	h/W	Structure	Reference
Low MW Organic Comp. class				Methane	30	$^{\circ}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{CH}_3-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Dahlke et al. 1996
Acetolactate	44	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{O}$	Mopper and Stoecken 1996; Mopper et al. 1999; Kieber et al. 1999	Methylglyoxal	12	$\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Mopper and Stoecken 1996
Acetone	79	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{O}$	Ward et al. 1995; Dahlke et al. 1996	Oxalate	18	$^{\circ}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Dahlke et al. 1996
Acetone	18	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Mopper and Stoecken 1996	Propenal	39	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Mopper and Stoecken 1996
Chloro	103	$^{\circ}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Ward et al. 1995	Pyruvate	17	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Kieber and Mopper 1987; Kieber et al. 1999; Mopper et al. 1999; Ward et al. 1995
Formolactate	16	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}$	Mopper and Stoecken 1996; Mopper et al. 1999; Kieber et al. 1999	Carbon Gases			
Formate	5	$\overset{\circ}{\text{C}}-\text{O}$	Ward et al. 1995; Dahlke et al. 1996	Carbon Monoxide	39	CO	Mopper et al. 1999; Janda 1994; Yabumoto and Zapp 1993; Johnson and Zapp 1994; Miller and Zapp 1993
Glyoxal	18	$\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Mopper and Stoecken 1996; Mopper et al. 1999	Nitrate			
Glyoxalate	73	$\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Kieber and Mopper 1987; Mopper et al. 1999; Kieber et al. 1999	Ammonium	17	NH_4^+	Bertram et al. 1996
Levalinate	1.3	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$	Ward et al. 1995	Phosphate	39	PO_4^{3-}	Francor and Heath 1982

r-MOD: descomposición fotoquímica en aguas superficiales

Moran & Zepp, Limnol. Oceanogr., 1997

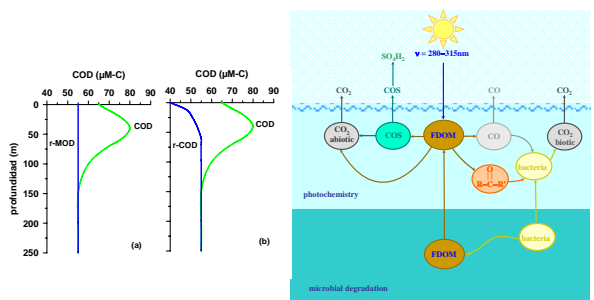
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: descomposición fotoquímica en aguas superficiales

Nieto-Cid et al., Limnol. Oceanogr., 2005

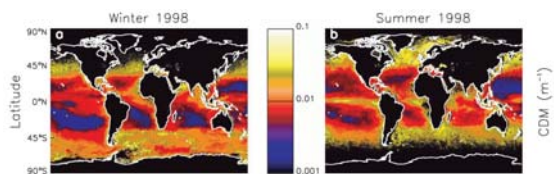
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: descomposición fotoquímica en aguas superficiales

Nieto-Cid et al., Limnol. Oceanogr., 2005

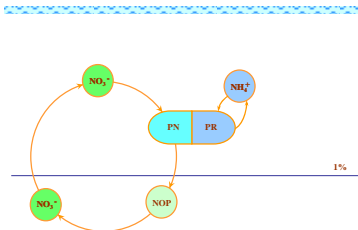
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



