



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA

“IMPACTO DE LA DINÁMICA
OCEANOGRÁFICA EN LA VARIACIÓN DE
AZUFRE INORGÁNICO EN SEDIMENTOS
DE LA BAHÍA DE PARACAS”

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DEL MAR

EDGART ELVIS FLORES RAFAEL

LIMA – PERÚ

2016

ASESORA DE LA TESIS

Dra. Michelle Graco

Profesora principal Programa de Maestría en Ciencias del Mar
Investigadora del Instituto del Mar del Perú (IMARPE)



CO-ASESORA DE LA TESIS

Dra. Ursula Mendoza

Profesora Programa de Maestría en Ciencias del Mar
Especialista Marino Costero, Proyecto GEF-Guaneras



JURADO EVALUADOR DE LA TESIS

Dr. Jorge Tam Malaga (Presidente)

Dr. Pedro Tapia Ormeño (Secretario)

MSc Arturo Aguirre Velarde (Vocal)





DEDICATORIA

*A mi familia por ser fuente de inspiración y superación.
A mis maestros y a todos aquellos cuya labor nos permite avanzar en el conocimiento de la
oceanografía.*

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación ha sido desarrollada gracias al financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) y su programa de financiamiento de becas de postgrado, así como a la Universidad Peruana Cayetano Heredia (UPCH) y al laboratorio de Ciencias del Mar de la UPCH.

Agradezco además a otras fuentes de apoyo y financiamiento, de instituciones como: el Instituto del Mar del Perú (IMARPE), el Institut de Recherche pour le Développement-IRD, el laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) de la Universidad Federal Fluminense (UFF) de Brasil y el laboratorio de la Unidad de Investigación del Proyecto LMI-PALEOTRACES (*Paléoclimatologie tropicale: traceurs et variabilités*), en Bondy, Francia. Y a los proyectos LMI DISCOH 2 y al proyecto GEF-Humboldt 2011-2016, a todos ellos, muchas gracias por el respaldo para la realización de esta tesis.

Un especial agradecimiento a mis asesoras, la Dra. Michelle Graco, por todo el tiempo y compromiso dedicado a este trabajo, por sus consejos, por guiarme, por su paciencia y sobre todo por creer en mí y respaldar este trabajo. Mi más profundo agradecimiento la Dra. Ursula Mendoza, por sus palabras de aliento, por compartir su conocimiento en la temática del azufre, por su crítica acuciosa, sin ella este trabajo estaría incompleto.

Al Dr. Dimitri Gutiérrez, por motivarnos a realizar ciencia de primer nivel, por su crítica constructiva, por la confianza depositada en mí y en mis compañeros del programa de Maestría en Ciencias del Mar de la Universidad Peruana Cayetano Heredia y a nuestros profesores por las enseñanzas impartidas.

Al Dr. Abdel Sifeddine por el financiamiento para mi pasantía de capacitación y análisis de muestras en la UFF, a los doctores Wilson Machado, Ana Luiza Albuquerque y Enmanuel Da Silva por las facilidades en el uso de las instalaciones y equipos de los laboratorios del departamento de geoquímica ambiental de la UFF. A Rut Díaz y Manuel Moreira quienes me acogieron en el laboratorio, compartieron su conocimiento y afianzaron mi interés en ésta línea de investigación, a quienes considero mis amigos y guardo un profundo agradecimiento.

A mis amigos Alexander Pérez y Bruno Libardoni, por su gran hospitalidad, por haberme brindado su casa durante mi estadía en Brasil, por su amistad, por los largos debates y por todos los momentos compartidos. Agradezco también a Jorge Cardich y Lourdes, por haberme recibido afectuosamente en su casa, por su hospitalidad y consejos. A mi entrañable amigo Daniel Maya, por guiarme en el uso de los equipos de laboratorio por haberme enseñado pacientemente su idioma, por los momentos compartidos, “Cantarera vive”, muchas gracias.

Al equipo de investigadores del Laboratorio de Química del IMARPE, a los ingenieros Octavio Moron y Jesús Ledesma por facilitar el uso de equipos de laboratorio y a mi buen amigo Wilson Carhuapoma por estar dispuesto siempre a colaborar, por compartir sus conocimientos en química y su invaluable contribución este trabajo. Al Laboratorio de Hidrofísica del IMARPE, al Lic. David Correa Chillón por colaborar en éste trabajo facilitándonos los vientos satelitales y a Maritza Saldarriaga por su significativo aporte con las imágenes satelitales, a todos ustedes gracias por sus consejos y por invertir su tiempo en este trabajo.

A Arturo Aguirre, quien conoce muy bien la bahía de Paracas y a quien agradezco por haber participado en las salidas de campo y junto a Jonathan Fly y Ernesto Pariona, colaborar en la instalación de los sensores, sin duda debates muy productivos durante el desarrollo de ésta investigación. A la empresa Inversiones Prisco, por sus instalaciones, por facilitarnos su embarcación y personal que hicieron posible el monitoreo en campo. Gracias a Sergio Chiri, Luis Zumaran “Bigote” y a “Fuji” por los momentos de convivencia durante mi estadía en Paracas.

A mis compañeros de la Maestría en Ciencias del Mar: Dany, Bruno, Calo, Criscely, Renato, Adelina, Luis y Augusto. En especial a Analí, Kathy y Diana, a quienes agradezco sus opiniones, consejos, apoyo y amistad. A mis amigos Lander y Jorge, con quienes debatí y espero seguir debatiendo arduamente sobre ciencia, por las innumerables horas de estudio compartidas, gracias por sus invaluable aportes a este trabajo y por su amistad. A don José y a Iván, con quienes la convivencia ha fortalecido lazos de amistad, a todos ustedes muchas gracias.

A mis padres, María y Lorenzo por ser un ejemplo de esfuerzo y perseverancia, por apoyar mis decisiones, por educarme, a mis hermanos por su incondicional apoyo, por ser una fuente inagotable de motivación y superación. Por último, pero no menos importante, gracias Lucero, por tu total comprensión, tolerancia absoluta, por impulsar mis proyectos y animarme a nunca desistir de mis objetivos, muchas gracias.

A todos y cada uno de ustedes, muchas gracias.

RESUMEN

Las condiciones oceanográficas y geoquímicas asociadas al azufre inorgánico fueron estudiadas en la bahía de Paracas para determinar su impacto en los procesos de sulfato-reducción, el intercambio de sulfuro de hidrógeno en la interfaz agua-sedimento y su movilización hacia la fracción precipitada. Se establecieron tres estaciones de muestreo al interior de la bahía entre abril y junio de 2015. La variación espacio-temporal de las especies de azufre inorgánico disuelto (H_2S y SO_4^{2-}) y precipitado (*Acid Volatile Sulfide* AVS y *Chromium-Reducible Sulfur* CRS) se analizaron en relación a los factores ambientales: velocidad de vientos, oxígeno disuelto, temperatura, pH e indicadores de materia orgánica fresca (Cl-a) y de preservación de materia orgánica (COT y NT), así como azufre total (ST). A partir de los análisis de correlación cruzada, se infiere que en las estaciones más profundas hay una mayor correlación entre el oxígeno disuelto y la temperatura que en la estación somera, la correlación de estas variables con la velocidad de viento no fue significativa ($p > 0.05$). Las aguas de fondo en la bahía muestran alternancia entre condiciones hipóxicas ($< 1,43 \text{ mL/L}$) y micróxicas ($< 0.10 \text{ mL/L}$) durante otoño con períodos prolongados y con máximas concentraciones de H_2S ($4,966.76 \text{ uM}$) en los primeros 20 cm del sedimento. El análisis de componentes principales sugiere condiciones más favorables para la sulfato reducción en abril y una mayor oxigenación en junio, a pesar de esto hay una tendencia de incremento de AVS y CRS hacia junio, posiblemente como una respuesta en desfase de las condiciones iniciales, ocasionando una mayor precipitación de monosulfuros de hierro y piritita hacia junio. A pesar de esta precipitación significativa de azufre existen importantes flujos difusivos de H_2S (en promedio de $574.76 \text{ } \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$), colocando a la bahía de Paracas bajo un escenario de fuente de H_2S , que podría alcanzar una condición más severa ($2824.94 \text{ } \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$) durante un evento de aguas blancas.


Palabras clave: azufre, AVS, CRS, flujos de sulfuro, hipoxia, bahía de Paracas, Perú

ABSTRACT

The oceanographic and geochemical conditions associated to inorganic sulfur were studied in Paracas Bay in order to determine the impact in which sulphate reduction processes, the exchange of hydrogen sulfide in the sediment-water interface and its mobilization to the precipitated fraction. Three sampling stations within the bay between April and June 2015 were established. The spatial and temporal variation of the dissolved (H_2S and SO_4^{-2}) and precipitate (*Acid Volatile Sulfide* AVS and *Chromium-Reducible Sulfur* CRS) inorganic sulfur species in relation to the environmental factors were analyzed: wind speed, dissolved oxygen, temperature, pH and indicators of fresh organic matter (CI-a), organic matter preservation (TOC and NT) and total sulfur (TS). From the cross correlation analysis, is inferred that there is a greater correlation between dissolved oxygen and temperature at the deeper stations compared to the shallow one, the correlation of these variables with the wind speed was not significant ($p > 0.05$).

The bottom waters in the bay showed alternation between hypoxic (< 1.43 mL/L) and microxic (< 0.1 mL / L) conditions during autumn with prolonged periods and maximum concentrations of H_2S (4966.76 μM) in the first 20 cm sediment depth. The principal component analysis suggested a conditions more favorable of sulfate reducing in April and an increased oxygenation in June, nevertheless there are increasing trend of AVS and CRS in June, possibly in answer an initial conditions, generating more precipitate of iron monosulfide and pyrite in June. In spite of this precipitation, the diffusive fluxes of H_2S showed an average of $574.76 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$ setting the Paracas Bay under a scenario of hydrogen sulfide source, a condition that would be more severe ($2824.94 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$) during an event of discoloration of sea water.

Key words: Coastal hypoxia, microxia, sulfate reduction, fluxes of sulfide, discoloration of sea water.

 UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA	UNIDAD DE GOBIERNO Y ADMINISTRACIÓN	MF-108-UPCH
	SISTEMA DE ASESURAMIENTO DE LA CALIDAD	V.01.00 / 14-09-2016
	NORMAS Y PROCEDIMIENTOS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE LOS GRADOS ACADÉMICOS DE MAESTRÍA Y DOCTORADO	ESCUELA DE POSGRADO VICTOR ALZAMORA CASTRO

Anexo N° 11 - Formato para la Declaración de Autor

FORMATO PARA LA DECLARACIÓN DE AUTOR			
FECHA	16	12	2016
APELLIDOS Y NOMBRES DEL EGRESADO	FLORES RAFAEL EDGART ELVIS		
PROGRAMA DE POSGRADO	CIENCIAS DEL MAR		
AÑO DE INICIO DE LOS ESTUDIOS	07	04	2014
TITULO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN DE GRADO	Impacto de la dinámica oceanográfica en la variación de azufre inorgánico en los sedimentos de la bahía de Paracas		
MODALIDAD (marcar)	Tesis	X	Sustentación temática
Declaración del Autor			
La presente Tesis es un Trabajo de Investigación de Grado original y no es el resultado de un trabajo en colaboración con otros, excepto cuando así está citado explícitamente en el texto. No ha sido ni enviado ni sometido a evaluación para la obtención de otro grado o diploma que no sea el presente.			
Teléfono de contacto (fijo / móvil)	975587472		
E-mail	Eedgart.flores.r@upch.pe		



Firma del egresado DNI: 45580848

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	6
2.1.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
2.1.1.	PREGUNTA CENTRAL	9
2.1.2.	PREGUNTAS SECUNDARIAS	9
2.2.	MARCO TEÓRICO	10
2.2.1.	VARIBILIDAD OCEANOGRÁFICA EN AMBIENTES COSTEROS	10
2.2.2.	DEFICIENCIA DE OXÍGENO EN AMBIENTES COSTEROS	11
2.2.3.	RESPIRACIÓN, PRODUCCIÓN DE ENERGÍA Y FERMENTACIÓN	15
2.2.4.	RELACIÓN ENTRE CARBONO ORGÁNICO Y AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS MARINOS	19
2.2.5.	AZUFRE EN SEDIMENTOS MARINOS Y FORMACIÓN DE PIRITA	21
2.3.	JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	26
2.4.	OBJETIVOS	27
2.4.1.	OBJETIVO GENERAL	27
2.4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
2.5.	HIPÓTESIS	28
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	29
3.1.	ÁREA DE ESTUDIO	29
3.2.	OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES	30
3.3.	DISEÑO DEL ESTUDIO	31
3.4.	PROCEDIMIENTO ANALÍTICO Y/O EXTRACCIÓN DE DATOS	31
3.4.1.	COMPONENTE ATMOSFÉRICO	31
3.4.1.1.	VIENTOS	31
3.4.1.2.	IMÁGENES SATELITALES	31
3.4.2.	COMPONENTE COLUMNA DE AGUA	32
3.4.2.1.	OXÍGENO Y TEMPERATURA	32
3.4.2.2.	POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH)	32
3.4.2.3.	CLOROFILA- <i>a</i> Y FEOPIGMENTOS	33
3.4.3.	COMPONENTE SEDIMENTARIO	34

3.4.3.1.	EXTRACCIÓN DE AGUA INTERSTICIAL -----	37
3.4.3.2.	EXTRACCIÓN DE SEDIMENTO -----	39
3.4.4.	FLUJOS DIFUSIVOS DE SULFURO DE HIDRÓGENO EN LA INTERFAZ AGUA-SEDIMENTO -----	43
3.4.5.	CÁLCULOS DEL INVENTARIO DE H ₂ S EN EL PERFIL SEDIMENTARIO ----	45
3.4.6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICOS -----	45
4.	RESULTADOS -----	48
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS VIENTOS EN LA BAHÍA DE PARACAS ENTRE ENERO Y SEPTIEMBRE DE 2015 -----	48
4.2.	CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE COLUMNA DE AGUA DE LA BAHÍA DE PARACAS ENTRE ENERO Y SEPTIEMBRE DE 2015 -----	51
4.2.1.	VARIABILIDAD DE ALTA FRECUENCIA DE LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y OXÍGENO -----	51
4.2.2.	CONDICIONES DE HIPOXIA Y MICROXIA EN AGUAS DE FONDO -----	56
4.3.	VARIABILIDAD SEMANAL EN COLUMNA DE AGUA DE LAS CONDICIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS -----	58
4.3.1.	TEMPERATURA, pH Y OXÍGENO -----	58
4.3.2.	CONDICIONES DE CLOROFILA- <i>a</i> DURANTE EL ESTUDIOS -----	59
4.4.	CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y GEOQUÍMICA DEL SEDIMENTO EN BAHÍA DE PARACAS ENTRE ABRIL Y JUNIO DE 2015 -----	62
4.4.1.	CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS SUPERFICIALES -----	62
4.4.1.1.	CONDICIÓN DE CLOROFILA- <i>a</i> , CARBONO TOTAL (CT), CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT), CARBONO INORGÁNICO TOTAL (CIT) -----	62
4.4.1.2.	CARACTERIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE NITRÓGENO TOTAL (NT), RAZÓN C/N Y AZUFRE TOTAL (ST) -----	63
4.4.2.	ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS BIOGEOQUÍMICAS DE LOS PERFILES VERTICALES DEL SEDIMENTO -----	66
4.4.2.1.	COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y POROSIDAD -----	66
4.4.3.	CARACTERIZACIÓN DEL AZUFRE DISUELTO Y PRECIPITADO A TRAVÉS DE LOS PERFILES EN LOS SEDIMENTOS DE BAHÍA DE PARACAS -----	70
4.4.3.1.	VARIABILIDAD DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S) Y SULFATO (SO ₄ ⁻²) EN AGUA INTERSTICIAL -----	70
4.4.3.2.	FRACCIÓN INORGÁNICA PRECIPITADA DE AZUFRE -----	79
4.4.4.	ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LAS VARIABLES SEDIMENTARIAS ASOCIADAS AL AZUFRE ENTRE LOS PERÍODOS DE ABRIL Y JUNIO DE 2015. -----	84
4.4.5.	FLUJOS DE SULFURO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE LA INTERFAZ AGUA- SEDIMENTO -----	96

5.	DISCUSIÓN -----	104
5.1.	CONTEXTO OCEANOGRÁFICO FRENTE A LA COSTA PERUANA, PISCO Y FORZAMIENTO LOCAL DE VIENTOS DURANTE EL 2015 -----	104
5.2.	CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS EN EL DESARROLLO DEL PROCESO DE AFLORAMIENTO EN LA BAHÍA DE PARACAS -----	107
5.3.	CONDICIONES BIOGEOQUÍMICAS EN LOS SEDIMENTOS DE BAHÍA DE PARACAS DURANTE EL OTOÑO DE 2015 -----	112
5.4.	DINÁMICA DEL AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS DE BAHÍA DE PARACAS DURANTE EL OTOÑO DE 2015. -----	119
5.5.	ESCENARIOS EN EL DESARROLLO DE EVENTOS DE AGUAS BLANCAS ----	124
6.	CONCLUSIONES -----	131
7.	RECOMENDACIONES -----	133
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	134



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Climatología de la distribución anual de la Zona de Mínima de Oxígeno (ZMO [O_2] $<20 \mu\text{mol L}^{-1}$). En color se representa el espesor que alcanza (m). En iso-líneas se representa la profundidad del borde superior de la ZMO en intervalos de 50 m. Los datos provienen de la base histórica del IMARPE, colectados por el Laboratorio de Hidroquímica de 1960 al 2008. Fuente: Michelle Graco (Libro de oro del IMARPE, 2014)..... 13
- Figura 2.** Diagrama esquemático que ilustra los mecanismos esenciales en la formación de hipoxia experimentada por bentos a lo largo de las plataformas continentales (Tomado de Levin et al., 2009)..... 14
- Figura 3.** Representación esquemática de la zonación biogeoquímica en sedimentos marinos. Los nombres de las principales zonas fueron propuestas por Froelich et al. (1979) y Berner et al. (1981). La escala de profundidad es cuasi-logarítmica; la profundidad exacta, sin embargo, varía fuertemente e incrementa de plataforma a océano profundo. La química del agua intersticial muestra especies disueltas relevantes. Tanto las concentraciones como los picos máximos tienen una escala arbitraria. El perfil químico refleja la secuencia en profundidad de los procesos dominantes en la mineralización a través de la oxidación de la materia orgánica hacia CO_2 (Tomado de Shultz and Zabel, 2006). 17
- Figura 4.** Principal vía del metabolismo catabólico en respiración y fermentación de organismos heterotróficos. (Tomado de Shultz and Zabel Marine Geochemistry, 2005)... 17.
- Figura 5.** Relación COT/ST como indicador de condiciones redox (Tomado y modificado de www.ozcoasts.gov.au; Geoscience, Australia)..... 20
- Figura 6.** El ciclo del azufre en sedimentos marinos. El ciclo es energéticamente impulsado por material orgánico depositado y el metano, los cuales son utilizados por sulfato de reducción de las bacterias para producir H_2S . El H_2S reacciona químicamente con los oxihidroxidos de hierro para formar FeS y en un rango de estado de oxidación intermedio incluyendo azufre elemental y FeS_2 . La posterior oxidación de estas especies de nuevo a sulfato está regulada por la cinta transportadora vertical de bioturbación causada por excavación de la macrofauna. La reoxidación de las especies de azufre en fase sólida a sulfato en la superficie del sedimento puede ser por el oxígeno, nitrato u óxido de manganeso. La misma cinta transportadora lleva el hierro oxidado de vuelta hacia la zona de producción de sulfuro donde reacciona con más de H_2S . Con ello se consigue un reciclado eficiente de azufre (Tomado de Jørgensen and Nelson 2004). 22
- Figura 7.** Mapa de la bahía de Paracas donde muestra las 3 estaciones de muestreo: E1 ($13^\circ 50.598' S$ y $76^\circ 15.991' O$); E2 ($13^\circ 49.536'$ y $76^\circ 16.885' O$) y E4 ($13^\circ 48.871$ y $76^\circ 17.236' O$)..... 29

Figura 8. Extracción de variables sedimentarias en los primeros 20 cm de profundidad en los centímetros 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15 y 20, i y ii: Se observa la extracción de agua intersticial mediante rizomas y mediciones en agua suprayacente y en iii y iv: se observa los cortes realizados en los intervalos mediante el uso de un anillo de 1 cm de espesor.	36
Figura 9. Utilización de glove bag, para evitar oxidación de las muestras en estado reducido conectada a una botella de gas nitrógeno.	37
Figura 10. Cromatógrafo empleado en los análisis de sulfato de los “cores” extraídos al interior de la bahía de Paracas durante verano-otoño de 2015.	38
Figura 11. Muestras colectadas en la BP en plena reacción y formación de azul de metileno, la intensidad nos da una idea preliminar de las altas concentraciones de H ₂ S.....	39
Figura 12. Sistema de destilación de AVS y CRS, puesto en funcionamiento en el laboratorio de estudios paleoambientales del departamento de geoquímica de la UFF.	40
Figura 13. Esquematización del proceso de destilación para la obtención de las fracciones de AVS y CRS, modificado de Díaz y Moreira, 2012	42
Figura 14. Curva lineal teórica entre el coeficiente de difusión y la temperatura, tomados de Schultz et al., 2006	44
Figura 15. Datos meteorológicos obtenidos del satélite ASCAT durante el año 2015 (enero-septiembre), ubicado en 13° 52' 30'' S, 76° 22' 30'' w, a 5 km de la costa frente a la bahía de Paracas A: Serie de tiempo de la velocidad del viento (m/s), promedio diario, la flecha en negro indica los periodos de calma hacia finales de marzo y las líneas en negro el periodo de muestreo en sedimentos; B: Muestra intensidad (m/s) y dirección (°) del viento en una componente.....	49
Figura 16. Rosetas de viento, indicando la variación en la velocidad de viento (m/s) y dirección (°) mes a mes el periodo enero-septiembre (2015), para la bahía de Paracas. ...	50
Figura 17. Series temporales de temperatura (°C) y oxígeno (mL/L) a escala horaria en aguas de fondo en las tres estaciones de muestreo (E1, E2 y E4), las líneas en azul señalan el período asociado al muestreo en sedimentos. Al lado derecho: Análisis espectral para las series de temperatura, el eje Y está representado en semanas. Bahía de Paracas, 2015.	53
Figura 18. Se muestra la correlación cruzada entre las variables de oxígeno y temperatura, con un “lag” horario, para las estaciones E1, E2 y E4, por encima de las líneas punteadas en azul la correlación es significativa al 95%, bahía de Paracas enero-septiembre, 2015.....	54
Figura 19. Se muestra la correlación cruzada entre las variables de oxígeno y temperatura vs. intensidad de viento, con un “lag” diario, para las estaciones E1, E2 y E4, por encima de	

las líneas punteadas en azul la correlación es significativa al 95%, bahía de Paracas abril-septiembre, 2015..... 55

Figura 20. En puntos sólidos se muestra el número de horas de exposición a la hipoxia en un día, bajo 2 condiciones: en azul, número de horas por día de exposición a concentraciones de oxígeno < 1,43 mL/L (~63 μ M) considerado como hipoxia para zonas costeras (Middelburg and Levin, 2009); y en rojo, concentraciones < 0.1 mL/L (Microxia), en las estaciones E1, E2 y E4, enmarcado en el período de muestreo en sedimentos (12-04-15 a 07-06-15). 57

Figura 21. Distribución espacial y temporal de temperatura ($^{\circ}$ C) (parte superior) y pH en la columna de agua (parte inferior) para las tres estaciones (E1, E2 y E4) de muestreo durante una periodicidad semanal, bahía de Paracas, 2015..... 60

Figura 22. Serie temporal de clorofila-*a* (μ g/L) para la estación E4 (azul). Las estaciones E1 (rojo) y E2 (lila), las cajas en negro enmarcan en el período de análisis de sedimentos, A: Superficial; B: fondo, para bahía de Paracas, 2015..... 61

Figura 23. Concentración de clorofila-*a* (μ g/g) en sedimentos superficiales entre 0-2cm, para las estaciones 1, 2, y 4 a escala semanal enmarcada en el periodo de análisis de sedimentos, los bigotes representan los límites de confianza al 95%. 63

Figura 24. Perfiles verticales de 20 cm de profundidad de sedimentos de la bahía de Paracas, Porosidad (ϕ), Nitrógeno total (NT), Carbono Total (CT) y relación Carbono/Nitrógeno (C/N), en los testigos de las estaciones E1, E2 y E4. 69

Figura 25. Distribución espacial y temporal (diseño M2) de las concentraciones de sulfuro de hidrógeno, H₂S (μ M) (Izquierda) y sulfato SO₄⁻², (mM) (derecha), obtenidos a partir del agua intersticial de los sedimentos recientes de bahía de Paracas..... 71

Figura 26. Perfiles de concentración de sulfuros de hidrógeno (μ M) y sulfato (mM) en la fracción de agua intersticial obtenidos de los sedimentos desde superficie hasta los 20 cm de profundidad, E1: estación costera; E2: estación intermedia; E4: estación cerca a la boca de la bahía de Paracas, en abril y junio 2015. 73

Figura 27. Comparación de los rangos de los inventarios de sulfuro de hidrógeno (μ mol/cm²) en sedimentos de bahía de Paracas (0-20 cm), por estaciones de muestreo (E1, E2 y E4). La línea negra dentro de la caja indica la mediana de los datos (Q2), el extremo superior el Q3 y el inferior el Q1..... 77

Figura 28. Perfiles verticales de Azufre total (ST) y Carbono orgánico total (COT), en los testigos de la estación costera, E1, estación intermedia, E2, estación próxima a la boca, E4, desde la superficie hasta los 20 cm de profundidad, para los meses de abril y junio bahía de Paracas, 2015..... 80

Figura 29. Concentración de monosulfuros de hierro (AVS) y pirita (CRS) expresado en porcentajes (%), se muestra la comparación entre abril (izquierda) y junio (derecha) para cada estación de muestreo (E1, E2 y E4) en los perfiles sedimentarios del interior de la bahía de Paracas.....	83
Figura 30. Perfiles de ST y TRIS (Total Reducible Inorganic Sulphur), $TRIS = \Sigma(AVS+CRS)$, para las estaciones E1, E2 y E4 en los meses de abril y junio, en sedimentos de bahía de Paracas, 2015.....	85
Figura 31. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “Q”, los sitios de muestreo representan a las estaciones E1 (S1), E2 (S2) y E4 (S4), en relación a la profundidad (1-20 cm), en los cores de sedimento extraídos de la bahía de Paracas. Las variables analizadas fueron: de H_2S , SO_4^{-2} , AVS, CRS, pH, temperatura, oxígeno, pH, clorofila- <i>a</i> , inventarios y flujos de H_2S .en abril de 2015.....	94
Figura 32. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “Q”, los sitios de muestreo representan a las estaciones E1 (S1), E2 (S2) y E4 (S4), en relación a la profundidad (1-20 cm), en los cores de sedimento extraídos de la bahía de Paracas. Las variables analizadas fueron: de H_2S , SO_4^{-2} , AVS, CRS, pH, temperatura, oxígeno, pH, clorofila- <i>a</i> , inventarios y flujos de H_2S .en junio de 2015.....	95
Figura 33. Variabilidad temporal y espacial de los flujos de sulfuro de hidrógeno ($\mu mol.m^2.d^{-1}$), calculados en la interfaz agua-sedimentos de bahía de Paracas en las estaciones de muestreo (E4, E2 y E1), entre abril y junio de 2015.....	98
Figura 34. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “O”, cuyas fechas corresponden al período de estudio entre abril y junio de 2015 en la estación somera (E1), con respecto a la interfaz agua-sedimento, de las variables de H_2S , SO_4^{-2} , temperatura, oxígeno, pH, clorofila- <i>a</i> , inventarios y flujos de H_2S	101
Figura 35. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “O”, cuyas fechas corresponden al período de estudio entre abril y junio de 2015, en la estación intermedia (E2) con respecto a la interfaz agua-sedimento, de las variables de H_2S , SO_4^{-2} , temperatura, oxígeno, pH, clorofila- <i>a</i> , inventarios y flujos de H_2S	102
Figura 36. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “O”, cuyas fechas corresponden al período de estudio entre abril y junio de 2015, en la estación de la boca (E4) con respecto a la interfaz agua-sedimento, de las variables de H_2S , SO_4^{-2} , temperatura, oxígeno, pH, clorofila- <i>a</i> , inventarios y flujos de H_2S	103
Figura 37. Distribución de las estaciones de muestreo sobre las texturas sedimentarias en la bahía de Paracas. Modificado de O. Morón, Taller Paracas, 2015. Inf. Prog. Inst. Mar Perú N°133.....	115

Figura 38. Especies de azufre en sedimentos del margen de Perú, muestran la proporción entre azufre orgánico (como sulfonatos y polisulfuros) y azufre inorgánico (como pirita y sulfato). Tomado de Vairavamurthy et al., 1994)..... 121

Figura 39. Imágenes satelitales (sensor MODIS-TERRA), con algoritmo de reflectancia para la detección del evento de “aguas blancas” registrado en el interior de bahía de Paracas, a finales de marzo de 2015..... 129

Figura 40. Imágenes satelitales (sensor MODIS-TERRA), con algoritmo de reflectancia para la detección del evento de “aguas blancas” registrado en el interior de bahía de Paracas durante el período de muestreo en los sedimentos, según el diseño M2 establecido para este estudio, entre abril y junio de 2015. Color blanco del mapa hace referencia a la nubosidad. 130



LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diversidad del metabolismo del azufre entre bacterias sulfato reductoras. Los cambios en la energía libre, ΔG^0 , se han calculado en condiciones normales. Los datos muestran que la desproporción de azufre elemental es un proceso endergónica bajo condiciones estándar. Tomado de Cypionka (1994). 18

Tabla 2. Productos de la oxidación química o biológica de los principales componentes de azufre reducido en sedimentos marinos. El orden de productos de izquierda a derecha según su importancia cuantitativa. Solo han sido incluidos estudios conducidos bajo condiciones neutras de pH. Los compuestos intermediarios que son inestables bajo condiciones experimentales o que solo fueron observados en cantidades trazas han sido colocados en *italica*. Para ahondar en detalles, se hace referencia a la literatura original. * No se determinó compuesto de azufre intermedios, ⁺ se observó una producción débil de sulfato. Ver Schippers and Jorgensen (2001) para comentarios adicionales, [§]Tipo de estudio: C-químico, M-microbiológico, S-Incubación de sedimentos. Tomado y modificado de Sulfur Biogeochemistry—Past and Present, Amed, Edwards y Lyons; 2004. 25

Tabla 3. Localización y profundidad de las estaciones de muestreo para la data colectada en columna de agua y extracción de testigos cortos en sedimento. 35

Tabla 4. Concentraciones de Nitrógeno Total (%), Carbono Total (%), Carbono Orgánico Total (%) y Azufre Total (%) y sus respectivas relaciones molares en los sedimentos superficiales (comprende el intervalo superficial de 0-1 cm) de la bahía de Paracas. 65

Tabla 5. Porcentajes de porosidad en sedimentos (0-20 cm) de bahía de Paracas, en las estaciones, E1, E2 y E4 para los períodos de abril y junio de 2015. 66

Tabla 6. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de H_2S (y) en el perfil sedimentario, data transformada a $\sin^{-1}(\sqrt{y})$. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera , E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), que abarca las 8 semanas de muestreo entre abril y junio de 2015 y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos(p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). A: muestra las interacciones entre las estaciones y las semanas. Estadísticamente no significativo (n.s.) 74

Tabla 7. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de SO_4^{2-} (y) en el perfil sedimentario, data transformada a $\sin^{-1}(\sqrt{y})$. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera , E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), que abarca las 8 semanas de muestreo entre abril y junio de 2015 y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y

profundos(p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). Estadísticamente no significativo (n.s.)..... 76

Tabla 8. Cálculos de inventarios de sulfuro de hidrógeno ($\mu\text{mol.cm}^{-2}$) de 0-20 cm de profundidad, por un periodo de 8 semanas entre abril y junio, en tres estaciones (E1, E2 y E4) de muestreo, bahía de Paracas, 2015. 78

Tabla 9. Datos de los perfiles sedimentarios desde superficie hasta los 20 cm de profundidad en cuanto a la relación molar de COT/ST para las estaciones, E1, más costera; estación intermedia E2 y estación cerca a la boca de la bahía E4, en los meses de abril y junio, que comprende la semana 1 y 8 de muestreo los sedimentos de bahía de Paracas, 2015. 81

Tabla 10. Relación entre el porcentaje de AVS y la $\Sigma\text{AVS+CRS}$, TRIS, en las estaciones, E1, E2 y E4, entre abril y junio en sedimentos de bahía de Paracas, 2015. 86

Tabla 11. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de AVS en el perfil sedimentario, data transformada a raíz cuarta. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera , E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), inicio (semana 1) y fin de muestreo (semana 8), periodo comprendido entre abril y junio de 2015, y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos (p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). Estadísticamente no significativo (n.s.) 88

Tabla 12. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de CRS de agua intersticial, data transformada a raíz cuarta. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera , E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), inicio (semana 1) y fin de muestreo (semana 8), periodo comprendido entre abril y junio de 2015, y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos(p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). La interacción ExZ no cumplió con el supuesto de homogeneidad de varianzas. Estadísticamente no significativo (n.s.) 89

Tabla 13. Correlación de Spermán en los perfiles sedimentarios, en todas las estaciones (E1, E2 y E4), de superficie a fondo (0 a 20 cm de profundidad), entre variables geoquímicas y fisicoquímicas para el mes de abril. Correlaciones significativas $p < 0.1$ (corrección de Bonferroni $\alpha= 0.00278$), en negro y $p < 0.05$ (corrección de Bonferroni $\alpha= 0.00139$), en azul; con sus respectivos coeficientes de correlación..... 90

Tabla 14. Correlación de Spermán en los perfiles sedimentarios, en todas las estaciones (E1, E2 y E4), de superficie a fondo (0 a 20 cm de profundidad), entre variables geoquímicas y fisicoquímicas para el mes de junio. Correlaciones significativas $p < 0.1$ (corrección de Bonferroni $\alpha= 0.00278$), en negro y $p < 0.05$ (corrección de Bonferroni $\alpha= 0.00139$), en azul; con sus respectivos coeficientes de correlación..... 91

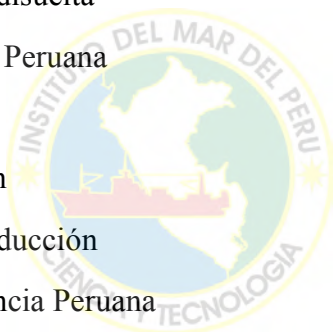
Tabla 15. Estimación de Flujos de sulfuro de hidrógeno ($\mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$) en la interfaz agua-sedimento, en las tres estaciones (E1, E2 y E4), el signo representa la dirección del flujo. Periodo de muestreo, entre abril y junio bahía de Paracas, 2015. 97

Tabla 16. Registro de varazones en la bahía de Paracas y Pisco desde 1983 a 2004. Tomado de Informe técnico de la bahía de Paracas (Flores et al., 2004). 128



Lista de abreviaturas

AVS	Acid Volatile Sulfide
BP	Bahía de Paracas
COA	Ciclo Oxidativo de Azufre
COT	Carbono Orgánico Total
CRS	Chromium Reducible Sulfur
DSW	Discoloration of Sea Water
ES	Ecosistemas Someros
IAS	Interfaz agua-sedimento
MO	Materia orgánica
DOM	Materia orgánica disuelta
PCC	Corriente Costera Peruana
ST	Azufre total
SR	Sulfato Reducción
SRR	Tasa de sulfato reducción
SSP	Sistema de Surgencia Peruana
UP	Upwelling Costero
ZMO	Zona Mínima de Oxígeno



1. INTRODUCCIÓN

El ecosistema marino de la corriente de Humboldt, es uno de los más productivos del océano y está caracterizado por el proceso de afloramiento costero, que aporta gran cantidad de nutrientes a la superficie, favoreciendo con ello una significativa producción fitoplanctónica. Así mismo, se caracteriza por la presencia de una extensa Zona de Mínima de Oxígeno (ZMO) asociada a la contracorriente subsuperficial Peruano-Chilena y a una elevada acumulación y respiración de materia orgánica (Wooster & Gilmartin, 1961; Codispoti & Packard, 1980).

En comparación con otros ecosistemas de afloramiento costero, la ZMO frente al Perú es la más extensa, somera, menos ventilada y con mayor tiempo de residencia de los sistemas de borde oriental (Helly & Levin, 2004), con niveles extremadamente bajos de oxígeno que pueden alcanzar la superficie y un importante núcleo con condiciones que pueden llegar a ser anóxicas (Ulloa et al., 2012). Una de las consecuencias importantes de las condiciones bajas de oxígeno es la utilización de nitrato para la degradación de la materia orgánica a través de la desnitrificación y del proceso de anammox, que determina que estas áreas sean importantes sumideros de nitrógeno a escala global (Hammersley et al., 2007). Además de los recientes descubrimientos relacionados al ciclo del nitrógeno, quizás lo más significativo en los últimos años sea la revisión de la ZMO y el ciclo del azufre (Dugdale et al., 1977), y la coexistencia de zonas ricas en nitrato y nitrito con un ciclo activo del azufre (Lavik et al., 2009, Canfield et al., 2010) caracterizado por una abundante y diversa comunidad de microorganismos asociados a la reducción pero también oxidación del azufre (Stevens and Ulloa, 2008, Lavik et al., 2009, Steward et al., 2012, Schunk et al., 2013).

Además ha sido reconocida la acumulación temporal de sulfuros en las plataformas continentales en condiciones anóxicas (Dugdale et al., 1977). El alto contenido de materia

orgánica (MO), sumado a la baja concentración de oxígeno, resultan en condiciones de óxido reducción (redox) que afectan directamente los ciclos geoquímicos de los elementos siendo el del azufre uno de los más comprometidos.

El ciclo del azufre es uno de los grandes ciclos biogeoquímicos en el océano, siendo un importante reservorio en forma de sulfato y minerales como pirita (Sievert et al., 2007). En condiciones oxigenadas el sulfato es la forma más estable en contraste con condiciones anóxicas cuyas formas inorgánicas de azufre son comunes (H_2S), llegando a tener elevadas concentraciones tanto en los sedimentos como en las aguas de fondo e incluso afectando la totalidad de la columna de agua.

En el caso de los sedimentos marinos, el material orgánico que se deposita rápidamente es remineralizado y ello conlleva al consumo del oxígeno generando un gradiente redox que incluye diferentes aceptores de electrones (NO_3^- , NO_2^- , MnO_2 y $FeOOH$) hasta la utilización del SO_4^- como compuesto clave en la oxidación anaeróbica de la materia orgánica (Canfield et al., 2009); dicho proceso es llevado a cabo principalmente por microorganismos conocidos como sulfato reductores que contribuyen con el 50% de la remineralización del carbono en los sedimentos del margen continental liberándose en forma de sulfuro de hidrógeno (Jorgensen et al., 1982). Además el sulfuro de hidrógeno puede utilizarse, oxidarse y acumularse como S elemental en bacterias gigantes de los géneros *Beggiatoa*, *Thioploca* y *Thiomargarita sp.* que forman tapices en los sedimentos de áreas de afloramiento costero como Perú, Chile y frente a Namibia (Fossing et al., 1990; Schulz et al., 1999). Así mismo en los sedimentos la presencia de hierro disuelto (Fe^{2+}) puede reaccionar rápidamente con el sulfuro de hidrógeno y acumularse en una fase cristalina de azufre formando desde minerales amorfos hasta pirita.

Si las tasas de sulfato reducción son suficientemente significativas para consumir la mayor parte del oxígeno en un área determinada, puede conducir además de la formación de sulfuro de hidrógeno, también a la formación de iones polisulfuro, azufre elemental y tiosulfato en la superficie del mar. Este fenómeno ha sido descrito en la zona de Walvis Bay y los primeros reportes se muestran a finales de los años 60 (Pieterse y van der Post, 1967), denominando a éste fenómeno "decoloración del agua de mar" y se puede atribuir a la formación lechosa, producto de la oxidación de sulfuros y formación de azufre elemental coloidal. El transporte de sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos volátiles de azufre hacia aguas oxigenadas puede ser por difusión o por burbujeo desde el sedimento, como resultado la capa límite redox es generalmente enriquecida en azufre elemental y tiosulfato (J. Boulégue 1983). La presencia de azufre elemental, incluso en cantidades muy bajas, es una característica general de ambientes reducidos. Esto puede ser fuertemente enriquecido en zonas de afloramiento.

En efecto se ha reportado la ocurrencia de "decoloración de agua de mar" o también denominados "eventos de aguas blancas" con altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno con graves consecuencias para los ecosistemas costeros debido a su alta toxicidad (Felderman et al., 1999; Weeks et al., 2002; Ohde et al., 2007; Lavik et al., 2009; Brüchert et al., 2009). En el caso de la plataforma de África se ha reportado un área de aproximadamente 7,000 km² cubierta por aguas sulfurosas (Lavik et al., 2009), además de altas concentraciones en los primeros centímetros del sedimento de Walvis Bay y al sur de Angola (Felderman et al., 1999). En Perú se han encontrado plumas sulfurosas en aguas de plataforma continental que llegan a cubrir un área de 5,500 Km² tan solo entre Lima y Pisco (Schunk et al. 2013). Esta condición se ha observado reiteradamente al interior de la Bahía de Paracas, aunque las

forzantes de estos eventos son todavía pobremente comprendidos (Aguirre et al., 2014-Poster).

La condición de anoxia en las zonas costeras, es uno de los factores claves para el ciclo del azufre y se ha asociado en parte a la eutrofización de las aguas costeras consecuencia de las actividades humanas. En el caso del afloramiento frente a Perú esta eutrofización es natural por el ingreso de aguas ricas en nutrientes y deficientes en oxígeno, asociadas con la ZMO, que contribuyen con la ocurrencia de hipoxia estacional en zonas costeras e incluso de eventos de anoxia y bajo contenido de pH (Booth et al., 2012; Connolly et al., 2010, Gutiérrez et al., 2008) afectando con ello la dinámica del azufre y los efectos biogeoquímicos. Por su parte el comportamiento de las bahías en los ecosistemas de afloramiento costero tiende a ser altamente complejo ya que además de la influencia del afloramiento existe una dinámica local forzada por el viento, la marea y la batimetría que afectan las condiciones oceanográficas y la productividad y en consecuencia del oxígeno y la biogeoquímica del ciclo del azufre y sus potenciales impactos.