r-MOD: reciclado en escala de años-milenios

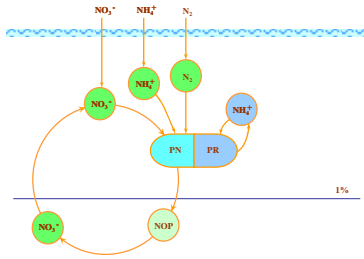
Siegel et al., J. Geophys. Res., 2002

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



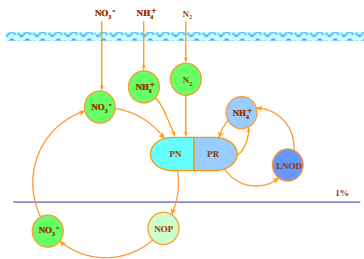
MOD: recapitulando

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



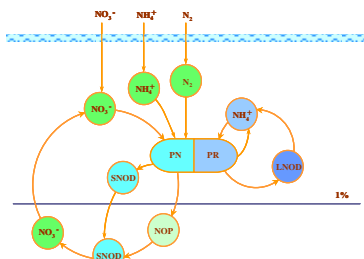
MOD: recapitulando

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



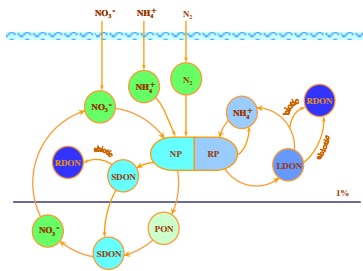
MOD: recapitulando

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



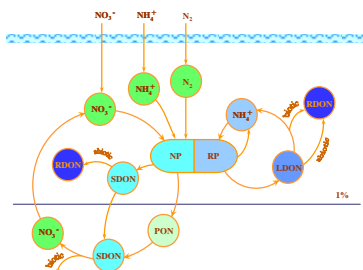
MOD: recapitulando

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



MOD: recapitulando

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



MOD: recapitulando

la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990

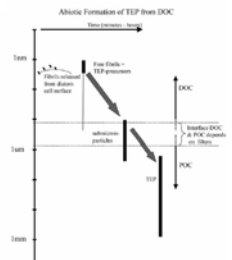
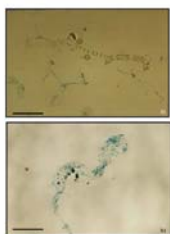
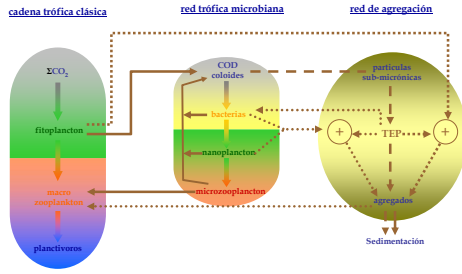


Fig. 5. (a) Transparent exopolymer particles (TEP) as commonly observed during growth of *Heterosigma*. (b) TEP are made visible by staining with osmium tetroxide. (c) TEP like TEP with enriched natural particles. Scale bar is 1.1 µm.

La materia coloidal: exopolímeros transparentes particulados

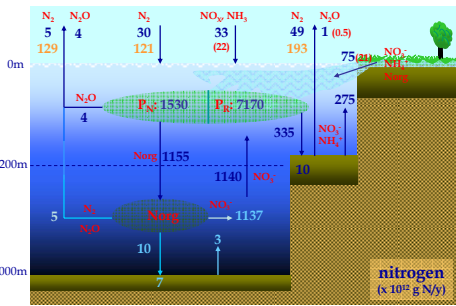
la bomba biológica en los océanos
la bomba biológica de los años 1990



La materia coloidal: exopolímeros transparentes particulados

Passow, Progress Oceanogr., 2002

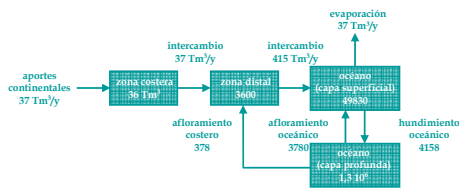
ciclo del material orgánico en los océanos
el caso del nitrógeno