Frente a esto, es necesaria una interpretación correcta del impacto de los procesos oceanográficos locales sobre la concentración y distribución de especies de azufre en el sedimento y su interacción con la columna de agua. La alta vulnerabilidad de la bahía de Paracas a eventos de anoxia hace de ésta un escenario propicio para realizar estudios de azufre que reflejen las condiciones redox en el ambiente. Por su parte además de la fracción disuelta del azufre existen las fases sólidas inorgánicas que son importantes en la disponibilidad de azufre en el sistema y constituyen un componente clave para dilucidar los mecanismos del ciclo del azufre. Para comprender estos mecanismos existen distintas herramientas que nos pueden ayudar siendo una de ellas la proporción entre las fases operacionalmente definidas como Acid-Volatile Sulfide ($AVS = FeS + H_2S$ restante en el

agua intersticial) y Chromium-Reducible Sulfur ($\text{CRS} = \text{FeS}_2 + \text{S}^0$) (Roden y Tuttle, 1993) y su relación con otras variables geoquímicas en sedimentos. En este estudio se busca explorar los mecanismos y factores claves que determinan la distribución de la fracción sólida y disuelta del azufre inorgánico en los sedimentos, el transporte potencial hacia columna de agua y los posibles impactos sobre el ecosistema de la bahía de Paracas.



2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En ambientes costeros la ocurrencia de hipoxia y eventualmente anoxia tiene un efecto significativo sobre la biogeoquímica de los sedimentos y en la actividad de los microorganismos, favoreciendo la acumulación de compuestos reducidos e impactando en los organismos bentónicos (Middelburg al., 2009). En sedimentos altamente productivos como en los ecosistemas de afloramientos costero y/o aguas costeras con bajo contenido de oxígeno, la sulfato reducción es el proceso de remineralización de la materia orgánica predominante, en comparación con sedimentos de plataforma con menor productividad y mayor contenido de oxígeno (Schulz and Zabel, 2006).

En sedimentos con condiciones de alto aporte de materia orgánica y deficiencia en oxígeno se evidencia en el agua intersticial la disminución del sulfato (SO_4^{2-}) y consecuentemente la elevada concentración de sus formas reducidas, principalmente el sulfuro de hidrógeno (H_2S), parte de estas formas pueden ser capturadas en las fases sólidas orgánicas e inorgánicas y a su vez favorece su transporte por difusión hacia la columna de agua donde pueden ser reoxidados. Las diferentes formas de azufre y su intercambio entre el sedimento y la columna de agua impactan las condiciones biogeoquímicas tanto del ambiente bentónico como pelágico y las abundancias y distribución de los organismos.

En la columna de agua y en presencia de oxígeno los compuestos reducidos se oxidan llegando a consumir hasta un 25% del total de oxígeno, tal como se ha observado en el sistema costero de Benguela (Brüchert et al., 2006). El proceso de oxidación de sulfuro de hidrógeno forma especies intermediarias de azufre como, polisulfuros, tiosulfatos y azufre elemental generando las llamadas “aguas blancas” que se han reportado en Namibia y en

general en el ecosistema de Benguela (Brüchert et al., 2006). Por su parte en el sedimento algunos estudios indican que el secuestro del azufre en la fase mineral, pirita sedimentaria, es el mayor aporte de enterramiento en el ciclo biogeoquímico global del azufre y como consecuencia es clave en la dinámica de los ciclos del carbono y oxígeno (Rickard and Morse, 2005).

En el caso del ecosistema de afloramiento costero frente a Perú existen algunos estudios en relación al ciclo del azufre. En sedimento de Perú, a través del análisis de la concentración de SO_4^- disuelto y el fraccionamiento isotópico de H_2S encontrados en el agua intersticial de sedimentos de Perú se evidenciaron altas tasas de sulfato reducción (SR) siendo este uno de los principales procesos de remineralización de la materia orgánica en el área (Böttcher et al., 2006).

Por su parte estudios de degradación y preservación de materia orgánica indican que frente a Perú central y Pisco existe una importante fracción de azufre secuestrada en su forma sólida o pirita indicando un activo proceso de secuestro de azufre (Igarza et al., 2012). Además existen evidencias de un activo ciclo del azufre con impactos en la columna de agua. Estudios recientes muestran una extensa pluma de sulfuros asociadas a la ZMO similar a la observa en el sistema de afloramiento frente a Namibia (Schunk et al. 2013), en este trabajo Pisco aparece como un área clave en la generación de estas plumas de sulfuros indicándose que las concentraciones totales podrían estar subestimadas al no poder acceder a zonas muy costeras. En efecto hay eventos sulfurosos que han sido reportados en asociación con niveles bajos de oxígeno disuelto en las aguas internas de la bahía de Paracas con importantes impactos en los recursos pesqueros (Aguirre, 2016). Sin embargo los mecanismos y factores

que gatillan este proceso no llegan a ser del todo comprendidos, siendo un área de estudio clave para el manejo de los recursos y comunidades biológicas en estos ambientes.

De lo planteado anteriormente se desprende la problemática de la presente investigación, haciéndose necesario estudiar cómo las condiciones oceanográficas influyen en los procesos de diagénesis en los sedimentos recientes, en particular en el ciclo del azufre, para así determinar qué mecanismos y factores controlan estos procesos y bajo qué escenario se origina un evento de expansión de sulfuros, plumas sulfurosas o eventos de aguas blancas o decoloración como se conoce en la literatura científica.

De esta manera, el presente trabajo de tesis busca profundizar en el entendimiento de la dinámica biogeoquímica del azufre inorgánico en los sedimentos de la bahía de Paracas en relación con la variabilidad de las condiciones oceanográficas y otros forzantes a fin de determinar mecanismos y factores que pueden afectar potencialmente la columna de agua. Este aspecto es de mucha importancia considerando el efecto tóxico de las formas reducidas de azufre en los organismos y la importante actividad acuícola en el área, con extensas áreas de cultivos de pectínidos. Por su parte, en escenarios de cambio climático y la creciente desoxigenación de los ambientes costeros se espera una mayor frecuencia de eventos sulfurosos por lo cual este estudio se suma a los esfuerzos que se vienen desarrollando para proyectar escenarios y generar planes de mitigación en ecosistemas vulnerables como se reconoce el Ecosistema de afloramiento frente a Perú y en general Ecosistemas de afloramiento costero o de borde oriental.

2.1.1. PREGUNTA CENTRAL

¿La actividad geoquímica del azufre inorgánico en los sedimentos, responde a las condiciones de alta variabilidad oceanográfica en los meses de verano-otoño en la bahía de Paracas?

2.1.2. PREGUNTAS SECUNDARIAS

- ¿El cambio en el sistema de patrón de vientos ya sea en intensidad o dirección, en su estrecha relación con los eventos de afloramiento o “upwelling” pueden llegar a modular la geoquímica del azufre en el sedimento de la Bahía de Paracas?
- ¿Cómo es la variabilidad de alta frecuencia (horas) de los parámetros oceanográficos de temperatura y oxígeno y su relación con las especies disueltas de azufre inorgánico (SO_4^{2-} y H_2S) en la interfaz agua-sedimento y profundidad, además de las fracciones precipitadas (AVS y CRS) en los sedimentos de la BP?
- ¿Cómo varía la distribución de pH y clorofila en la columna de agua de la Bahía de Paracas a escala semanal y cuál es la relación con el afloramiento costero? Cómo afecta esta condición el contenido de sulfuro de hidrógeno en el sedimento y en consecuencia su intercambio con la columna de agua a través de la difusión?
- ¿Cuáles son las condiciones geoquímicas sedimentarias, en particular el origen de la MO y la distribución de carbono total, nitrógeno total y azufre total y su relación con las diferentes formas o especies disueltas y precipitadas de azufre inorgánico en los perfiles sedimentarios?
- ¿Bajo qué escenario se podría generar un evento de “aguas blancas”?

- ¿Podemos predecir escenarios de intercambio y producción de sulfuros en relación a las condiciones de temperatura y oxígeno en la bahía de Paracas?

2.2. MARCO TEÓRICO

2.2.1. VARIABILIDAD OCEANOGRÁFICA EN AMBIENTES COSTEROS

Estudios recientes demuestran avances en la comprensión básica de las condiciones oceanográficas cercanas a la costa. Diferentes escalas de variabilidad se han identificado y asociado con procesos específicos (Kaplan et al., 2003), por ejemplo, en una escala inter-anual, El Niño Oscilación del Sur (ENOS), afecta dramáticamente la temperatura y la intensidad de la surgencia, con vientos favorables en las zonas costeras, produciendo cambios notables en variables físicas importantes, que a su vez tiene efectos importantes sobre las poblaciones bentónicas (Gaines, 1998; Connolly y Roughgarden, 1999; Lluch-Cota, Wooster, y Hare, 2001).

En la escala de días a semanas, la dinámica de afloramiento costero es un factor importante, la producción de grandes descensos en la temperatura superficial del mar, acompañados por aumentos en la disponibilidad de nutrientes y bajas concentraciones de pH; producen cambios sobre hábitats bentónicos (Graham, Field & Potts, 1992). En escalas de tiempo más cortos (menores a un día), ha habido un esfuerzo por describir y entender las mareas y ondas internas, mediciones in situ en el Golfo de Maine muestran diferencias de temperatura entre 1.5 y 5.6 °C, con intervalos en promedio de 10,6 min. (Whitman et al, 1993). En sistemas costeros a lo largo de la costa de Chile, se muestran fluctuaciones diarias de temperatura durante 1999, cuyos resultados muestran indicios de aumentar la amplitud de temperatura máxima en latitudes más bajas (Kaplan et al., 2003).

En ambientes costeros a lo largo del sistema de California se han reportado intrusiones naturales de hipoxia, bajo pH y baja temperatura debido a la influencia del upwelling o pulsos de ondas internas asociadas al ciclo mareal. Además la variabilidad diurna, semidiurna y estacional está dominada por la variación en el patrón de vientos (Booth et al., 2012).

2.2.2. DEFICIENCIA DE OXÍGENO EN AMBIENTES COSTEROS

En zonas costeras se revela la importancia del afloramiento costero, por las bajas concentraciones de oxígeno disuelto presentes en la columna de agua pero además por los procesos biogeoquímicos que ocurren tanto en la columna de agua como en la zona bentónica. Estos procesos son claves para explicar la reducción en las concentraciones de oxígeno en estas áreas y los eventos de anoxia que ocurren (Connolly et al., 2010).

Las concentraciones de oxígeno disuelto en ambientes naturales se rigen por el delicado equilibrio entre los procesos de suministro de oxígeno (regulada principalmente por el transporte físico) y consumo (principalmente a través de la actividad biológica).

Naturalmente eventos de hipoxia han sido encontrados en aguas de fondo de cuencas con poco movimiento y fiordos con circulación restringida como el Mar negro, Cuenca de Cariaco y Kau Bay, respectivamente (Anderson and Devol, 1987) o en ensenadas costeras como estuarios sostenida por la entrega de la materia orgánica terrestre y fluvial (Heip et al., 1995). También ocurren estos eventos hipóxicos y eventualmente anóxicos como resultado de la intrusión natural o del proceso físico de afloramiento costero que advecta a la superficie aguas subsuperficiales deficientes en oxígeno que a su vez bañan las plataformas continentales (norte de Chile, Morales et al., 1999; noreste del Pacífico, Grantham et al., 2004; Costa Rica, Thamdrup et al, 1996; plataforma de Namibia , Monteiro et al, 2006, 2008; Lavik et al, 2009; plataforma de la india, Naqvi et al, 2000), una de las zonas costeras con

mayores eventos de hipoxia se encuentra al norte del golfo de México adyacentes a los ríos Mississippi y Atchafalaya. La combinación de la alta descarga de agua dulce, variación en los vientos, circulación regional y el incremento de radiación solar en verano controlan la intensidad de la estratificación, pasando por un ciclo estacional bien definido. La estructura física de la columna de agua y las altas descargas de nutrientes mejoran la producción primaria y como resultado, cuenta con períodos hipóxicos dominantes desde la primavera hasta finales del verano (Rabalais et al., 2002).

Permanentemente las masas de agua de hipoxia en el océano abierto, conocidas como zonas de mínimo oxígeno (ZMO) (Figura 1), inciden en una superficie del fondo marino a lo largo de los márgenes continentales del Pacífico oriental, india y occidental Atlántico, La hipoxia en el océano influye en los ciclos biogeoquímicos de los elementos, la distribución de las especies marinas y el bienestar económico de muchos países costeros. Los ambientes hipóxicos estaban limitados previamente a cuencas cerradas donde la hipoxia puede ser exacerbada por la eutrofización antropogénica (Helly and Levin, 2004).

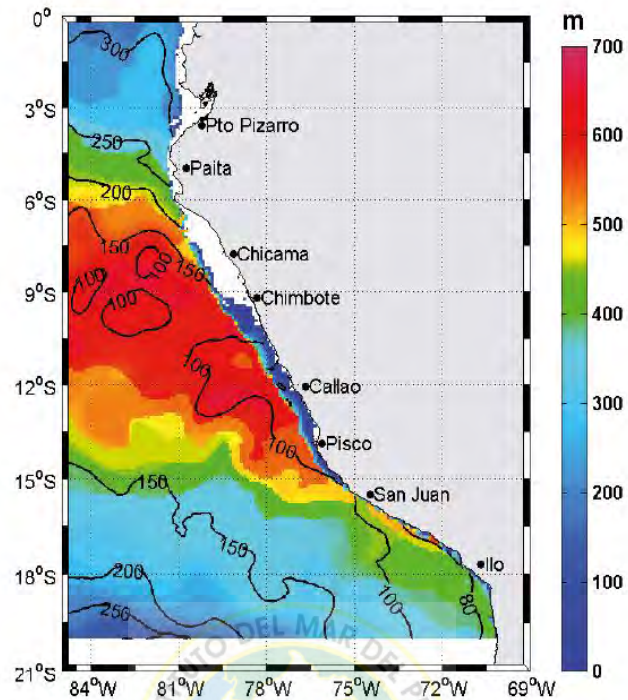


Figura 1. Climatología de la distribución anual de la Zona de Mínima de Oxígeno (ZMO [O_2] $<20 \mu\text{mol L}^{-1}$). En color se representa el espesor que alcanza (m). En iso-líneas se representa la profundidad del borde superior de la ZMO en intervalos de 50 m. Los datos provienen de la base histórica del IMARPE, colectados por el Laboratorio de Hidroquímica de 1960 al 2008. Fuente: Michelle Graco (Libro de oro del IMARPE, 2014)

Grandes áreas sedimentarias son estacionalmente, o más recurrentemente afectadas por la hipoxia y/o anoxia con efectos devastadores sobre la macrofauna bentónica (e. g., el Mar Báltico, el Mar de la correa y de Öresund entre Dinamarca y Suecia, el Kattegat y el Skagerrak costa hacia el mar del Norte).

La bajas concentraciones de oxígeno se agudizan cuando la columna de agua esta fuerte estratificada o aislada de cuerpos de agua oxigenados. Como resultado de la estratificación o gradientes de salinidad debido a fuentes de agua dulce formadas a partir de exceso de lluvia o escorrentía, este proceso tiene implicancias en la geoquímica del sedimento. Generalmente la estratificación es un proceso natural, pero las tendencias de calentamiento a largo plazo en

el océano, cambios de precipitación relacionados con el clima, y la alteración de entrada fluvial puede insertar un elemento humano (Figura 2) (Levin et al., 2009).

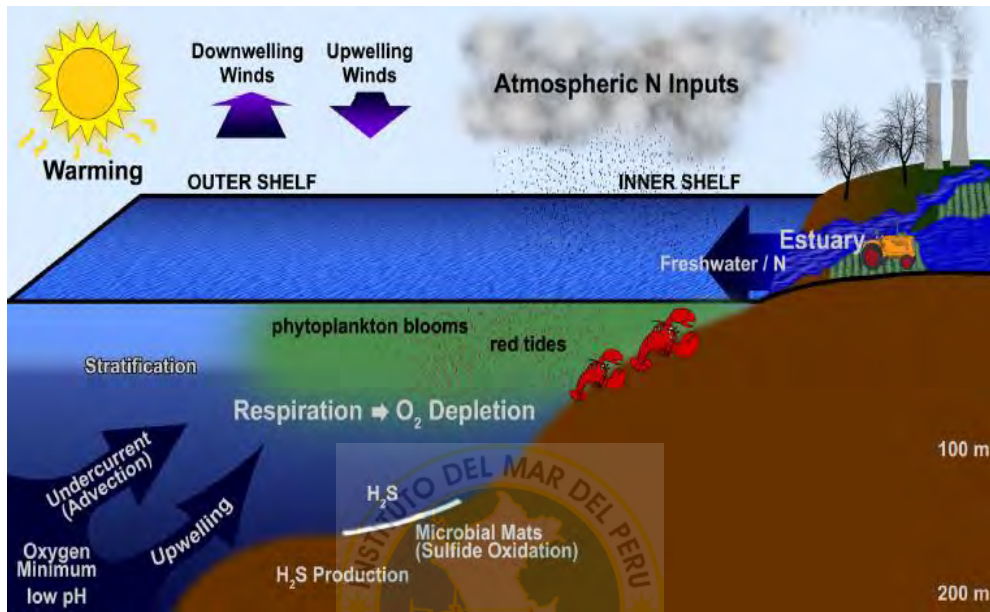


Figura 2. Diagrama esquemático que ilustra los mecanismos esenciales en la formación de hipoxia experimentada por bentos a lo largo de las plataformas continentales (Tomado de Levin et al., 2009).

Por otro la condición de oxigenación en el ambiente marino, ampliamente usada en la literatura científica es la clasificación de óxico, disóxico y anóxico, sin embargo, hay ciertas variantes en cuanto a su aplicación, ya sea biológica o química, y entre los límites de una condición u otra, lo que crea una considerable confusión. Por tanto, para obtener una interpretación más precisa y clara, la terminología que utilizaremos en este estudio será la empleada por Middelburg (2009) y Connolly (2010), donde se considera condiciones de hipoxia para ambientes costeros a concentraciones de oxígeno $<1,43 \text{ mL/L}$ ($\sim 63\mu\text{M}$). El término micróxico, propuesta por Bernhard y Sen Gupta (1999), se refiere a concentraciones

de oxígeno por debajo de 0.1 mL/L. El oxígeno de fondo en la ZMO del Pacífico Sur-Oriental por lo usual es < 0.1 mL/L (microxia en el fondo), significando que el oxígeno que penetra al sedimento desaparece en los primeros milímetros superficiales, dando lugar a la postoxia (sin oxígeno, ni H₂S) y anoxia (sin oxígeno y en presencia de H₂S) cerca de la interfaz agua sedimento, estos dos últimos términos propuestos por Tyson y Pearson (1991).

2.2.3. RESPIRACIÓN, PRODUCCIÓN DE ENERGÍA Y FERMENTACIÓN

El metabolismo de la materia orgánica en el océano, incluye tanto la producción primaria de materia orgánica (MO) por actividad fotosintética como la oxidación de MO por el proceso de respiración (Smith et al., 1993). La mayor abundancia de materia orgánica se presenta en el carbono orgánico disuelto (DOC), (Ogawa & Tanoue, 2002).

La pequeña área del océano costero representa aproximadamente el 30% de la oxidación neta en el océano. La oxidación en la zona costera (especialmente en bahías y estuarios) adquiere una especial importancia, debido a la tasa de entrada probablemente alterada por las actividades humanas (Smith et al., 1993).

Considerando el aporte terrígeno de carbono orgánico, el entierro y la reactividad química de la materia orgánica, así como las tasas de metabolismo de la comunidad en la zona costera se calculó que se oxida aproximadamente 7×10^{12} moles C / año y $\sim 16 \times 10^{12}$ moles de C / año en la parte oceánica (Amon & Bener, 1994), esto significa mayor aporte de MO lábil a los sedimentos costeros, donde se realizan intensos procesos de degradación por respiración.

Durante el proceso de degradación, la secuencia de oxidantes es determinada por el rendimiento energético de los microorganismos (Figura 4). Cuando el oxígeno y el nitrato se agotan, se continúa con la reducción de los oxihidróxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn),

consumiendo el sulfato disponible, hasta finalmente llegar a la fermentación de metano (CH_4), esta secuencia está acorde con la disminución del rendimiento energético (Froelich et al., 1979). La secuencia es válida a pesar de numerosos estudios que han identificado una superposición de las vías de oxidación carbono dentro de los sedimentos como resultado de la competencia entre la población microbiana (Canfield et al., 1993).

Las bacterias heterotróficas actúan durante la respiración aeróbica tomando pequeñas moléculas orgánicas tales como glucosa para descomponerla hasta finalmente oxidar el CO_2 . Mediante la glucólisis, convierte la glucosa en piruvato y conserva sólo una pequeña cantidad de energía potencial en ATP (Figura 3). (Schultz and Zabel, 1993). La degradación de la materia orgánica a través de vías fermentativas a pequeñas moléculas orgánicas tales como lactato, butirato, propionato, acetato, formiato, H_2 y CO_2 es muy importante en los sedimentos marinos, ya que estos compuestos son los principales sustratos para la reducción de sulfato y en parte para la formación de metano. Una forma de fermentación inorgánica de los compuestos de azufre fue descubierto en los últimos años principalmente en sulfato reductoras y otras bacterias anaeróbicas. Estos organismos pueden llevar a cabo una desproporción (Tabla 1) de S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ o SO_3^{2-} por el cual H_2S y SO_4^{2-} se llegan formar simultáneamente (Bak y Cypionka 1987).

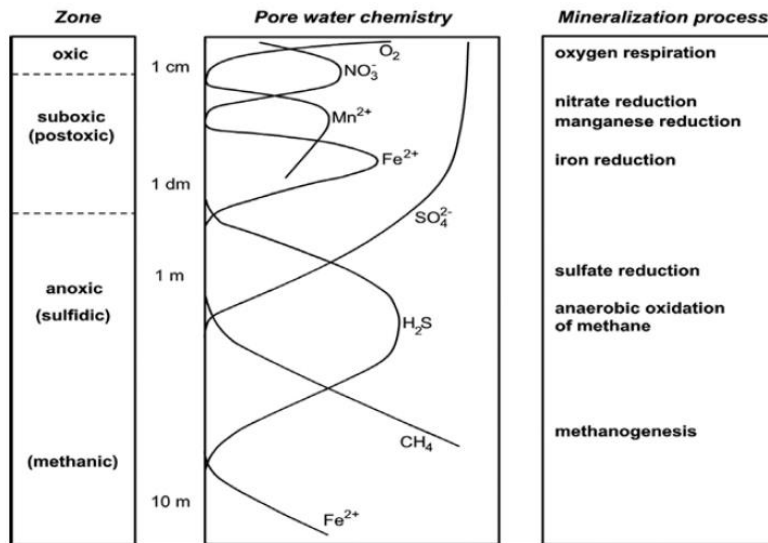


Figura 3. Representación esquemática de la zonación biogeoquímica en sedimentos marinos. Los nombres de las principales zonas fueron propuestas por Froelich et al. (1979) y Berner et al. (1981). La escala de profundidad es cuasi-logarítmica; la profundidad exacta, sin embargo, varía fuertemente e incrementa de plataforma a océano profundo. La química del agua intersticial muestra especies disueltas relevantes. Tanto las concentraciones como los picos máximos tienen una escala arbitraria. El perfil químico refleja la secuencia en profundidad de los procesos dominantes en la mineralización a través de la oxidación de la materia orgánica hacia CO_2 (Tomado de Shultz and Zabel, 2006).

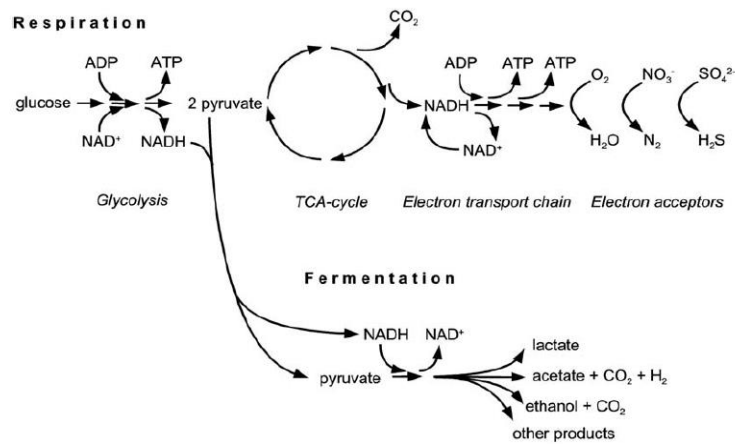


Figura 4. Principal vía del metabolismo catabólico en respiración y fermentación de organismos heterotróficos. (Tomado de Shultz and Zabel Marine Geochemistry, 2005).

Por otro lado, estos procesos pueden verse alterados debido a la bioturbación, ésta capacidad de ciertos organismos bentónicos ha sido estudiada desde hace décadas. Concretamente, Rhoads (1974) encontró que ciertos grupos de organismos bentónicos pueden actuar como correas transportadoras de sedimento (conveyor–belt mixing), al ingerir grandes cantidades de depósitos subsuperficiales y defecar en superficie, generando una circulación convectiva de las partículas (Gutierrez, 2000). La capacidad real que tienen estos organismos de alterar la geoquímica sedimentaria en ambientes sublitorales someros aún no es del todo clara (Arntz et al., 1991).

Tabla 1. Diversidad del metabolismo del azufre entre bacterias sulfato reductoras. Los cambios en la energía libre, ΔG^0 , se han calculado en condiciones normales. Los datos muestran que la desproporción de azufre elemental es un proceso endergónica bajo condiciones estándar. Tomado de Cypionka (1994).

Pathway and stoichiometry	ΔG^0 (kJ mol⁻¹)
<i>Reduction of sulfur compounds:</i>	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-155
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-175
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-179
$\text{S}^0 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$	-30
<i>Incomplete sulfate reduction:</i>	
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-65
<i>Disproportionation:</i>	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HS}^- + \text{H}^+$	-25
$4\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + \text{HS}^-$	-236
$4\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3\text{HS}^- + 5\text{H}^+$	+33*
<i>Oxidation of sulfur compounds:</i>	
$\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-794
$\text{HS}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$	-445
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-976
$\text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	-257

2.2.4. RELACIÓN ENTRE CARBONO ORGÁNICO Y AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS MARINOS

En el océano y en zonas costeras la MO producida deriva principalmente de la excreción de organismos vivos y descomposición de organismos muertos. En los sedimentos, este material se acumula de una forma bioquímicamente estable o como remanentes precipitados. Con la descomposición inicial la MO sufre transformaciones durante a diagénesis temprana. Existiendo una relación directa entre el contenido de carbono orgánico y el aporte cuantitativo de MO (Brownlow, 1996).

Estudios en perfiles de COT en una secuencia sedimentaria con en alta resolución estratigráfica reflejan evidencias directas de cambios en los patrones de deposición de MO, teniendo en consideración la calidad, origen (marino o terrestre) y el grado de descomposición en el momento de la deposición (Jørgensen & kasten, 2006).

Por otro lado, la relación entre COT y la tasa de sedimentación ayuda a caracterizar distintos ambientes de deposición, esta relación también es empleada para determinar paleoproduktividad en ambientes profundos (Bernier & Raiswell, 1983).

La relación entre COT y ST también reflejan cambios en las condiciones redox del ambiente sedimentario, dado que la disminución de la concentración de oxígeno lleva a un incremento de concentración de Azufre y disminuye proporcionalmente al contenido de COT (Figura 5). Esta relación se debe a la cantidad de MO metabolizada disponible para la reducción del sulfato por las bacterias, cuya actividad incrementa con la cantidad total de MO depositada en la interface agua-sedimento. En tal sentido la cantidad de azufre asociada a ST puede ser correlacionada positivamente con la cantidad de MO no metabolizada (COT). (Bernier & Raiswell, 1983).

Por otro lado la proporción de carbono a nitrógeno (C/N) determinado por análisis elemental de la materia orgánica, es ampliamente utilizado para distinguir entre el origen algal (fitoplanctónico) y terrestre de la materia orgánica. Las algas tienen típicamente proporciones atómicas de C/N que van de 4 a 10, mientras que las plantas vasculares tienen proporciones C/N mayores a 20 (Meyers, 1994). Esta distinción se origina de la ausencia de celulosa en las algas y su abundancia en las plantas vasculares, y de la riqueza en proteínas de la materia orgánica de origen algal.

La degradación selectiva de los componentes de la materia orgánica durante la diagénesis temprana tiene el potencial de modificar la proporción C/N de la materia orgánica sedimentaria, la degradación parcial de ésta durante su tránsito por la columna de agua puede disminuir selectivamente el contenido proteico y aumentar así la proporción C/N, lo opuesto también puede ser observado cuando se da absorción de amonio derivado de la descomposición de la materia orgánica acompañado de la remineralización y liberación de carbono (Meyers, 1997).

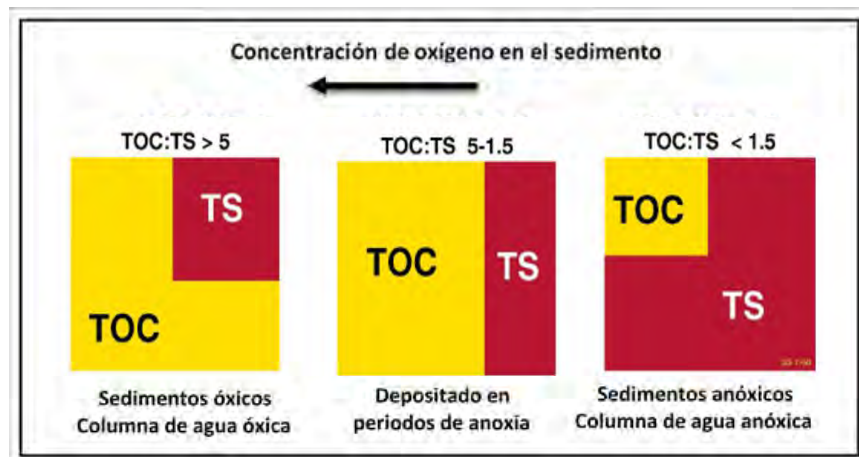


Figura 5. Relación COT/ST como indicador de condiciones redox (Tomado y modificado de www.ozcoasts.gov.au; Geoscience, Australia)

2.2.5. AZUFRE EN SEDIMENTOS MARINOS Y FORMACIÓN DE PIRITA

La mayor cantidad de azufre presente en el océano está disponible como sulfato, con una cantidad aproximada de 1.3×10^9 Tg (teragramo = 10^{12} g), evidenciando uno de los más grandes reservorios de azufre del planeta (Vairavamurthy et al., 1995). El principal aporte de azufre a los océanos es mediante la descarga de ríos que aporta productos de la meteorización mecánica y química de rocas continentales (Shultz, 2006).

El transporte atmosférico es una forma de reciclaje de azufre en el océano (spray atmosférico, emisiones volcánicas y emisiones antropogénicas de dióxido de azufre) pero es menos importante que el transporte fluvial. Debido a las condiciones óxicas del océano el sulfato (SO_4^{2-}) es el segundo anión más abundante, después del cloruro, con concentraciones de ~ 29 mM en aguas oceánicas. Los sedimentos marinos son el principal sumidero de sulfato del agua de mar, lo que demuestra que el ciclo sedimentario de azufre es un componente importante del ciclo global de azufre (Jørgensen & Kasten, 2006).

En sedimentos anóxicos marinos, el metabolismo energético por bacterias está estrechamente integrado con las transformaciones redox de compuestos de azufre. Recientes estudios muestran principal interés por el tiosulfato como un intermediario clave en las reacciones de óxido reducción entre sulfuro de hidrógeno (H_2S) y sulfato (SO_4^{2-}), y como un importante componente de azufre inorgánico en el metabolismo energético bacteriano en sedimentos acuáticos (Cypionka et al., 1987; Vairavamurthy et al., 1995).

Los mecanismos más importantes en la remoción de sulfato del océanos hacia los sedimentos son: La reducción de sulfato por las bacterias formando sulfuro de hidrógeno (H_2S), que luego reaccionan con el hierro (Fe) para formar minerales de azufre, como pirita (FeS_2), como se observa en la figura 6. También la formación de minerales evaporíticos por

la precipitación de sulfato de calcio (CaSO_4) y finalmente la incorporación del azufre a la MO durante la diagénesis, formando azufre orgánico en un proceso de sulfidización de la MO (Vairavamurthy et al., 1995).

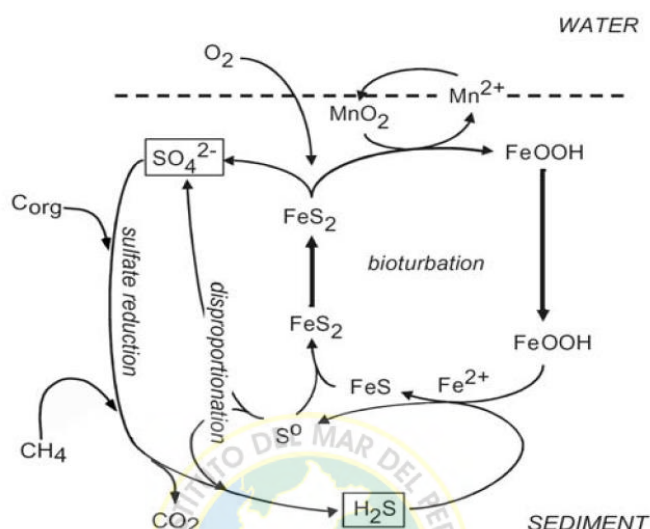


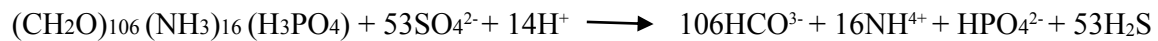
Figura 6. El ciclo del azufre en sedimentos marinos. El ciclo es energéticamente impulsado por material orgánico depositado y el metano, los cuales son utilizados por sulfato de reducción de las bacterias para producir H_2S . El H_2S reacciona químicamente con los oxihidroxidos de hierro para formar FeS y en un rango de estado de oxidación intermedio incluyendo azufre elemental y FeS_2 . La posterior oxidación de estas especies de nuevo a sulfato está regulada por la cinta transportadora vertical de bioturbación causada por excavación de la macrofauna. La reoxidación de las especies de azufre en fase sólida a sulfato en la superficie del sedimento puede ser por el oxígeno, nitrato u óxido de manganeso. La misma cinta transportadora lleva el hierro oxidado de vuelta hacia la zona de producción de sulfuro donde reacciona con más de H_2S . Con ello se consigue un reciclado eficiente de azufre (Tomado de Jørgensen and Nelson 2004).

La importancia de estos mecanismos depende de las condiciones locales de deposición, como la profundidad de la columna de agua; los patrones de circulación; la distribución de oxígeno en la columna de agua y en la interface agua-sedimento; la tasa de sedimentación; el aporte de la MO, el aporte de minerales clásticos y la reactividad del hierro.

Existen dos vías de reducción biogeoquímica: La primera vía es la sulfato-reducción asimilatoria, realizada por organismos autotróficos para la biosíntesis de compuestos

orgánicos de azufre y la segunda es la vía desasimilatoria realizada por las bacterias anaeróbicas para la formación de minerales de sulfuro y azufre orgánico (Libes, 2009).

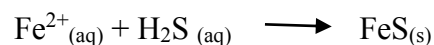
La degradación de la MO en sedimentos marinos es llevada a cabo por la actividad de bacterias anaeróbicas, utilizando el sulfato como electrón aceptor, producto del proceso de degradación y formación de sulfuro de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción (Reacción 1) (típica para materia orgánica marina; Froelich et al., 1979):



Reacción 1

En una primera vía de diagénesis, el sulfuro de hidrógeno del agua intersticial puede ser liberado hacia la superficie por difusión o hacia la capa superficial del sedimento, siendo re-oxidado bajo presencia de nitratos, oxihidroxidos de hierro y manganeso u oxígeno (Jørgensen, 1977; Berner, 1984). La oxidación puede ser mediada por procesos bióticos o abióticos produciendo sulfato, o especies de azufre con estado de oxidación intermedio, como azufre elemental, tiosulfato, sulfito y polisulfuros (Jørgensen, 1990).

En la segunda vía, el sulfuro disuelto puede reaccionar con el hierro disponible (Fe^{2+}), proveniente de la reducción de minerales detríticos, que conduce a la precipitación de monosulfuros de hierro (FeS_x) (Reacción 2) (Berner, 1964).



Reacción 2

En la tercera vía, el sulfuro de hidrógeno puede reaccionar con la MO para formar compuestos orgánicos de azufre durante los procesos de diagénesis (Francois, 1987). También pueden ser formados polisulfuros orgánicos, mediante la reacción de las especies de azufre con el estado de oxidación intermediario con la MO (Vairavamurthy et al., 1995).

La conversión de monosulfuro de hierro, identificado como AVS y pirita como CRS, requiere un aceptor de electrones y de cambios en la relación molar hierro/azufre (Fe/S) de 1:1 a 1:2 (Schoonen, 2004). El aceptor de electrones oxida el azufre de estado de oxidación II en FeS con estado de oxidación I. Paralelamente con ésta oxidación, la razón molar Fe/S tiene que disminuir vía la adición de azufre o por pérdida de hierro. Existen tres vías para convertir el FeS en pirita:

1.- Conversión de FeS vía adición de azufre con azufre como aceptor de electrones (Reacción 3) (Berner, 1970).



Reacción 3

2.- Conversión de FeS vía la adición de sulfuro de hidrógeno (Reacción 4) (Rickard et al., 1997). Este mecanismo es conocido como "vía del sulfuro de hidrógeno".



Reacción 4

3.- Conversión de FeS vía pérdida del hierro en presencia de un aceptor de electrones (Reacción 5) (Wilkin et al., 1996). Este mecanismo es conocido como “vía de la pérdida del hierro”.



Reacción 5

Las formas intermediarias de mackinawita y greigita, son menos estables que pirita, aun así bajo un cambio de régimen en las condiciones de masas de agua con un incremento principalmente en oxígeno disuelto, podrían desencadenar procesos de oxidación de sulfuros de hidrógeno, de monosulfuros de hierro y pirita en sedimentos marinos (Amed, Edwards y Lyons; 2004), como se puede observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Productos de la oxidación química o biológica de los principales componentes de azufre reducido en sedimentos marinos. El orden de productos de izquierda a derecha según su importancia cuantitativa. Solo han sido incluidos estudios conducidos bajo condiciones neutras de pH. Los compuestos intermediarios que son inestables bajo condiciones experimentales o que solo fueron observados en cantidades trazas han sido colocados en *italica*. Para ahondar en detalles, se hace referencia a la literatura original. * No se determinó compuesto de azufre intermedios, + se observó una producción débil de sulfato. Ver Schippers and Jørgensen (2001) para comentarios adicionales, ^STipo de estudio: C-químico, M-microbiológico, S-Incubación de sedimentos. Tomado y modificado de Sulfur Biogeochemistry—Past and Present, Amed, Edwards y Lyons; 2004.

S-species	Oxidant	Products	Comments [§]	Reference
H ₂ S	O ₂	SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	C	Zhang and Millero, 1993
	O ₂	SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S _n ²⁻ , S ⁰	C	Chen and Morris, 1972
	O ₂	SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	M	Kelly, 1989
	O ₂	S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , S _n O ₆ ²⁻	M	van den Ende and van Gernerden, 1993
	NO ₃ ⁻	S ⁰ , SO ₄ ²⁻	S	Elsgaard and Jørgensen, 1992
	NO ₃ ⁻	S ⁰ , SO ₄ ²⁻	M	Otte et al., 1999
	Mn _{IV}	S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	C	Yao and Millero, 1996; Burdige and Nealson, 1986
	Fe _{III}	S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	C	Pyzik and Sommer, 1981
S _n ²⁻	O ₂	S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	C	Steudel et al., 1986; Chen and Morris, 1972
FeS	O ₂	S ⁰ , S _n O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	C	von Rège, 1999
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	M	Straub et al., 1996
	Mn _{IV}	S ⁰ , SO ₄ ²⁻	C, S	Schippers and Jørgensen, 2001
	Fe _{III}	SO ₄ ^{2-*}	S	Aller and Rude, 1988
FeS ₂	O ₂	SO ₄ ²⁻ , S _n O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	C	Moses et al., 1987
	Mn _{IV}	SO ₄ ²⁻ , S _n O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	C	Schippers and Jørgensen, 2001

2.3. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

El inicio, término y frecuencia de un evento de aguas blancas en la zona costeras peruana es poco conocido. La presencia de H₂S en columna de agua ha sido principalmente reportada para ambientes como el Mar Negro, Mar Báltico, la ensenada de Saanich en Canadá y la fosa oceánica de Cariaco en Venezuela (Zhang J. et al., 2003) y la presencia de emisiones de azufre en el sistema de afloramiento frente a África son quizás los estudios más relevantes (Pieterse y van der Post, 1967; Jorgensen et al., 1982; Fossing et al., 1995; Felderman et al., 1999; Schulz et al., 1999; Weeks et al., 2002; Ohde et al., 2007; Lavik et al., 2008; Brüchert et al., 2009). Estos eventos han sido asociados a varaciones de peces y otros organismos debido a su toxicidad, estos eventos han sido reportados indirectamente por Aguirre (2014) para la bahía de Paracas.

Este trabajo es particularmente importante porque representa el primer esfuerzo direccionado a estudiar la dinámica del ciclo del azufre sedimentario en un ambiente netamente costero, en estrecha relación con los procesos oceanográficos y posibles escenarios de cambio climático. Además de comprender los posibles mecanismos que gatillan un evento de “aguas blancas” en una zona costera peruana. Este estudio aportará mayor información en cuanto a los procesos biogeoquímicos relacionados al ciclo del azufre inorgánico y que a su vez se suma a los esfuerzos que se vienen realizando en la bahía de Paracas, para el adecuado manejo y sostenibilidad de los servicios ecosistémicos que la bahía ofrece. Además de profundizar en el conocimiento para entender la estrecha relación con los ciclos del oxígeno y carbono y a su vez cambios futuros que pueden alterarlos y con ello los organismos asociados.

Finalmente, este trabajo permitirá asociar los eventos de emisiones de azufre a variables sedimentarias que nos permitan cuantificar el secuestro de azufre a través de pirita indicando condiciones reductoras y a su vez disponibilidad de hierro, establecer relaciones C/S y C/N que nos permitan cualificar la MO en las primeras capas superficiales. Por otro lado debido a las condiciones redox pueden desarrollar escenarios hipotéticos del impacto de las condiciones ambientales sobre estos procesos en ambientes altamente vulnerables, como los ecosistemas costeros.

2.4. OBJETIVOS

2.4.1. OBJETIVO GENERAL

Comprender el impacto de los procesos locales que modifican la estratificación, la variabilidad del oxígeno en aguas de fondo y su relación con la magnitud del viento en el intercambio de sulfuro de hidrógeno en la interfaz agua-sedimento y en la distribución vertical de azufre precipitado en los sedimentos de la BP.

2.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar las condiciones oceanográficas (procesos locales) a alta resolución temporal en el interior de la bahía de Paracas mediante correlaciones entre oxígeno, temperatura e intensidad de viento.
- Determinar las condiciones físico-químicas de columna de agua a escala semanal a fin de establecer condiciones de estratificación, incremento en la productividad primaria mediante toma de muestras in situ.

- Comprender el impacto en la producción e intercambio de sulfuro de hidrógeno, desde sedimento hacia aguas de fondo mediante cálculos de flujos teóricos y mediante el apoyo de imágenes satelitales.
- Comprender los cambios en la distribución y abundancia de la fase precipitada de azufre inorgánico (AVS y CRS) en relación a los cambios físicos y químicos observados en la bahía tanto por procesos locales como asociados al afloramiento costero.

2.5. HIPÓTESIS

La actividad geoquímica del azufre inorgánico, en sus fases disuelta y precipitada en los sedimentos de bahía de Paracas, durante los meses de verano-otoño, están siendo condicionadas por, la deficiencia de oxígeno disuelto en aguas de fondo, el incremento de la temperatura y la disponibilidad de MO fresca, factores que estarían promoviendo la actividad sulfato-reductora y parte de la producción de sulfuro de hidrógeno estaría siendo preservada en su fase precipitada y en caso de cambios abruptos en su producción, el sulfuro de hidrógeno se incrementaría rápidamente en columna de agua.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDIO

La bahía de Paracas se encuentra ubicada en el Departamento de Ica, Provincia de Pisco, distrito de Paracas ($13^{\circ} 49' 22.817''$ S; $76^{\circ} 17' 36.985''$ W), Perú (Figura 7). La BP es una bahía semi-cerrada, abierta hacia el lado norte, abarca una extensión de 30 km de litoral costero (Lomovasky et al., 2011) y con profundidades máximas de 10 a 12 metros (De la Cadena Mory, 2005), la productividad en sus aguas hacen referencia a la influencia de la surgencia de "San Juan", hacia el sur (Zuta y Guillén, 1970). El clima de la región es típico del árido desierto costero peruano, con una temperatura media de $19,5^{\circ}$ C y 12 mm de lluvia por año (Galán de Mera et al., 2004). La figura 7 indica las estaciones de muestreo E1, E2 y E4, denominadas en este estudio como, estación somera, estación intermedia y estación profunda, respectivamente.

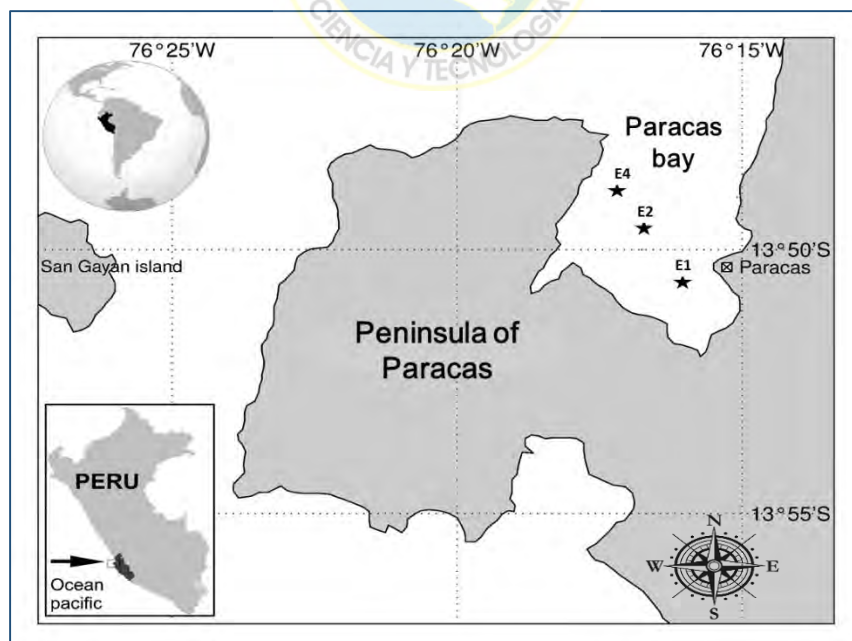


Figura 7. Mapa de la bahía de Paracas donde muestra las 3 estaciones de muestreo: E1 ($13^{\circ} 50.598' S$ y $76^{\circ} 15.991' O$); E2 ($13^{\circ} 49.536' S$ y $76^{\circ} 16.885' O$) y E4 ($13^{\circ} 48.871' S$ y $76^{\circ} 17.236' O$).

3.2. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

Las variables en estudio para la presente investigación se presentan indicando sus unidades de medida correspondiente.

Componente atmosférico

Velocidad de vientom/s
Dirección de vientogrados (°)

Componente Columna de agua

Profundidad de columna de agua.....m
Distancia de la costa..... mn
Oxígeno disuelto de fondo.....mL.L⁻¹
Temperatura en fondo.....°C
pH.....mV
Clorofila “a”.....μg.L⁻¹



Agua intersticial

pH..... mV
Sulfuros.....μM
Sulfatos.....mM
Flujos de H₂S por difusión..... μmol m⁻² d⁻¹
Inventarios de sulfuro de hidrógeno.....μmol cm⁻²

Columna de sedimento

Contenido de Clorofila-a..... μg.L⁻¹
Carbono, nitrógeno y azufre total.....%
Porosidad.....%
AVS y CRS.....%

3.3. DISEÑO DEL ESTUDIO

A fin de comprobar la hipótesis planteada, se diseñaron 3 tipos de muestreos en función de diferentes escalas de resolución temporal:

- M1: Monitoreo de alta resolución a escala de (horas-días)
- M2 :Semanal (durante 8 semanas)
- M3 :Dos muestreos al inicio y fin del trabajo de campo (semana 1 y semana 8)

3.4. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO Y/O EXTRACCIÓN DE DATOS

3.4.1. COMPONENTE ATMOSFÉRICO

3.4.1.1. VIENTOS

De acuerdo a los puntos establecidos en el interior de la BP y teniendo en cuenta la resolución satelital de 25 km, se optó por elegir el punto satelital más cercano a las estaciones de monitoreo, el cual se encuentra referenciado en los grados $13^{\circ} 52' 30''$ S y $76^{\circ} 22' 30''$ O, entre la Isla San Gallán y el borde oeste la parte continental de la Reserva de Paracas. Se descargaron datos a escala diaria (enmarcada en el diseño M1) de intensidad y dirección de vientos registrados por el escaterómetro del Satélite ASCAT, desde el 01 de enero al 30 de setiembre del año 2015, los datos fueron facilitados por el Laboratorio de Hidrofísica Marina, AFIOF-IMARPE

3.4.1.2. IMÁGENES SATELITALES

Para obtener imágenes satelitales de la BP se aplicó un algoritmo de reflectancia para el color del océano. Las imágenes obtenidas provienen de la composición de las bandas: 1 (rojo), 4 (verde), y 3 (azul) del sensor MODIS – Terra a una resolución de 250 m y se

encuentran disponibles mediante los servicios de la NASA (Earth Science Data and Information System, ESDIS), posteriormente de las imágenes diarias se seleccionaron las enmarcadas en el diseño de muestreo M2.

3.4.2. COMPONENTE COLUMNA DE AGUA

3.4.2.1. OXÍGENO Y TEMPERATURA

Estas variables han sido obtenidas en dos escalas, la primera corresponde a una escala horaria (diseño M1), donde se obtuvo una serie temporal de alta resolución de oxígeno (mL.L^{-1}) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$), mediante el uso de tres sensores miniDO₂Ts colocadas a 20 cm de la superficie del sedimento en las 3 estaciones de muestreo (E1, E2 y E4). Las 3 series de datos temporales de oxígeno y temperatura fueron interpolados para uniformizar las horas de medición de cada estación y se retiró datos iniciales que eliminaran el desfase de instalación y datos finales para evitar error por biofouling.

La segunda escala tiene una periodicidad semanal (diseño M2), la temperatura fue medida en toda la columna de agua con intervalos de 1m de profundidad, mediante el uso de un multiparámetro Hanna (Instruments HI9828) para cada una de las estaciones: E1, E2 y E4. El equipo de medición fue calibrada antes de cada medición realizada. El multiparámetro no registro datos de oxígeno disuelto debido a daños en el sensor.

3.4.2.2. POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH)

El pH se obtuvo a escala semanal (diseño M2), por cada metro de profundidad empleando el multiparámetro Hanna descrito anteriormente, la calibración del sensor de pH fue realizada por buffers de condición ácido (4), neutro (7) y básico (10) antes de realizar cada medición.

3.4.2.3. CLOROFILA-*a* Y FEOPIGMENTOS

Se obtuvieron muestras de agua superficial y de fondo, con una periodicidad semanal (Diseño M2) para todas las estaciones y diaria solo para la estación de la boca, E4. Una vez obtenida la muestras de agua se procedió a filtrar mediante una bomba de vacío manual y el uso de filtros de fibra de vidrio, GF/F con diámetro de poro de 0,75 µm, doblados hacia su interior y preservados en frío hasta su posterior análisis en el laboratorio de Hidroquímica bajo la Dirección de Investigaciones Oceanográficas y Cambio Climático (DGIOCC) del IMARPE.

El procedimiento empleado ha sido propuesto por Holm-Hansen et al. (1965), y los cálculos se efectúan como se indican en Lorenzen (1966). Este método se puede aplicar en todos los rangos de concentración de clorofila-*a* que se encuentran en el mar. El límite de detección del método es de 0,01 µg L⁻¹ para aguas naturales y los resultados se expresaron en µg L⁻¹. Según el procedimiento la muestra es tratada con etanol y se realiza la primera lectura que corresponde a la fluorescencia inicial (F₀), posteriormente se adicionan 2 gotas de HCl a 0,48 N para realizar una segunda medición que correspondería a la fluorescencia acidificada (F_a). El cálculo de clorofila-*a* y feopigmentos en agua de mar se realiza mediante la fórmula establecida por Lorenzen (1966). Primero se calculó una razón de acidificación máxima: R, como se observa en la siguiente fórmula.

Ecuación 1

$$R = \frac{F_{0_{\max}}}{F_{a_{\max}}}$$

Donde:

F_{0_{max}} = lectura antes de la acidificación

F_{a_{max}} = fluorescencia ácida máxima

$$\text{Clorofila } a \text{ } (\mu\text{g L}^{-1}) = \left[\frac{R}{(R-1)} \right] * (F_o - F_a) * \left(\frac{V_e}{V_m} \right)$$

$$\text{Feopigmentos } (\mu\text{g L}^{-1}) = \left[\frac{R}{(R-1)} \right] * ((R * F_a) - F_o) * \left(\frac{V_e}{V_m} \right)$$

V_e = volumen de metanol (10 mL).

V_m = volumen de muestra filtrada.

F_o = lectura antes de la acidificación.

F_a = lectura después de la acidificación.

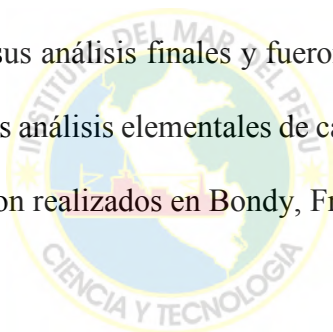
3.4.3. COMPONENTE SEDIMENTARIO

En cada estación de muestreo (E1, E2 y E4) fueron colectados 5 testigos entre abril y junio (Tabla 3), a través de buceo con tanque de oxígeno a bordo de la embarcación, para lo cual se empleó el uso de un tubo de material acrílico de 50 cm de longitud, diámetro interno (\emptyset_i) de 6,66 cm; diámetro externo (\emptyset_e) de 6,98 cm y espesor 3,17; con esto se pudo extraer los primeros 20 cm de sedimento incluyendo agua intersticial y agua suprayacente, tal como se muestra en la figura 8-i. Los testigos cortos cuyos sedimentos iban a ser empleados para análisis de clorofila-*a* y análisis elemental se trabajaron in situ, por otro lado los designados a trabajar para las variables de AVS, CRS, sulfuros y sulfatos fueron transportados a tierra para trabajar bajo condiciones inertes dentro de un glove bag que evitara la oxidación de los mismos.

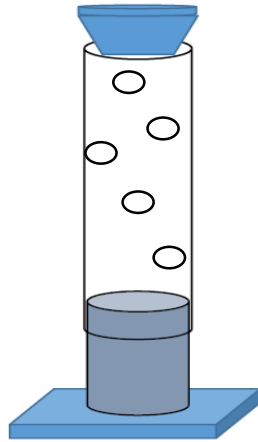
Tabla 3. Localización y profundidad de las estaciones de muestreo para la data colectada en columna de agua y extracción de testigos cortos en sedimento.

Estación	Testigo para análisis (cm)	Profundidad de la estación (m)	Localización Lat. y Long	Data (2015)
			13° 50.598' S	
E1	0-20	7	76° 15.991' O	
E2	0-20	9	13° 49.536' S	abril
E4	0-20	9	76° 16.885' O	junio
			13° 48.871' S	
			76° 17.236' O	

Los análisis de clorofila-*a* en sedimento fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Hidroquímica-IMARPE. Los análisis de H₂S y SO₄⁻², AVS y CRS fueron llevadas a cabo en el Laboratorio de Oceanografía Observacional e Paleoceanografía del Departamento de Geoquímica Ambiental de Universidad Federal Fluminense; Brasil. Algunas muestras tuvieron tratamientos previos a sus análisis finales y fueron trabajadas en el Laboratorio de ciencias del mar de la UPCH y los análisis elementales de carbono total (%C), nitrógeno total (%N) y el azufre total (%S) fueron realizados en Bondy, Francia por intermedio del IRD.



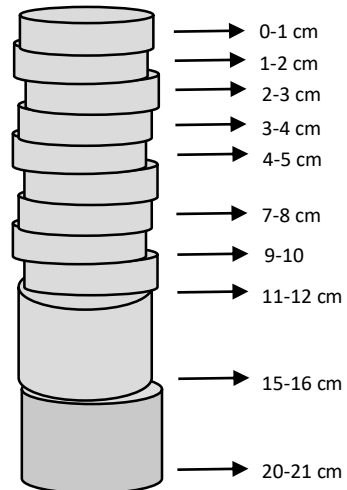
i.- Tubo acrílico con poros para rizomas



ii.-Extracción de agua intersticial y toma de datos en agua suprayacente



iii.-Intervalos de cortes en sedimento



iv.- Toma de muestras para análisis de clorofila y análisis



Figura 8 Extracción de variables sedimentarias en los primeros 20 cm de profundidad en los centímetros 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15 y 20, i y ii: Se observa la extracción de agua intersticial mediante rizomas y mediciones en agua suprayacente y en iii y iv: se observa los cortes realizados en los intervalos mediante el uso de un anillo de 1 cm de espesor.

3.4.3.1. EXTRACCIÓN DE AGUA INTERSTICIAL

Los testigos para extracción de agua intersticial se mantuvieron en vertical y una vez fijados sobre el soporte se procedió a extraer mediante el sistema de Rhyzon® (Seeberg-Elverfeldt et al. 2005) conectados a jeringas de 20 cm (Figura 8-ii), este sistema permitió evitar la oxidación de las muestras por exposición al oxígeno ambiental. Los rhyzons fueron colocados en los intervalos de 0-1 cm; 1-2 cm; 2-3 cm; 3-4 cm; 4-5 cm; 7-8 cm; 9-10 cm; 11-12 cm; 15-16 cm y 20-21 cm y se extrajo alrededor de 10-15 mL que fueron empleados para análisis de SO_4^{2-} , H_2S y pH.

Finalizada la extracción a bordo, las jeringas fueron cerradas, colocadas en frío y llevadas a tierra, para ser trabajadas dentro de un “glove bag” en atmosfera de N_2 (Figura 9), una vez extraídas y fijadas las muestras para SO_4^{2-} , H_2S , la alícuota restante fue colocada en frascos donde era posible colocar el sensor de pH del multiparametro Hanna, finalmente todas las muestras se trasladaron en frío hasta llegar al laboratorio de mantenerse refrigeradas a 4°C , hasta completar sus análisis.



Figura 9. Utilización de glove bag, para evitar oxidación de las muestras en estado reducido conectada a una botella de gas nitrógeno.

A) ANÁLISIS DE SULFATOS

Para determinar las concentraciones de SO_4^{2-} , se diluyeron 20 μL en 1 mL de agua miliQ y se calcularon a través de cromatografía iónica, con un modelo compacto 850 Profesional IC de Marca Metrohm, acoplado con un muestreador automático 858 Professional Sample Processor (Figura 10) y fueron validados mediante los datos de cloruro obtenidos en la misma muestra.



Figura 10. Cromatógrafo empleado en los análisis de sulfato de los “cores” extraídos al interior de la bahía de Paracas durante verano-otoño de 2015.

B) ANÁLISIS DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Para determinar H_2S se colocó en tubos eppendorf de 1,5 ml de capacidad, 1 ml de muestra y 0,1 de acetato de Zinc al 5% de muestra analizadas bajo el método colorimétrico, basado en la reacción de N,N-dimetil-p-fenileno diamina en presencia de H_2S y en presencia de Fe^{3+} , que conduce a la formación de un complejo teñido o azul de metileno (Cline, 1969). Las concentraciones fueron determinadas en espectrofotómetro, en un complemento de onda de 670 nm. La curva de calibración fue trabajada con concentraciones conocidas versus las absorbancias de acuerdo a la metodología establecida (Figura 11). El espectrofotómetro de marca PerkinElmer LAMBDA 45.

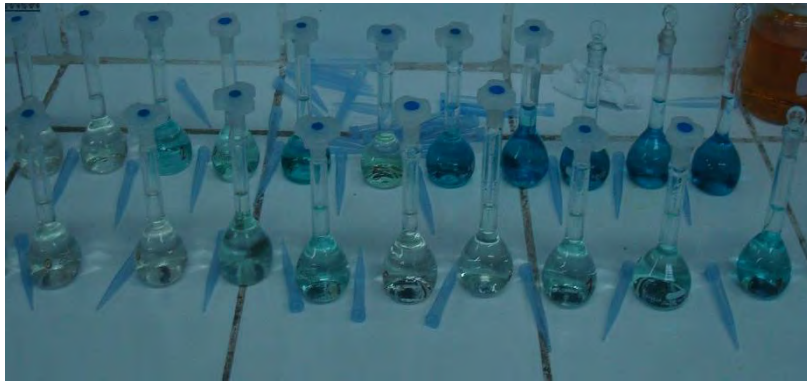


Figura 11. Muestras colectadas en la BP en plena reacción y formación de azul de metileno, la intensidad nos da una idea preliminar de las altas concentraciones de H₂S

3.4.3.2. EXTRACCIÓN DE SEDIMENTO

Las muestras de sedimento fueron cortadas en los intervalos ya mencionados (Figura 8-iii) para ser almacenados y congelados en el laboratorio de ciencias del mar de la Universidad Peruana Cayetano Heredia, hasta su posterior análisis.

A) ANÁLISIS ELEMENTALES (C:N:S)

El carbono total (%C), el nitrógeno total (%N) y el azufre total (%S) fueron determinados utilizando un analizador elemental CNS Thermo electron en los laboratorios de la Unidad de Investigación del Proyecto PALEOTRACES (IRD), en Bondy, Francia.

B) CLOROFILA-*a* EN SEDIMENTO

Las muestras fueron guardadas en sobres de papel de aluminio y congeladas a -20° C se siguió el método fluorométrico con doble extracción con acetona al 90% (Gutiérrez et al., 2000).

C) DESTILACIÓN DE AVS-CRS

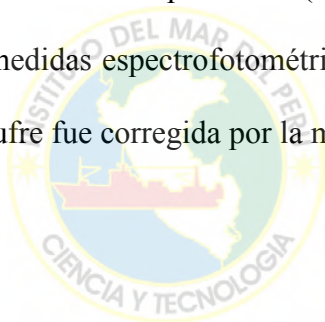
Las muestras para este análisis fueron extraídas en glove bag con gas nitrógeno, preservadas agregando acetato de zinc al 20% y congeladas hasta realizar los análisis. Para obtener las concentraciones de AVS y CRS se lleva a cabo una destilación secuencial (Figura 12) realizada en dos etapas (I= AVS; II=CRS). El proceso de destilación con las reacciones químicas, condiciones y reactivos en cada etapa del proceso se presenta en la figura 13. Para iniciar el proceso descongelamos la muestra y llevamos a centrifuga por 10 minutos a 5000 rpm, retiramos el sobrenadante, y homogenizamos la muestra antes de ser llevada a la balanza.



Figura 12 Sistema de destilación de AVS y CRS, puesto en funcionamiento en el laboratorio de estudios paleoambientales del departamento de geoquímica de la UFF.

Se utilizó 1g de sedimento húmedo homogenizado. En la etapa I se realizó la extracción de AVS ($AVS = FeS + \sum H_2S$) mediante la adición de 16 mL de HCl a 6M durante 1 hora. Finiquitado este tiempo e inmediatamente después se inició con la etapa II para la extracción de CRS ($CRS = FeS_2 + S^0$) mediante la adición de 16 mL de solución de Cloruro de Cromo ($CrCl_2$) a 2M, durante 1 hora con temperatura constante de 80°C (Jørgensen et al, 1989, Díaz y Moreira, 2012). Las destilaciones se realizaron por duplicado y el margen de error fue de $\pm 10\%$ para la destilación de AVS y $\pm 15\%$ para el CRS destilación.

El sulfuro de hidrógeno liberado de cada extracción fue colectada en tubos de ensayo con acetato de Zinc al 20%. La concentración de sulfuro de zinc (ZnS) fue medida a través del método colorimétrico descrito por Cline (1969), utilizando como reactivo colorimétrico al Diamin, con medidas espectrofotométricas en 670 nm. Para realizar el cálculo de concentración de azufre fue corregida por la masa del sedimento utilizada por intervalo de profundidad.



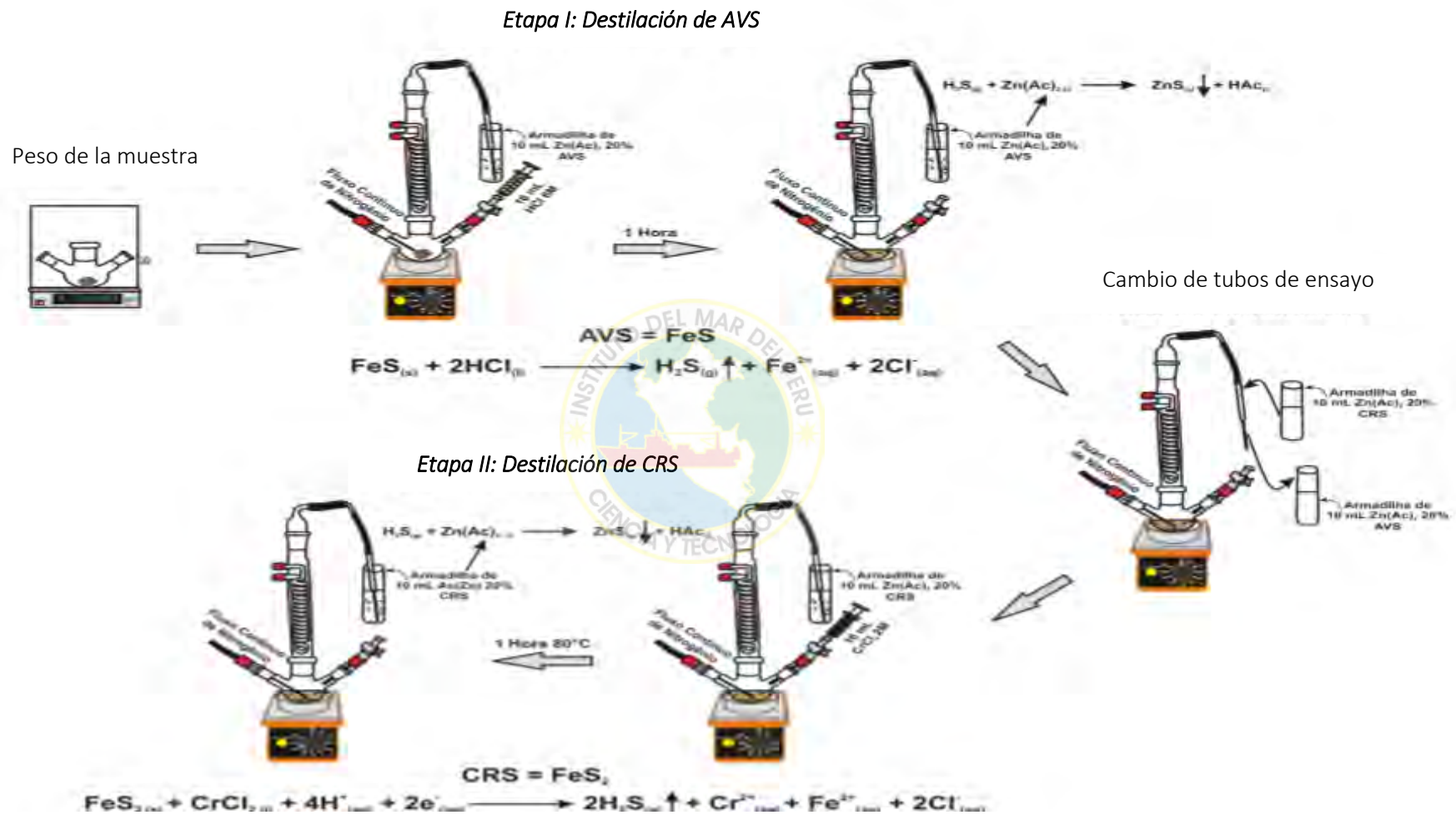


Figura 13. Esquemización del proceso de destilación para la obtención de las fracciones de AVS y CRS, modificado de Díaz y Moreira, 2012

3.4.4. FLUJOS DIFUSIVOS DE SULFURO DE HIDRÓGENO EN LA INTERFAZ AGUA-SEDIMENTO

El transporte de H₂S entre 0,5 cm sobre la superficie del sedimento y 0,5 cm de profundidad de sedimento, fueron estimados cuantitativamente a través del flujo de difusión sustentada en una diferencia de gradientes de concentración en la interfaz agua-sedimento. La estimación fue realizada a través de la primera ley de Fick para flujos de difusión (Ecuación 3):

$$F = -\phi D_{sed} \frac{\partial C}{\partial z}$$

Ecuación 3

Donde:

F = Flujo de difusión de especies disueltas inorgánicas (mmol. m⁻². d⁻¹);

Φ = Porosidad de sedimento;

D_{sed} = Coeficiente de difusión de H₂S en agua intersticial, corregido con la temperatura y la porosidad del sedimento (cm². s⁻¹);

C = Concentración de especies disueltas en las respectivas profundidades (μmol. L⁻¹);

z = Distancia entre las superficie del sedimento en que se extrajo el agua intersticial (cm).

El coeficiente de difusión (D_{sed}) se calculó a partir la formula siguiente:

$$D_{sed} = \frac{D_0}{(1 - \ln \phi^2)}$$

Ecuación 4

Dónde:

D₀: es el coeficiente de difusión, corregido con la temperatura obtenida del sedimento in situ e ingresada en una curva lineal teórica (Schultz et al., 2006) (Figura 14). La temperatura del sedimento fue medida con el sensor mutiparámetro Hanna.

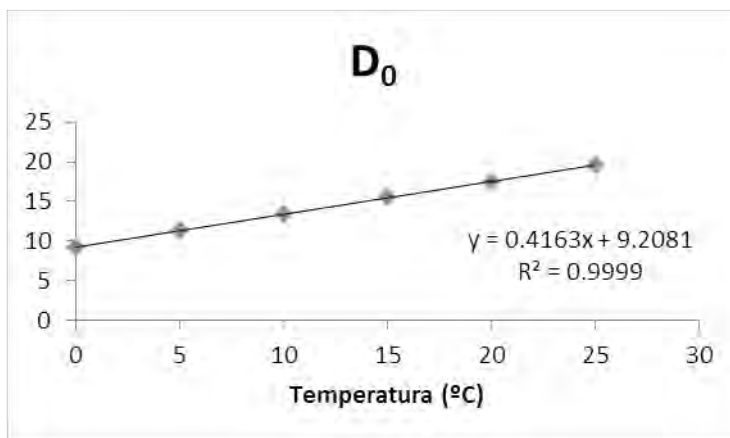


Figura 14. Curva lineal teórica entre el coeficiente de difusión y la temperatura, tomados de Schultz et al., 2006

Además utiliza la tortuosidad (θ^2), calculada a partir de la porosidad

$$\theta^2 = 1 - \ln(\Phi^2)$$

Ecuación 5

Los cálculos de porosidad (Φ), se obtuvieron a partir del contenido de H₂O en los sedimentos obtenido por secado en un horno a 60 °C hasta peso constante.

$$\Phi = \frac{fw}{fw + (1 - fw)pw/ps}$$

Ecuación 6

Dónde:

Φ : Porosidad;

fw : Porcentaje de peso de agua;

ps : Densidad media de las partículas del sedimento; asumida a 2,65 g.cm³

pw : Densidad del agua intersticial; asumida a 1,025 g.cm³

Dry wt : Peso seco de la muestra de sedimento;

Wet wt : Peso húmedo de la muestra del sedimento;

Finalmente para determinar el porcentaje de peso de agua (f_w), se empleó la siguiente fórmula:

$$f_w = 1 - \frac{\text{dry wt.}}{\text{wet wt.}}$$

Ecuación 7

3.4.5. CÁLCULOS DEL INVENTARIO DE H₂S EN EL PERFIL SEDIMENTARIO

Se calculó el inventario (I) de H₂S, se realizó mediante una sumatoria desde superficie hasta los 20 cm de profundidad y fue corregida por la porosidad, las unidades de expresión fueron umol/cm², los cálculos se hicieron de la manera siguiente:

$$I = \sum \left((Z_1 - Z_0) * \frac{C_0 + C_1}{2} * \Phi_1 + \dots + (Z_n - Z_{n-1}) * \frac{C_n + C_{n-1}}{2} * \Phi_n \right)$$

Ecuación 8

I: Inventario

Z: Profundidad del sedimento

C: Concentración de H₂S

Φ: Porosidad

3.4.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

El plan de análisis estadístico, se desarrolló en función a los objetivos planteados; para responder al primer objetivo acerca de la alta resolución temporal y espacial de las variables de velocidad de vientos, oxígeno y temperatura, se realizaron análisis exploratorios de los datos, en el caso de series temporales de temperatura y oxígeno, además se aplicó una interpolación simple, para acoplar las series en el tiempo y corregir el error de desfase por instalación (transporte de un punto a otro), así mismo se realizaron análisis de Fourier para

encontrar las señales de frecuencia más predominantes en la serie en escala de horas, días o semanas, posteriormente realizamos análisis de correlación cruzada ($p < 0.05$) entre oxígeno y temperatura, dado que estos se trabajaron en escala horaria, hicimos la conversión a escala diaria, promediando todos los valores obtenidos en un mismo día, de esta manera se pudo realizar la correlación con los datos de velocidad de viento, siendo estos, datos promedio por día. Finalmente para observar la variación mensual de la intensidad de vientos, utilizamos rosetas trabajadas en un software libre WRPLOT versión 7.

El objetivo 2, responde a las condiciones físico-químicas de columna de agua a escala semanal (diseño de muestreo “M2”), que puedan ayudar a dilucidar condiciones de estratificación y eventos de afloramiento, para lo cual se tomaron las variables de temperatura y pH con intervalos de 1m desde la superficie a fondo de la columna de agua, estos datos fueron interpolados en Surfer 12, a escala temporal y espacial. Además se procesaron los datos de clorofila tanto de superficie como de fondo mediante análisis de correlación en rangos de Spearman ($p < 0.05$).

El objetivo 3, evaluar la producción de sulfuro de hidrógeno y calcular el intercambio en la interfase agua-sedimento, la data de H₂S y sulfato; fue trabajada mediante perfiles en el sedimento e interpolaciones en Surfer 12 y se realizaron pruebas de homocedasticidad de los datos, para realizar los ANOVAS de 2 vías, mediante el test de Fligner-Killeen ($p < 0.5$), este test es menos sensible a la falta de normalidad de los datos (Conover et al., 1981). Los flujos de sulfuro de hidrógeno se realizaron mediante un cálculo teórico, basado en la ley de Fick (fórmula detallada en análisis químicos) sus respectivas tablas estadísticas fueron elaborados rutinariamente en el programa Excel. Por su parte el objetivo 4, el cual busca obtener los cambios en la distribución y concentraciones de la fase precipitada de azufre (AVS y CRS), éste objetivo fue abordado de forma muy similar al objetivo 3.

La hipótesis fue comprobada, gracias a los distintos análisis realizados en cada uno de los objetivos mencionado y además fortalecidos por los análisis de componentes principales (PCA), aplicado tanto a la parte superficial como a las variables en los perfiles sedimentarios.

Todos los análisis estadísticos mencionados, fueron procesados en Software R (Versión 3.2.4).



4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIENTOS EN LA BAHÍA DE PARACAS ENTRE ENERO Y SEPTIEMBRE DE 2015

La figura 15-A muestra los datos de vientos obtenidos del satélite ASCAT entre enero y setiembre de 2015 (enmarcados dentro del diseño M1). La serie mostró para la estación de verano que la variabilidad e intensidades (m/s) de vientos, fueron menores (valor mínimo de 0,26 m/s y un valor máximo de 7,31 m/s), que hacia fines de mayo y durante el invierno, con rangos entre 0,47 y 12,50 m/s.

Así mismo se observó, dentro del período de verano, que los meses de febrero y marzo presentaron mayor variabilidad que el mes de enero, y durante marzo se observaron 4 días consecutivos (del 16 al 19-03) de calma con vientos con velocidades menores a 1 m/s (escala de Beaufort) manteniéndose la dirección del viento sur este (SE) (Figura 15-B). Así mismo, a partir de junio se intensificaron los vientos condición favorable para la reactivación del afloramiento costero, que se mantuvo durante los meses de invierno alcanzando valores de 12,50 m/s.

En relación a la persistencia de los vientos, las rosetas de vientos (Figura 16) donde se muestran las variaciones en velocidad y dirección de vientos para cada mes del período de estudio, mostraron un predominio de vientos con dirección sur este (SE) y este sur este (ESE) dirección favorable para eventos de afloramiento costero. Mientras en enero y febrero el mayor porcentaje se asocia con vientos relativamente más débiles (2,1 y 5,7 m/s, Figura. 16), entre marzo y mayo se intensifican alcanzando velocidades entre 5,7 y 8,8 m/s que a partir de junio y durante el invierno, si bien se mantienen vientos con velocidades entre 5,7 y 8,8 m/s se observaron incrementos con velocidades mayores a 11,1 m/s.

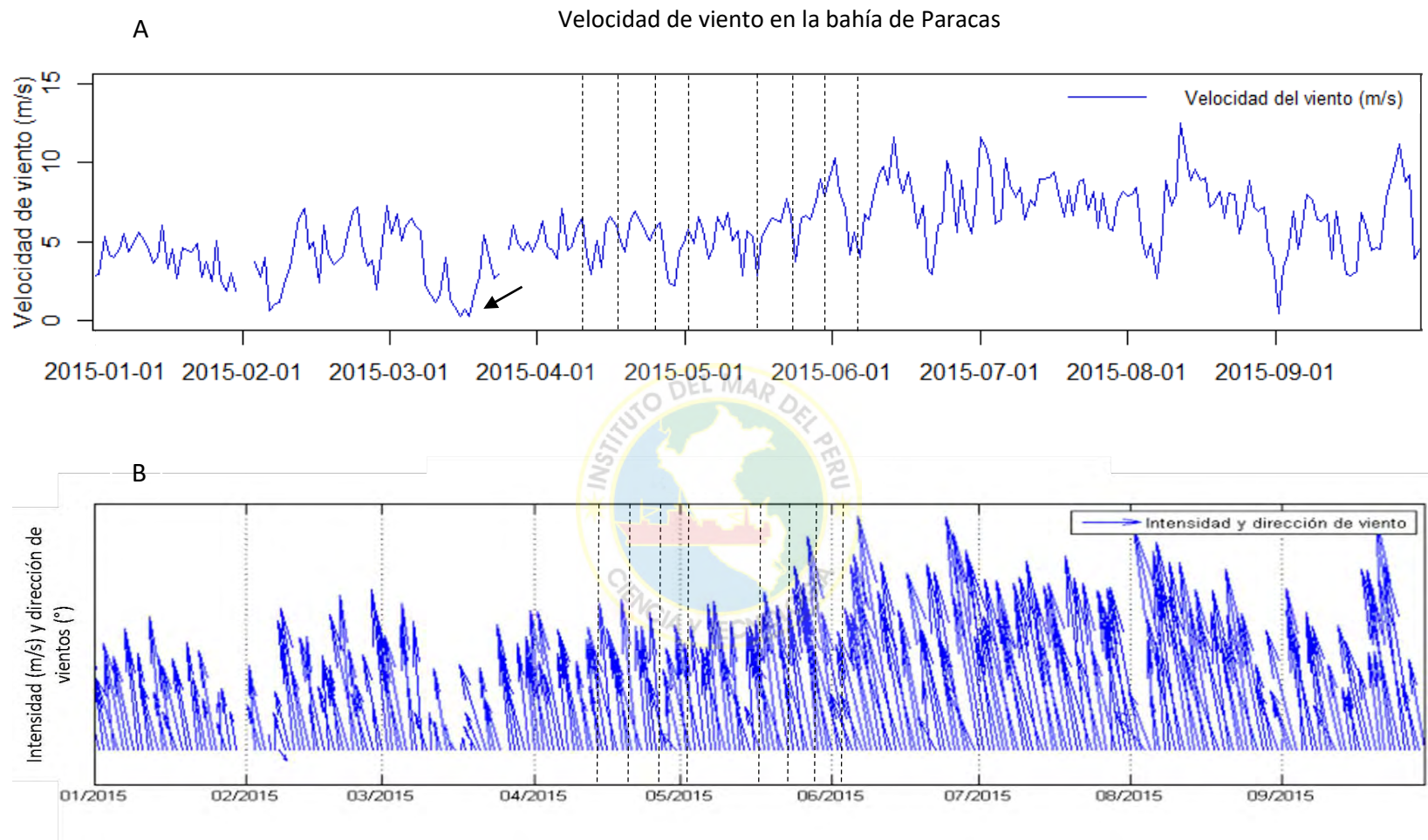


Figura 15. Datos meteorológicos obtenidos del satélite ASCAT durante el año 2015 (enero-septiembre), ubicado en $13^{\circ} 52' 30''$ S, $76^{\circ} 22' 30''$ W, a 5km de la costa frente a la bahía Paracas A: Serie de tiempo de la velocidad del viento (m/s), promedio diario, la flecha en negro indica los periodos de calma hacia finales de marzo y las líneas en negro el periodo de muestreo en sedimentos; B: Muestra intensidad (m/s) y dirección ($^{\circ}$) del viento en una componente.

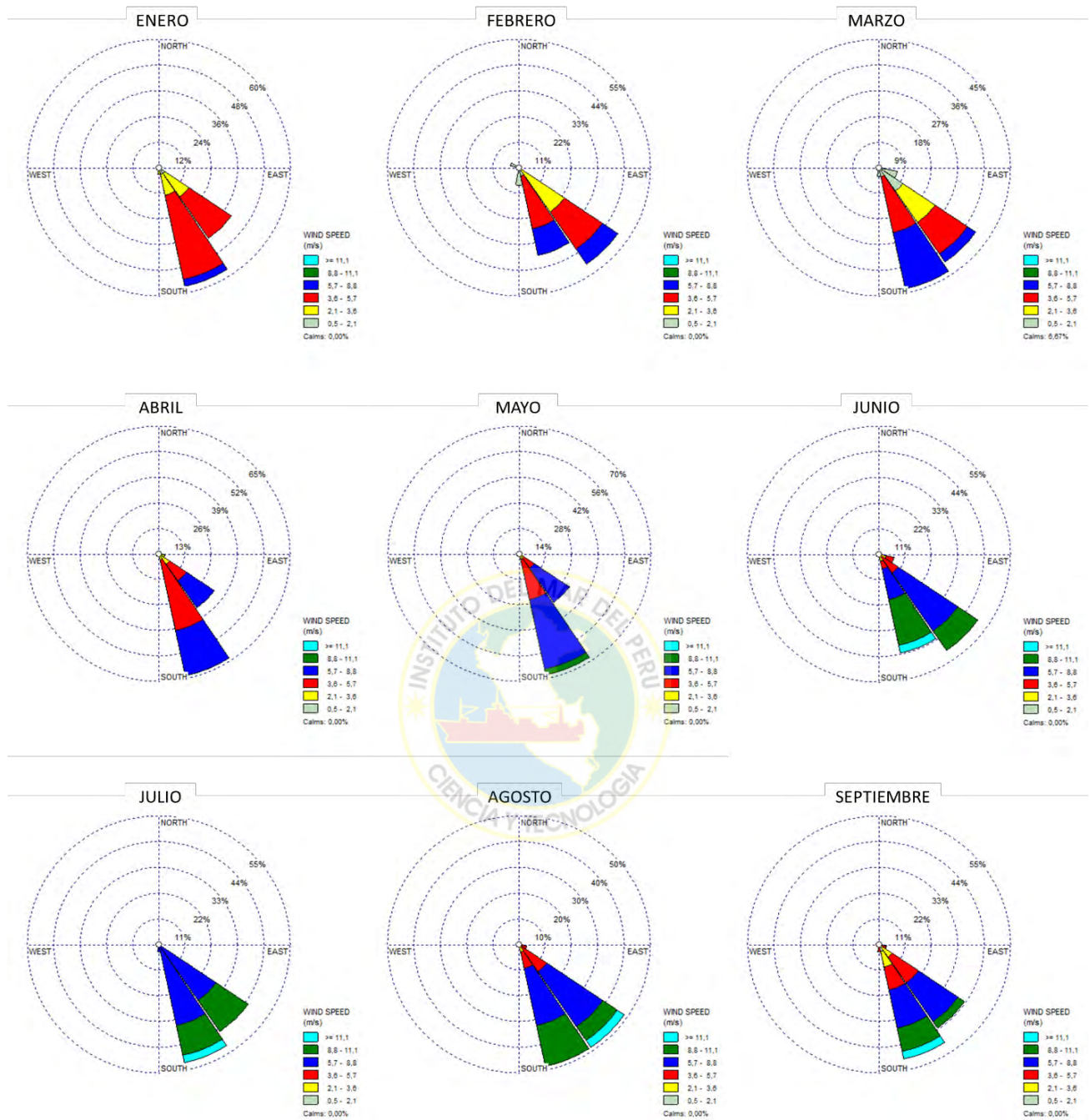


Figura 16. Rosetas de viento, indicando la variación en la velocidad de viento (m/s) y dirección (°) mes a mes el periodo enero-septiembre (2015), para la bahía Paracas.