Galloway et al., Biogeochemistry, 2004

Wollast, 1993

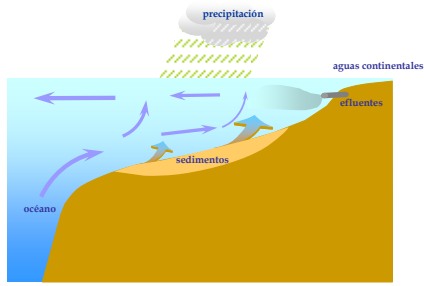
ciclo del material orgánico en los océanos
el caso del nitrógeno



océano abierto *versus* zonas costeras

Slomp & Van Cappellen, Biogeosciences, 2007

ciclo del material orgánico en los océanos
el caso del nitrógeno



ciclo del nitrógeno en zonas costeras

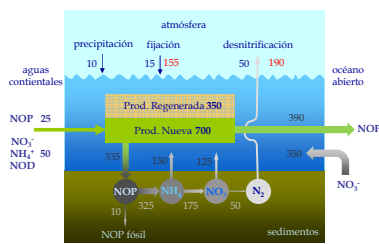
ciclo del material orgánico en los océanos
el caso del nitrógeno

- ▶ representan <10% del área y <1% del volumen de los océanos
- ▶ en ellas ocurre entre el 25% y el 50% de la producción nueva
- ▶ en ellas ocurre el 80% de la sedimentación de los océanos
- ▶ en ellas se recolecta el 90% de los recursos pesqueros y marisqueros del mundo

ciclo del nitrógeno en zonas costeras

Gattuso et al., 1998

ciclo del material orgánico en los océanos
el caso del nitrógeno



ciclo del nitrógeno en zonas costeras

Galloway et al., Biogeochemistry, 2004

Wollast, 1993

V. Impacto del cambio global sobre los ciclos biogeoquímicos en los océanos



X. Antón Álvarez Salgado
CSIC, Instituto de Investigaciones Mariñas
C/ Eduardo Cabello 6, 36208 - Vigo
<http://www.iim.csic.es>



estructura de esta presentación pinceladas sobre los temas más candentes

Impactos del cambio global en los océanos sobre los ciclos del ...

- oxígeno
- nitrógeno
- fósforo
- silicio

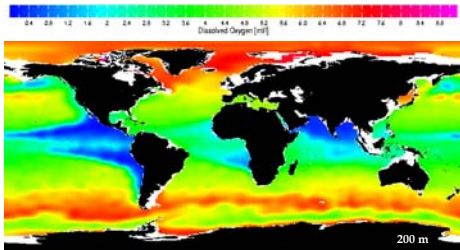
cambio global y oxígeno en los océanos extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos

hipoxia: concentraciones de $O_2 < 0.5 \text{ ml l}^{-1}$ ($< 22 \mu\text{M}$)

suboxia: concentraciones de $O_2 < 0.2 \text{ ml l}^{-1}$ ($< 10 \mu\text{M}$)
evidencia de desnitrificación
no evidencia de sulfato reducción

anoxia: no hay O_2
 $HS^- > 10 \mu\text{M}$
evidencia de sulfato reducción

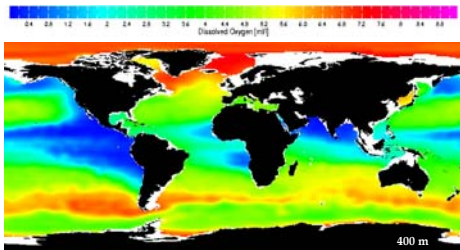
cambio global y oxígeno en los océanos
extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos



oxígeno disuelto a 200 m de profundidad (ref. 1994)

<http://ingrid.ligo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>

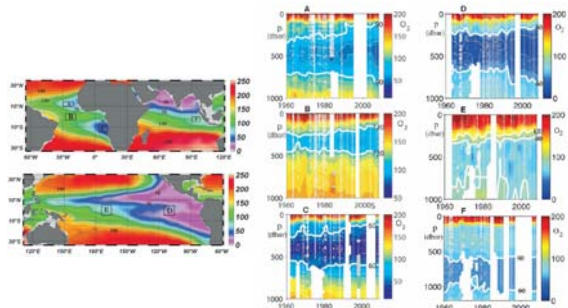
cambio global y oxígeno en los océanos
extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos



oxígeno disuelto a 400 m de profundidad (ref. 1994)