4.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE COLUMNA DE AGUA DE LA BAHÍA DE PARACAS ENTRE ENERO Y SEPTIEMBRE DE 2015

4.2.1. VARIABILIDAD DE ALTA FRECUENCIA DE LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y OXÍGENO

La serie de tiempo de alta frecuencia de temperatura y oxígeno disuelto subsuperficial (diseño M1) para las diferentes estaciones, E1 costera, E2 intermedia y E4 próxima a la boca de la bahía, se presenta en la figura 17. Los valores de temperatura fluctuaron entre 15,55 y 24,04 °C y los valores más altos se presentaron en la estación más costera, E1. Esta última a su vez presentó cambios abruptos en la temperatura principalmente hacia finales de verano y otoño, llegando a un incremento máximo de 7,22 °C durante un mismo día (09-04-15). Hacia finales de mayo se observó una menor fluctuación y la disminución progresiva en la temperatura alcanzando valores de 18°C y 17°C, que se mantuvieron en el período de invierno (julio-septiembre).

En el caso de la estación E2 y la E4 se observó un patrón similar en el verano tardío y otoño, presentando oscilaciones de temperatura, aunque con menor frecuencia y amplitud que en la estación somera con valores entre 1,36°C y 3,27°C. Cabe mencionar que la E2 mostró menor variabilidad de temperatura que las otras estaciones durante todo el periodo de análisis. A partir de junio la temperatura disminuyó y al igual que en la estación somera se hizo más constante.

Las concentraciones de oxígeno disuelto que se presentaron durante el muestreo (enero-septiembre, 2015) alcanzaron valores en un rango de 0,04 y 9,96 mL/L, siendo los mayores observados en la costa (E1), mostrando a su vez una alta variación durante verano y otoño, que en los meses de invierno disminuyó significativamente alcanzando concentraciones muy bajas de oxígeno en particular a finales de junio e inicios de julio

alcanzando concentraciones de, 0,05 mL/L. Desde inicios de agosto y en septiembre se observó la oxigenación de las aguas con concentraciones alrededor de 5,97 mL/L.

Las estaciones E2 y E4, presentaron menor variabilidad, en particular la E2 con bajas concentraciones de oxígeno disuelto durante el otoño que se incrementan ligeramente hacia los meses de invierno. El análisis de poder espectral de temperatura (Figura 17, lado derecho), indica que la mayor frecuencia de variación de las condiciones ambientales se dio a escala de 2 a 4 semanas, lo cual coincide con la escala temporal del afloramiento costero en sus fases activas y pasivas. En la estación E1, más costera y somera, además de la señal de afloramiento se evidenció durante el estudio una fuerte señal diurna y semidiurna, posiblemente asociada a condiciones de mareas (análisis exploratorios).

El análisis de correlación cruzada entre temperatura vs. oxígeno, viento vs. temperatura y viento vs. oxígeno, son mostrados en la figura 18. La correlación cruzada entre oxígeno y temperatura muestra para las estaciones intermedia, E2 y de la boca, E4 una correlación positiva significativa ($p < 0.05$) para un lag de 0 es decir si desfase con un factor de correlación cercano a 0,1 llegando a tener una correlación positiva significativa hasta un lag de aproximadamente ~ 1000 (cada lag equivale a una hora). En el caso de la estación somera E1, la correlación inicial fue negativa, hasta alrededor de los ~ 900 lags, lo que indicaría que la variabilidad de alta frecuencia estaría gobernada procesos distintos a los que se desarrollan en las estaciones más profundas. La correlación cruzada entre viento vs. temperatura para la estación somera E1, presentó los mayores umbrales de significancia estadística, representados por las líneas punteadas.

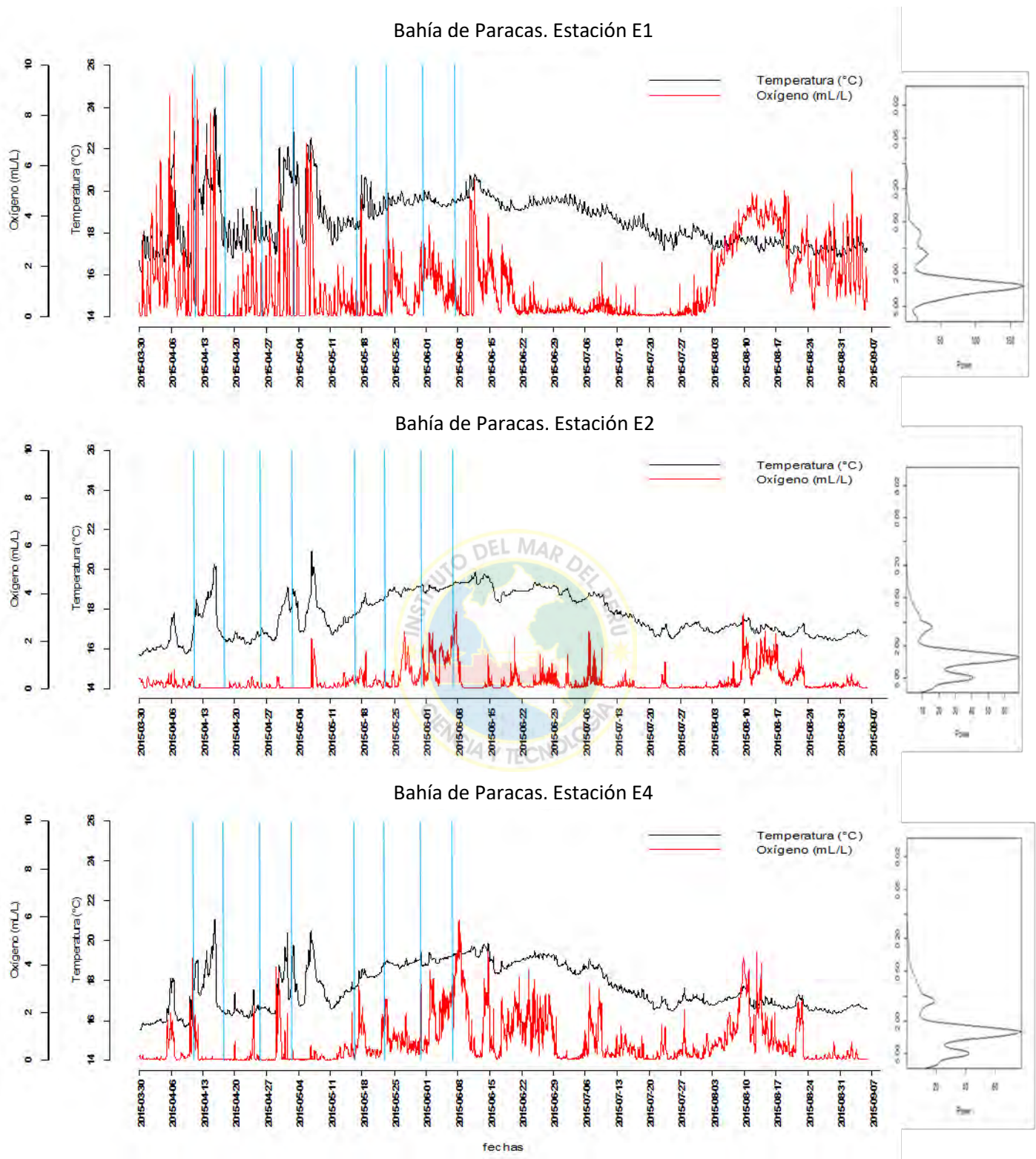


Figura 17. Series temporales de temperatura (°C) y oxígeno (mL/L) a escala horaria en aguas de fondo en las tres estaciones de muestreo (E1, E2 y E4), las líneas en azul señalan el período asociado al muestreo en sedimentos. Al lado derecho: Análisis espectral para las series de temperatura, el eje “Y” está representado en semanas. Bahía Paracas, 2015.

Cada lag o retardo representa un día entre el 30-03-15 y el 05-09-15 haciendo un total de 160 lags. Hacia finales de mayo presentó una correlación cruzada significativa negativa y positiva hacia julio. Por su parte la correlación cruzada entre la forzante de viento vs. oxígeno, en la estación somera , E1, presentó en mayo, junio y julio una correlación positiva significativa, mientras las estaciones intermedia E2 y de la boca E4, no presentó correlaciones significativas. La E1, muestra mayor acoplamiento de la temperatura y oxígeno con los datos de vientos, a diferencia de las estaciones más profundas (E2 y E4), (Figura 19)

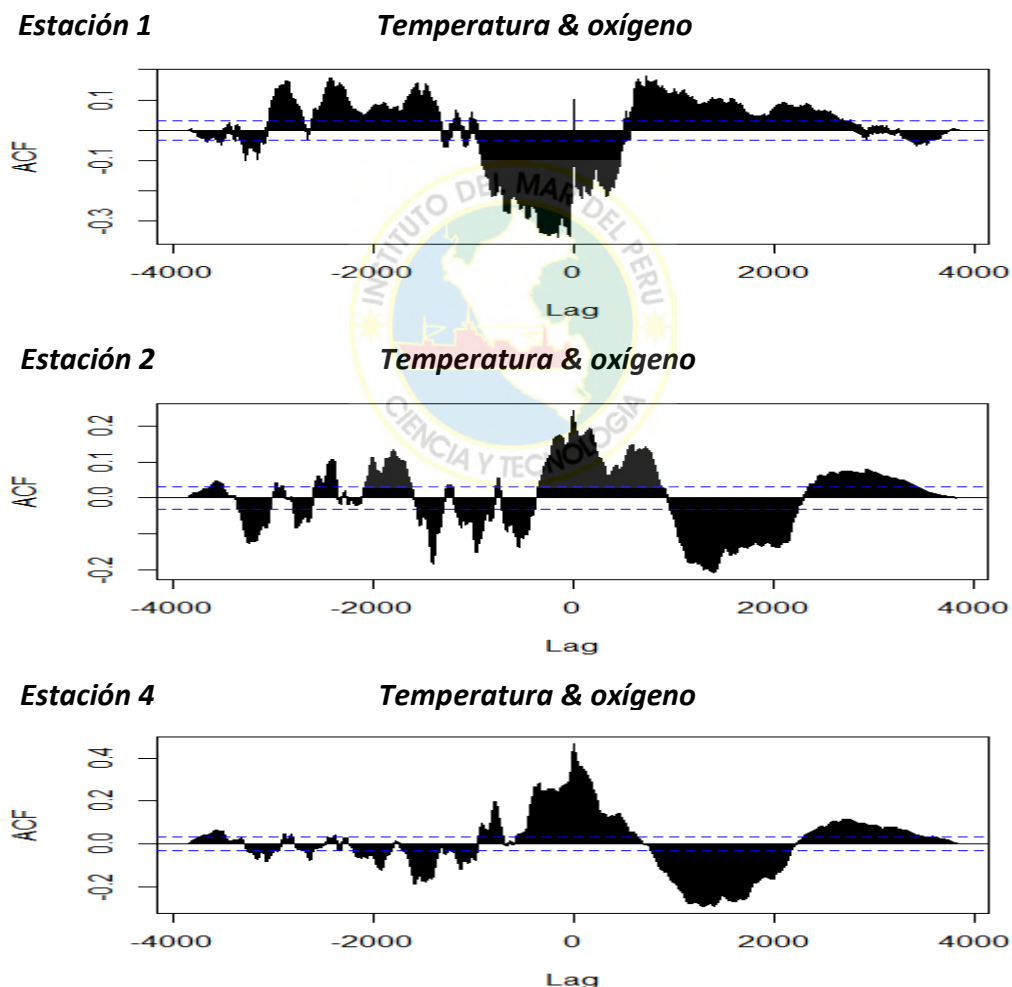


Figura 18. Se muestra la correlación cruzada entre las variables de oxígeno y temperatura, con un “lag” horario, para las estaciones E1, E2 y E4, por encima de las líneas punteadas en azul la correlación es significativa al 95%, bahía Paracas enero-septiembre, 2015.

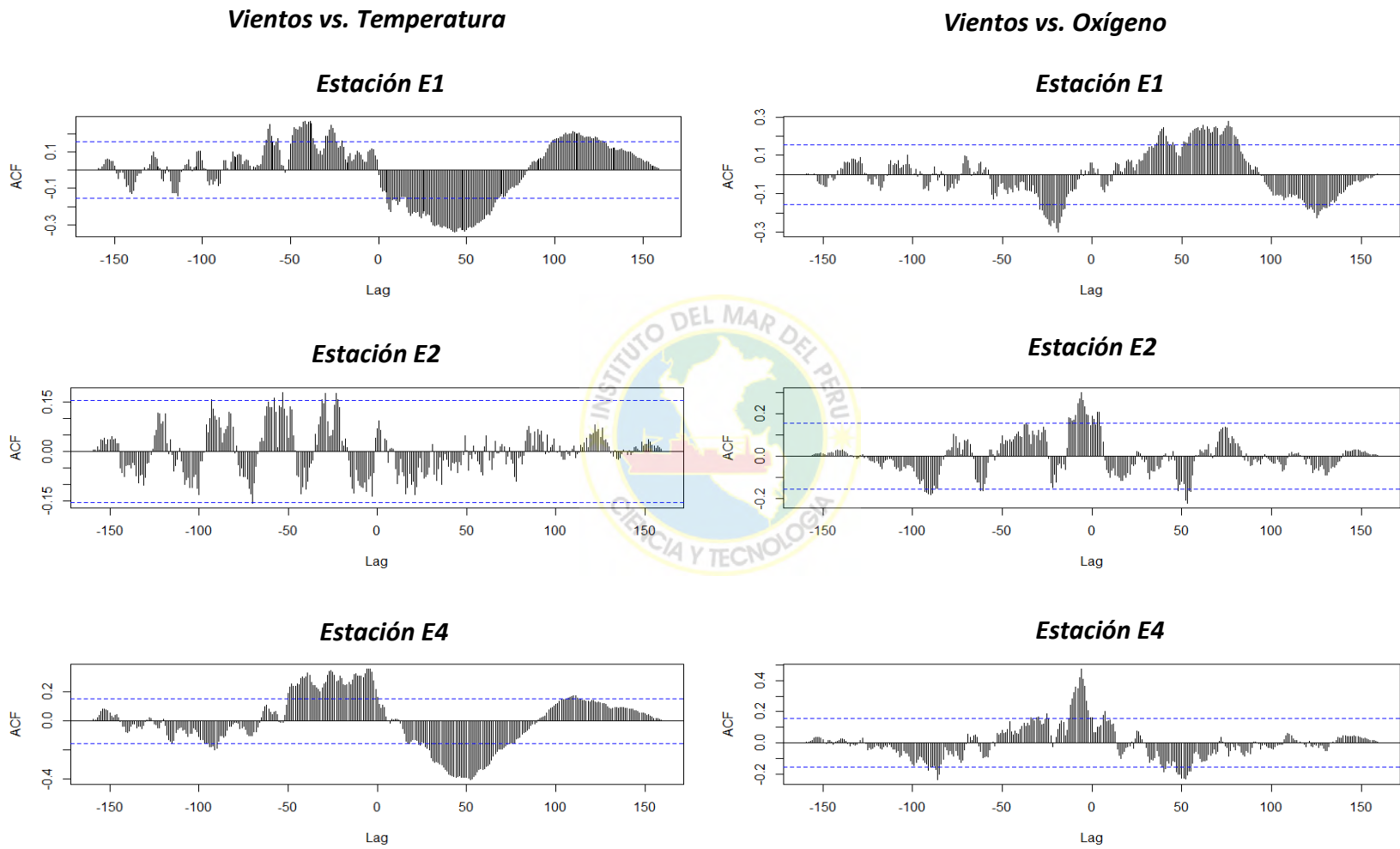


Figura 19. Se muestra la correlación cruzada entre las variables de oxígeno y temperatura vs. intensidad de viento, con un “lag” diario, para las estaciones E1, E2 y E4, por encima de las líneas punteadas en azul la correlación es significativa al 95%, bahía Paracas abril-septiembre, 2015.

4.2.2. CONDICIONES DE HIPOXIA Y MICROXIA EN AGUAS DE FONDO

A fin de caracterizar la persistencia de condiciones bajas de oxígeno se muestran horas al día que las aguas de fondo bahía de Paracas presentaron condiciones de oxígeno; hipóxicas ($<1,43$ mL/L) o micróxicas ($<0,1$ mL/L) (Figura 20).

En el caso de la estación E1, ubicada en la costa, presentó alternancia entre condiciones de mayor a menor cantidad de horas de exposición a condiciones de oxígeno $< 1,43$ mL/L. En general se registraron 12 horas o más de condiciones de hipoxia o microxia, con excepción de inicios de abril, fines de mayo y mediados de junio en las aguas se mostraron más oxigenadas. Por su parte condiciones de 24 horas de hipoxia se presentaron a mediados de abril, entre el 10 y 17 de mayo en forma continua y a inicios de junio. Por su parte se observó microxia (<0.1 mL/L) en todo el período de muestreo, que a mediados de abril fueron mayoritarias.

Por su parte en las estaciones E2, y E4, existió menor fluctuación con predominio de condiciones hipóxicas y micróxicas, estas últimas predominando a mediados de abril, e inicios de mayo en ambas estaciones una mayor oxigenación se presentó en la última semana de mayo e inicios de junio.

De las tres estaciones, la estación E4 fue la que tuvo mayor persistencia de microxia que se presentaron entre abril y mediados de mayo y desaparecen desde mediados de mayo y junio en que se incrementan ligeramente a condiciones de hipoxia con excepción de inicios de junio que como en las otras estaciones se observó oxigenación

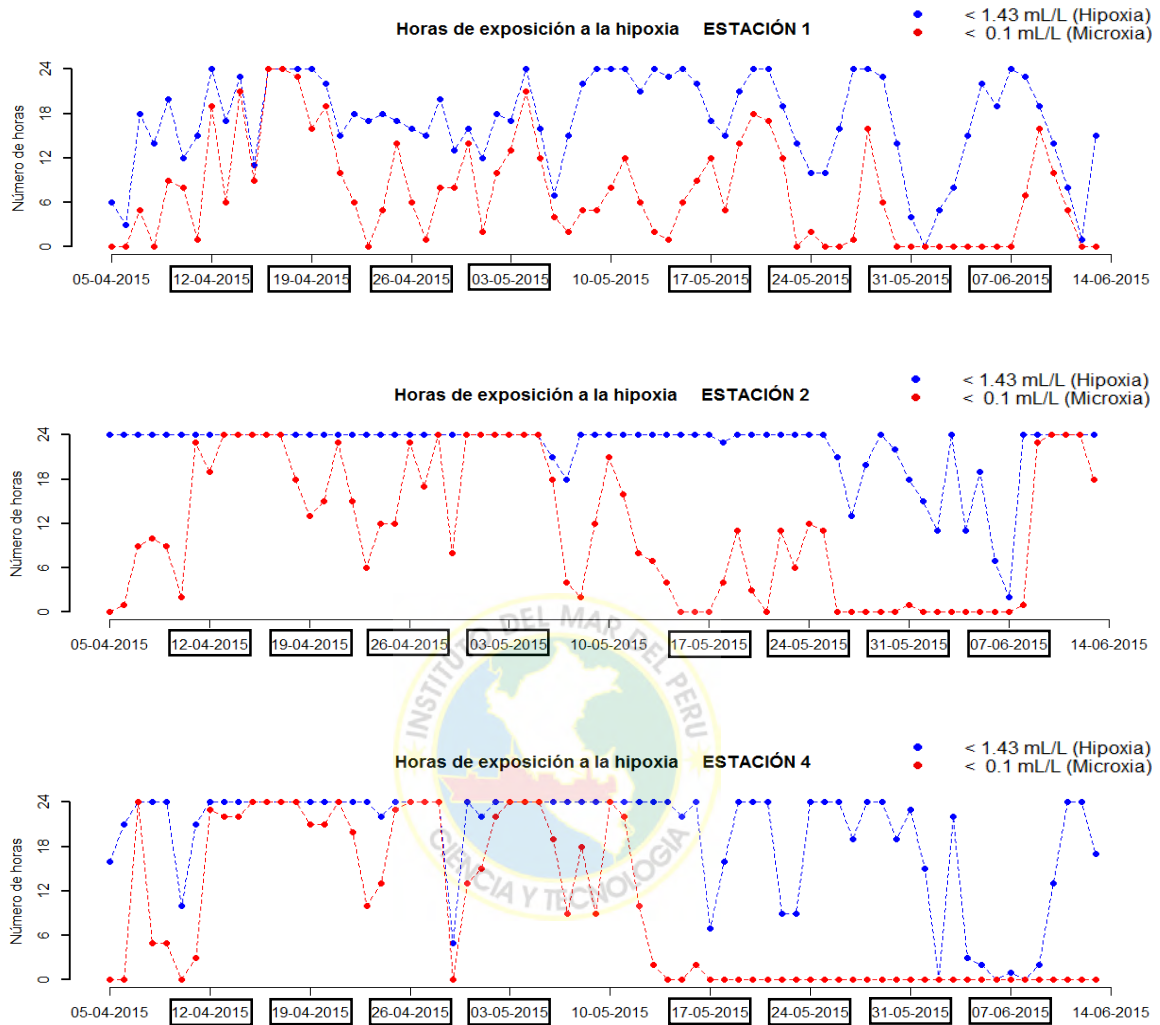


Figura 20. En puntos solidos se muestra el número de horas de exposición a la hipoxia en un día, bajo 2 condiciones: en azul, el número de horas por día de exposición a concentraciones de oxígeno < 1,43 mL/L ($\sim 63\mu\text{M}$) considerado como hipoxia para zonas costeras (Middelburg and Levin, 2009); y en rojo, concentraciones < 0.1 mL/L (Microoxia), en las estaciones E1, E2 y E4, enmarcado en el período de muestreo en sedimentos (12-04-15 a 07-06-15).

4.3. VARIABILIDAD SEMANAL EN COLUMNA DE AGUA DE LAS CONDICIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS

4.3.1. TEMPERATURA, pH Y OXÍGENO

La variabilidad semanal (diseño M2), de las variables de temperatura, pH y clorofila-*a* en las diferentes estaciones de la Bahía de Paracas se presenta en la figura 21. A inicios de abril de 2015, primera semana de muestreo, se observó una columna de agua bien estratificada con temperaturas superficiales superiores a 22°C que se incrementaron hacia la costa (E1) y condiciones más frías en profundidad (< 18°C), como aparecen en la estación intermedia (E2) y hacia la boca (E4).

A mediados y fin de abril (segunda y tercera semana), se observó una columna de agua ligeramente estratificada con bajas temperaturas (< 18°C) muy someras indicando influencia del proceso de afloramiento costero, que se hace más evidente a fines de abril cuando estas aguas afloran en la superficie, en la estación E4. En mayo, cuarta y quinta semana, se observó nuevamente una columna bien estratificada con condiciones de altas temperaturas (> 21°C) en toda la transecta. A partir de mediados de mayo se observó mayor mezcla y bajas temperaturas, en promedio de aprox. 19 °C en toda la transecta.

Por su parte la condición de potencial de hidrógeno (pH) presentó un patrón similar al de la temperatura. A inicios del estudio se observó una columna de agua estratificada con valores más alcalinos de pH mayores a 8,0 incrementándose hacia la costa, alcanzando hasta 8,3 y disminuyendo en profundidad (7,6). Esta condición también se observó en mayo con valores de 8,2 hacia la costa. Durante mediados y fin de abril (las semanas 2 y 3), predominaron valores bajos de pH (< 7,8) coincidiendo con las bajas temperaturas que se

mantuvieron en la costa durante la última semana de muestreo, inicios de junio, que en el pH muestra bajos valores en la costa que se incrementan hacia afuera.

4.3.2. CONDICIONES DE CLOROFILA-*a* DURANTE EL ESTUDIOS

En relación a las concentraciones de clorofila-*a* (μgL^{-1}), indicador de productividad, durante el estudio, entre abril y junio, se presentaron concentraciones superficiales que fluctuaron entre 0,07 y 3,17 μgL^{-1} en las tres estaciones (Figura 22-A). En la serie se observa en general concentraciones menores a 2 μgL^{-1} , que se incrementan hacia finales de abril en el caso de la estación E1 y E2 y alcanza en la E4 una concentración máxima de 4,28 μgL^{-1} hacia finales de junio.

La clorofila-*a* de fondo mostró una tendencia similar, aunque con diferencias espaciales. La estación somera (E1), presentó un importante incremento en abril alcanzando en mayo un máximo de 4,61 μgL^{-1} , que luego se mantuvo en concentraciones menores a 2,00 μgL^{-1} . La E2 al igual que la E4 alcanzaron mayores concentraciones hacia junio de hasta 4,15 μgL^{-1} que entre abril y mayo (otoño) fueron menores a 1,00 μgL^{-1} (Figura 22-B).

Temperatura

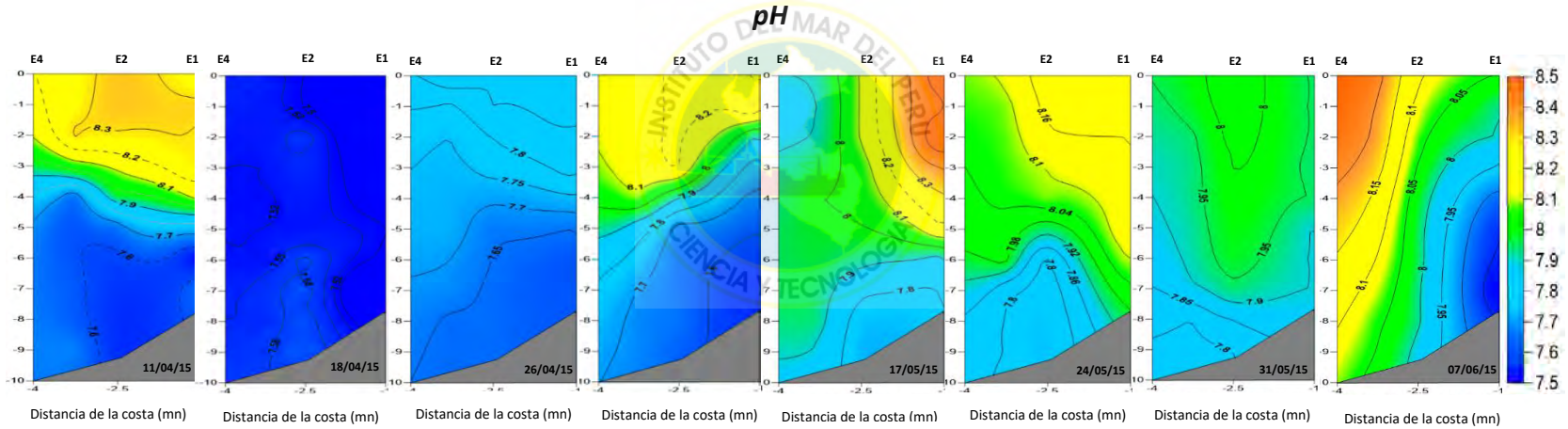
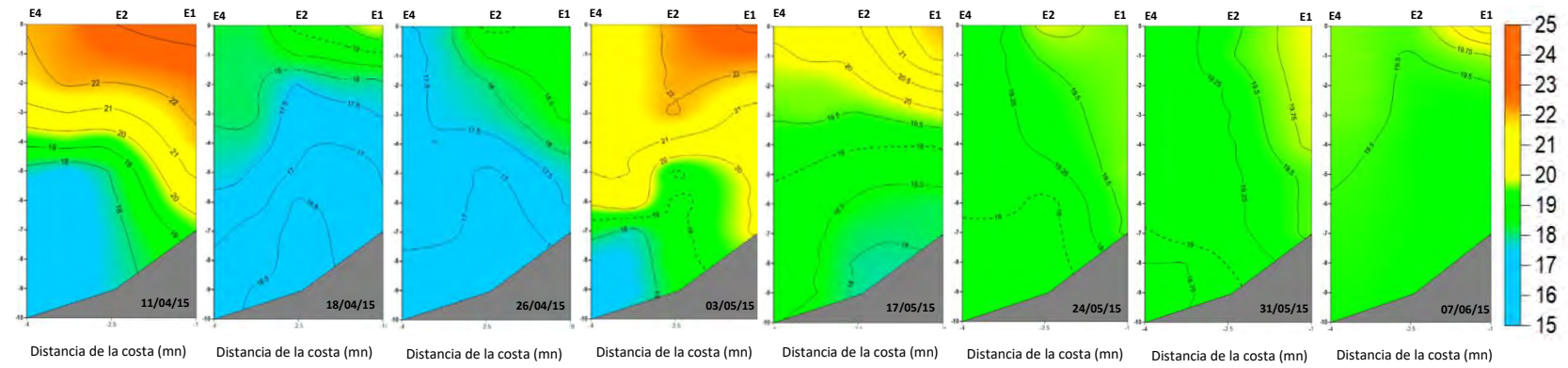


Figura 21 Distribución espacial y temporal de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (parte superior) y pH en la columna de agua (parte inferior) para las tres estaciones (E1, E2 y E4) de muestreo durante una periodicidad semanal, bahía de Paracas, 2015.

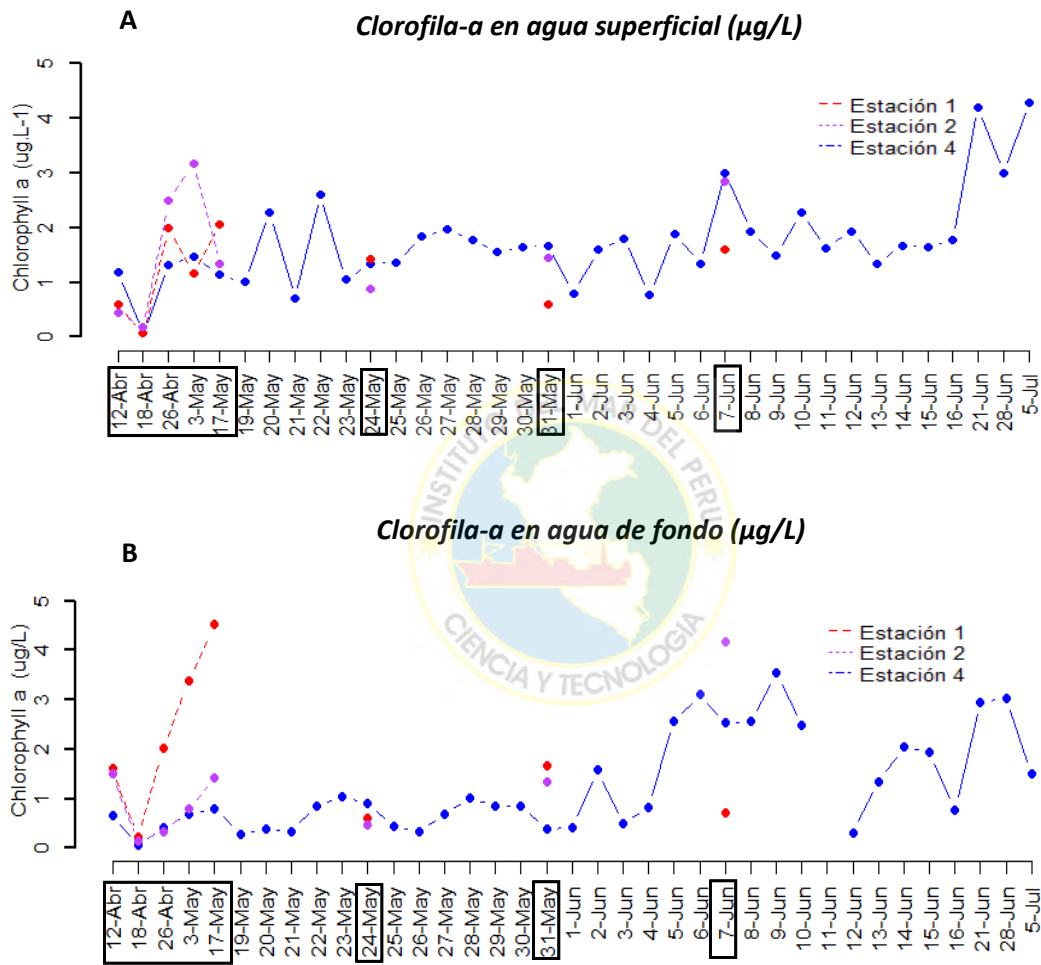


Figura 22. Serie temporal de clorofila-a ($\mu\text{g/L}^{-1}$) para la estación E4 (azul). Las estaciones E1 (rojo) y E2 (lila), las cajas en negro enmarcan en el período de análisis de sedimentos, A: Superficial; B: fondo, para bahía Paracas, 2015.

4.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y GEOQUÍMICA DEL SEDIMENTO EN BAHÍA DE PARACAS ENTRE ABRIL Y JUNIO DE 2015

4.4.1. CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS SUPERFICIALES

4.4.1.1. CONDICIÓN DE CLOROFILA-*a*, CARBONO TOTAL (CT), CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT), CARBONO INORGÁNICO TOTAL (CIT)

Los sedimentos de bahía de Paracas se caracterizaron por ser de tipo fango y fango arenosos con diferentes proporciones de limo, arcilla y arena, existiendo en la zona costera mezclas de sedimentos con mayor proporción de arena. Los sedimentos superficiales (enmarcados en el diseño M3) presentaron en general una alta porosidad (Φ) con valores mayores al 0,91.

El contenido de clorofila-*a*, en el sedimento fluctuó entre 1,65 $\mu\text{g/g}$ y 16,68 $\mu\text{g/g}$ (Figura 23). Las mayores concentraciones se presentaron en la estación intermedia E2, con una concentración promedio de 9,80 $\mu\text{g/g}$, presentando la E1 y E2 concentraciones similares de 7,37 $\mu\text{g/g}$ y 7,47 $\mu\text{g/g}$; respectivamente. El análisis de varianza indica que no hay diferencias significativas entre las estaciones. En las estaciones E2 y E4 se observaron mayores concentraciones entre abril y mayo, disminuyendo hacia fines de mayo y junio. La E1 no presentó diferencias significativas durante el período de estudio.

El análisis de Carbono Total (CT) y Carbono Orgánico Total (COT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) en sedimentos superficiales de abril y junio (diseño M3) se presenta en la tabla 1. El Carbono total (CT), mostró porcentajes mayores en abril (4,41%), con respecto a junio (3,73%), con valores similar en todas las estaciones E1, E4, E2 4,44, 4,50 % 4.29 % respectivamente

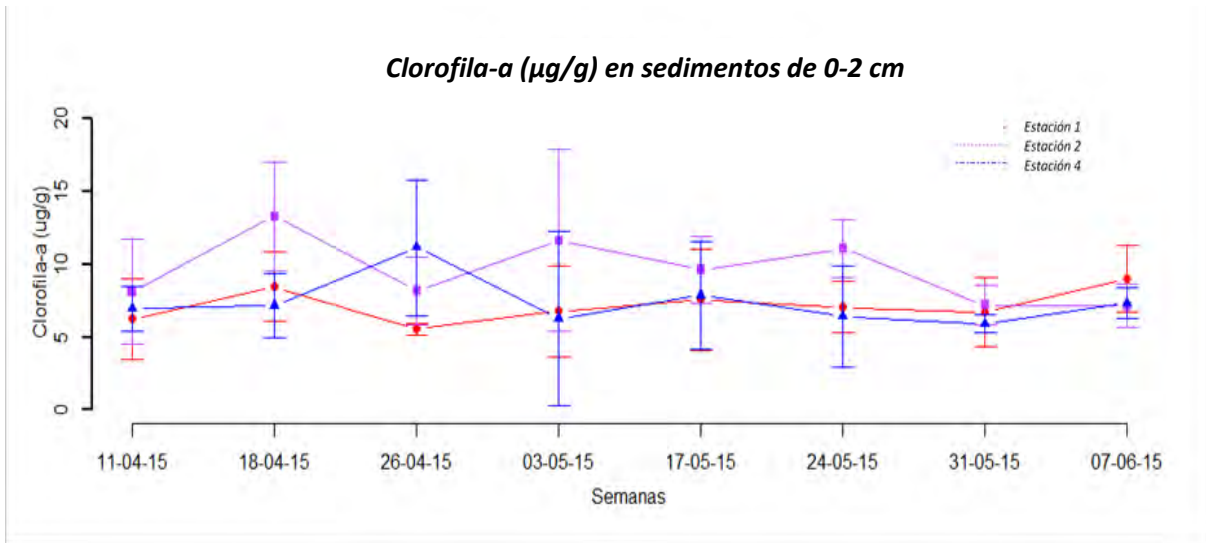


Figura 23. Concentración de clorofila-a ($\mu\text{g/g}$) en sedimentos superficiales entre 0-2cm, para las estaciones 1, 2, y 4 a escala semanal enmarcada en el periodo de análisis de sedimentos, los bigotes representan los límites de confianza al 95%.

Si bien los sedimentos superficiales presentaron mayor CT en abril con respecto a junio el COT presentó los mayores valores en la E4 (6,4 %), casi el doble que en las otras estaciones. Por su parte mientras la E1 y E2 incrementó sus porcentajes en junio, la E4 disminuyó el CIT disminuyó en junio.

4.4.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE NITRÓGENO TOTAL (NT), RAZÓN C/N Y AZUFRE TOTAL (ST)

El Nitrógeno total (NT) en sedimentos superficiales presentó mayores porcentajes en las tres estaciones en el mes de abril con respecto a junio, con un valor promedio para todas las estaciones de 0,62% para abril y 0,54 % para junio (Tabla 1). En abril las estaciones E1 y E4 presentaron concentraciones similares, 0,65 % y 0,64 %, mientras que la menor concentración estuvo asociada a la estación E2 con 0.56 %. En junio, la mayor concentración

se presentó en la E4 (0.61 %), seguida de E1 (0.56 %) y E2 (0.45 %). La razón molar C/N mostró un rango entre 7,54 y 9,01.

La razón más cercana a Redfield (6) se presentó en la estación E1, tanto para el mes de abril (7.95) como para junio (7.54). La razón más alta se presentó en la estación E2 en ambos meses, abril (9.01) y junio (8.96), (Tabla 4).

Las concentraciones de Azufre total (ST) superficial, entre abril y junio, fueron similares, con valores de 1,68 % en abril y 1,71% en junio. Durante el mes de abril, la mayor concentración de ST se presentó en la estación E4 (1,83 %), seguido de estación E1 (1,75 %) y la menor concentración en la estación E2 (1,45 %). En junio la E1 y E4, presentaron concentraciones similares, 1,84 y 1,79 %, respectivamente y la E2 mantuvo la concentración más baja (1,51 %).

La razón molar entre el carbono total y azufre total (C/S) superficial, fue mayor en todas las estaciones durante el mes de abril con respecto a junio, presentando valores promedio de 7,09 y 5,85, respectivamente. Durante abril, la estación E2 presentó un valor de 7,93 mayor que las otras estaciones. En junio el menor valor fue en la E1 (5,23), mientras que en la E4 y E2, presentaron una razón de aprox. 6.16.

La razón molar entre el carbono orgánico total y el azufre total, fue mayor en abril (4.12) con respecto a junio (3.67). Especialmente, durante el mes de abril, la estación de la boca (E4) presentó casi el doble (6,04), que la estación intermedia, E2 (3,21) y la estación somera, E1 (3,12). Durante junio la proporción fue similar, con un valor mayor en la E2 (3.83) y menor en la E4 (3,57), como se puede observar en la tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones de Nitrógeno Total (%), Carbono Total (%), Carbono Orgánico Total (%) y Azufre Total (%) y sus respectivas relaciones molares en los sedimentos superficiales (comprende el intervalo superficial de 0-1 cm) de la bahía de Paracas.

Abril				
	Estaciones			
Variable	E1	E2	E4	media
<i>NT (%)</i>	0.65 ± 0.034	0.56 ± 0.022	0.64 ± 0.020	0.62
<i>CT (%)</i>	4.44 ± 0.016	4.29 ± 0.011	4.5 ± 0.009	4.41
<i>CT/NT</i>	7.95	9.01	8.26	8.40
<i>COT (%)</i>	2.10	1.69	4.14	2.64
<i>COT/NT</i>	3.76	3.54	7.60	4.97
<i>ST (%)</i>	1.75 ± 0.058	1.45 ± 0.036	1.83 ± 0.034	1.68
<i>CT/ST</i>	6.78	7.93	6.56	7.09
<i>COT/ST</i>	3.21	3.12	6.04	4.12
<i>CIT (%)</i>	2.344	2.605	0.358	1.77
Junio				
	Estaciones			
Variable	E1	E2	E4	media
<i>NT (%)</i>	0.56 ± 0.014	0.45 ± 0.019	0.61 ± 0.015	0.54
<i>CT (%)</i>	3.6 ± 0.006	3.47 ± 0.009	4.13 ± 0.007	3.73
<i>CT/NT</i>	7.54	8.96	7.90	8.13
<i>COT (%)</i>	2.49	2.16	2.39	2.35
<i>COT/NT</i>	5.22	5.57	4.58	5.12
<i>ST (%)</i>	1.84 ± 0.058	1.51 ± 0.036	1.79 ± 0.034	1.71
<i>CT/ST</i>	5.23	6.16	6.16	5.85
<i>COT/ST</i>	3.62	3.83	3.57	3.67
<i>CIT (%)</i>	1.104	1.316	1.737	1.39

4.4.2. ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS BIOGEOQUÍMICAS DE LOS PERFILES VERTICALES DEL SEDIMENTO

4.4.2.1. COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y POROSIDAD

Los perfiles sedimentarios extraídos en la transecta de bahía de Paracas, se caracterizaron geoquímicamente en los primeros 20 cm en abril (otoño) y junio (otoño tardío) de 2015 (figura 24). El perfil de porosidad muestra un perfil típico de sedimentos con un alto contenido en agua en sedimentos superficiales, observándose una disminución de la porosidad en profundidad, como se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Porcentajes de porosidad en sedimentos (0-20 cm) de bahía de Paracas, en las estaciones, E1, E2 y E4 para los períodos de abril y junio de 2015.

abril				
	Φ Porosidad			
Prof. (cm)	E1	E2	E4	media
1	0.918	0.926	0.933	0.925
2	0.907	0.925	0.863	0.898
3	0.905	0.898	0.855	0.886
4	0.885	0.896	0.854	0.878
5	0.893	0.873	0.850	0.872
7	0.901	0.864	0.819	0.861
9	0.866	0.835	0.797	0.833
11	0.858	0.849	0.798	0.835
15	0.833	0.808	0.787	0.810
20	0.841	0.787	0.779	0.802
Junio				
	Φ Porosidad (%)			
Prof. (cm)	E1	E2	E4	media
1	0.919	0.926	0.870	0.905
2	0.917	0.899	0.872	0.896
3	0.914	0.860	0.848	0.874
4	0.888	0.855	0.842	0.862
5	0.879	0.855	0.846	0.860
7	0.880	0.844	0.876	0.867
9	0.850	0.858	0.865	0.858
11	0.833	0.844	0.856	0.845
15	0.820	0.791	0.835	0.815
20	0.799	0.848	0.844	0.830

La distribución vertical de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT) presentó el típico perfil de disminución de superficie a profundidad. En el caso de la estación E1, el perfil vertical mostró mayores concentraciones de CT y NT en sedimentos superficiales a diferencia de la E2 y E4 que se observan sub-superficialmente. En abril el CT presentó una disminución continua entre 4,57 y 3,30% y NT entre 0,65 y 0,39%. En junio presentó un cambio abrupto en el tercer centímetro, entre 3,31 y 4,32 % para el CT y 0,63 a 0,37% para el NT. La razón C/N en abril fluctuó entre valores de 7,94 en superficie y 10,37 en profundidad; de forma similar en junio, fluctuó entre 7,53 y 10,47.

La estación E2 presentó un perfil caracterizado por altas concentraciones en los primeros 4 cm de profundidad para luego presentar una disminución abrupta hacia profundidad. En abril el CT presentó concentraciones entre 4,30 a 2,79 % en abril y mostrando también un ligero incremento hacia junio de 4,41% y 3,04%, las concentraciones de NT oscilaron entre 0,59 y 0,28 %, incrementándose ligeramente en junio entre 0,61 y 0,34 %. La razón C/N, en abril fluctuó entre 8,49 y 11,56 desde la superficie hacia la profundidad y en junio entre 8,16 y 10,65.

La estación E4, el perfil vertical mostró mayores concentraciones de NT y CT en subsuperficie. En abril el NT presentó concentraciones alternas entre incremento y disminución, desde superficie hasta la profundidad de 7 cm, a partir de allí la disminución fue gradual, las concentraciones oscilaron entre 0,65 y 0,39%, en el caso del CT siguen un patrón similar al NT y oscilaron entre 4,57 y 3,30%, en junio el NT presentó un incremento hasta el tercer centímetro y luego presentar una disminución gradual, las concentraciones oscilaron entre 0,63 a 0,37% y entre 3,31 y 4,32 % para el CT, siendo mayores en

comparación con las estaciones E1 y E2. La razón C/N en abril fluctuó entre valores de 7,80 y 9,14; de forma similar en junio, fluctuó entre 7,82 y 9,95.

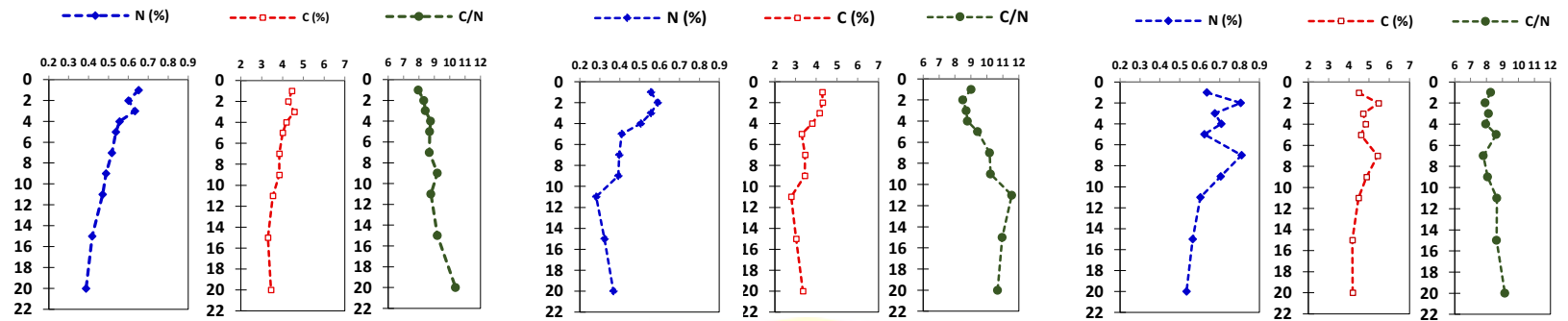


Abril

ESTACIÓN E1

ESTACIÓN E2

ESTACIÓN E4



Junio

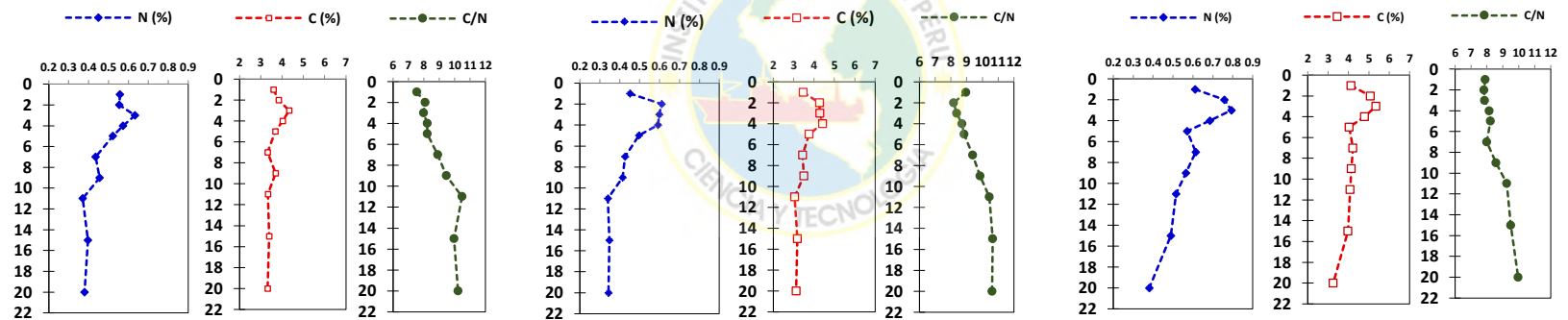


Figura 24. Perfiles verticales de 20 cm de profundidad de sedimentos de la bahía Paracas, Porosidad (ϕ), Nitrógeno total (NT), Carbono Total (CT) y relación Carbono/Nitrógeno (C/N), en los testigos de las estaciones E1, E2 y E4.

4.4.3. CARACTERIZACIÓN DEL AZUFRE DISUELTO Y PRECIPITADO A TRAVÉS DE LOS PERFILES EN LOS SEDIMENTOS DE BAHÍA DE PARACAS

4.4.3.1. VARIABILIDAD DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S) Y SULFATO (SO₄²⁻) EN AGUA INTERSTICIAL

En la figura 25 se muestran las concentraciones de H₂S y SO₄²⁻ en el agua intersticial de los primeros 20 cm de profundidad de los sedimentos de bahía de Paracas a escala semanal entre abril y junio de 2015 (diseño M2). La estación somera, E1, presentó las menores concentraciones de H₂S, tanto en superficie como profundidad con valores entre 0 y 607,18 μM, y un núcleo de 2,254.9 μM a profundidad en mayo. Las concentraciones de SO₄²⁻ fueron elevadas, entre 20,28 y 30,4 mM, superiores a las observadas en las otras estaciones.

La estación E2, presentó concentraciones de H₂S entre 0,3 μM y 4,410.12 μM, un orden de magnitud mayor que la estación somera, E1. En general se registraron altas concentraciones (~1000 μM), desde el intervalo 2-3 cm de profundidad de sedimento durante todo el período de muestreo, con máximos valores a fines de abril y mediados de mayo. Con respecto a las concentraciones de SO₄²⁻, oscilaron entre 20,15 y 30,34 mM. En la estación E4, se encontraron las mayores concentraciones de H₂S, de hasta 5,573.46 μM, observándose concentraciones elevadas desde los primeros cm de profundidad. Concentraciones mayores se observaron en las últimas 4 semanas de muestreo. Con respecto al SO₄²⁻, se observaron bajas concentraciones en semanas iniciales en casi todo el perfil sedimentario.

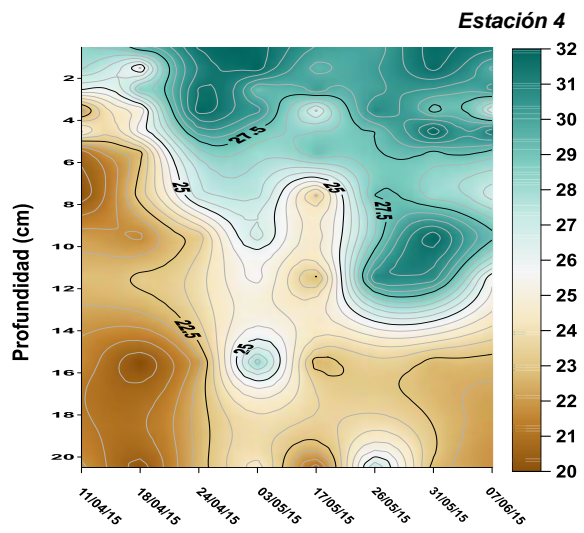
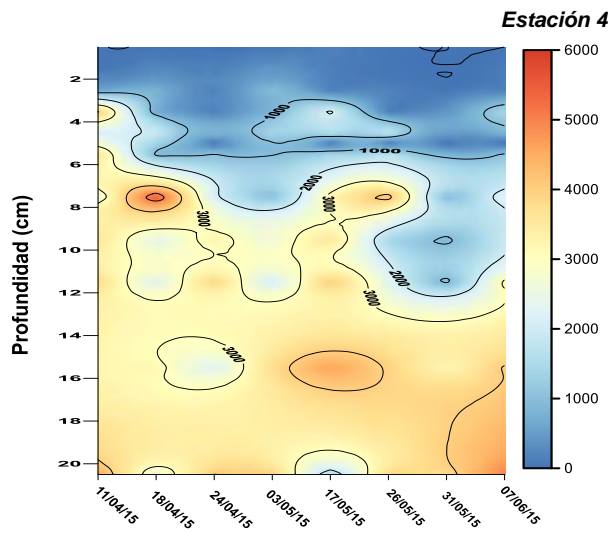
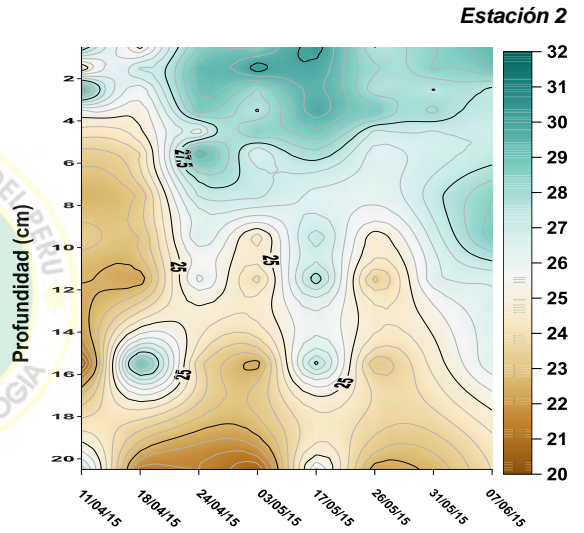
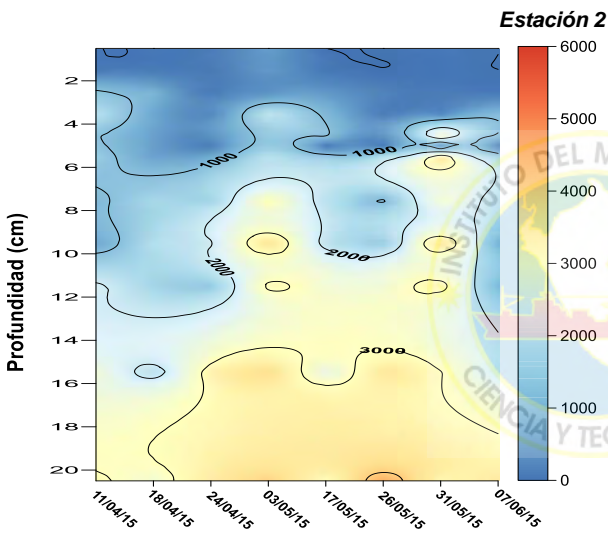
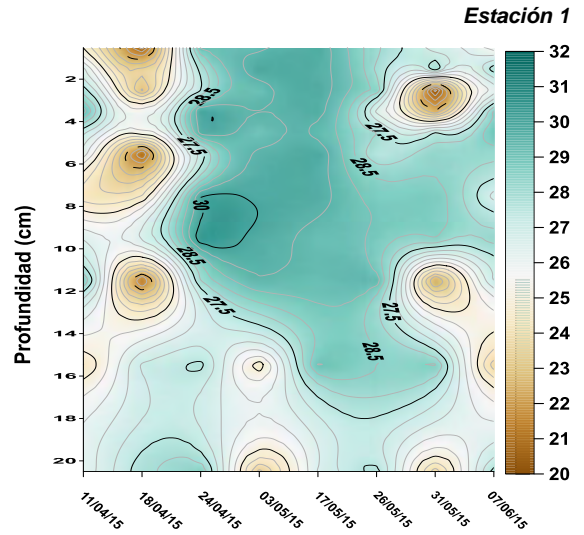
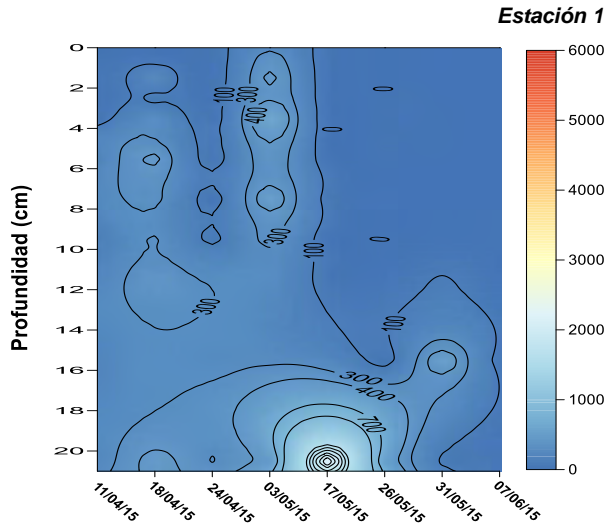


Figura 25. Distribución espacial y temporal (diseño M2) de las concentraciones de sulfuro de hidrógeno, H_2S (μM) (Izquierda) y sulfato SO_4^{2-} , (mM) (derecha), obtenidos a partir del agua intersticial de los sedimentos recientes de la bahía de Paracas.

Los análisis de varianza de dos vías para las variables de H_2S y SO_4^{-2} . La variable H_2S , presentó significancia para los factores, estaciones, E; tiempo, T; y su respectiva interacción, mostrando grupos homogéneos entre E2 y E4, con diferencias significativas hacia la estación somera, E1. En cuanto a la variabilidad temporal muestra hasta 3 grupos homogéneos, donde resalta las mayores concentraciones para las semanas iniciales, durante abril y las más bajas concentraciones hacia el final del muestreo, en junio. Además, se observó diferencias significativas entre la profundidad, Z, el tiempo, T; por otro lado la su interacción (Z vs T), no fue significativa. El análisis E vs. Z mostraron condiciones similares entre los sedimentos superficiales y profundos de las estaciones, E2 y E4 mientras la estación somera, E1, muestra menores concentraciones en superficie (Tabla 6).

Por su parte el SO_4^{-2} , muestra diferencias significativas a través de las estaciones, E, y el tiempo, T, pero no en su interacción, en los grupos homogéneos, muestra mayores concentraciones en la estación somera, E1, seguido de la estación E2 y de la boca E4, durante las semanas de inicio de muestreo en abril muestra diferencias significativas entre la interacción E vs. Z, presentando mayores concentraciones en sedimentos superficiales en las estaciones E1 y E2. (Tabla 7). La comparación entre abril y junio en la distribución vertical del azufre inorgánico (H_2S y SO_4^{-2}) e observa en la figura 26. La estación E1, presentó las menores concentraciones de H_2S con respecto a las estaciones E2 y E4, con un ligero incremento hacia profundidad alcanzando una máxima concentración de $245,95 \mu\text{M}$ y una disminución considerable para junio con una máxima concentración de $40,29 \mu\text{M}$. Por su parte, las concentraciones de SO_4^{-2} , disminuyeron con la profundidad, aunque su distribución vertical no mantiene un patrón regular, en abril las concentraciones oscilaron entre $29,27$ y $24,19 \text{ mM}$ y en junio entre $29,01$ y $23,71 \text{ Mm}$.

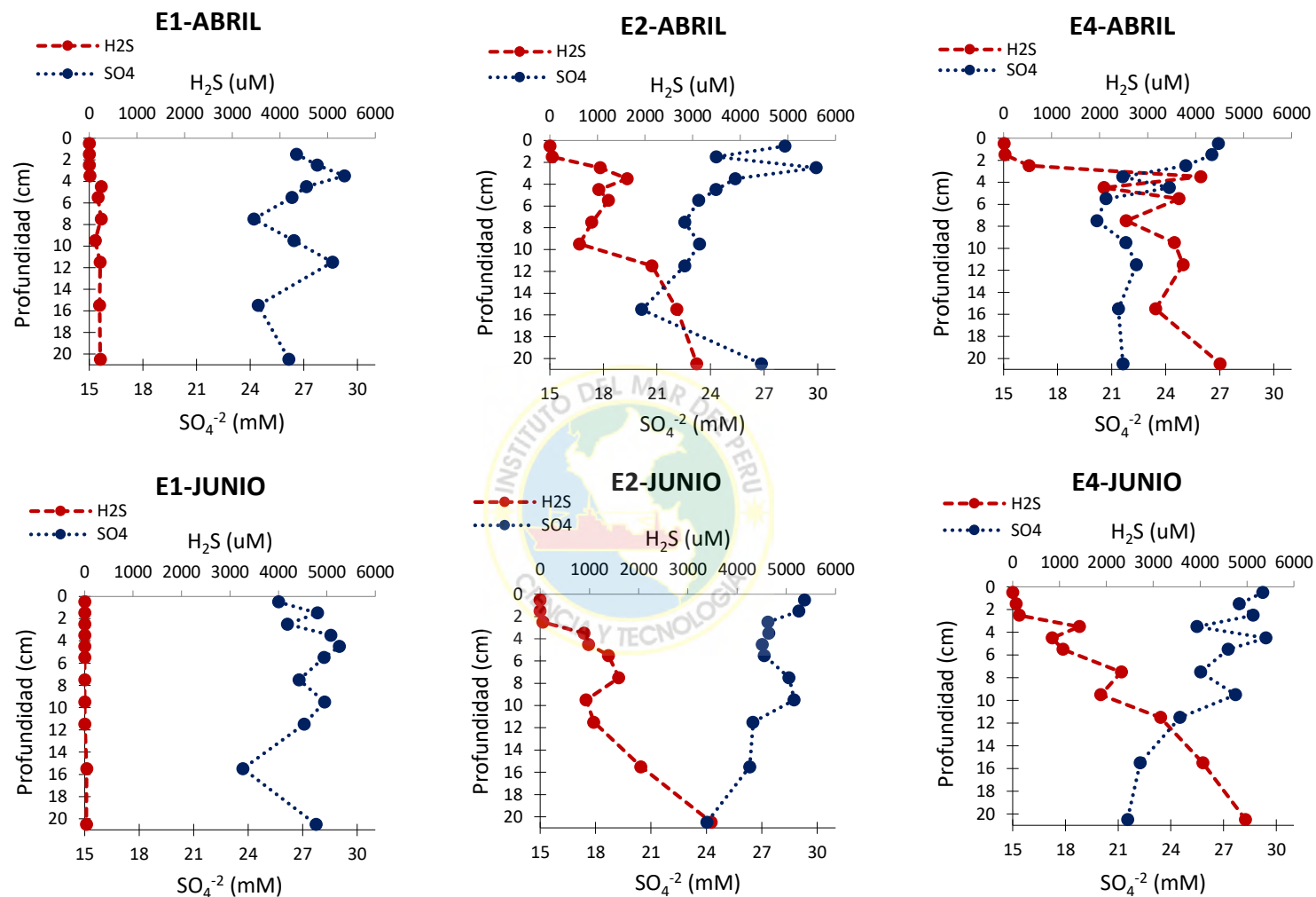


Figura 26. Perfiles de concentración de sulfuros de hidrógeno (uM) y sulfato (mM) en la fracción de agua intersticial obtenidos de los sedimentos desde superficie hasta los 20 cm de profundidad, E1: estación costera; E2: estación intermedia; E4: estación cerca a la boca de la bahía Paracas, en abril y junio 2015.

Tabla 6. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de H₂S (y) en el perfil sedimentario, data transformada a $\sin^{-1}(\sqrt{y})$. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera, E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), que abarca las 8 semanas de muestreo entre abril y junio de 2015 y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos(p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killeen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). A: muestra las interacciones entre las estaciones y las semanas. Estadísticamente no significativo (n.s.)

E= Estación T=tiempo Z=Profundid ad	gl	SC	CM	F	valor p	Pr. Fligner-Killeen (valor p)	Grupos homogéneos ($\alpha=0,01$)
H₂S							
E	2	573.1	286.57	111.84	0.001***		<u>E1</u> <u>E2</u> <u>E4</u>
T	1	33.2	33.16	12.943	0.001***	0.386	<u>8 7 6 3 5 1 2 4</u>
ExT	2	21.8	10.88	4.246	0.05*		<u>A</u>
Error	233	597	2.56				
Total	238	1225.1					
Z	1	16862	16862	46.59	0.01**		<u>s</u> <u>p</u>
T	1	1203	1203	3.323	0.05*	0.056	<u>8 7 6 3 5 1 2 4</u>
ZxT	1	267	267	0.739	0.39		n.s.
Error	235	85052	362				
Total	238	103384					
Z	1	220.1	229.1	124.43	0.01**		<u>s</u> <u>p</u>
E	2	569	284.48	160.83	0.01**	0.072	<u>E1</u> <u>E2</u> <u>E4</u>
ExZ	2	23	11.95	6.75	0.05*		<u>s:E1</u> <u>p:E1</u> <u>s:E2</u> <u>s:E4</u> <u>p:E2</u> <u>p:E4</u>
Error	233	412.1	1.77				
Total	238	1224.2					

A:

E1:8, E1:7, E1:6, E1:5, E1:3, E1:1, E1:2, E1:4, E4:7, E2:8, E2:3, E2:6, E2:2, E2:1, E4:3, E2:5, E4:6, E4:8, E2:7, E4:4, E4:5, E4:2, E2:4, E4:1

La estación E2, presentó bajas concentraciones de H₂S en superficie y una clara tendencia a incrementar con la profundidad en el intervalo sub-superficial entre 2 y 3 cm, con concentraciones mucho más elevadas que la estación somera (E1). En abril, presentó un máximo de 3088.57 μM en los últimos cm (16-20 cm), incrementándose para junio con un máximo de 3477.49 μM. Con respecto a las concentraciones de SO₄⁻², mostró un patrón inverso, disminuyendo en profundidad, durante abril presentó un rango entre 29,91 y 20,15 mM y en junio entre 29,32 y 24,03 mM.

La estación E4, presentó un perfil con bajas concentraciones en superficie que se incrementaron en profundidad. Durante abril se presenta un cambio abrupto a partir 4cm de profundidad alcanzando un valor 4511,57 μM, posteriormente hay una alternancia entre incrementos y disminución. En junio, similar a lo observado en la E2, el perfil presentan un incremento continuo hacia profundidad, la máxima concentración fue de 4966,68 μM y se presentó en el intervalo más profundo. Las concentraciones de SO₄⁻² de la E4 fueron más bajas con respecto a las otras dos estaciones (E1 y E2). En abril el cambio abrupto de H₂S subsuperficial coincidió con la disminución en los SO₄⁻² que presentó rangos entre 26,93 y 20,18 mM. En junio la disminución fue gradual desde concentraciones de 29,49 y 21,53 mM.

Tabla 7. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de SO_4^{-2} (y) en el perfil sedimentario, data transformada a $\sin^{-1}(\sqrt{y})$. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera, E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), que abarca las 8 semanas de muestreo entre abril y junio de 2015 y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos(p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killeen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). Estadísticamente no significativo (n.s.).

E= Estación T=tiempo Z=Profundidad	gl	SC	CM	F	valor p	Pr. Fligner-Killeen (valor p)	Grupos homogéneos ($\alpha=0,01$)
SO_4^{-2}							
E	2	0.286	0.143	11.2	0.001***		<u>E4</u> <u>E2</u> <u>E1</u>
T	1	0.173	0.173	13.572	0.001***	0.077	<u>1 2</u> <u>5 4 3 6 8 7</u>
ExT	2	0.041	0.0204	1.605	0.203		n.s.
Error	232	2.96	0.127				
Total	237	3.46					
Z	1	0.366	0.366	29.355	0.001***		<u>p</u> <u>s</u>
T	1	0.173	0.173	13.884	0.001**	0.05	<u>1 2</u> <u>5 4 3 6 8 7</u>
ZxT	1	0.001	0.001	0.147	0.701		n.s.
Error	234	2.919	0.012				
Total	237	3.459					
Z	1	0.113	0.113	42.168	0.001***		<u>p</u> <u>s</u>
E	2	0.07	0.035	13.146	0.001***	0.054	<u>E4</u> <u>E2</u> <u>E1</u>
ExZ	2	0.051	0.025	9.576	0.001***		<u>p:E4 p:E2 s:E4 p:E1 s:E1 s:E2</u>
Error	232	0.625	0.002				
Total	237	0.859					

Los inventarios de sulfuros (0-20 cm, $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) se presentan en la tabla 8, para las diferentes estaciones de bahía de Paracas. En la estación somera E1, se presentaron durante todo el estudio bajas concentraciones significativamente menores que los observados en la estación E2 y E4, con un valor promedio de $2,74 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los mayores valores se observaron en abril e inicios de mayo, luego disminuyeron hasta obtener valores cercanos a cero en junio ($0,23 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$).

En la estación intermedia, E2, los inventarios alcanzaron valores entre $22,78$ y $35,09 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, con un valor promedio de $35,09$ disminuyendo a inicios del experimento en abril e incrementándose a inicios de mayo a $46,23 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ y a fin de mayo $44,23$. En la estación de la boca, E4, se observan los mayores inventarios alcanzando un valor de $56,32 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ a mediados de mayo, con un valor promedio de $46,54$ disminuyendo hacia fines de mayo e incrementando nuevamente a inicios de junio de 2015.

El mayor valor promedio por estación durante todo el período de muestreo, se presentó en la estación de E4 ($46,537 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$), seguido de la estación intermedia E2 ($35,094 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) a diferencia de la estación somera, E1 en la que presentó en menor valor promedio ($2,740 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$), siendo significativas las diferencias con la estación somera (Figura 27).

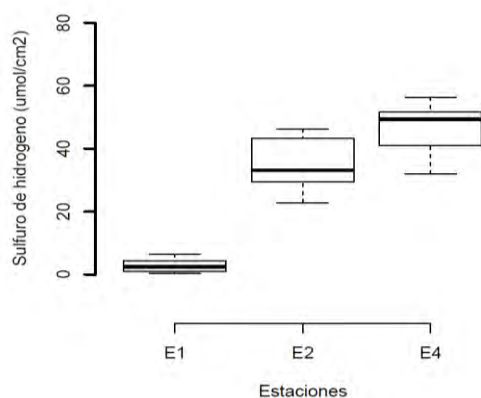


Figura 27. Comparación de los rangos de los inventarios de sulfuro de hidrógeno ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) en sedimentos de bahía Paracas (0-20 cm), por estaciones de muestreo (E1, E2 y E4). La línea negra dentro de la caja indica la mediana de los datos (Q2), el extremo superior el Q3 y el inferior el Q1.

Tabla 8. Cálculos de inventarios de sulfuro de hidrógeno ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) de 0-20 cm de profundidad, por un periodo de 8 semanas entre abril y junio (diseño M2), en tres estaciones (E1, E2 y E4) de muestreo, bahía de Paracas, 2015.

Inventarios de H ₂ S ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)										
Estaciones	11-Abr-15	18-Abr-15	26-Abr-15	3-May-15	17-May-15	24-May-15	31-May-15	7-Jun-15	promedio por estación	promedio de bahía de Paracas
E1	2.917	5.562	2.515	6.497	0.614	1.205	2.384	0.229	2.740	
E2	28.766	22.781	34.957	46.234	31.346	42.186	44.226	30.255	35.094	28.124
E4	50.611	48.334	37.181	44.841	56.315	50.410	31.998	52.602	46.537	

4.4.3.2. FRACCIÓN INORGÁNICA PRECIPITADA DE AZUFRE

A- AZUFRE TOTAL (ST) Y COT/ST

En la figura 28, se presentan los perfiles verticales de Azufre total (ST) en relación al COT. La distribución del ST en los sedimentos de bahía de Paracas, en la estación E1, presentó un perfil casi vertical con un ligero incremento en superficie con concentraciones ligeramente mayores en junio (rango entre 1,83 y 1,51%) con respecto a abril (rango entre 1,75 y 1,36 %). Por su parte el COT muestra concentraciones mayores en superficie y un típico perfil de disminución en profundidad, con rangos entre 2,10 y 0,64 % para abril y entre 2,49 y 0,61 % para junio.

La estación E2, presentó un patrón similar a la estación somera E1, aunque con menores concentraciones de ST en superficie, con valores en abril con un rango de 1,83 y 1,30% y en junio entre 1,78 y 1,47%. En el caso del COT la E2, presentó las concentraciones más bajas con respecto a las otras estaciones. Un ligero incremento se observó en junio (rango entre 2,15 y 0,63 %) con respecto a abril (rango entre 1,68 y 0,68 %).

En la estación E4, el ST presentó un perfil similar a la E1, con un ligero incremento en junio con rangos entre 1,78 y 1,47 % y de 1,66 y 1,39 % para abril. Por su parte las mayores concentraciones de COT se observaron en esta estación en los sedimentos superficiales de abril con un valor mayor al doble, 4,13, que lo observado en las E1 y E2, El rango para junio fue de 2,39 a 0,60 %.

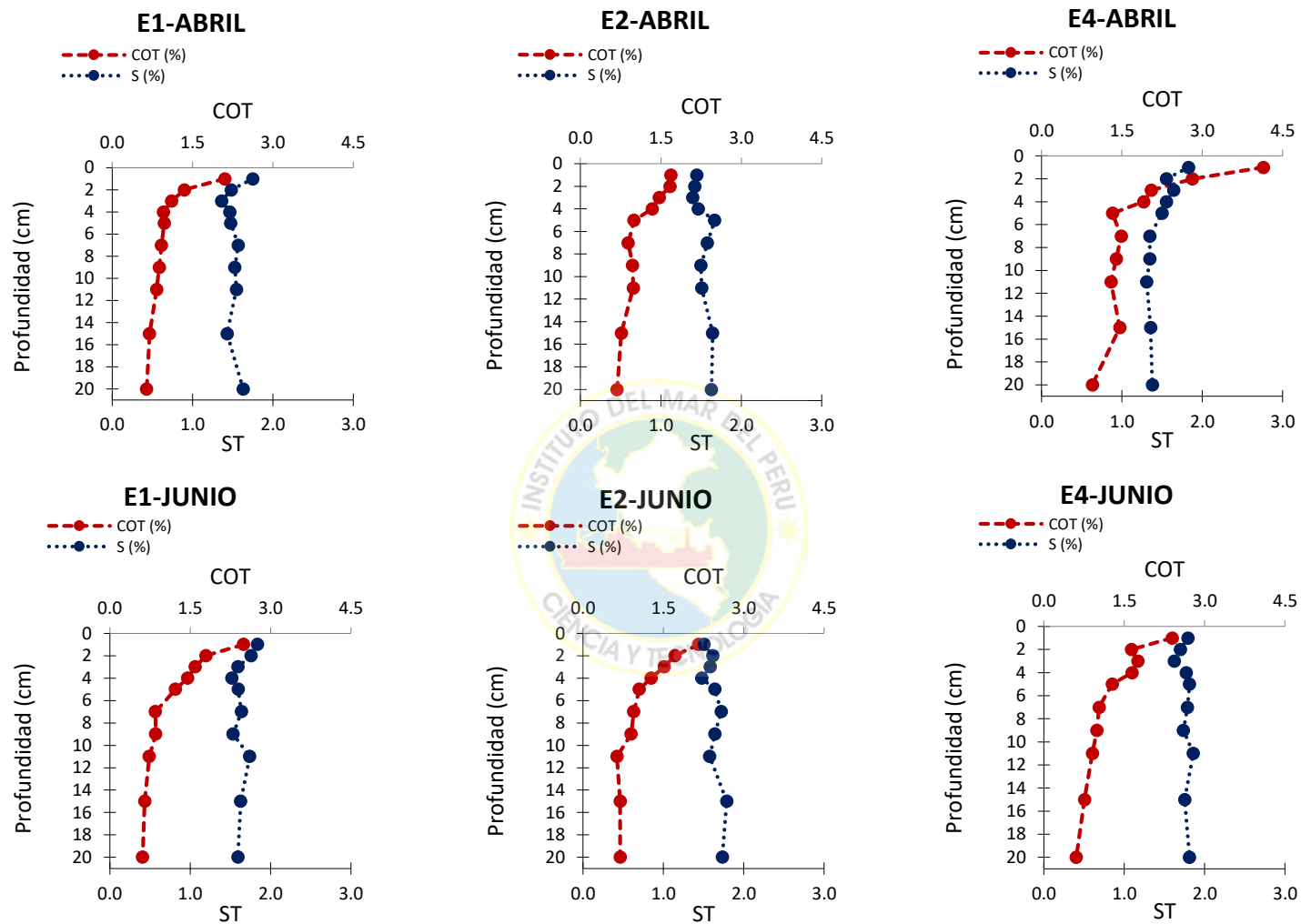


Figura 28. Perfiles verticales de Azufre total (ST) y Carbono orgánico total (COT), en los testigos de la estación costera, E1, estación intermedia, E2, estación próxima a la boca, E4, desde la superficie hasta los 20 cm de profundidad, para los meses de abril y junio bahía Paracas, 2015.

La razón COT/ST que se muestra en la tabla 9, en general en todas las estaciones, presentaron una mayor razón en abril, E1) presentó un rango entre 3,21 y 1,05, la estación intermedia (E2) de 3,12 a 1,12 y en E4 presentó los mayores valores en superficie entre 6,04 y 1,84. En junio la E2 presentó las razones COT/ST más altas en un rango entre 3,83 y 1,07, y la E4 con la razón más baja, entre 3,57 y 0,89.

Tabla 9. Datos de los perfiles sedimentarios desde superficie hasta los 20 cm de profundidad en cuanto a la relación molar de COT/ST para las estaciones, E1, más costera; estación intermedia E2 y estación cerca a la boca de la bahía E4, en los meses de abril y junio, que comprende la semana 1 y 8 de muestreo los sedimentos de bahía de Paracas, 2015.

<i>Estaciones</i>				
<i>Abril</i>	<i>COT/ST</i>			
Profundidad (cm)	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E4</i>	Media
1	3.21	3.12	6.04	4.12
2	2.43	3.14	4.84	3.47
3	2.18	2.81	3.33	2.77
4	1.75	2.44	3.28	2.49
5	1.76	1.60	2.36	1.91
7	1.57	1.51	2.95	2.01
9	1.54	1.73	2.77	2.01
11	1.44	1.74	2.65	1.94
15	1.30	1.24	2.87	1.80
20	1.05	1.12	1.84	1.34
<i>Junio</i>	<i>COT/ST</i>			
Profundidad (cm)	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E4</i>	Media
1	3.62	3.83	3.57	3.69
2	2.73	2.84	2.57	2.71
3	2.67	2.56	2.88	2.71
4	2.55	2.30	2.49	2.41
5	2.05	1.71	1.88	1.82
7	1.39	1.47	1.54	1.49
9	1.49	1.46	1.52	1.49
11	1.13	1.07	1.30	1.18
15	1.07	1.04	1.16	1.09
20	1.03	1.07	0.89	0.99

B.- CONCENTRACIÓN DE MONOSULFUROS DE HIERRO (AVS) Y PIRITA (CRS).

La fase inorgánica precipitada en sedimentos: monosulfuros de hierro (AVS) y pirita (CRS) en los perfiles sedimentarios de las tres estaciones de muestreo (E1, E2 y E4) para los meses de abril y junio (diseño de muestreo M3) se presentan en la figura 29.

Los perfiles de AVS muestran concentraciones elevadas en superficie en la estación E2, y E4, a diferencia de la estación somera donde los incrementos se observaron en subsuperficie entre los intervalos 2-4 cm., a mayor profundidad las tres estaciones muestran una ligera tendencia a disminuir. La estación E1, presentó concentraciones de AVS, en un rango entre 0,013 y 0,150 %, la estación E2, de 0,014 y 0.099 % y la estación de E4, de 0,003 y 0,128 %, durante el mes de abril, en junio se observó un incremento en las tres estaciones.

Por el contrario los perfiles de CRS no muestran un patrón claro. Durante el mes de abril, las máximas concentraciones de CRS se mostraron en profundidad en la estación E1, mientras en la estación intermedia, E2 se presentó subsuperficial. Los menores valores se presentaron en la E4 con valores oscilando entre 0,318 y 0,637%. En junio al igual que el AVS, las concentraciones de CRS se incrementaron para las tres estaciones. La máxima concentración se presentó en la parte profunda (9-10 cm) de la estación E4, con valores bajos en superficie, por el contrario las otras estaciones máximas concentraciones se observaron en superficie con concentraciones de 1,397 y 1,244%, respectivamente

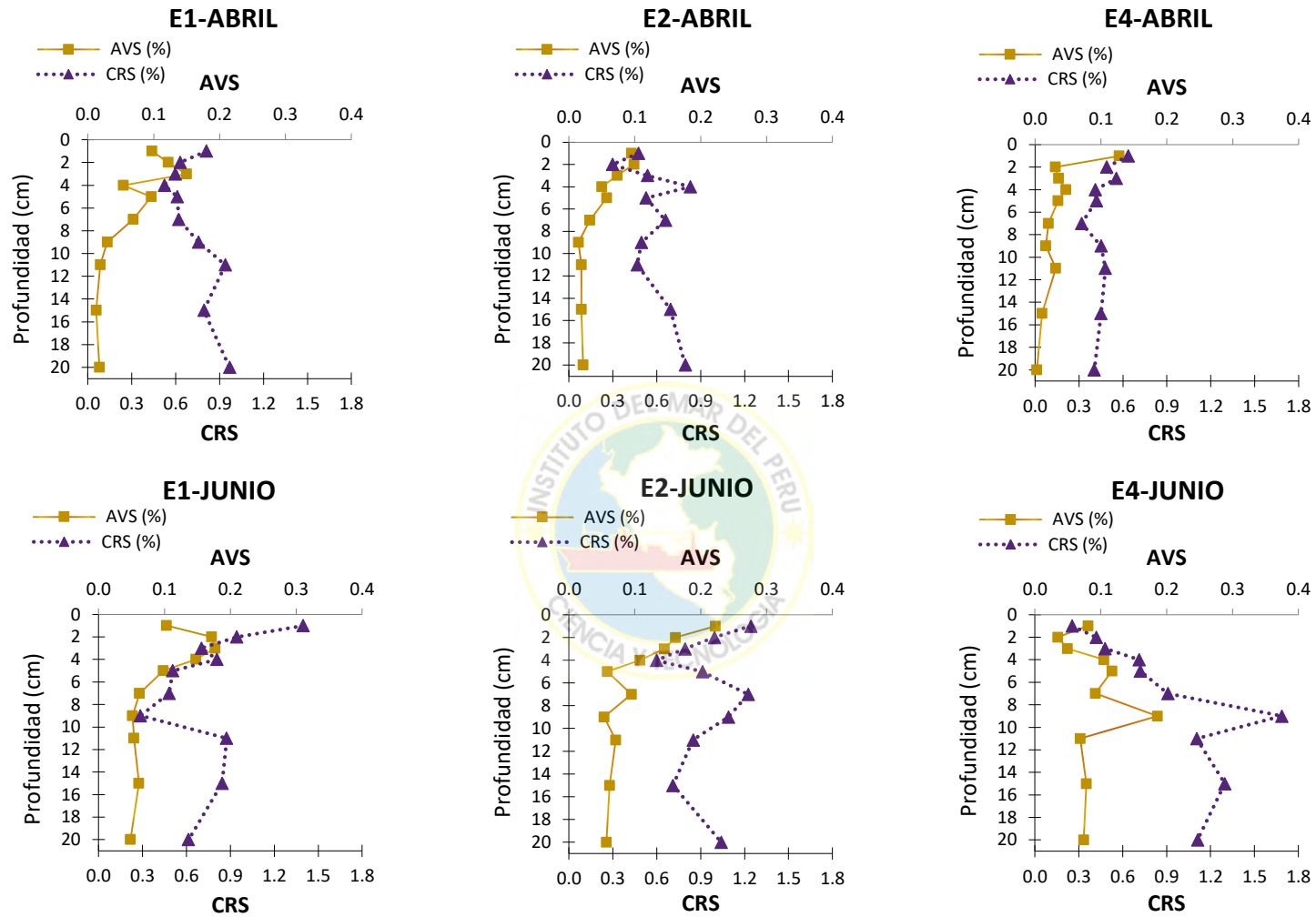


Figura 29. Concentración de monosulfuros de hierro (AVS) y pirita (CRS) expresado en porcentajes (%), se muestra la comparación entre abril (izquierda) y junio (derecha) para cada estación de muestreo (E1, E2 y E4) en los perfiles sedimentarios del interior de la bahía Paracas.

La relación entre el azufre total y el azufre inorgánico reducido total ($TRIS = \sum(AVS + CRS)$), se presenta en la Figura 30, presentó en abril para la estación intermedia, E2 y la estación de la boca, E4, un mayor porcentaje de azufre orgánico total a diferencia de la estación somera, E1, que mostró un predominio de la fracción inorgánica.

Por su parte en el mes de junio se observó, en la estación somera, E1 e intermedia, E2, un incremento significativo de la fracción inorgánica, en superficie a diferencia de la estación de la boca, E4, donde el incremento se da en profundidad, en general el junio observamos un reducción en porcentaje de la fracción orgánica, esto debido principalmente al incremento del CRS (Pirita).

Por otro lado, dentro de la fracción inorgánica, la relación molar AVS/TRIS empleada para evaluar la capacidad de precipitación y retención de especies de sulfuros en el sedimento, indican una baja relación con rangos entre 0,007 y 0,250, sugiriendo un fuerte acompañamiento hacia la formación de la fracción inorgánica más estable, pirita (Tabla 10).