<http://ingrid.ligo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>

cambio global y oxígeno en los océanos
extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos



latitudes tropicales de los océanos

Stramma et al, Science, 2008

cambio global y oxígeno en los océanos
 extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos

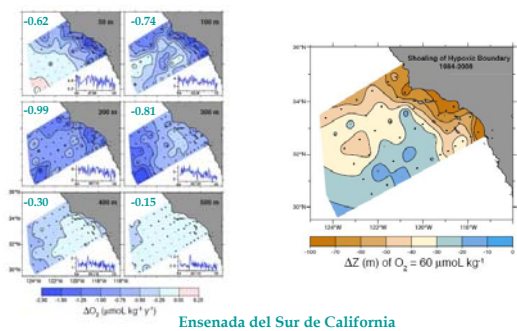
Table 1. Linear trends of temperature and oxygen with 95% confidence intervals (2 σ) since 1960 in a 300- to 700-m layer for select ocean areas, and integrated oxygen loss, assuming a nominal density of 1027.2 kg m⁻³.

Ocean areas (Fig. 1)	Temperature trend (°C year ⁻¹)	Oxygen trend ($\mu\text{mol kg}^{-1}\text{ year}^{-1}$)	Integrated oxygen loss ($\text{mmol m}^{-2}\text{ year}^{-1}$)
Area A	-0.009 ± 0.008	-0.24 ± 0.13	136
Area B	+0.005 ± 0.008	-0.19 ± 0.12	74
Area C	+0.002 ± 0.011	-0.17 ± 0.11	74
Area D	-0.001 ± 0.009	-0.13 ± 0.32	49
Area E	-0.010 ± 0.008	-0.19 ± 0.20	74
Area F	+0.005 ± 0.007	-0.09 ± 0.21	37
N. Pacific, 100 to 400 m depth (2 σ)	+0.005 to +0.012	-0.39 to -0.70	165

latitudes tropicales de los océanos

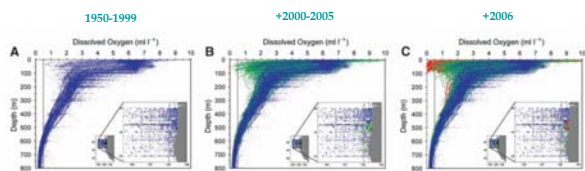
Stramma et al., Science, 2008

cambio global y oxígeno en los océanos
 extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos



Bograd et al., GRL, 2008

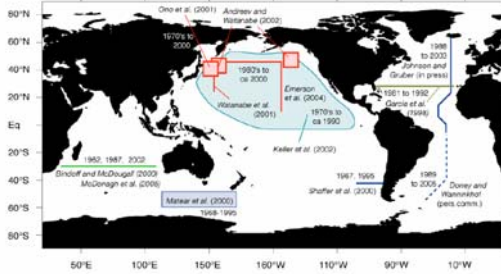
cambio global y oxígeno en los océanos
 extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos



afloramiento del norte de California

Chang et al., Science, 2008

cambio global y oxígeno en los océanos
 extensión de las zonas de mínimo oxígeno en los océanos

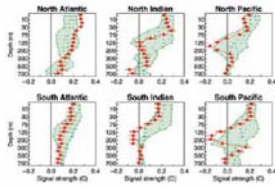


... y en otros muchos sitios

Gruber et al., 2007

cambio global y oxígeno en los océanos
 causas de la pérdida de oxígeno en los océanos

Calentamiento superficial: 22% de la pérdida (Joos et al. 2003)

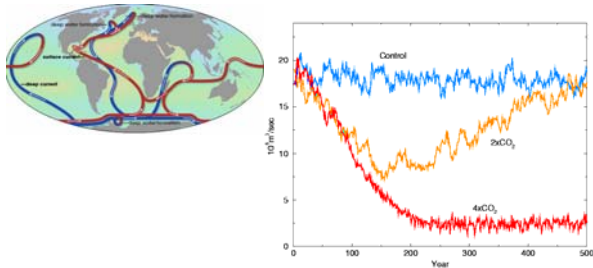


calentamiento de los océanos

Barnett et al., Science, 2005

cambio global y oxígeno en los océanos
 causas de la pérdida de oxígeno en los océanos

Circulación + mineralización: ~78% de la pérdida (Joos et al. 2003)



ralentización de la circulación y ventilación de los océanos

cambio global y oxígeno en los océanos

causas de la pérdida de oxígeno en los océanos

Circulación + mineralización: ~78% de la pérdida (Joos et al. 2003)

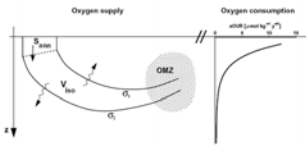


Fig. 4. Conceptual view of the supply and consumption of oxygen. (left) Interior ocean ventilation through a volume oxygen flux through V_{int} into an ocean volume V_{int} bounded by isopycnals σ_t and σ_b . The annual net flux originates from the winter mixed layer base (broken line) in the mixing region. The OMZ is located far away from the surface. (right) While ocean transport underlies the integrated water which flows from the surface, consumption reduces the oxygen content as expressed through an apparent oxygen utilization rate (AOU) which is depth dependent.

ralentización de la circulación y ventilación de los océanos

Karstensen et al. Prog. Oceanogr., 2008

cambio global y oxígeno en los océanos

consecuencias de la pérdida de oxígeno en los océanos

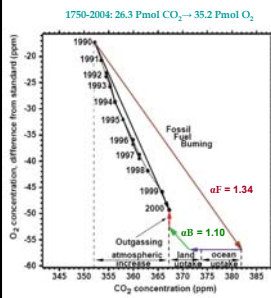


Table 1. Revised Global CO_2 Budgets (in $GtC\ y^{-1}$) Based on Measurements of Atmospheric CO_2 and O_2 and Estimated Ocean Outgassing of O_2 .

	1980 to 1989	1990 to 1999
Atmospheric increase	3.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1
Fossil emissions	5.4 ± 0.3	6.3 ± 0.4
Ocean atmosphere flux	-1.7 ± 0.6 (0.9 ± 0.6)	1.4 ± 0.4 (1.5 ± 0.4)
Land atmosphere flux	-4.4 ± 0.7 (0.2 ± 0.7)	-4.2 ± 0.7 (0.2 ± 0.7)
Land use change	2.0 ± 0.8	2.2 ± 0.8
Residual terrestrial sink	-2.4 ± 1.1	-2.9 ± 1.1

$$\Delta CO_2 = F - O - B$$

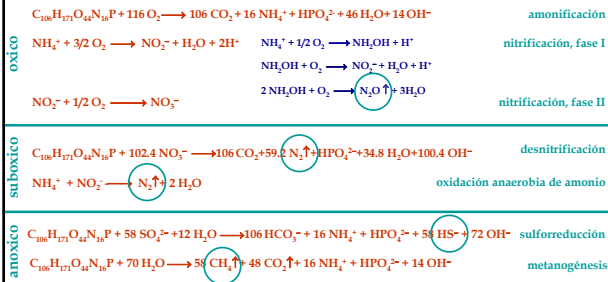
$$\Delta O_2 = -\alpha_F F + \alpha_B B + Z$$

revisión balance O_2 atmósfera-océano (implicado en cálculo balance del carbono)