4.4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LAS VARIABLES SEDIMENTARIAS ASOCIADAS AL AZUFRE ENTRE LOS PERÍODOS DE ABRIL Y JUNIO DE 2015.

Los análisis de varianza de dos vías para las variables de AVS y CRS, se presentan en las tablas 11 y 12. En el caso de AVS entre las interacciones de los factores estaciones, E vs. tiempo, T, presentó, que no había diferencias significativas entre las tres estaciones (E1, E2 y E4), pero si una diferencia significativa entre el mes de abril (A) y junio (B), con mayores concentraciones para junio.

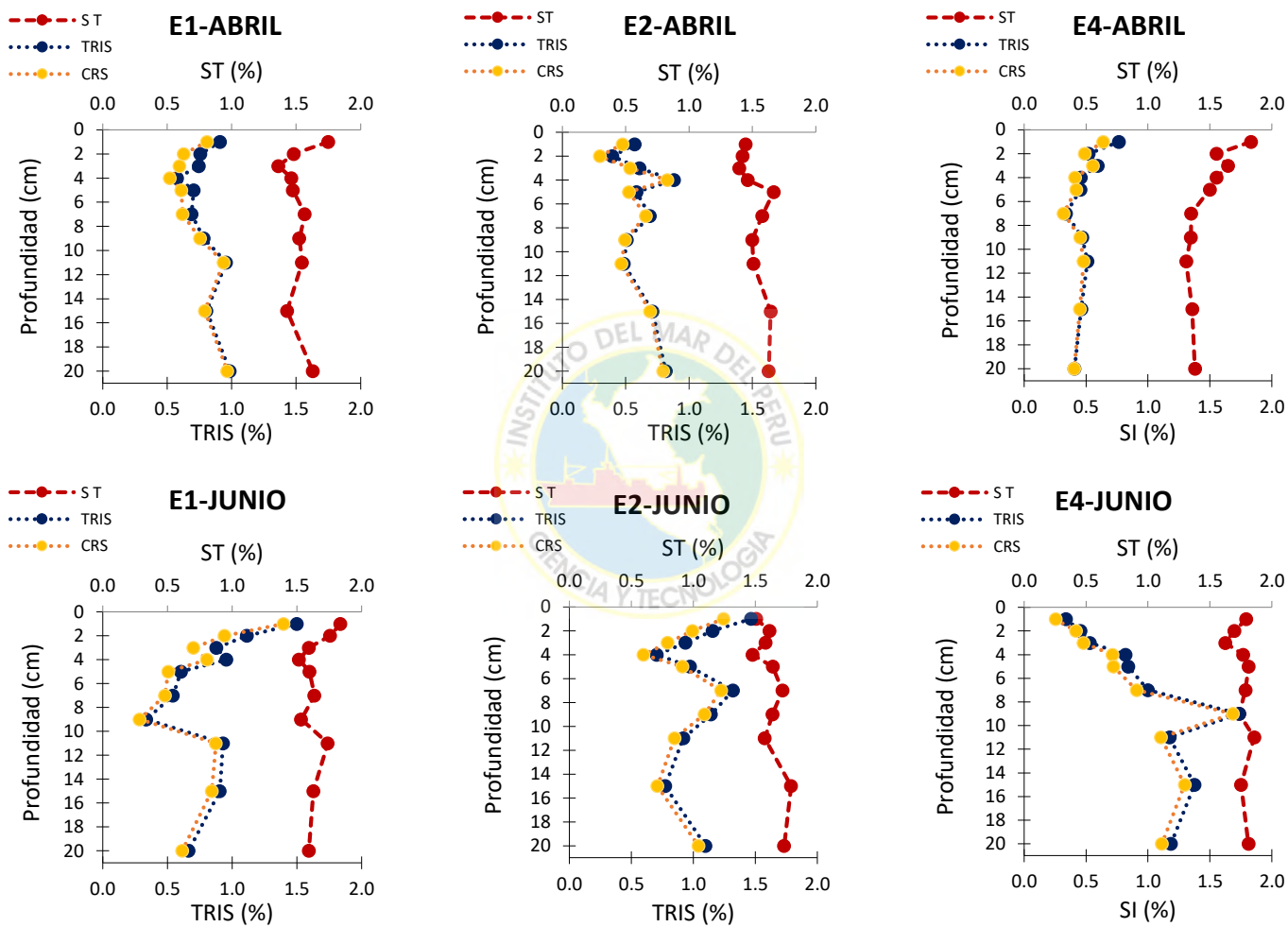


Figura 30. Perfiles de ST y TRIS (Total Reducible Inorganic Sulphur), $TRIS = \sum(AVS + CRS)$, para las estaciones E1, E2 y E4 en los meses de abril y junio, en sedimentos de bahía Paracas, 2015.

Tabla 10. Relación entre el porcentaje de AVS y la Σ AVS+CRS, TRIS, en las estaciones, E1, E2 y E4, entre abril y junio en sedimentos de bahía de Paracas, 2015.

Relación AVS/TRIS					
Abril			Junio		
E1	E2	E4	E1	E2	E4
0.107	0.166	0.167	0.069	0.152	0.241
0.162	0.250	0.060	0.154	0.140	0.076
0.201	0.120	0.061	0.201	0.154	0.094
0.093	0.057	0.102	0.155	0.152	0.128
0.136	0.098	0.077	0.162	0.060	0.140
0.100	0.046	0.060	0.114	0.072	0.092
0.038	0.028	0.035	0.152	0.047	0.099
0.020	0.039	0.061	0.058	0.078	0.059
0.016	0.026	0.023	0.067	0.080	0.057
0.018	0.027	0.007	0.073	0.052	0.062

En la interacción tiempo, T vs. Profundidad, Z, muestra diferencias significativas entre las concentraciones superficiales, s y profundas, p y entre los meses de abril y junio, con mayores concentraciones en superficie para el mes de junio. Así mismo los grupos homogéneos indican que las menores concentraciones de AVS (Tabla 11) se encuentran en profundidad y en abril, las concentraciones en superficie para el mes de abril forman un solo grupo con los datos en profundidad de junio y las mayores concentraciones se encuentran en superficie durante el mes de junio. Finalmente no hubo diferencia significativa entre estaciones en relación a la profundidad. Por su parte el CRS (Tabla 12) en las interacciones

entre los factores estaciones, E vs. tiempo, T, y profundidad, Z vs. tiempo, T, únicamente mostraron diferencias significativas en el tiempo, con mayores concentraciones en junio.

Las correlaciones de Spearman entre las variables fisicoquímicas y geoquímicas de los perfiles sedimentarios (0-20 cm), colectados en bahía de Paracas, entre abril y junio de 2015 muestran en el mes de abril, una correlación inversa del H_2S con las concentraciones de SO_4^{2-} , AVS, CRS y pH. El SO_4^{2-} y CRS presentaron una correlación positiva con el pH. Además el CRS presentó una correlación positiva con el ST. El CT tuvo una fuerte correlación positiva con el COT y por su parte el NT mostró una correlación positiva con el CT y el COT, (Tabla 13).

En el mes de junio ésta linealidad no se expresa con la misma frecuencia entre las variables, pero aún predominan las correlaciones negativas entre H_2S y SO_4^{2-} , además el pH exhibe una correlación positiva con el NT y a su vez el NT mostró una correlación positiva con el CT y el COT

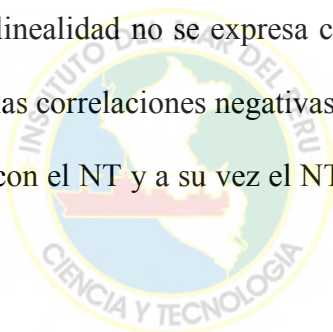


Tabla 11. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de AVS en el perfil sedimentario, data transformada a raíz cuarta. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera, E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), inicio (semana 1) y fin de muestreo (semana 8), periodo comprendido entre abril y junio de 2015, y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos(p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killeen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). Estadísticamente no significativo (n.s.).

E= Estación T=tiempo Z=Profundidad	gl	SC	CM	F	valor p	Pr. Fligner-Killeen (valor p)	Grupos homogéneos ($\alpha=0,01$)
AVS							
E	2	0.192	0.009	1.426	0.249		n.s.
T	1	0.15	0.15	22.336	0.001***	0.397	<u>A</u> <u>J</u>
ExT	2	0.01	0.005	0.809	0.451		n.s.
Error	54	0.363	0.006				
Total	59	0.715					
Z	1	0.156	0.156	41.409	0.001***		<u>p</u> <u>s</u>
T	1	0.15	0.15	39.864	0.001***	0.192	<u>A</u> <u>J</u>
ZxT	1	0.026	0.026	6.943	0.01**		<u>p:A</u> <u>p:J</u> <u>s:A</u> <u>s:J</u>
Error	56	0.211	0.003				
Total	59	0.543					
Z	1	0.156	0.156	24.523	0.001***		<u>p</u> <u>s</u>
E	2	0.019	0.009	1.507	0.231	0.07	n.s.
ExZ	2	0.024	0.012	1.934	0.154		n.s.
Error	54	0.343	0.006				
Total	59	0.542					

Tabla 12. Análisis de varianza de dos factores sobre la concentración de CRS de agua intersticial, data transformada a raíz cuarta. Los factores son: Estación (E), que involucra las tres estaciones de muestreo estación somera, E1, estación intermedia, E2 y estación próxima a la boca de la bahía, E4; tiempo (T), inicio (semana 1) y fin de muestreo (semana 8), período comprendido entre abril y junio de 2015, y profundidad (Z), aquí agrupamos los datos en superficiales (s) y profundos (p), se incluye el valor p de la prueba de Fligner-Killeen de homogeneidad de varianzas y los grupos homogéneos ($\alpha=0,01$). La interacción ExZ no cumplió con el supuesto de homogeneidad de varianzas. Estadísticamente no significativo (n.s.)

E= Estación T=tiempo Z=Profundidad	gl	SC	CM	F	valor p	Pr. Fligner- Killeen (valor p)	Grupos homogéneos ($\alpha=0,01$)
CRS							
E	2	16.54	8.27	1.704	0.191		ns
T	1	82.29	82.29	16.955	0.001***	0.052	A J
ExT	2	12.99	6.5	1.339	0.27		ns
Error	54	262.09	4.85				
Total	59	373.91					
Z							
Z	1	0.018	0.0184	2.634	0.11		ns
T	1	0.09	0.09	12.922	0.001***	0.323	A J
ZxT	1	0.003	0.003	0.481	0.49		ns
Error	56	0.391	0.007				
Total	59	0.502					

Tabla 13 Correlación de Spearman en los perfiles sedimentarios, en todas las estaciones (E1, E2 y E4), de superficie a fondo (0 a 20 cm de profundidad), entre variables geoquímicas y fisicoquímicas para el mes de abril. Correlaciones significativas $p < 0.1$ (corrección de Bonferroni $\alpha = 0.00278$), en negro y $p < 0.05$ (corrección de Bonferroni $\alpha = 0.00139$), en azul; con sus respectivos coeficientes de correlación.

		variables sedimentarias-Abril								
		H ₂ S (μM)	SO ₄ ⁻² (mM)	AVS (%)	CRS (%)	pH	NT (%)	CT (%)	ST (%)	COT (%)
H ₂ S (μM)	Sig.		3.4656E-06	0.00208	0.00271	1.46E-07				
	Coef.		-0.737	-0.540	-0.528	-0.796				
SO ₄ ⁻² (mM)	Sig.					5.47E-06				
	Coef.					0.727				
AVS (%)	Sig.									
	Coef.									
CRS (%)	Sig.					0.00508			0.00276	
	Coef.					0.498			0.527	
pH	Sig.									
	Coef.									
NT (%)	Sig.							2.30E-18		6.01E-08
	Coef.							0.968		0.810
CT (%)	Sig.									1.12E-06
	Coef.									0.760
ST (%)	Sig.									
	Coef.									
COT (%)	Sig.									
	Coef.									



Tabla 14. Correlación de Spearman en los perfiles sedimentarios, en todas las estaciones (E1, E2 y E4), de superficie a fondo (0 a 20 cm de profundidad), entre variables geoquímicas y fisicoquímicas para el mes de junio. Correlaciones significativas $p < 0.1$ (corrección de Bonferroni $\alpha = 0.00278$), en negro y $p < 0.05$ (corrección de Bonferroni $\alpha = 0.00139$), en azul; con sus respectivos coeficientes de correlación.

		<i>variables sedimentarias-Junio</i>								
		H ₂ S(μM)	SO ₄ ⁻² (mM)	AVS (%)	CRS (%)	pH	NT (%)	CT (%)	ST (%)	COT (%)
H ₂ S(μM)	sig		0.00084							
	Coef.		-0.57735							
SO ₄ ⁻² (mM)	sig									
	Coef.									
AVS (%)	sig									
	Coef.									
CRS (%)	sig									
	Coef.									
pH	sig					0.00326				
	Coef.					0.51957				
NT (%)	sig							3.81E-16	0.00034	
	Coef.							0.95373	0.61068	
CT (%)	sig									
	Coef.									
ST (%)	sig									
	Coef.									
COT (%)	sig									
	Coef.									



C.- ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP).

A partir de los análisis realizados en sedimento y agua intersticial, se trabajó un análisis de componentes principales (ACP) para poder determinar las relaciones entre las variables geoquímicas asociadas directamente al azufre, tanto en sus fase disueltas como precipitada y en relación a otras variables sedimentarias. Para una mejor interpretación se trabajaron por separado los meses de abril (Figura 31) y junio (Figura 32) (primera y última semana de muestreo).

Las variables seleccionadas para este análisis fueron:

Variables ambientales: Profundidad (cm) y estaciones (E1, E2 y E4).

Variables geoquímicas en agua intersticial: H_2S (μM), SO_4^{-2} (mM) y pH.

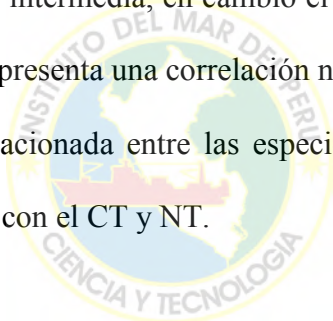
Variables geoquímicas sedimentarias: AVS (%), CRS (%), CT (%), NT (%), ST (%) y COT (%) y sus respectivas relaciones molares.

El ACP realizado en modo Q, muestra que los dos primeros componentes explican el 81,39 y 77,83 % de la varianza total para los meses de abril y junio, respectivamente. De acuerdo al criterio de Kaiser - Guttman los dos primeros componentes son mayores al promedio de los autovalores, y según el criterio de Vara Partida, son significativos sólo los dos primeros, durante el mes de abril y los tres primeros componentes para junio. Para el mes de abril (semana 1 de muestreo), el agrupamiento de acuerdo a la profundidad y las estaciones de muestreo (E1, E2 y E4), no presentan claras diferencias entre estaciones.

Por su parte las variables presentan, una asociación entre H_2S y los intervalos más profundos de la estación E4 y una correlación negativa directa con el SO_4^{-2} y en menor grado con el CRS y el AVS. El NT y CT se encuentran altamente correlacionados, el azufre total

presenta correlación positiva con el pH y SO_4^{-2} , finalmente el COT se correlaciona positivamente con el AVS.

Para el mes de junio (semana 8 de muestreo), el agrupamiento de acuerdo a la profundidad y las estaciones de muestreo (E1, E2 y E4), no presentan claras diferencias entre estaciones. Para el mes de junio (semana 8 de muestreo), diferenciamos 3 grupos y al igual que en abril, aparentemente no hay diferencias significativas entre estaciones y el agrupamiento responde principalmente a la profundidad, dividiéndolos en intervalos superficiales (1 cm), intermedios (2-5 cm) y profundos (7-20 cm). Por su parte la variable de H_2S está más asociada a intervalos profundos y el CT y NT presentan una alta correlación y están asociadas a la profundidad intermedia, en cambio el COT se asocia a los sedimentos superficiales. Así mismo el H_2S presenta una correlación negativa con respecto al SO_4^{-2} y al AVS. La variable menos correlacionada entre las especies de azufre es el CRS, aunque presenta una correlación inversa con el CT y NT.



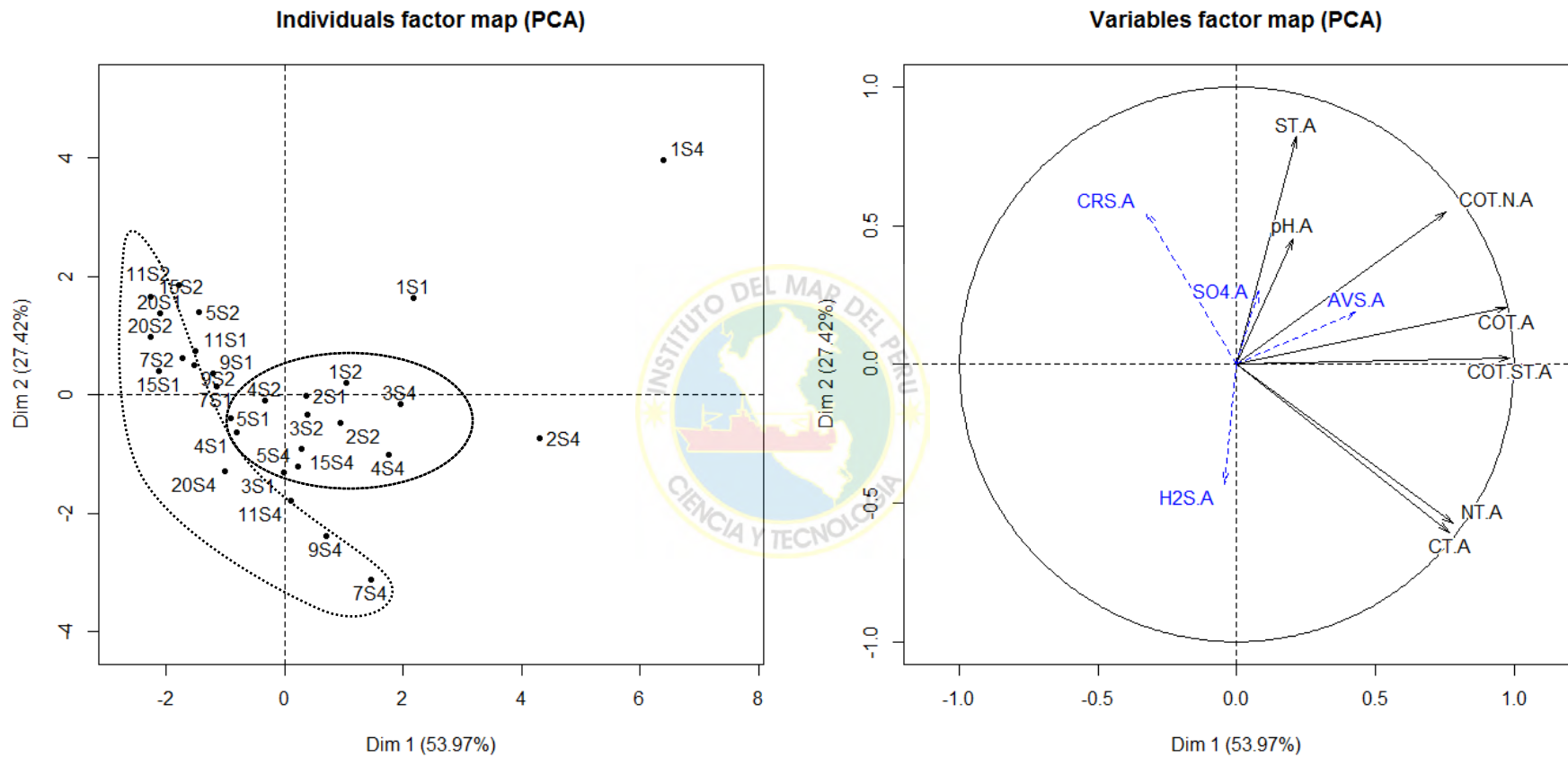


Figura 31. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “Q”, los sitios de muestreo representan a las estaciones E1 (S1), E2 (S2) y E4 (S4), en relación a la profundidad (1-20 cm), en los cores de sedimento extraídos de la bahía de Paracas. Las variables analizadas fueron: de H_2S , SO_4^{2-} , AVS, CRS, pH, temperatura, oxígeno, pH, clorofila-a, inventarios y flujos de H_2S en abril de 2015

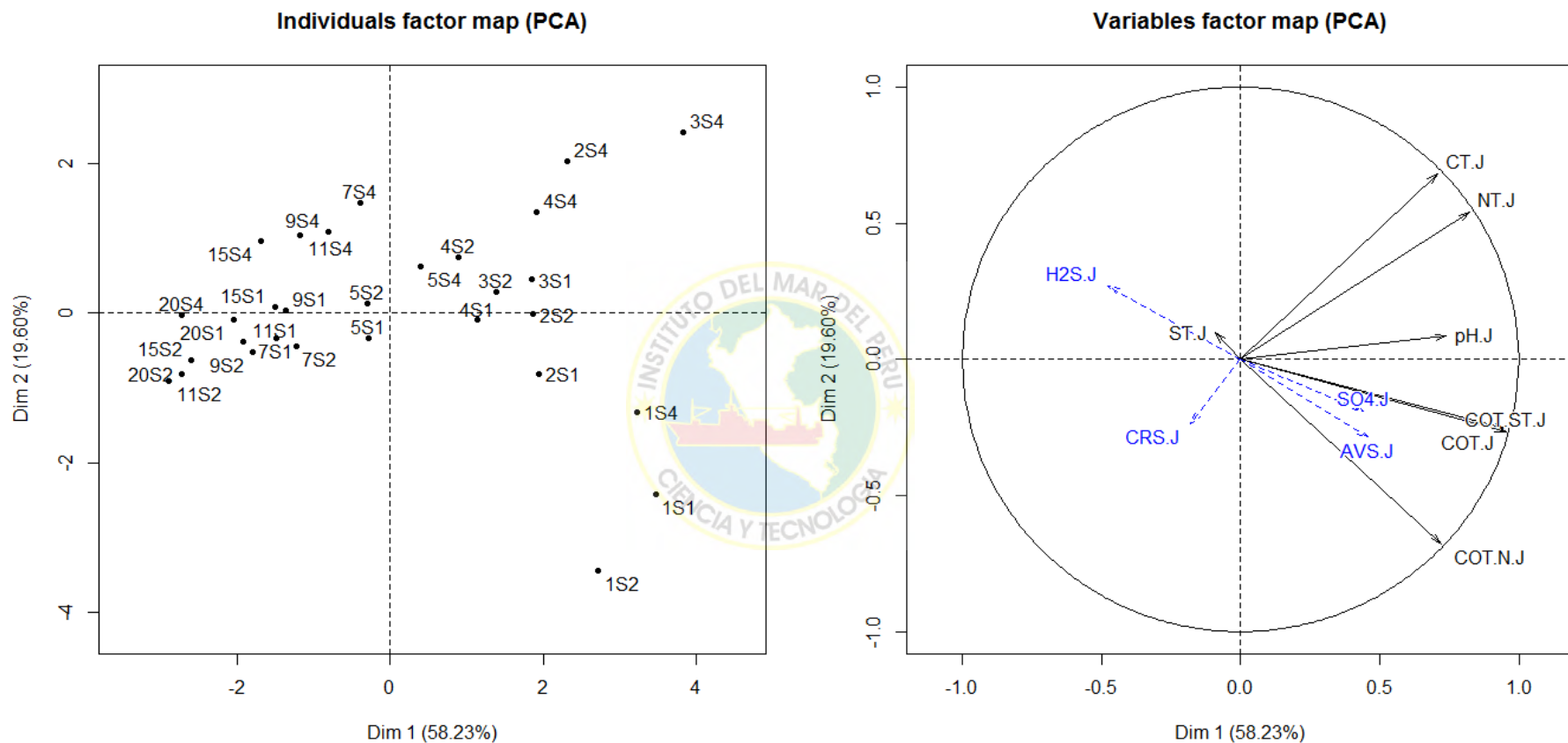


Figura 32. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “Q”, los sitios de muestreo representan a las estaciones E1 (S1), E2 (S2) y E4 (S4), en relación a la profundidad (1-20 cm), en los cores de sedimento extraídos de la bahía de Paracas. Las variables analizadas fueron: de H₂S, SO₄²⁻, AVS, CRS, pH, temperatura, oxígeno, pH, clorofila-a, inventarios y flujos de H₂S en junio de 2015.

4.4.5. FLUJOS DE SULFURO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE LA INTERFAZ AGUA-SEDIMENTO

Los flujos de sulfuro de hidrógeno intercambiados entre el sedimento y la columna de agua durante el período de estudio se presentan en la tabla 15 y figura 33. En forma neta el sedimento de la bahía de Paracas se comportó durante el período de estudio como fuente de H_2S , con un valor promedio de flujo de $574.76 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$. Sin embargo en diferentes momentos cada estación se comportó como fuente y en algunos casos presentaron valores negativos que indican un rol de sumidero.

En la primera quincena de abril el comportamiento fue hacia la columna de agua en todas las estaciones (Tabla 15), incrementándose en la segunda semana (18-04-15), tanto en la estación E1, como E4, con flujos mayores a $2,600 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$ ($2.6 \text{ mmol m}^2.\text{d}^{-1}$). El máximo valor de flujo positivo durante todo el período de muestreo fue de $4,258.4 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$ y se presentó en la estación E4 a inicios de mayo.

En general la estación E4 presentó mayores flujos que las otras estaciones, mientras que en la estación E2 los flujos negativos fueron dominantes con valores entre -14.33 y $-363.5 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$. En la figura 33, se observan los flujos en relación a las variables oceanográficas. En general los flujos fueron mayores en las primeras semanas de muestreo, verano tardío otoño, disminuyendo y o volviéndose negativos hacia el final de junio- otoño tardío.

Tabla 15. Estimación de Flujos de sulfuro de hidrógeno ($\mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$) en la interfaz agua-sedimento, en las tres estaciones (E1, E2 y E4), el signo representa la dirección del flujo. Período de muestreo, entre abril y junio bahía de Paracas, 2015.

Flujo de H₂S en la interfaz agua-sedimento de bahía de Paracas										
Estaciones	11-Abr-15	18-Abr-15	26-Abr-15	3-May-15	17-May-15	24-May-15	31-May-15	7-Jun-15	promedio por estación	promedio de bahía de Paracas
E1	0.000	2824.939	-20.768	839.130	56.696	28.619	0.000	-0.422	466.024	
E2	545.168	621.196	-201.620	-363.481	507.662	-271.689	-227.861	-14.334	74.380	574.760
E4	236.272	2669.269	1542.512	4258.403	-223.043	143.354	27.717	816.525	1183.876	

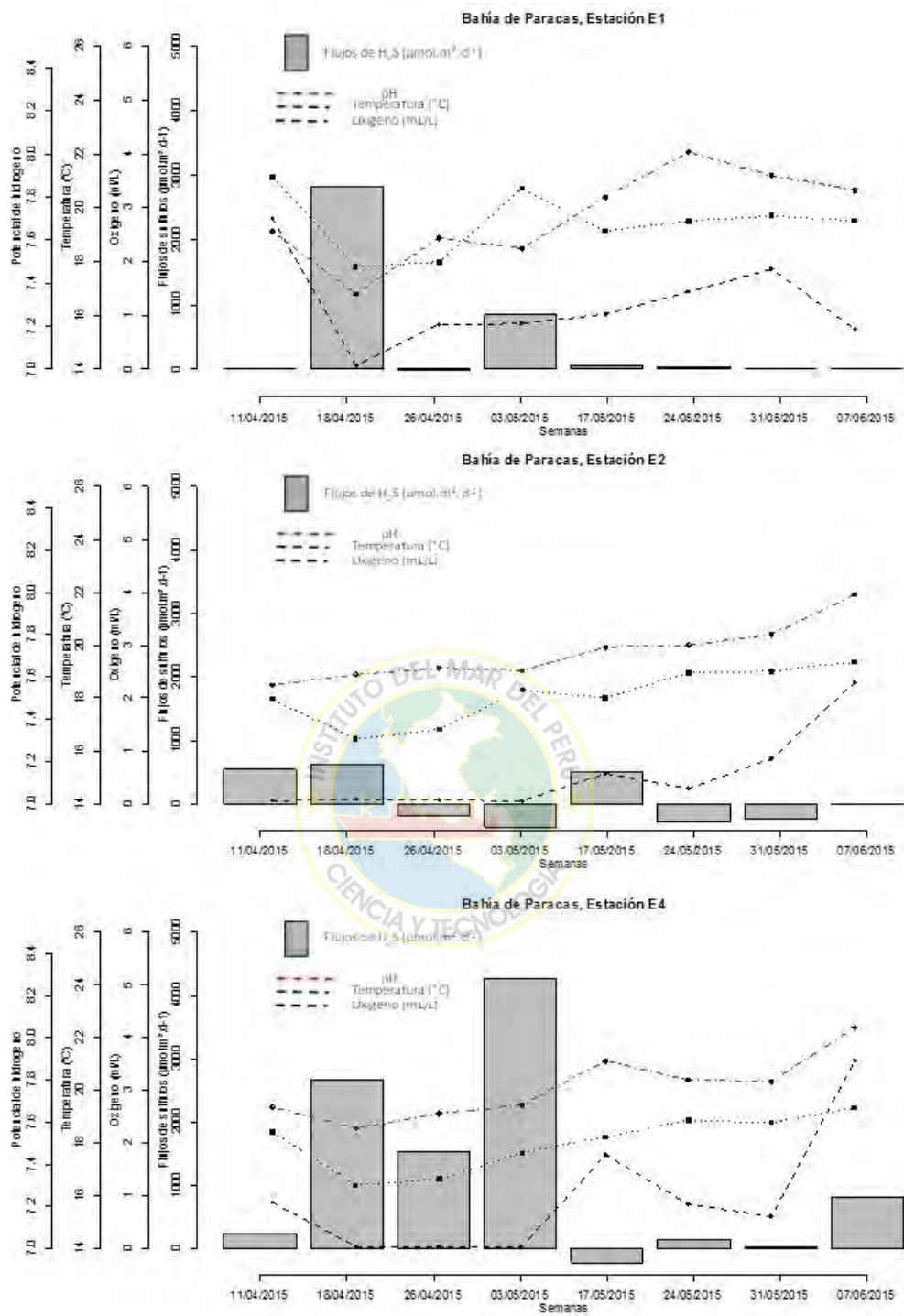


Fig. 1. Flujos de H_2S en la interfaz agua-sedimentos de bahía Paracas en las estaciones de muestreo (E4, E2 y E1), entre abril y junio de 2015.

A.- ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP) EN RELACIÓN A LOS FLUJOS DE SULFURO DE HIDRÓGENO.

A partir de los análisis realizados en la superficie del sedimento y agua intersticial, se trabajó un análisis de componentes principales (ACP) (análisis detallado en secciones anteriores), se trabajó en modo “O” y las fechas comprenden entre abril y junio de 2015 (8 semanas), por su parte las variables físicas y geoquímicas correlacionadas principalmente con los flujos de sulfuro de hidrógeno, este análisis muestra la interacción de todas las variables en las tres estaciones de muestreo, con respecto a los flujos difusivos de sulfuro de hidrógeno.

Las variables seleccionadas para este análisis fueron:

Variables físico-químicas: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxígeno (mL/L) y pH.

Variables geoquímicas en agua intersticial: H_2S (μM), SO_4^{2-} (mM), inventarios de H_2S ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) y pH.

Variables geoquímicas sedimentarias: Clorofila-*a* ($\mu\text{g/g}$)

El ACP realizado, muestra que los dos primeros componentes explican el 67,69 % de la varianza total para el período entre abril y junio de 2015 (8 semanas). De acuerdo al criterio de Kaiser - Guttman los dos primeros componentes son mayores al promedio de los autovalores, y significativos según el criterio de Vara Partida (figura 34).

En el análisis de componentes principales, centrado en los flujos de sulfuros de hidrógeno, presentó con respecto al agrupamiento por fechas, un grupo principal donde incluye a las semanas 1, 3, 5, 6, 7 y 8, además de 2 fechas aisladas, la semana 2 y 4.

Por su parte, en la asociación de variables, encontramos que los flujos de H₂S, en la estación somera E1, tienen una débil correlación positiva con la concentración de H₂S y una correlación negativa con la concentración de SO₄⁻², oxígeno, pH y temperatura. Por su parte los flujos de H₂S de la estación intermedia E2, presentó correlación negativa con el SO₄⁻² e inventarios, por su parte los flujos de H₂S de la estación de la boca E4, presentó una correlación significativa positiva con la concentración de H₂S y una correlación negativa con las variables de oxígeno y pH.

En el caso del PCA con variación espacial y temporal para la estación somera (E1), muestra que los dos primeros componentes explican el 88,20 % de la varianza total, donde los flujos difusivos de sulfuro de hidrógeno muestran una alta correlación con la concentración de H₂S y con el inventario, en relación a la fecha del 18-04 y 03-05 y en correlación negativa con el sulfato y el pH.

Para la estación intermedia, E2, los dos primeros componentes explican el 83,11 % de la varianza total, los mayores flujos se asocian a las 2 primeras semanas de muestreo y las mayores concentraciones de oxígeno y pH hacia el período final de muestreo.

Por su parte la estación de la boca, E4, los dos primeros componentes explican el 81,03 %. Muestra condiciones muy similares a la estación intermedia

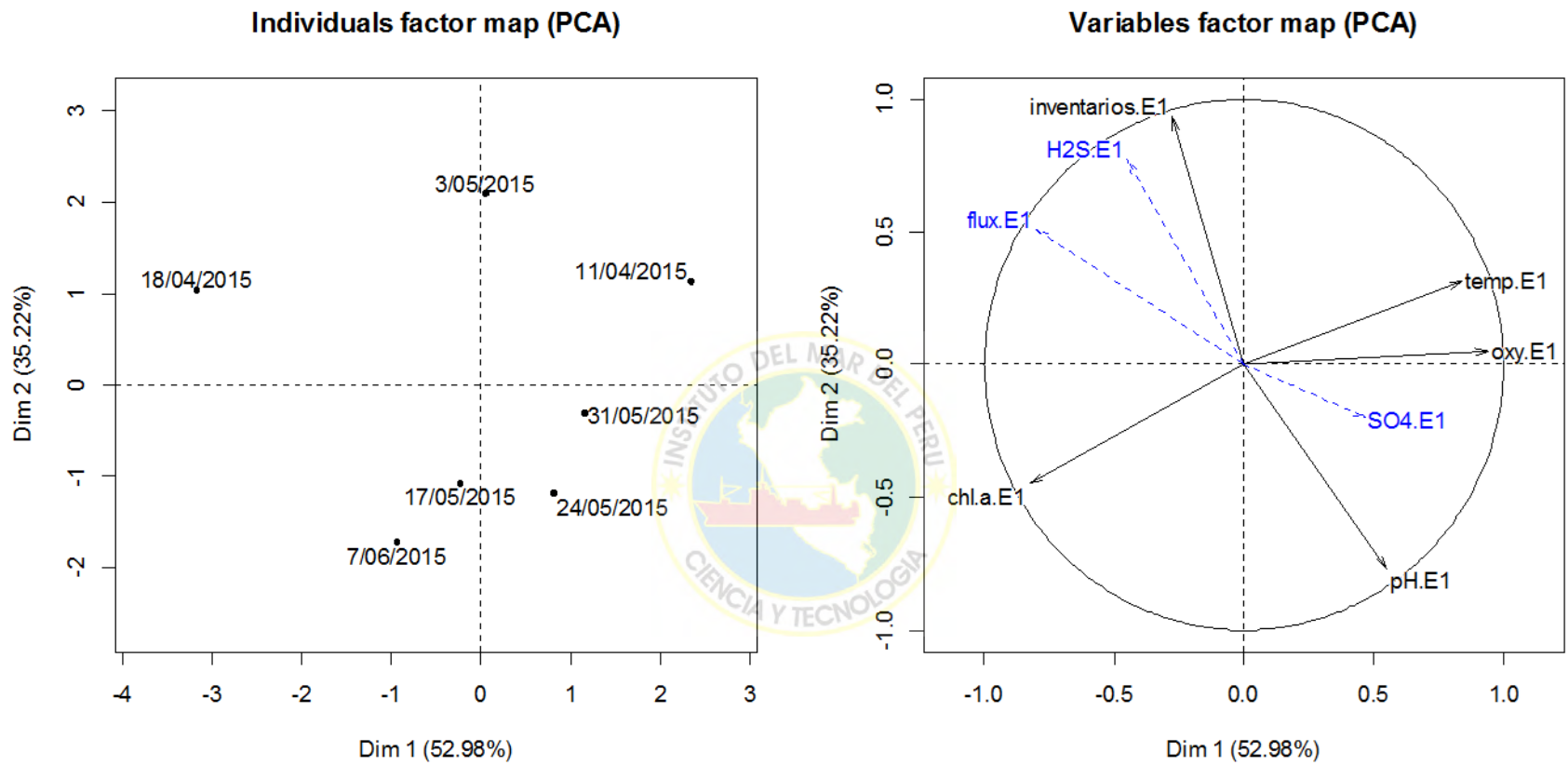


Figura 34. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “O”, cuyas fechas corresponden al período de estudio entre abril y junio de 2015 en la estación somera (E1), con respecto a la interfaz agua-sedimento, de las variables de H₂S, SO₄²⁻, temperatura, oxígeno, pH, clorofila-a, inventarios y flujos de H₂S.

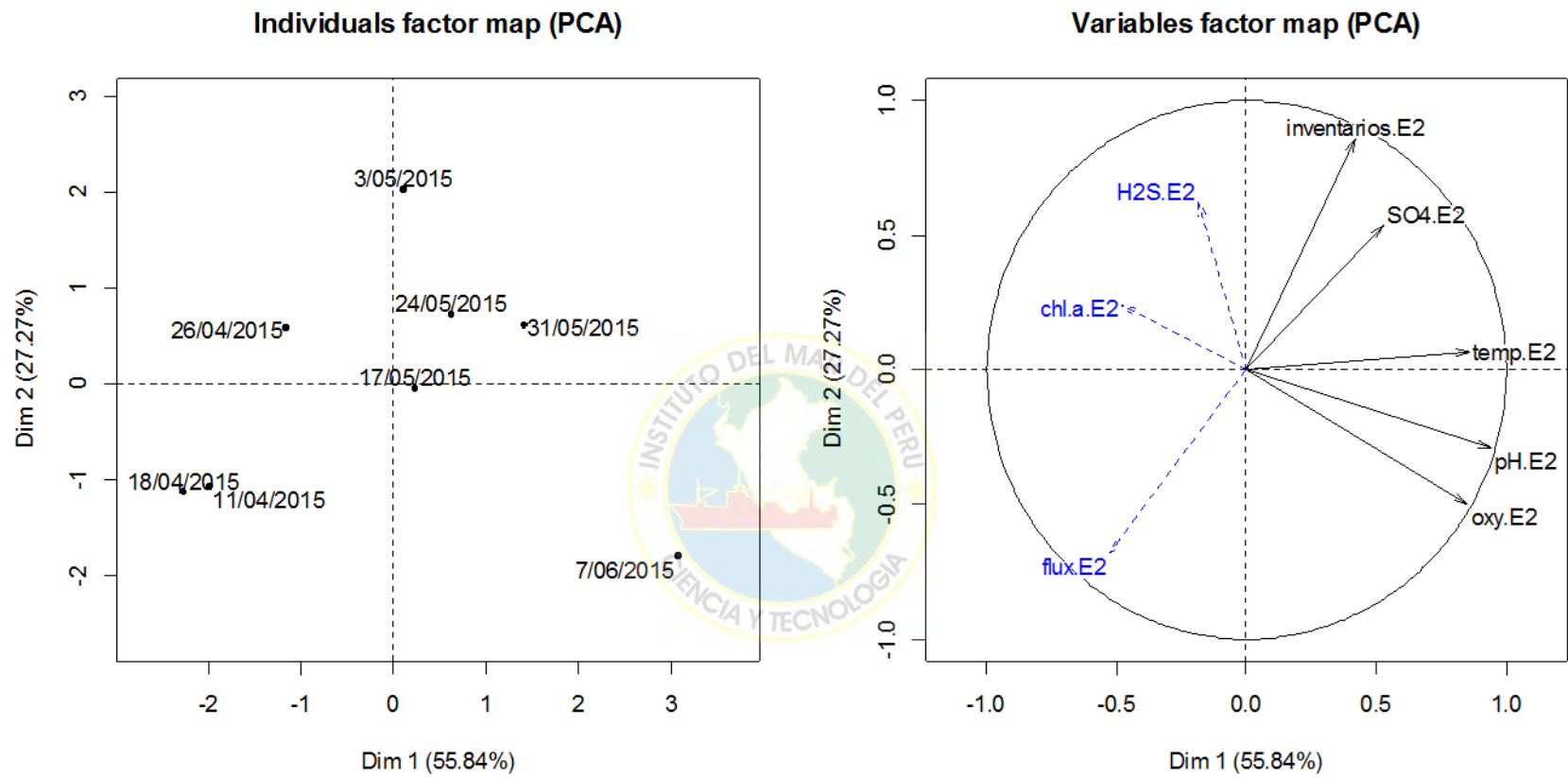


Figura 35 Análisis de componentes principales (ACP) en Modo “O”, cuyas fechas corresponden al período de estudio entre abril y junio de 2015, en la estación intermedia (E2) con respecto a la interfaz agua-sedimento, de las variables de H₂S, SO₄⁻², temperatura, oxígeno, pH, clorofila-*a*, inventarios y flujos de H₂S.