Plattner et al., Global Biogeochem. Cy., 2002

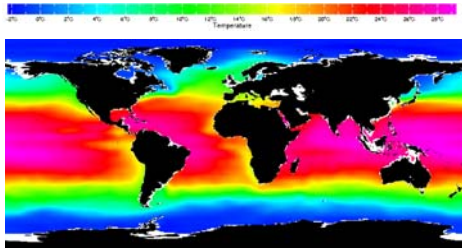
cambio global y oxígeno en los océanos

consecuencias de la pérdida de oxígeno en los océanos



alteración del ciclo del nitrógeno

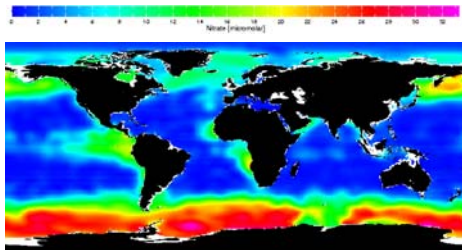
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



distribución global de temperatura superficial

<http://ingrid.ldgo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>

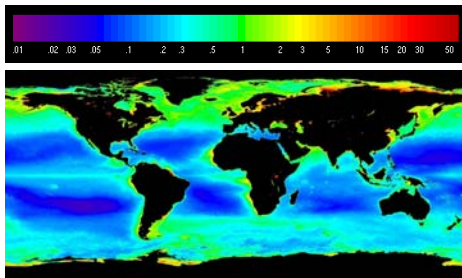
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



distribución global del nitrato

<http://ingrid.ldgo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>

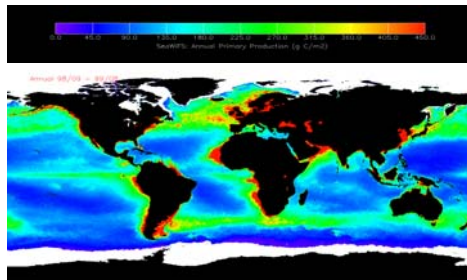
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



distribución global de la clorofila

<http://marine.rutgers.edu/opp/>

cambio global y nitrógeno en los océanos
 el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



distribución global de la producción primaria

<http://marine.rutgers.edu/opp/>

cambio global y nitrógeno en los océanos
 el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera

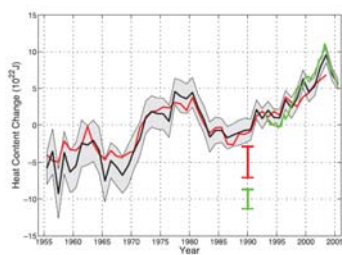
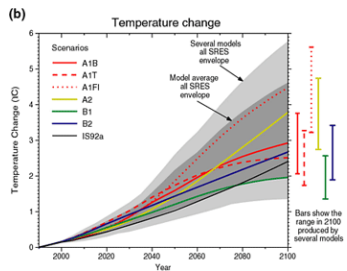


Figure S.1. Time series of global annual ocean heat content (10²¹ J) for the 0 to 700 m layer. The black curve is updated from Levitus et al. (2005a), with the shading representing the 95% confidence interval. The red and green curves are updates of the analyses for 0 to 700 m of Levitus et al. (2000) and 0 to 700 m of Levitus et al. (2005a), respectively, with the error bars denoting the 95% confidence interval. The black and red curves denote the deviation from the 1961 to 1990 average and the thicker green curve denotes the deviation from the average of the black curve for the period 1962 to 2003.

entalpía de los océanos (0-700m) 1955-2005

<http://www.ipcc-wg2.org>

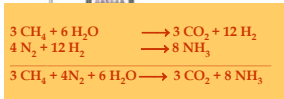
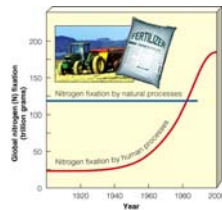
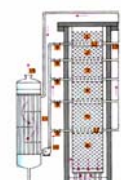
cambio global y nitrógeno en los océanos
 el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



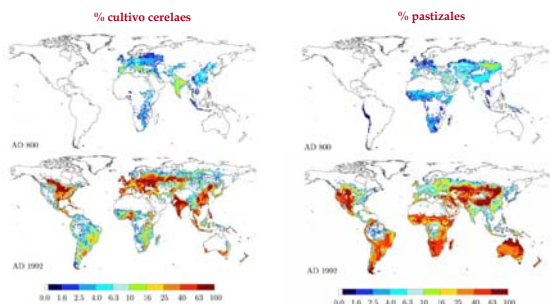
aumento de la temperatura a lo largo del próximo siglo

<http://www.ipcc-wg2.org>

cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



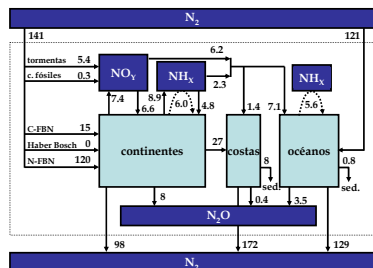
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



aumento de la temperatura a lo largo del próximo siglo

Pongratz et al., Global Biogeochem Cy, 2009

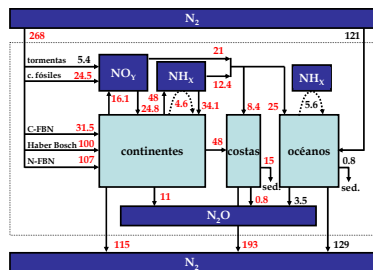
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



balance global del nitrógeno en 1860 (en Tg N a⁻¹)

Galloway et al., Biogeochemistry, 2004

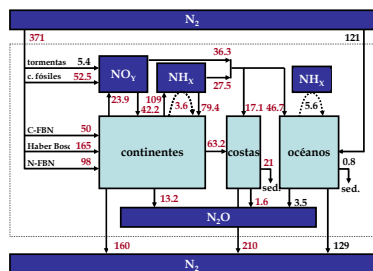
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



balance global del nitrógeno en 1990 (en Tg N a⁻¹)

Galloway et al., Biogeochemistry, 2004

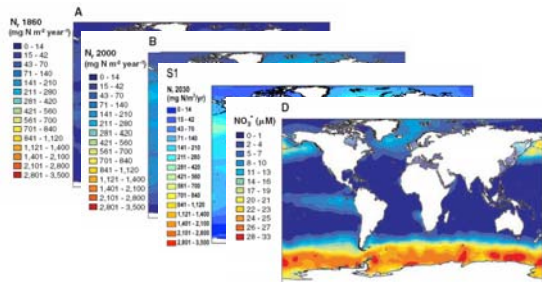
cambio global y nitrógeno en los océanos
el hombre: rey de la fijación de N₂ de la biosfera



balance global del nitrógeno en 2050 (en Tg N a⁻¹)

Galloway et al., Biogeochemistry, 2004

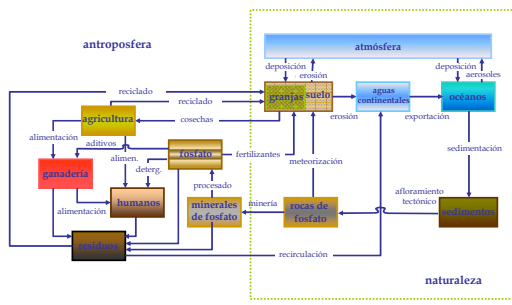
cambio global y nitrógeno en los océanos
deposición de nitrógeno combinado en océano abierto



deposición de NH_x + NO_y + Norg (en Tg N a⁻¹)

Duce et al., Science, 2008

cambio global y fósforo en los océanos
consecuencias de la fertilización antrópica de los océanos



Liu, 2006

cambio global y fósforo en los océanos
consecuencias de la fertilización antrópica de los océanos

los humanos estamos ...