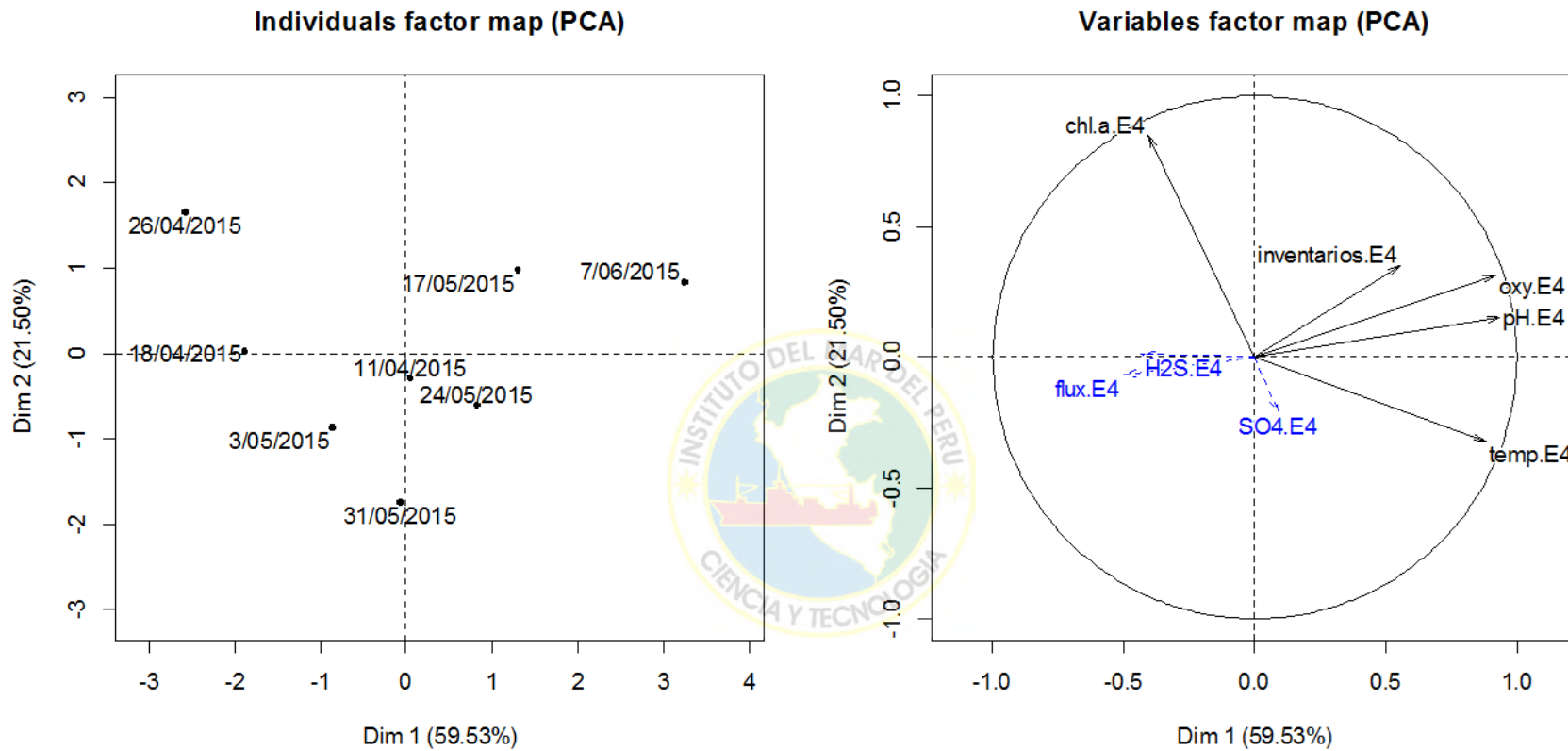


Figura 36. Análisis de componentes principales (ACP) en Modo "O", cuyas fechas corresponden al período de estudio entre abril y junio de 2015, en la estación de la boca (E4) con respecto a la interfaz agua-sedimento, de las variables de H₂S, SO₄²⁻, temperatura, oxígeno, pH, clorofila-a, inventarios y flujos de H₂S.

5. DISCUSIÓN

5.1. CONTEXTO OCEANOGRÁFICO FRENTE A LA COSTA PERUANA, PISCO Y FORZAMIENTO LOCAL DE VIENTOS DURANTE EL 2015

Durante el año 2015, las condiciones oceanográficas frente a la costa peruana mostraron significativas alteraciones del ambiente marino asociadas a fluctuaciones océano-atmosféricas de gran escala, el arribo continuo de ondas Kelvin, la proyección hacia el sur de Aguas Ecuatoriales Superficiales (AES) y la aproximación a la costa de Aguas Subtropicales Superficiales (ASS).

Además, la región 1+2 presentó anomalías de la temperatura superficial del mar (ASTM) del orden de $2,5^{\circ}\text{C}$ (ENFEN, abril-junio, 2015), condición que también se observó durante el año 2014, de acuerdo al Boletín Informativo del Fenómeno el Niño/La Niña (ENFEN, 2014).

La mayor intensidad de las alteraciones frente a la costa de Perú se registró entre mayo y junio de 2015, presentando anomalías de la temperatura superficial del mar frente a Paita de hasta $+4,0^{\circ}\text{C}$. Los datos promedio de TSM en la estación costera frente a Pisco registraron valores de $23,90^{\circ}\text{C}$ en marzo; $21,10^{\circ}\text{C}$ abril y $20,87^{\circ}\text{C}$ en junio, con sus respectivas anomalías de $+0,80$; $-1,20$ y $+1,47^{\circ}\text{C}$. En particular desde finales de abril e inicios de junio, período en que se realizó este estudio en la bahía de Paracas, se observaron mayores anomalías positivas, indicando un efecto asociado al forzamiento remoto y la condición El Niño fuerte que se estableció frente a Perú para el año 2015 (Boletín Diario Oceanográfico-IMARPE).

En relación al forzamiento local para bahía de Paracas durante el 2015, el análisis de intensidad y dirección de vientos mostró frente a Pisco (5 km desde la costa), intensidades entre $0,26$ y $11,66$ m/s para la estación de verano-otoño y en invierno entre $0,47$ y $12,50$ m/s,

observándose el incremento en la persistencia de mayores intensidades hacia el invierno lo cual coincide con el cambio estacional esperado. Estos vientos estuvieron en el rango de los valores reportados para la serie temporal entre los años 1980 y el 2004 de bahía de Paracas que presentó velocidades entre 2,0 y 16,0 m/s, con un promedio mensual multianual de 8,4 m/s (Flores et al., 2004). Por su parte se observaron vientos muy débiles tanto en otoño como en invierno aunque de corta duración, lo cual podría asociarse con cierto debilitamiento en el patrón de vientos durante El Niño en la costa peruana (Huyer et al., 1987; Flores-Aqueveque et al., 2015; Briceño et al., 2016), Sin embargo también se observó intensificación de los vientos durante el 2015, presentando anomalías positivas de 2,0 a 4,0 m/s (D. Correa, com. Personal). En efecto bahía de Paracas está ubicada dentro de un área de mayor intensidad de viento a lo largo de todo el año debido, principalmente por la presencia de un Jet (o chorro) costero sobre el océano (Quijano, 2010) que determina al área de Pisco como una zona de alta intensidad de vientos costeros (Goubanova et al., 2010). Esto sumado a la dirección de los vientos predominantemente sur-este (SE), como se observó en este estudio, determina uno de los centros más importantes de afloramiento costero a lo largo de Perú (Gutiérrez et al., 2011).

Otro aspecto característico frente a Perú, en particular en la zona centro sur, es la estacionalidad en la intensidad de los vientos, más débiles en verano-otoño y más intensos en invierno, que a pesar de cierta influencia de la condición del Niño, se observa en este estudio mostrando el incremento en la intensidad de los vientos entre los meses de julio (11,65 m/s) y agosto (12,50 m/s) y el incremento del porcentaje de vientos más intensos que se observa en la figura 15. Otros estudios frente a Pisco, como el realizado en bahía Independencia también muestra este ciclo estacional que se intensifica en invierno (Quispe et al., 2010) y refuerzan el patrón que a su vez activa e intensifica el afloramiento costero

(Flores et al., 2004; Goubanova et al., 2010; Gutiérrez et al., 2011; y Correa et al., 2014). En efecto estudios realizados entre los años 2011 y 2013 en Pisco, muestran que existe un ciclo estacional en los vientos para la parte oceánica (Frente a Pisco), con máximas intensidades en los meses de invierno (12 m/s). Sin embargo resultados en las estaciones meteorológicas (costera y terrestre) presentan un ciclo inverso con máximas intensidades en los meses de verano y primavera (6 m/s) (Correa et al., 2014).

En los meses de verano y otoño, relacionados a una menor variabilidad e intensidades menores podrían generar eventos de sugerencias cuyas aguas eventualmente ingresan en la bahía de Paracas, como se ha podido inferir desde las condiciones oceanográficas en este estudio (Figura 21). Esto sumado a períodos de calma (velocidades $< 0,5$ m/s) como los observados en el inicio de este estudio determinan la estratificación de la bahía que condicionan los aspectos oceanográficos y biogeoquímicos como se presentará en la siguiente sección influyendo en la condición de la bahía como fuente o sumidero de azufre inorgánico disuelto.

El estudio del forzante viento, si bien nos da una referencia de sus implicancias en el afloramiento costero y la dinámica costera, es complejo y como indican estudios previos presenta diferencias asociadas a las herramientas de observación utilizadas. Además, en zonas muy costeras se agrega una variabilidad en menor escala (local), que podría estar contralada por la geomorfología terrestre y la brisa marina (Quijano et al., 2010), factores que dificultan la comprensión de la forzante de viento en su totalidad y determina que se requiera diferentes aproximaciones para su estudio y complementarlo con otras fuentes de información como se discutirá en la siguiente sección.

5.2. CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS EN EL DESARROLLO DEL PROCESO DE AFLORAMIENTO EN LA BAHÍA DE PARACAS

La serie temporal de temperatura subsuperficial obtenida durante este estudio (abril-setiembre 2015) a lo largo de una transecta entre la costa y la boca de la bahía de Paracas muestra una importante variabilidad durante el mes de abril e inicios de mayo, con rangos entre 16,01 a 24,04 °C, con cambios de 7,22 °C en un mismo día. Esta variabilidad observada en otoño durante el 2015 ha sido reportada anteriormente para los meses de verano con valores entre 14,2 °C y 23,7 °C y una variación de hasta 8,2 °C en pocas horas (Aguirre et al., 2014; Aguirre et al., 2016), demostrando así el amplio rango de fluctuación que presenta bahía de Paracas en las condiciones oceanográficas como lo demuestra la temperatura. Esta variabilidad se asocia por un lado con cambios en la radicación solar y además el impacto del afloramiento costero de aguas frías generando cambios bruscos en la temperatura, lo cual se observa en verano e igualmente como muestra este estudio en otoño.

Por su parte, durante el período de invierno en 2015 todas las estaciones presentaron una menor variabilidad y condiciones más frías (de 16,40 a 19,87 °C), lo cual se asocia con vientos de mayor intensidad favorables al afloramiento costero y menor irradianza favoreciendo la mayor mezcla en el sistema (Echevin et al., 2008). Estas menores temperaturas y menor fluctuación coincide con lo observado previamente que indican el impacto del afloramiento de Aguas Costeras Frías (ACF) en la bahía de Paracas (Aguirre et al., 2015). Sin embargo el promedio observado en este estudio para el período de invierno de aprox. 17,91 °C, está por encima de la temperatura promedio reportada previamente de 16°C para bahía de Paracas (IMARPE, Pisco, 2014), lo cual podría asociarse con la condición El Niño fuerte para el 2015, que en el mes de junio presentó su máxima anomalía en las

temperaturas superficiales del mar y cuya influencia habría afectado las condiciones oceanográficas de la bahía de Paracas.

Los análisis espectrales de la serie temporal de temperatura para bahía de Paracas indican un predominio de la señal en la escala del afloramiento (15 días) tanto en la costa como en la boca de la bahía, pero además y en particular en la estación somera y más somera se observó una señal diurna e incluso semidiurna (Figura 17). Esta mayor influencia de la señal diurna en la costa podría explicarse por el efecto batimétrico de menor profundidad y un mayor impacto de las mareas, efecto previamente reconocido como clave en los estudios de dinámica de bahías y zonas costeras. Este efecto y su impacto en la temperatura concuerda con lo reportado en otros estudios realizados en bahías, en la costa central y norte de Chile, en las Cruces y punta Coloso, respectivamente, donde se registró una amplia variabilidad alcanzado una fluctuación de 4°C en verano y que además revelan una variabilidad a escala sinóptica pero con una dominancia en las fluctuaciones diurnas en relación con los períodos de afloramiento (Kaplan et al., 2002). Esta condición asociada en algunos casos a debilitamiento de vientos y períodos de calma favorece la estratificación mientras la intensificación de los vientos y la reactivación del afloramiento, se rompen la estratificación provocando una condición de mezcla entre la superficie y el fondo, como se ha reportado entre abril y junio (Figura 21) modificando la condición química del sistema.

La variabilidad en la temperatura también se observó en la serie temporal de oxígeno disuelto, en particular en la estación somera y más somera, E1, cuyas aguas de fondo mostraron una alta fluctuación durante el verano y otoño mientras durante los meses de invierno la variabilidad disminuyó significativamente predominando condiciones deficientes en oxígeno (0,05 mL/L) que se incrementaron nuevamente hacia la primavera con concentraciones alrededor de 5,97 mL.L⁻¹. Las correlaciones cruzadas entre oxígeno-

temperatura y oxígeno-vientos fueron significativas en todas las estaciones. La estación somera estaría respondiendo a los patrones estacionales de vientos y a la variación de temperatura. Esta condición de mayor y menor oxigenación respondería, al igual que en el caso de la temperatura, a los cambios en el afloramiento costero de las Aguas Costera Frías (ACF). En efecto las ACF que caracterizan el afloramiento frente a Perú presentan condiciones de bajo oxígeno ($< 0,5$ mL/L) (Zuta & Guillén, 1970) y determinan la presencia de la característica Zona de Mínimo de Oxígeno frente a Perú (Ledesma et al, 2011).

Por su parte en las estaciones intermedia y de la boca, que presentan mayor profundidad, la correlación positiva y negativa y los análisis espectrales indican por un lado un menor efecto de las mareas y un ambiente más estable con un menor rango de fluctuación en oxígeno y temperatura. Esto se observó en particular en la estación intermedia, E2 y que se refleja también en el análisis de condiciones hipóxicas y micróxicas en las aguas de fondo que presenta períodos prolongados de hasta 24 horas por día con concentraciones hipóxicas $< 1,43$ mL/L, y mayor predominio de condiciones micróxicas ($< 0,1$ mL/L) durante todo el estudio, incluso durante el invierno lo cual podría asociarse a cierta intensificación de la deficiencia en oxígeno por interacción con procesos biológicos que ocurren en el sedimento como la remineralización de la materia orgánica y oxidación de formas reducidas (Graco et al., 2006; Gutiérrez et al, 2009, Ledesma et al., 2011) con implicancias en el ciclo del azufre como se discutirá en las siguientes secciones.

Por su parte la estación más somera, E1, que presentó una mayor variabilidad en cuanto a las horas de hipoxia, durante todo el período de muestreo con alternancia entre condiciones óxicas e hipóxicas ha permitido que en estas zonas costera y someras en los bordes de la bahía se puedan cultivar conchas de abanico cuyas biomásas llegan a 1 261,42 t con 12,5 millones de ejemplares (IMARPE, 2010), que solo son afectadas por condiciones severas de

deficiencia de oxígeno durante el verano y posiblemente como se observa en este estudio en otoño.

Además del oxígeno, el pH permitió igualmente inferir el efecto del afloramiento costero en la bahía de Paracas. Condiciones de bajo pH, valores entre 7,35 y 7,89 que se observan durante el estudio indican la presencia de Aguas Costeras Frías (ACF) y de un activo afloramiento costero. En efecto las aguas de afloramiento costero presentan una condición natural de bajo pH, el cual domina en la columna de agua durante el afloramiento costero como fue identificado previamente frente a Perú por León et al, 2011. Esta condición de aguas corrosivas, bajo pH se han identificado igualmente en otros sistemas de afloramiento, frente a Chile (Lagos et al., 2015) y en California (Gruber et al., 2011). El pH puede modificarse por la producción fitoplanctónica que lo eleva o la remineralización de materia orgánica que al incrementar el CO₂ disminuye sus valores. Por su parte también puede asociarse con la distribución de masas de agua y la mezcla o estratificación en la columna de agua. La condición de mayor estratificación observada en mayo en Paracas, y la presencia de masas de aguas oceánicas más cálidas que se acercaron a la costa determinaron un mayor pH (aprox. 8,3), condición que igualmente se observó frente a Callao durante el 2014 El Niño moderado y 2015 Niño fuerte como resultado de la presencia de Aguas Superficiales Subtropicales (ASS) que se distribuyen en la parte oceánica y durante eventos cálidos se acercan a la costa (Graco et al., 2016).

Así mismo, el pH refleja cambios en la productividad que puede inferirse a través de las concentraciones de clorofila-*a* (León et al., 2011). En el caso de Paracas los valores de clorofila-*a* superficiales presentaron concentraciones relativamente bajas durante el estudio, entre 0,077 y 4,287 ug/L similar a los valores observados en el fondo (entre 0,051 y 4,158 ug/L) careciendo de diferencias significativas entre la costa y las estaciones más alejadas.

Estos valores están dentro de los reportados para Perú entre las latitudes 4° y 18° S con concentraciones de clorofila-*a* entre 0,02 y 12,45 ug/L (Calienes et al., 1985), aunque se encuentra en el rango inferior y podría asociarse al impacto del Evento El Niño y una menor disponibilidad de nutrientes (Calienes et al., 2014). Por su parte no presentaron diferencias entre otoño e invierno, y por el contrario presentan un incremento hacia los meses de invierno en particular en la estación más externa en la boca diferente a lo esperado (Echevin et al., 2008). Si bien es cierto, para la zona de Pisco, la surgencia está activa durante todo el año y con mayor fuerza durante invierno y primavera, la productividad primaria es mayor durante primavera-verano, cuando las aguas superficiales son más estratificadas, alcanzando valores mayores a 5 ug/L, mientras que en invierno son menos productivas alcanzando valores en promedio menores o cercanos a 1 ug/L (Gutiérrez et al., 2011). Es importante considerar que durante El Niño la productividad puede ser menor, se conoce que en años neutros y fríos (La Niña), la concentración superficial de clorofila-*a*, en las aguas sobre el margen continental peruano, varía entre 1.2 y 6.7 mg/m³, mientras que en años cálidos (El Niño) este rango tiende a reducirse a 1.2 a 2.6 mg/m³. (IMARPE- <http://www.imarpe.pe/imarpe/>). Esto podría explicar el patrón observado durante este estudio.

Otra característica importante en bahía de Paracas es la frecuencia de aparición de mareas rojas, afloraciones de diferentes especies fitoplanctónicas con importantes impactos en la biogeoquímica y en los recursos (ej. Sánchez S y colaboradores, Informe anual 2007, IMARPE, Kahru et al., 2004, Nota de prensa Imarpe, 2016), Durante el período de muestreo de este estudio, se reportó “marea roja” en bahía de Paracas pero con características muy locales, frente a la playa El Chaco (13°49'41,9” – 76°15'29,3”) ocasionada por el dinoflagelado *Akashiwo sanguinea*, con una concentración celular de 4,42 x 10⁵ cel.L-1 lo cual se asoció con concentraciones hipóxicas en el nivel de fondo, llegándose a registrar

anoxia en la franja costera entre playa Lobería y Sto. Domingo (IMARPE-Pisco, 2015). Sin embargo en la transecta establecida para este estudio no se reportaron eventos de mareas rojas, condición que podría igualmente estar afectada por las condiciones cálidas y probablemente una menor disponibilidad de nutrientes en el área estudiada.

5.3. CONDICIONES BIOGEOQUÍMICAS EN LOS SEDIMENTOS DE BAHÍA DE PARACAS DURANTE EL OTOÑO DE 2015

En este contexto oceanográfico se estudiaron los sedimentos de bahía de Paracas durante el otoño de 2015. De acuerdo al presente estudio, como detallado en el ítem 5.2, los sedimentos estuvieron sometidos a condiciones oxicas y en forma prolongada a condiciones de hipoxia ($< 1,43$ mL/L) y microxia ($< 0,1$ mL/L) asociadas a las concentraciones de oxígeno disuelto de las aguas de fondo. Mientras los sedimentos en la estación somera E1 presentaron una mayor variabilidad entre períodos de oxigenación y/o a una alternancia entre condiciones óxicas e hipóxicas, las estaciones intermedia E2 y cercana a la boca E4 presentaron sedimentos bajo un régimen de oxígeno más estable asociados a períodos más prolongados de hipoxia.

Además de hipoxia, se registró también una severa deficiencia de oxígeno llegando a microxia ($< 0,1$ mL/L), durante períodos de 3 y 4 días consecutivos de 24 horas bajo este régimen de oxígeno. En particular en las estaciones intermedia, E2 y en la boca, E4, a partir de mediados de mayo se observó un cambio significativo desapareciendo la microxia lo cual estaría asociado con la intensificación de los vientos y mayores procesos de mezcla y de afloramiento en el área. Estudios realizados en el sistema de Benguela, demuestran que una fuerte surgencia, podría inhibir directamente la formación de anoxia, además de disminuir el tiempo de residencia de la masa de agua, donde actúa la respiración (Brüchert et al., 2006; Connolly et al., 2010), esta condición se espera ocurra durante la activación del afloramiento,

y posiblemente con mayor incidencia durante el período de invierno que como se mostró se caracterizan por la intensificación de los vientos. De esta forma, el ingreso de agua de afloramiento registrado entre abril y junio en bahía de Paracas logró romper la estratificación en columna de agua modificando la física, disminuyendo la temperatura y a su vez la química como lo refleja el pH y el oxígeno.

Por su parte, la condición hipóxica ha sido reportada esporádicamente en toda la columna de agua en diferentes estaciones de bahía de Paracas en los meses de verano-otoño, asociado a los eventos de “aguas blancas” (Aguirre et al., 2014; Reportes Lab Costero-IMARPE, 2015). La deficiencia en oxígeno observada en otoño en este estudio posiblemente esté asociada a una condición de verano, donde alternan eventos de afloramiento y condiciones de estratificación en la columna de agua que determinan mayor productividad y una mayor concentración de clorofila-a en los sedimentos superficiales (9,80 $\mu\text{g/g}$) y mayor contenido de materia orgánica MO (CT 4,07 % y COT 2,49%) que indirectamente explicaría la mayor demanda de oxígeno a través de la degradación de MO en los sedimentos. En efecto el consumo de oxígeno de fondo en sedimentos ricos en MO, ha sido ampliamente discutido en la plataforma del sistema de surgencia peruana (Igarza, 2012) y en bahías del sistema de afloramiento frente a Chile, Concepción (Gutiérrez et al., 2000) y en Mejillones (Guiñez et al., 2010), como también en otros sistemas de surgencia como el sistema de Benguela Walvis Bay (Jorgensen et al., 1990). Por su parte es una característica de los sistemas costeros, donde los niveles de hipoxia en fondo, responden a la intensa respiración de la MO en los sedimentos (Cuomo et al., 2003; Rowe et al., 2008; Friedl et al., 1998; Hartnett et al., 2003).

Este consumo de oxígeno por la remineralización de la MO y re-oxidación de compuestos reducidos, puede llegar a representar un agotamiento del 25% de oxígeno disuelto y determinar condición anóxica y una ruta de degradación principalmente asociada

al azufre y a la sulfato reducción (Jørgensen, 1982; Heip et al., 1995; Soetaert et al., 1996; Glud, 2008). Esta condición se favorece en sedimentos finos que presentan una menor penetración del oxígeno y rápidamente desarrollan condiciones anóxicas, impactando en las aguas de fondo (Jørgensen, 1982). Los sedimentos de bahía de Paracas son de textura fina, fangosa, y con alta porosidad caracterizándose durante el muestreo por la presencia de una capa flocculenta en superficie y con olor a sulfuros en las estaciones más profundas. En oposición la estación somera presentó una textura más arenosa y con un tenue olor a sulfuros, observándose mayor bioperturbación con presencia de galerías de organismos tubícolas en superficie que se presentaron con mayor frecuencia. Esto último refleja la mayor oxigenación que favorece el incremento de los organismos. Los análisis texturales de sedimentos en la bahía de Paracas realizados por Velazco y Solís, 2000 (Figura 35) confirman lo observado.

Otros estudios muestran cierta diferenciación espacial con mayor porcentaje de fango (65,96%) en la parte central de la bahía (IMARPE, 2010), lo cual se asociaría con las características de la estación intermedia, E2 de este estudio, donde además se presentó la menor concentración de oxígeno de fondo, altas concentraciones de clorofila-a y sedimento superficiales caracterizados por una mayor porosidad (Tabla 5). Por su parte la mayor presencia de la fracción de arena se ubica al sur de la bahía, hacia la zona litoral (Playa Santo Domingo) (IMARPE, 2010) que se relaciona con la estación somera, E1.

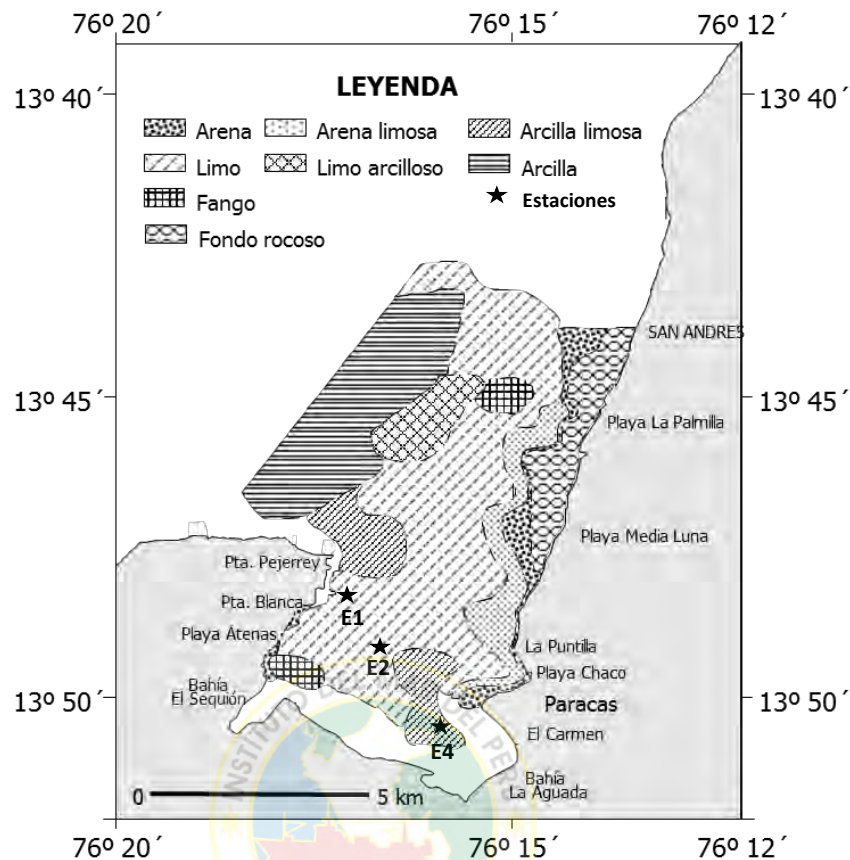


Figura 37 Distribución de las estaciones de muestreo sobre las texturas sedimentarias en la bahía de Paracas. Modificado de O. Morón, Taller Paracas, 2015. Inf. Prog. Inst. Mar Perú N°133.

Además en los sedimentos de bahía de Paracas reportan la presencia de bacterias filamentosas del género *Thioploca sp.* que pueden desarrollar altas biomásas (Velazco y Solís, 1999), en promedio 26,29 gm⁻², en la plataforma frente a Pisco (Gutierrez et al., 2003), sin embargo durante este estudio no fueron notables los tapices de estas bacterias posiblemente asociado a los cambios en oxígeno y materia orgánica durante la condición El Niño fuerte del 2015.

Si bien es cierto ésta variación en los tapices de *Thioploca spp.* no han sido ampliamente estudiados en zonas costeras de Perú, si existen trabajos en la plataforma

peruana donde reportan el efecto las bacterias filamentosas bajo el escenario de eventos El Niño, extremos o fuertes que provocan la reducción o desaparición de bacterias filamentosas gigantes y favorecen que los fondos sean colonizados principalmente por la macrofauna aeróbica, por el contrario bajo condiciones neutras a débiles de eventos El Niño, tienden a favorecer el desarrollo de tapices bacterianos de *Thioploca spp.* así como de otras especies de macrofauna tolerantes a la deficiencia de oxígeno (Libro de oro de IMARPE, 2014).

El contenido de COT superficial en los sedimentos de bahía de Paracas indican un alto contenido de MO (2,10 a 4,14%) y fueron similares a los reportados por Velazco y Solís (2000) y en general son comparables con zonas costeras chilenas, como lo registrados en Puerto Montt y la boca del Guafo (Astorga et al., 2004) y bahía Mejillones y el Golfo de Arauco (Valdovinos, 1997; Valdés, 1998). Sin embargo son menores a los reportados en plataforma a lo largo del margen continental peruano por Igarza (2012), cuya máxima concentración fue de 11,56% y un promedio de 5,76%, este mayor valor se asoció con sedimentos de la plataforma externa de Callao mientras frente a Pisco fueron del orden de 6,00 % en la zona costera. Esta diferencia podría asociarse a una menor productividad lo cual se espera durante condiciones El Niño. En efecto esto se observó en la columna de agua (Cushing et al., 1981) y también se refleja en las concentraciones de Clorofila-*a* en la superficie del sedimento entre 1,65 $\mu\text{g/g}$ y 16,68 $\mu\text{g/g}$ (Figura 23) que fueron considerablemente menores a las reportadas frente a Pisco 7,6 a 87,5 $\mu\text{g/g}$ (Gutiérrez et al., 2003).

En el caso de bahía de Paracas el estudio realizado ha permitido identificar cambios espaciales, siendo la estación somera la que presenta mayores concentraciones de COT que las estaciones más profundas, posiblemente, debido a su escasa profundidad y en

consecuencia un mayor acoplamiento bento-pelágico, por su parte los cambios redox- oxicos y anóxicos podrían determinar una diferente tasa de degradación y favorecer su acumulación en una mayor estado de preservación como lo indican los valores menores de C/N que se presenta en los primeros centímetros (Figura 24) más cercano a 6,00 reportado por Redfield (1963). También presentó el mayor porcentaje de nitrógeno (% N) de 0,65 ligeramente superior al de la estación de la boca indicando la acumulación de MO de alta calidad. En general la razón C/N que se observó en el sedimento superficial de Paracas estuvo entre 7 y 10, este rango es considerado como sedimento marino fresco de origen principalmente fitoplanctónico (Rullkötter, 2000) que sería la fuente principal para la degradación en los sedimentos de la bahía de Paracas y están en relación a lo reportado para la plataforma peruana, frente a Callao durante el 2009 y 2010 por Cardich J. (2012).

La estación intermedia presentó un menor contenido de COT aunque con una mayor fracción inorgánica de carbono (CIT), por su parte presentó una mayor razón C/N, indicando mayor degradación, como lo indica el menor contenido de nitrógeno (%N) (Tabla 4). A su vez, los muestreos entre abril y junio, inicio y fin del otoño indican diferencias temporales en el aporte de MO con un mayor porcentaje de CT (>4,00%) a inicios de abril y una disminución (<4 %) a inicios de junio en las estaciones costeras e intermedias mientras en la estación de la boca no se observaron cambios significativos, donde incluso en junio la razón C/N fue menor que en abril (Tabla 5) lo cual coincide con los altos valores de clorofila-a en columna de agua observados en junio y discutidos en la sección anterior. Por su parte los perfiles en el sedimento de %N, %C y C/N (Figura 24) mostraron en el caso de la estación somera en abril un perfil que muestra una clara disminución desde la superficie hacia el fondo mientras en junio disminuye hasta los primeros 10 cm para luego ser constante observándose razones C/N mayores a 10 y 11 indicando mayor degradación que en abril. En

la estación 2 bajo condiciones de hipoxia los sedimentos presentaron un perfil similar en abril y junio con máximos subsuperficiales lo cual igualmente se observó en la boca, aunque en este caso predominó una MO más rica en nitrógeno en los primeros 8 cm tanto en abril como en junio sugiriendo un mayor aporte de MO y posiblemente preservación. Estas condiciones serán discutidas en el contexto del ciclo del azufre y sus diferentes fracciones disueltas y precipitadas.

Por su parte los análisis de PCA en modo “Q”, realizados para las tres estaciones y por intervalos de profundidad (0-20 cm) en abril, indicaron que no hay una diferenciación de grupos entre las estaciones profundas y somera (Figura 31 y 32). El PCA más bien mostró un agrupamiento por intervalos de profundidad en el sedimento, superficial de 1 a 5 cm y profundo de 7 a 20 cm, en cuanto a las variables mostró una alta correlación entre el NT y el CT asociada a sedimentos superficiales, así mismo se observa que el H₂S se asocia indistintamente a la estación, en intervalos superficiales e intervalos profundos de la estación de la boca, E4. Este patrón en el perfil sedimentario continua en junio, donde el agrupamiento es más claro en cuanto a los intervalos de profundidad, mostrando 3 grupos: el primero netamente superficial, el segundo entre los intervalos de 2 y 5 cm y el tercer grupo entre 7 y 20 cm, donde las variables de CT y NT altamente correlacionadas entre sí, se asocian al segundo grupo y al parecer hay una profundización de las condiciones sulfato reductoras, debido a que las mayores concentraciones H₂S se asocian claramente a sedimentos de intervalos profundos (tercer grupo) de forma opuesta el intervalo superficial (primer grupo) que se encuentran en asociación con altos contenidos de COT y sus respectivas relaciones molares (COT/ST y COT/NT), además de mayor disponibilidad de S₀₄⁻².

5.4. DINÁMICA DEL AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS DE BAHÍA DE PARACAS DURANTE EL OTOÑO DE 2015.

Los resultados del contenido de azufre total (ST) superficial en bahía de Paracas variaron entre 1,45 y 1,84 %; los mayores valores se registraron en la estación somera y de la boca, mientras la estación intermedia presentó las menores concentraciones tanto en abril como en junio (Figura 28). El aporte de ST tuvo un mayor porcentaje de la fracción orgánica (1.065 %) en abril y para junio el mayor aporte fue de la fracción inorgánica (1.736 %), ésta última representada principalmente por AVS y CRS, indicando un corto período en la formación de piritita, en los sedimentos de la bahía de Paracas.

Las concentraciones de ST se encuentran en el rango típico esperado para los sistemas de surgencia de borde oriental, caracterizados por una extensa ZMO (Paulmier et al., 2011) y altamente productivos, los mismos que son mayores a los reportados en sistemas de borde occidental u oeste donde los sistemas de surgencias son caracterizados por una columna de agua más oxigenada (Silveira et al., 2008; Messié et al., 2009; Rossi et al., 2009).

Las concentraciones de ST observados en la bahía de Paracas, son compatibles con los datos registrados en sedimentos de la plataforma peruana variando entre 0,93 y 2,05 %, caracterizada por una condición de alta MO y alta sulfato reducción (Böning et al., 2004) y similares a los reportados en el sistema de Benguela de 0,3-1,46 % (Emeis et al., 1991) y de 0,64-1,98 % (Fossing et al., 2000). En oposición el margen de Omán presenta rangos menores entre 0,01 y 0,3 % similares a las concentraciones reportadas en la surgencia de cabo Frío (Brasil), donde los sedimentos más oxigenados alcanzan concentraciones de ST entre 0,08 y 0,46 % (Díaz et al., 2012).

Por su parte la relación COT/ST superficial muestra valores intermedios entre 3,67 y 4,12, bajo esta relación molar se han establecido criterios de condiciones redox del sedimento

y aguas de fondo (Haese, et al., 2000; geociencias de Astralia :<http://www.ozcoasts.gov.au/>), indicando que en un rango entre 1,5 y 5 los sedimentos fueron depositados en períodos de anoxia, valores menores a 1,5 caracterizan a sedimentos y aguas de fondo anóxicas, encuanto relaciones molares mayores a 5 caracterizarían sedimentos principalmente oxigenados, esto refuerza el escenario hipóxico que caracterizó las aguas de fondo y en consecuencia la condición del material orgánico durante el verano-otoño en la bahía de Paracas.

Los sedimentos de bahía de Paracas como se mencionó anteriormente son sedimentos con un contenido de materia orgánica de alta calidad y mayor acumulación por ser sedimentos de textura fina como se reportó previamente para el centro sur de Perú (Huacho, Callao y Pisco), favorecido de condiciones deficientes en oxígeno, específicamente por la presencia de la ZMO (Igarza, 2012). El estudio de Igarza (2012) muestra a su vez que en la costa frente a Callao y Pisco los sedimentos se caracterizan por un alto contenido de piritita (FeS_2) y en general en la plataforma peruana hay un predominio de la fracción inorgánica de azufre en los primeros 50 cm (Vairavamurthy et al., 1994) como se puede observar en la Figura 36, lo cual se asociaría a ambientes con una variable condición redox (oxigenación-anoxia) y alto contenido de MO.

Estas condiciones podrían igualmente observarse en la bahía de Paracas, aunque con ligeras diferencias entre la estación somera E1, intermedia E2 y de la boca E4. La estación de la boca, E4 presentó concentraciones de ST promedio en abril (1.48%) y junio (1.76 %), con una clara tendencia de incremento de la fracción inorgánica desde abril hacia junio, representada por el azufre inorgánico reducido total ($\text{TRIS} = \sum (\text{AVS} + \text{CRS})$), donde el aporte de CRS (0.637 %) mostró una clara tendencia a incrementar con la profundidad (Figura 30).

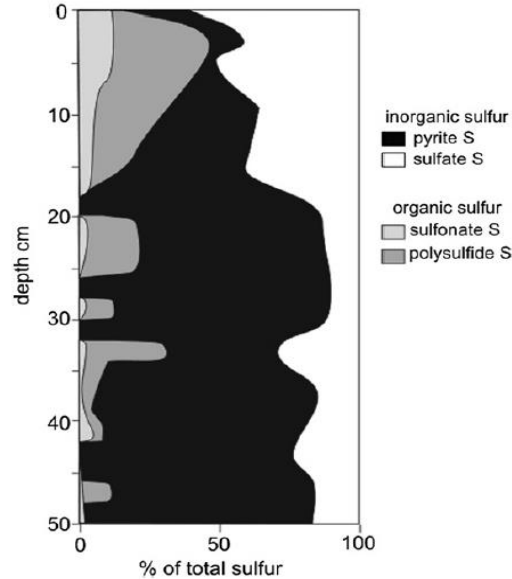


Figura 38. Especies de azufre en sedimentos del margen de Perú, muestran la proporción entre azufre orgánico (como sulfonatos y polisulfuros) y azufre inorgánico (como pirita y sulfato). Tomado de Vairavamurthy et al., 1994).

El AVS aporta al TRIS en menor concentración (0.128 %) y refleja las máximas concentraciones de la fase disuelta de H_2S ($4,966.68 \mu\text{M}$) siguiendo el mismo patrón de incremento hacia capas profundas caracterizadas a su vez por bajas concentraciones de SO_4^{2-} , $\sim 21.53 \text{ mM}$ (Figura 26), proporcionando condiciones consistente para la formación de monosulfuros de hierro (AVS) y principalmente pirita (CRS) en intervalos profundos. A través del mayor aporte de CRS se puede inferir que en los sedimentos de la bahía de Paracas el hierro no sería un factor limitante para la formación de pirita ($\text{CRS} = \text{FeS}_2 + \text{S}_0$).

Por su parte la estación somera (E1) presento un ligero incremento de ST desde abril (1.75%) a junio (1.83%), donde la fracción inorgánica presenta mayores concentraciones en superficie, este patrón también es observado en los perfiles de AVS y CRS mostrando concentraciones superficiales de 0,10 % y 1,39 % para la estación somera , las cuales disminuyen hacia la base reflejando las menores concentraciones de H_2S (0,32 a $40,29 \mu\text{M}$)

(Figura 29), asociadas a una mayor variabilidad entre condiciones oxicas e hipoxicas. Esta variabilidad afecta la precipitación de las fases intermediarias de azufre (monosulfuros de hierro, greigita, mackinawita) limitando la formación de pirita.

Por su parte los análisis de varianza de dos vías (Tabla 11) nos indican, en cuanto a las concentraciones de AVS, que existen diferencias significativas ($p < 0.01$) entre abril y junio (con mayores concentraciones hacia junio) y diferencias significativas ($p < 0.01$) entre intervalos superficiales y profundos (con mayores concentraciones en sedimentos superficiales) en las 3 estaciones de muestreo (E1, E2 y E4). Consecuentemente el CRS (Tabla 12) presentó incrementos consistentes hacia junio, pero no presentó diferencias entre intervalos superficiales y profundos. Esto sugiere que la pirita haya sido formada como consecuencia de las altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno que inicialmente (abril) se encontraban distribuidas a lo largo del perfil y que en junio sufrieron una profundización debido a la mayor presencia de oxígeno disuelto cerca a la superficie del sedimento.

En cuanto al seguimiento a escala semanal (diseño M2) de la fracción disuelta de H_2S , encontramos que las mayores concentraciones estuvieron en las estaciones de muestreo profundas, intermedia E2 y de la boca E4, presentando ambas una diferencia significativa ($p < 0.01$) con respecto a la estación somera, E1. Las primeras semanas mostraron mayor concentración de H_2S en relación directa con la persistencia de condiciones hipoxias y microxicas, en contraste hacia las últimas semanas donde las concentraciones de H_2S disminuyeron considerablemente bajo condiciones de presencia de oxígeno. La máxima concentración de H_2S durante el período de análisis fue de $4,966.98 \mu M$, están muy por encima de las concentraciones reportadas para la plataforma peruana frente a Callao entre

2009, 2010 y 2011 (Cardich, 2012), pese a esto los inventarios reportados en las mismas estaciones (con excepción de la estación 5 de Callao) muestran valores similares (entre 10,1 y 41,5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) a los reportados en este estudio (entre 35,09 y 56,32 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) para la bahía de Paracas.

En cuanto a los flujos de sulfuro de hidrógeno, la bahía de Paracas se presenta como fuente, aportando 574.76 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ en promedio para este estudio (Tabla 15). Los aportes con flujos difusivos mayores se presentaron en la estación de la boca E4, seguido de la estación somera E1, y la estación intermedia E2, ésta última presentó flujos alternos entre positivos y negativos, posiblemente la estación intermedia al estar sometida a una menor dinámica de corrientes en fondo, y a una presencia prolongada de condiciones hipoxicas, presente mayores concentraciones de H_2S en aguas de fondo que en sedimentos superficiales.

El análisis de componentes principales (Figura 34), nos indican una correlación opuesta entre los flujos difusivos y la concentración de oxígeno y la temperatura, así mismo una correlación positiva entre mayores flujos con mayores concentraciones de H_2S y además denota que los inventarios en todo el perfil no se correlacionan con los flujos superficiales. Las concentraciones de oxígeno, la temperatura y el pH presentan una correlación positiva. Este escenario de aporte de MO fresca al sedimento, condiciones hipoxicas que caracterizan la estaciones profundas (intermedia y de la boca), altas concentraciones de H_2S , de flujos positivos, bajo condiciones de estratificación en la columna de agua vislumbran un posible escenario para desencadenar el fenómeno denominado aguas blancas al interior de la bahía de Paracas, vinculado directamente a la reducción del sulfuro de hidrógeno en la bahía, y se discutirá en la siguiente sección.