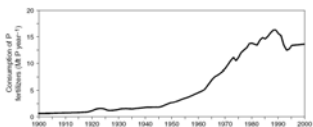
- ▶ extrayendo grandes cantidades de fosfato de las reservas minerales de fosforitas para hacer fertilizantes
- ▶ reduciendo las reservas de fosfato en suelos tropicales por deforestación
- ▶ añadiendo fosfatos a los ecosistemas acuáticos continentales y marinos

Liu, 2006

cambio global y fósforo en los océanos
consecuencias de la fertilización antrópica de los océanos

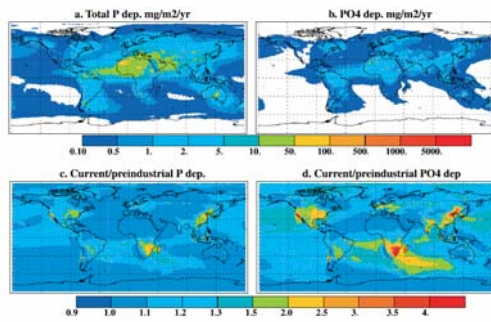
Table 2 Human intensification of the global phosphorus cycle (all values are in MTP year⁻¹)

Fluxes	Natural	Preindustrial (1800)	Recent (2000)
Natural fluxes intensified by human actions			
Erosion	>10	>15	>30
Wind	<2	<3	>3
Water	>8	>12	>27
River transport	>7	>9	>22
Particulate P	>6	>8	>20
Dissolved P	>1	<2	>2
Biomass combustion	<0.1	<0.2	<0.3
Anthropogenic fluxes			
Crop uptake	—	1	12
Animal wastes	—	>1	>15
Human wastes	—	0.5	3
Organic recycling	—	<0.5	>6
Inorganic Fertilizers	—	—	15



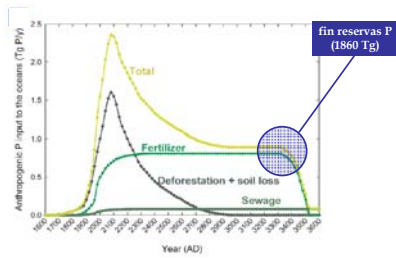
Smil, 2002

cambio global y fósforo en los océanos
consecuencias de la fertilización antrópica de los océanos



Mahowald et al. Global Biogeochem Cy 2008

cambio global y fósforo en los océanos
consecuencias de la fertilización antrópica de los océanos



Filippelli, 2008

cambio global y silicio en los océanos
el declive de las diatomeas

los humanos estamos ...

- ▶ construyendo embalses → reducción de las descargas de Si
- ▶ urbanizando y cultivando terreno → aumento de la descarga de N
- ▶ calentando el planeta → aumento de la estratificación → dominancia dinoflagelados

perturbaciones antropogénicas

cambio global y silicio en los océanos
el declive de las diatomeas

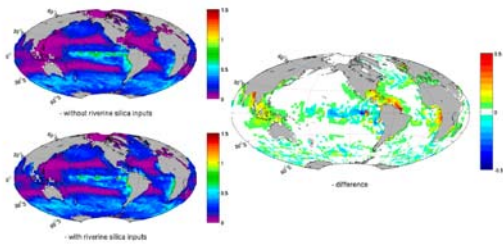


Fig. 5. Rivers contribution to the Opal export production in mol Si m⁻² year⁻¹ – without silica riverine inputs (top-left) – with silica riverine inputs (bottom-left) and the computed difference with/without riverine silica inputs (right).

impacto sobre la producción global de BSi

Bernard et al., Biogeosciences Diss., 2009

cambio global y silicio en los océanos
el declive de las diatomeas

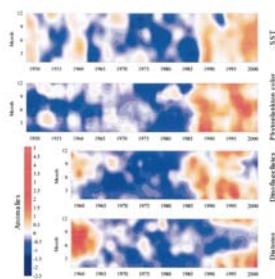


Fig. 1. Monthly standardized anomaly plots for (a) sea surface temperature (1948–2002), (b) phytoplankton color (1948–2002), (c) diatoms and (d) diatoms (1970–2002). Months of all quality values above the Singapore census and (e) of the values below the Singapore census. Zero-month values set to white. Data averaged for the central South Sea.

impacto sobre la biomasa de diatomeas en zonas costeras

Edwards et al., L&O, 2006