5.5. ESCENARIOS PARA EL DESARROLLO DE EVENTOS DE AGUAS BLANCAS

Existen distintos trabajos asociados a la generación de eventos de “aguas blancas”, los cuales están ampliamente enfocados en el sistema de Benguela, donde estos eventos abarcan extensas áreas frente a las costas de Namibia, Walvis Bay y Lüderitz principalmente, siendo reportados desde hace varias décadas (Copenhague et al., 1953; Hart y Currie, 1960; Pieterse y van der Post, 1967; Bailey et al., 1991; Brúchert et al., 2006). El recuento bibliográfico y los resultados obtenidos en estos estudios nos permiten mostrar los escenarios 1 y 2. Además estudios en ambientes costeros permiten plantear un tercer escenario (Flores et al., 2004; Aguirre et al, 2014) para el desarrollo de eventos de aguas blancas:

Escenario 1.-ZMO y sistemas de borde oriental. Los eventos de agua blancas se desarrollan bajo condiciones de una columna de agua con poco oxígeno que llevan aguas cargadas de nutrientes y provocan una alta productividad y materia orgánica, que estaría degradándose en la columna de agua, consumiendo oxígeno y generando alta producción de sulfuro de hidrógeno. Esta alta concentración de azufre inorgánico al ascender hacia la superficie se oxidaría a azufre elemental determinando el característico color blanco o turquesa (Emeis et al., 2000; Weeks et al., 2004; Ferdelman et al., 1999).

Estudios recientes, aunque con mayor énfasis en la asociación de estos procesos a la ZMO, han sido reportados en la plataforma frente a la costa de Perú, registrando eventos de aguas blancas en un área $>5,500 \text{ km}^2$ con altas concentraciones de H_2S ($\sim 2,2 \times 10^{-4} \text{ tn}$), entre Callao y Pisco. Esta alta producción se asocia a la intensa actividad de bacterias quimiolitotróficas en la columna de agua como la encontrada en el norte de Chile (Ulloa et al., 2012; Shunck et al., 2013), determinando un "ciclo del azufre críptico", estrechamente

enlazado con los procesos de Anammox y el ciclo del nitrógeno, (Canfield et al., 2010, Muchamad Al Azhar et al., 2012). Estos mecanismos se sugieren como predominantes en las plataformas de sistemas de borde oriental.

Escenario 2.- Generación de metano y sistemas de borde oriental. Acumulación y posterior erupción de gas biogénico (metano y H₂S) desde la superficie de sedimentos no consolidados, compuestos principalmente de diatomeas, ricos en compuestos orgánicos, que se encuentran cargados de gas a menos de 100 cm por debajo de la interfaz agua-sedimento y llegan a cubrir un área de aproximadamente 1,500 km² (Emeis et al., 2004). El área de aporte por estas erupciones es menor que el área total donde se registran flujos positivos de H₂S (entre 0 y 11.4 mmol m⁻² día⁻¹), desarrollándose bajo una capa límite inferior (cerca al sedimento) que se encuentra estancada con bajas concentraciones de oxígeno disuelto y nitrato y altas concentraciones de MO. El ascenso por mezcla de la capa límite inferior estaría transportando al H₂S a una zona óxica, donde la mezcla turbulenta con el oxígeno produciría azufre elemental y provocaría un evento de aguas blancas (Brúchert et al., 2006).

Escenario 3. Ambientes costeros y someros. La generación de aguas blancas en zonas de ambientes someros como bahías está escasamente estudiada, sin embargo se han reportado varazones como en el caso de Walvis bay (Benguela) y bahía de Paracas desde el año 1983 hasta la actualidad.

El estudio más completo desarrollado en la bahía de Paracas (Flores et al., 2004 / Informe Técnico) asoció estos eventos de mortandad masiva de especies pelágicas y bentónicas a los vertimientos industriales, producto del procesamiento pesquero y a la aparición de mareas rojas (Tabla 16). Sin embargo posterior a 1999 se comenzó a regular los

emisores de evacuación de efluentes y a partir del 2004 el 100% de efluentes industriales se vierten a través de un emisor submarino común ubicado a 13,8 km de la costa, cerca de isla Blanca al norte de la bahía de Paracas a una profundidad de 50 m (APROPISCO- Taller de Coordinación y Articulación de los Programas de monitoreo ambiental, 2015). Pese a estos esfuerzos, los eventos de varazones continúan, ocasionado grandes pérdidas económicas en las áreas de cultivos de concha de abanico. Durante el 2012 (IMARPE-Pisco, 2015) asociado a estos varazones se reportó un evento de aguas blancas en el mes de mayo y 4 eventos de aguas blancas entre enero y marzo de 2013 (Aguirre et al., 2015), en ambos casos se asoció a condiciones de hipoxia en aguas de fondo y condiciones sulfurosas.

Durante el 2015 se pudieron observar 2 eventos de aguas blancas, el primero en el mes de marzo asociado a una mortandad masiva de organismos bentónicos y pelágicos y el segundo en el mes de abril de 2015, este último estuvo dentro del período de análisis de este estudio, fue de menor duración (1 día) y no ocasiono mortandad. De la información obtenida en este estudio, se demuestra que el interior de la bahía de Paracas bajo las condiciones dominantes en el 2015 actuó como fuente importante de sulfuro de hidrógeno, con una producción neta promedio de $574.76 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$, asociada de una condición de hipoxia e incluso microxia prolongada en aguas de fondo, predominante a inicios de otoño, con altas concentraciones de MO de origen fitoplanctónico, C/N de 5.04 y un carbono orgánico total de 2,64 %.

Durante el evento de aguas blancas de abril se observó una sincronización de flujos difusivos de sulfuro de hidrógeno positivos, evidenciando el aporte de H_2S del sedimento hacia la columna de agua, en las tres estaciones, somera (E1) $2,824.94 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$, estación intermedia (E2) $621.19 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$ y en la estación de la boca (E4) $2,669.27 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$. Estos valores estuvieron por debajo de los reportados en el sistema de Benguela (de hasta 11,

400 $\mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$, Brúchert et al., 2006), considerando la corta duración del evento podría intensificarse durante un evento drástico de larga duración como el reportado entre el 22 y 31 de marzo de 2015 en bahía de Paracas (Figura 37). Las condiciones reinantes durante estos eventos se asocia a la calma de vientos en días previos (16 al 19 de marzo) provocando la estratificación y estancamiento de la columna de agua, lo cual intensifica la deficiencia en oxígeno pudiendo ocasionar una superficialización de la sulfato reducción, incrementando la actividad microbiana y los flujos de sulfuro de hidrógeno. Posteriormente una reactivación en el sistema de vientos, provocaría el ingreso de aguas con mayor oxigenación en la bahía oxidando el H_2S proveniente de los flujos (Figura 33) y generando azufre elemental que se sugiere en las imágenes satelitales trabajadas para el mismo período de estudio (Figura 38).

Por su parte la estrecha relación de estos eventos en relación a la proliferación de mareas rojas, estarían condicionadas bajo el aporte de nutrientes por parte de sedimentos altamente reactivos, estudios demuestran que bajo condiciones de hipoxia en aguas de fondo y en sedimentos anóxicos, los flujos de amonio y fosfatos se incrementan, aportando condiciones favorables para los bloom fitoplanctónicos (Roden et al., 1997), este último punto sería de relevancia para futuras investigaciones.

Tabla 16. Registro de varazones en la bahía de Paracas y Pisco desde 1983 a 2004. Modificado de Informe técnico de la bahía Paracas (Flores et al., 2004).

Varazones en la Bahía de Paracas y presencia de aguas blancas			
Lugar	Fecha	Condición	Autor
Pisco	Febrero, 1983	Varazón de moluscos y mareas rojas	IMARPE
Pisco	Marzo, 1985	Varazón de moluscos y mareas rojas	IMARPE
Bahía de Paracas	Enero, 1993	Varazón de peces, crustaceos y mareas rojas	IMARPE
Bahía de Paracas	Diciembre, 1993	Varazón de peces, crustaceos y mareas rojas	IMARPE
Bahía de Paracas	Enero, 1994	Varazón de peces, crustaceos, moluscos, algas y mareas rojas	IMARPE
Bahía de Paracas	Mayo, 1994	Varazón de peces, mareas rojas y condiciones anoxicas con alta MO	IMARPE
Bahía de Paracas	Abril, 1995	Varazón de peces, anoxia en superficie y presencia de sulfuros	IMARPE
Bahía de Paracas	Abril, 1997	Varazón de peces y condiciones de anoxia	IMARPE
Bahía de Paracas	Diciembre, 1998	Varazón de peces y condiciones de anoxia	IMARPE
Bahía de Paracas	Abril, 1999	Varazón de peces y condiciones de anoxia	IMARPE
Bahía de Paracas	Junio, 2000	Varazón de peces y marea roja	IMARPE
Bahía de Paracas	Enero, 2002	Varazón de peces y marea roja	<i>Cabello et al., 2002</i>
Bahía de Paracas	Abril, 2002	Varazón de peces, anoxia en superficie y presencia de sulfuros	IMARPE
Bahía de Paracas	Abril, 2004	Varazón de peces, anoxia en superficie y presencia de sulfuros	IMARPE
Pisco	Mayo, 2009	Presencia significativa de H ₂ S en columna de agua, aguas blancas	<i>Shunk et al., 2013</i>
Bahía de Paracas	Marzo, 2013	Mortandad de conchas de abanico y presencia de aguas blancas	<i>Aguirre, Poster 2014</i>
Bahía de Paracas	Marzo-Abril, 2015	Varazón de peces, anoxia en superficie y presencia de sulfuros, aguas blancas	<i>Presente estudio</i>

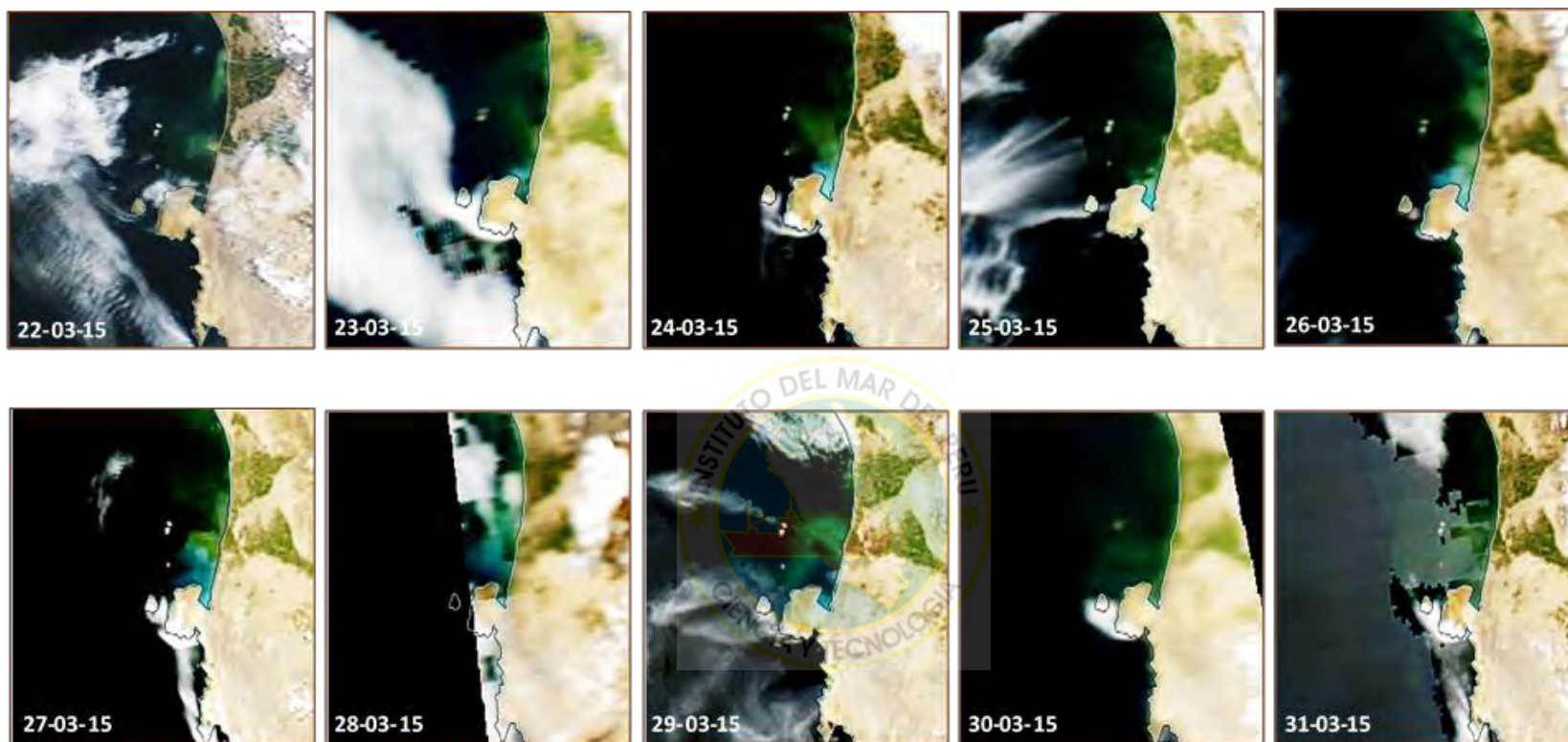


Figura 39. Imágenes satelitales (sensor MODIS-TERRA), con algoritmo de refractancia para la detección del evento de “aguas blancas” registrado en el interior de bahía Paracas, a finales de marzo de 2015.

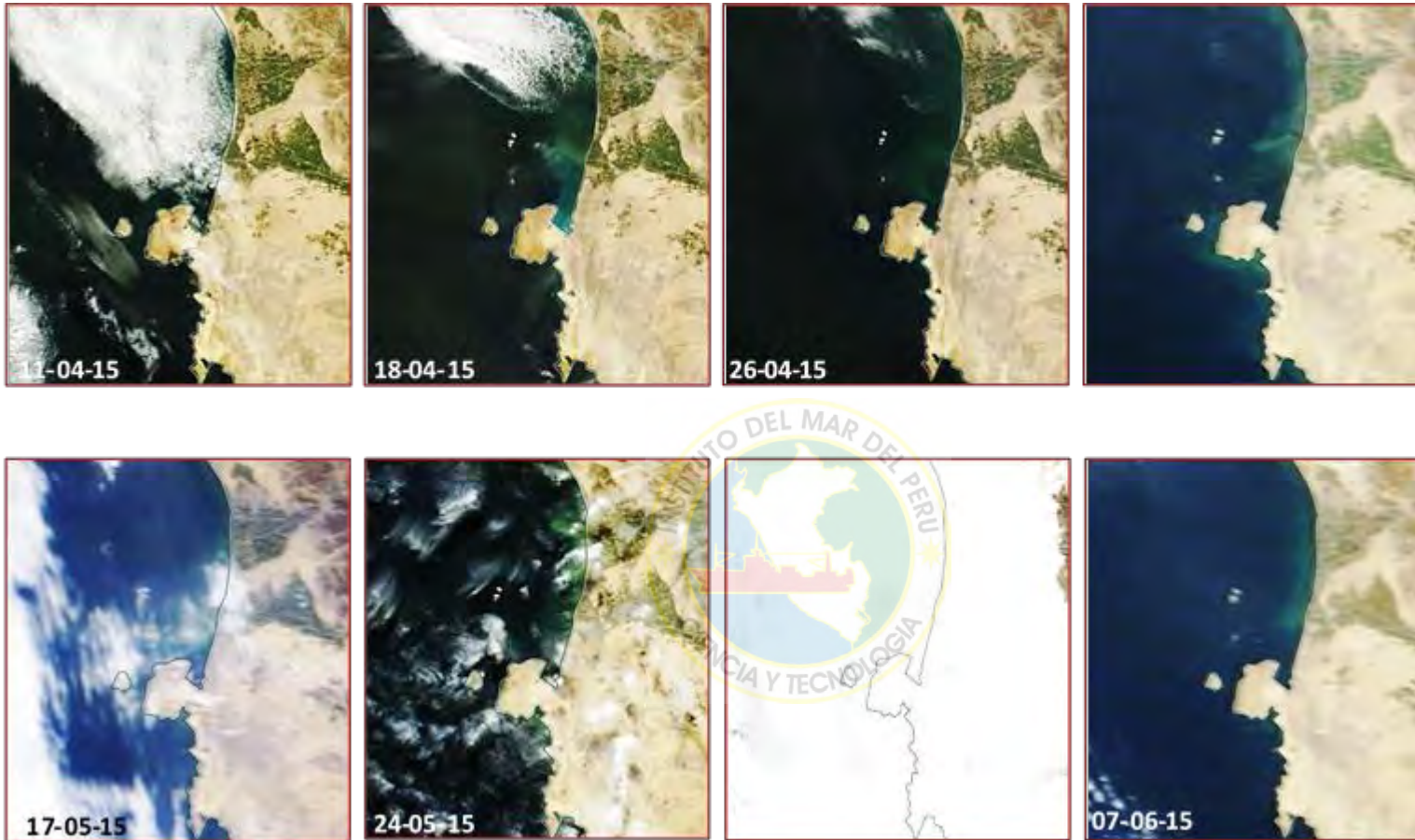


Figura 40. Imágenes satelitales (sensor MODIS-TERRA), con algoritmo de refractancia para la detección del evento de “aguas blancas” registrado en el interior de bahía Paracas durante el período de muestreo en los sedimentos, según el diseño M2 establecido para este estudio, entre abril y junio de 2015. Color blanco del mapa hace referencia a la nubosidad.

6. CONCLUSIONES

Los resultados de esta tesis permiten validar la hipótesis planteada. La actividad geoquímica del azufre inorgánico, en sus fases disuelta ($0 - 4,966.98 \mu\text{M}$ de H_2S) y precipitada (AVS $0.036 - 0.1 \%$ y CRS entre $0.46 - 0.94 \%$) en los sedimentos de bahía de Paracas, durante los meses de verano-otoño, están siendo condicionadas por, la deficiencia de oxígeno disuelto en aguas de fondo (alternando entre concentraciones de 0.1 y $1,43 \text{ mL/L}$), el incremento de la temperatura ($15,55 - 24,09 \text{ }^\circ\text{C}$) y la disponibilidad de MO fresca ($2,10 - 4,14 \%$ de COT). Estos factores estarían promoviendo la actividad sulfato-reductora y parte de la producción de sulfuro de hidrógeno estaría siendo preservada en la fase sólida o precipitada (AVS-CRS) y a su vez generando significativos flujos hacia la columna de agua (hasta $2824.94 \mu\text{mol.m}^2.\text{d}^{-1}$).

Las condiciones oceanográficas se dieron bajo la influencia de El Niño costero fuerte 2015, que podría asociarse con las anomalías positivas de temperatura superficial del mar (ATSM) frente a Pisco posiblemente por el ingreso de aguas cálidas al interior de la bahía de Paracas. La influencia directa se presentó en los meses de verano para la zona norte de Perú y en la zona sur frente a Pisco a partir de mediados de abril coincidentemente con el período de estudio.

Se evidencia la influencia de la condición de vientos sobre la dinámica del afloramiento y en consecuencia, cambios en las condiciones físico-químicas de la columna de agua como oxígeno, temperatura y pH. Ésta dinámica en verano-otoño, muestra estratificación, posiblemente bajo un proceso de debilitamiento del afloramiento y una ruptura de la estratificación en su fase activa.

La condición de hipoxia ($<1,43 \text{ mL/L}$) con períodos prolongados de hipoxia severa (microxia: $< 0.1 \text{ mL/L}$) y la calidad de la materia orgánica principalmente de origen

fitoplanctónico (5.04 C/N), juegan un papel crítico en la intensificación de la sulfato-reducción en el período de verano-otoño favoreciendo las elevadas concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

La bahía de Paracas actúa como fuente de sulfuro de hidrógeno, con flujos positivos desde los sedimentos hacia aguas de fondo, en el período de verano-otoño. Sin embargo, los resultados indican que un porcentaje significativo del H₂S generado en el agua intersticial o que es producto de la sulfato reducción en la interfaz agua-sedimento, es retenido en los sedimentos, sirviendo como principal fuente, junto con la materia orgánica y el hierro, en la precipitación de monosulfuros de fierro, fases intermediarias de cristalización hasta la precipitación de la fracción sólida o precipitada, en forma de CRS.

De los resultados se infiere que el fenómeno denominado aguas blancas, generadas principalmente en los meses de verano, son producto del aporte abrupto (en escala de horas a días) de sulfuro de hidrógeno desde el sedimento hacia la columna de agua, bajo una condición de debilitamiento en la intensidad de vientos que persiste por varios días (período de calma) generando un estancamiento o mayor retención de las masas de agua y estratificación de la columna de agua, favorecida además por el incremento de la temperatura propia de la radiación solar estacional. Esta condición favorece la respiración de la MO bajo condiciones anóxicas, promoviendo la sulfato reducción, llegando a presentar flujos difusivos altos desde el sedimento hacia aguas de fondo y que en una eventual reactivación de los vientos, se pondría en evidencia este proceso mediante la oxidación de los compuestos reducidos. Considerando que el presente estudio solo abarcó un evento de aguas blancas de corta duración (1 día) dentro del período de muestreo posiblemente los flujos de sulfuro de hidrógeno estimados sean menores que los asociados a eventos de mayor duración como el ocurrido en marzo y que ocasionó una fuerte mortandad.

7. RECOMENDACIONES

Debido a la relevancia en la comprensión de la dinámica de vientos y corrientes en la bahía de Paracas, se hace necesario implementar al menos una estación meteorológica, cuyos datos representen fehacientemente los procesos que ocurren en la bahía de Paracas, permitiendo establecer una mayor comprensión en relación de la dinámica del afloramiento y a los eventos de aguas blancas.

Analizar variables geoquímicas bajo condiciones de invierno y evaluar la influencia sobre las especies disueltas y precipitadas de azufre, así como mediciones de hierro que permitan ahondar en comprensión de la removilización y/o precipitación de estas especies en los sedimentos de la bahía de Paracas.

Es necesario ahondar en el análisis de imágenes satelitales, que permitan establecer patrones estacionales, frecuencia, duración y extensión de aguas blancas en la bahía de Paracas y buscar correlacionar con datos históricos disponibles, bajo los escenarios mostrados en este estudio.

Finalmente es importante considerar que posiblemente la elevada sulfato-reducción que se presenta en los meses de verano, no solo estén aportando flujos de sulfuros de hidrógeno, sino también flujos de fosfatos y nitratos desde el sedimento hacia aguas de fondo, facilitando las condiciones para la proliferación de mareas rojas siendo estos eventos que estarían a su vez desde la formación de materia orgánica y rápido reciclaje en la columna retroalimentando en forma positiva los eventos de agua blancas. Estos aspectos se espera en el futuro puedan predecirse, llegar a cuantificar flujos de nitratos y fosfato no solo aportaría a un mayor entendimiento de estos eventos, sino también ayudaría a reducir los efectos sobre los recursos pesqueros.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguirre A. 2015. Resultados del monitoreo ambiental de alta frecuencia en la bahía de Paracas. Taller Coord y Articul los Programas Monit Ambient y las FAN en bahía Paracas - Pisco. Paracas, Pisco: IMARPE.
- Aguirre A, Flye-Sainte Marie J, Thouzeau G, Mendo J, Jean F.; 2014. Impacto de las bajas concentraciones de oxígeno sobre el cultivo de la concha de abanico en la Bahía de Paracas, Pisco. Libro de Resúmenes IV CONCIMAR. Lima: Centro Editorial UPCH.
- Aguirre A, Jean F, Thouzeau G, Flye-Sainte-Marie J., 2016. Effects of progressive hypoxia on oxygen uptake in juveniles of the Peruvian scallop, *Argopecten purpuratus* (Lamarck, 1819). Aquaculture. Elsevier B.V.; 2016; 451:385–9.
- Amed, Jan P.; Edwards K. J.; Lyons W. T., 2004. Sulfur Biogeochemistry-Past and Present. The Geological society of America, Special paper 379.
- Amon, R.M.W., Bernner, R., 1994. Rapid cycling of high molecular weight dissolved organic matter in the ocean. Nature 369, 549-552.
- Anderson, J. J. and Devol, A. H., 1987. Extent and intensity of the anoxic zone in basins and fjords, Deep-Sea Res. Pt. I, 34, 927–944.
- Apropisco, 2015 / Taller de Coordinación y Articulación de los Programas de monitoreo ambiental y de las FAN en bahía Paracas/Pisco. Dirección General de Investigaciones en Oceanografía y Cambio Climático (DGIOCC. Laboratorio Costero de Pisco - IMARPE 19 de febrero).
- Arntz W. E.; Valdivia, E; Zeballos, J., 1988. Impact of El Niño 1982-83 on the commercially exploited invertebrates (mariscos) of the Peruvian shore. Meresforshung 32:3-22.\
- Arntz W; E; Gallardo V. A; Gutierrez D; Isla E; Levin L. A; Mendo J; Neira C.; Rowe G. T.; Tarazona J. and Wolff M., 2006. El Niño and similar perturbations effects on the benthos of the Humboldt, California, and Benguela Current upwelling ecosystems. Adv Geosci 6:243-265.

- Azam, F. and Malfatti, F., 2007. Microbial structuring of marine ecosystems: A review Nature Publishing Group, volume 5, pp. 782-791.
- Bak, F. and Cypionka, H., 1987. A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds. *Nature*, 326: 891-892.
- Bakun, 2009. Linking climate to population variability in marine ecosystems characterized by non-simple dynamics: Conceptual templates and schematic constructs. *Journal of Marine Systems*.
- Bakun A. & B. Black & S. Bograd & M. García-Reyes, A. J. Miller & R. R. Rykaczewski & W. J. 2015. Syde man Anticipated Effects of Climate Change on Coastal Upwelling Ecosystems. *Curr Clim Change Rep*, 1:85–93.
- Berner R. A., 1970. A sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, pp. 1-23. Bönning P. et al., 2004. Geochemistry of peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68(21): 4429-4451.
- Berner, R. A.; Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon pyrite sulphur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, n. 5, p. 855-862.
- Bernhard J, Sen Gupta B, 1999. Foraminifera of oxygen-depleted environments. In: Sen Gupta BK, ed. *Modern Foraminifera*. Great Britain: Kluwer Academic.
- Booth A., McPhee-Shaw E., Chua P., Kingsley E., Denny M, Phillips R., Bograd S., Zeidberg L., Gilly w., 2012. Natural intrusions of hypoxic, low pH water into nearshore marine environments on the California coast. *Continental Shelf Research* 45 (2012) 108–115.
- Böttcher M. E. et al., 2006. Sulfur isotopic fractionation by the deep biosphere within sediments of the eastern equatorial Pacific and Perú margin. In: Jørgensen B. B., D'Hondt S. L., Miller D. J. (Eds). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. v. 201, pp 1-26.
- Boulégué, J. 1983. Trace metals (Fe, Cu, Zn, Cd) in anoxic environments. Pages 563-578 In: C.S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, and E.D. Goldberg Eds., *Trace Metal and Sea Water* Plenum Press, New York

- Briceño-Zuluaga et al., 2016. Terrigenous material supply to the Peruvian central continental shelf (Pisco, 14S) during the last 1000 years: paleoclimatic implications. *Clim. Past*, 12, 787–798, 2016.
- Brownlow, A. H. *Geochemistry*. 2nd ed. New Jersey, EUA; 1996: Library of Congress Cataloging in Publication, 398 pp.
- Brüchert, V., & Arne, D., 2006. Biogeochemical and physical control on shelf anoxia and water column hydrogen sulphide in The Benguel a coastal upwelling system off Namibia. Max-Planck Institute for Marine Microbiology, Bremen, Germany, pp. 161–193.
- Brüchert V., Currie B., Peard K., 2009. Hydrogen sulphide and methane emissions on the central Namibian shelf
- Bruland, K.W.; E.L. Rue; G.J. Smith & G.R. Ditullio. 2005. Iron, macronutrients and diatom blooms in the Perú upwelling regime: brown and blue waters of Perú. *Marine Chemistry* (93): 81-103.
- Canfield, D. E., 1989. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Research. Part A, Oceanographic Research Papers*, 36(1), pp.121–38.
- Canfield, D. E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments, in: interactions of C, N, P and S. *Biochemical cycles and global change* (R. Wollast, F. T. Mackenzie and L. Chou, eds.), NATO ASI Series, vol. 14, Springer, Berlin, pp. 333 -363.
- Canfield D. 2006. Models of oxic respiration, denitrification and sulfate reduction in zones of coastal upwelling. *Geochim Cosmochim Acta* 70:5753–5765.
- Canfield, D. E., Stewart, F. J., Thamdrup, B., et al., 2010. A Cryptic Sulfur Cycle in Oxygen-Minimum – Zone Waters off the Chilean Coast, Institute of Biology and Nordic Center for Earth Evolution (NordCEE), University of Southern Denmark., pp. 29.
- Cardich J. 2012. Especies de foraminíferos bentónicos indicadoras del estado de óxido-reducción del sedimento superficial en el margen continental central del Perú. Universidad Peruana Cayetano Heredia.

- Connolly, T., & Roughgarden, J., 1999. Increased recruitment of northeast Pacific barnacles during the 1997 El Niño. *Limnology and Oceanography* 44, 466–469.
- Connolly T., Hickey B., Geier s., and Cochlan W., 2010. Processes influencing seasonal hypoxia in the northern California Current System. *J Geophys Res.* 2010 March 24; 115: C03021.
- Cuomo et al., 2003. Monitoring of botom water and sediment conditions at critical stations in western long island sound, Final report. United States Environmental Protection Agency Long Island Sound Office Government Center, Washington and New England Interstate Water Pollution Control Commission. pag. 1-20.
- Copenhagen, W.J., 1953. The periodic mortalityof fish in the Walvis región a phenomenon within the Benguela Current. Investigational Report Division of Fisheries-Union of South Africa 14, 1–35.
- Cushing, D. H. 1989 - The effect of El Nino upon the Peruvian anchoveta stock. In *Coastal and Estuarine Sciences. 1. Coastal Upwelling.* Richards, F. A. (Ed.). Washington.
- Canfield, D. E., & Thamdrup, B. 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term “suboxic” would go away. *Geobiology*, 7(4), pp. 385–92.
- Codispoti, L.A. & T.T. Packard. 1980. On the denitrification rate in the Eastern Tropical South Pacific. *J. Mar. Res.*, 38: 453-477.
- Chavez, F. P., & Messié, M., 2009. A comparison of Eastern Boundary Upwelling Ecosystems. *Progress in Oceanography*, 83(1-4), pp. 80–96.
- Dugdale R, Goering J, Barber R, Smith R, Packard T, 1977. Denitrification and hydrogen sulfide in the Peru upwelling region during 1976. *Deep-Sea Res* 24:601–608.
- ENFEN, 2013-2014. Informe técnico ENFEN periodo 2013-2014. http://www.imarpe.pe/imarpe/archivos/informes/imarpe_infco_enfen_infor_tec2013_2014.pdf.

- ENFEN, junio 2015. Monitoreo y Pronóstico de El Niño y La Niña. Informe Técnico ENFEN. http://www.imarpe.pe/imarpe/archivos/informes/imarpe_infco_infor_tec_en_fe_junio2015.pdf.
- Ferdelman T., Fossing H., Neumann K., Schulz D., 1999. Sulfate reduction in surface sediments of the southeast Atlantic continental margin between 158389S and 278579S (Angola and Namibia). *Limnol. Oceanogr.*, 44(3), 1999, 650–661.
- Fossing, H., Jørgensen, B.B., 1989. Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry* 8, 205–222.
- Fossing, H. 1990. Sulfate reduction in shelf sediments in the upwelling region off Central Perú. *Continental Shelf Research*. 4: 355-367.
- Flores, R.; J., Tam; D., Gutierrez & R., Cabello, 2004. Informe técnico sobre la dinámica de la Bahía de Paracas y recomendaciones para su manejo. Informe interno del IMARPE.
- Flores-Aqueveque, V., Alfaro, S., Vargas, G., Rutllant, J. A., and Caquineau, S. 2015: Aeolian particles in marine cores as a tool for quantitative high-resolution reconstruction of upwelling favorable winds along coastal Atacama Desert, Northern Chile, *Prog. Oceanogr.*, 134, 244–255.
- Francois R. A. 1987. A study of sulfur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 17-27.
- Friedl, G., Dinkel, C., and Wehrli, B. 1998. Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea, *Mar. Chem.*, 62, 77–88.
- Froelich, P. N; G. P. Klimkhamer; M. L. Bender; N. A. Luedtke; G. R. Heath; D. Cullen; P. Dauphin; D. Hammond; B. Hartman, and V. Maynard, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern Equatorial Atlantic: sub-oxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1075-1090.
- Gaines, S., 1998. Does El Niño matter? temporal variation in settlement across a major biogeographic boundary. Talk presented at Mellon Workshop, Las Cruces, Chile, December 15–19.

- Galán De Mera, A., 1995- Ensayo sintaxonómico sobre las comunidades vegetales acuáticas del Perú. *Arnaldoa* 3(1): 51-58.
- Guiñez, M.; Jorge Valdés & Abdel Sifeddine, 2010. Variabilidad espacial y temporal de la materia orgánica sedimentaria, asociada a la Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO), en un ambiente costero del norte de la corriente de Humboldt, bahía de Mejillones, Chile. *Lat. Am. J. Aquat. Res.*, 38(2): 242-253, 2010 *Lat. Am. J. Aquat. Res.* 242.
- Glud, R. N., 2008: Oxygen dynamics of marine sediments, *Mar. Biol. Res.*, 4, 243–289.
- Gutierrez, D., Gallardo, V. A., Mayor, S., Neira, C., Vasquez, C., Sellanes, J., Rivas, M., Soto, A., Carrasco, F., and Baltazar, M., 2000: Effects of dissolved oxygen and fresh organic matter on the bioturbation potential of macrofauna in sublittoral sediments off Central Chile during the 1997/1998 El Nino, *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, 202, 81–99.
- Gutiérrez D., Enríquez E., Purca S., Quipúzcoa L., Marquina R., Flores G., Graco M., 2008. Oxygenation episodes on the continental shelf of central Peru: Remote forcing and benthic ecosystem response. *Progress in Oceanography* 79 (2008) 177–189.
- Graham, W. M., Field, J. G., & Potts, D. C. 1992. Persistent “upwelling shadows” and their influence on zooplankton distributions. *Marine Biology* 114, 561–570.
- Haese, R.R. 2000. The reactivity of iron. In Schultz, H.D. and Zabel, M. *Marine Geochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 455.
- Hamersley MR., Lavik G., Woebken D., Rattray JE, Lam P., Hopmans E., Damsté S., Krüger S., Graco M., Gutiérrez D., Kuypers M., 2007. Anaerobic ammonium oxidation in the Peruvian oxygen minimum zone. *Limnol Oceanogr* 52.
- Hartnett, H. E., Keil, R. G., Hedges, J. I., and Devol, A. H. 1998: Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments, *Nature*, 391, 572–574.
- Hart, T.J., Currie, R.I., 1960. The Benguela Current. *Discovery Reports* XXXI, 123–298.

- Heip, C. H. R., Goosen, N. K., Herman, P. M. J., Kromkamp, J., Middelburg, J. J., and Soetaert, K. 1995: Production and consumption of biological particles in temperate tidal estuaries, London, *Ann. Rev. Ocean. Mar. Biol.*, 33, 1–150.
- Helly, J. J., & Levin, L., 2004. Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(9).
- Igarza M., 2012. *Materia orgánica sedimentaria reciente del margen continental peruano: Mecanismos de preservación y aplicaciones paleoceanográficas*. Universidad Peruana Cayetano Heredia.
- IMARPE. 2003. Abril - Junio 2011 Callao, Perú INFORME ISSN 0378-7702 Volumen 38, Número 2.
- IMARPE, 2010. Bases técnicas para el ordenamiento pesquero y acuícola de la bahía de paracas. Línea base.
- IMARPE, 2014. 50 años de mar y ciencia. Disponible en: <http://biblioimarpe.imarpe.gob.pe:8080/handle/123456789/2301>.
- Jørgensen, B. B. 1982: Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction, *Nature*, 296, 643–645.
- Jørgensen, B.; Kasten, S. 2006. Sulfur Cycling and Methane Oxidation. In: Schulz, H.D.; Zabel, M. (Eds.), 2006. *Marine Geochemistry*. 2nd ed. Germany: Springer, pp. 271-209.
- Jørgensen Bo Barker & Douglas C. Nelson., 2015. Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology. *Geological Society of America Special Papers*, 2015, 379, pp. 63-81.
- Kahru, M., B. G. Michell, A. Diaz, and M. Miura., 2004. MODIS detects a devastating algal bloom in Paracas Bay, Peru, *Eos Trans. AGU*, 85(45), 465–472, doi:[10.1029/2004EO450002](https://doi.org/10.1029/2004EO450002).

- Kaplan D., Largier J., Navarrete S., Guíñez R., Castilla J., 2003. Large diurnal temperature fluctuations in the nearshore water column. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57 (2003) 385–398.
- Karlson K.; Rosenberg R.; Bonsdorff E. 2002; Temporal and spatial large-scale effects of eutrophication and oxygen deficiency on benthic fauna in Scandinavian and Baltic waters: A review. *Oceanography and marine biology*. 2002, vol. 40, pp. 427-489.
- Kuwabara, J. A. S. K., & Lexander, A., 1999. Dissolved sulfide distributions in the water column and sediment pore waters of the Santa Barbara Basin, 63(15), U.S. Geological Survey, Water Resources Division, Menlo Park, California 94025, USA., pp. 2199–2209.
- Lagos, N; Benítez, S; Duarte, C; Lardies, M; Broitman, B. R., Tapia, C; Tapia, P; Widdicombeo, S; Vargas, C., 2016. Effects of temperature and ocean acidification on shell characteristics of *Argopecten purpuratus*: implications for scallop aquaculture in an upwelling-influenced área. *Aquacult Environ Interact* Vol. 8: 357–370.
- Lavik, G., Stührmann, T., Brüchert, V., et al., 2009. Detoxification of sulphidic African shelf waters by blooming chemolithotrophs. *Nature*, 457(7229), 581–4.
- Law, C. S., Br, M. E., Kieber, D. J., & Konradowitz, S. 2013. Evolving research directions in Surface Ocean – Lower Atmosphere (SOLAS) science, pp. 1–16.
- Levin L., Ekau W., Gooday A., Jorissen F., Middelburg J.J., Naqvi S. W., Neira C., Rabalais N., and J. Zhang., 2009. Effects of natural and human-induced hypoxia on coastal benthos. *Biogeosciences*, 6, 2063–2098.
- Libes, S. M. 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*, 2nd Edition.
- Lomovasky, B. J; Firstater, F. N; Salazar A. G; Mendo, J., Iribarne O., Rates and regulation of anaerobic ammonium oxidation and denitrification in the Black Sea. *Journal of Sea Research* Volume 65, Issue 2, February 2011, Pages 205–212.
- Lluch-Cota, D. B., Wooster, W. S., & Hare, S. R., 2001. Sea surface temperature variability in coastal areas of the northeastern Pacific related to El Niño-Southern Oscillation and the Pacific Decadal Oscillations. *Geophysical Research Letters* 28, 2029–2032.

- Messié M. et al., 2009. Potential new production estimates in four eastern boundary upwelling ecosystems. *Progress in Oceanography* 83 (2009) 151–158.
- Meyers, P. A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 144, 289-302.
- Meyers, P. A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v. 27, p. 213-250.
- Middelburg, J. J., & Levin, L., 2009. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, 6(7), pp. 1273–1293.
- Monteiro, P. M. S., van der Plas, A. K., Melice, J., and Florenchie, P., 2008 : Interannual hypoxia variability in a coastal upwelling system: Ocean-shelf exchange, climate and ecosystem-state implications, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 55, 435–450.
- Morales C., Hormazábal S. & Blanco J., 1999. Interannual variability in the mesoscale distribution of the depth of the upper boundary of the oxygen minimum layer off northern Chile (18–24S): Implications for the pelagic system and biogeochemical cycling. *Journal of Marine Research*, 57, 909–932.
- Moreira, M; Díaz R; Mendoza U; Capilla R; Böttcher M; Albuquerque A., and Machado W., 2013. Trace element pyritization in sediments of a tropical upwelling system under the impact of intense re-oxidation. *Departamento de Geoquímica Universidade Federal Fluminense*. pp. 38.
- Naqvi, S.W. A., Jayakumar, D. A., Narvekar, P. V., Naik, H., Sarma, V. V. S. S., D'Souza, W., Joseph, S., and George, M. D., 2000. Increased marine production of N₂O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf, *Nature*, 408, 346–349.
- Naqvi S. W., Bange H. W., Farías L., Monteiro P. M., Scranton M. I. , and Zhang J., 2010. Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences*, 7, 2159–2190.
- Ohde, T. et al. 2007. Identification and investigation of sulphur plumes along the Namibian coast using the MERIS sensor. *Continent. Shelf. Res.* 27, 744–756.

- Passier, h. F.; luther, g. W.; lange, g. J. 1997. Early diagenesis and sulphur speciation in sediments of the Oman Margin, northwestern Arabian Sea. *Deep-Sea Research II*, v. 44, n. 6-7, p. 1361-1380.
- Passier et al., 1997. Early diagenesis and sulphur speciation in sediments of the Oman Margin, northwestern Arabian Sea. *Deep-Sea Research II*, Vol. 44, N° 6-7, pp, 1361-1380.
- Paulmier, A and Ruiz,D., 2008. Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Progress in Oceanography* (2008). pp.16.
- Pieterse, F. and D.C. van der Post 1967. Oceanographical Conditions Associated with Red-Tides and Fish Mortalities in the Walvis Bay Region. Investigational report the Administrations of South West Africa Marine Research Laboratory 14, 125 pp.
- Quinn, P. K., & Bates, T. S., 2011. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature*, 480(7375), 51–6.
- Rabalais, N.N., Turner, R.E., Jr, W.J.W., 2002. Gulf of Mexico hypoxia, a.k.a. “The Dead Zone”. *Annual Reviews of Ecology Systems* 33, 235–263.
- Raiswell, R. and R. a. Berner. 1985. “Pyrite Formation in Euxinic and Semi-Euxinic Sediments.” *American Journal of Science* 285:710–24.
- Reimers, C. E., Alleau, Y., Bauer, J. E., et al., 2013. Redox effects on the microbial degradation of refractory organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, pp. 582–598.
- Revsbech, N. P., B.B. Jorgensen, and T. H. Blackburn. 1980. Oxygen in the sea bottom measured with a microelectrode. *Science* 207: 1355-1356.
- Rickard D., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. Department of Earth Sciences, University of Wales, Cardiff CF1 3YE, Wales, UK.
- Rickard D. and John W. Morse, 2005. Acid volatile sulfide (AVS). Department of Oceanography, Texas, USA. *Marine Chemistry* pp. 141–197.

- Roden, E.E. and Edmonds, J.W. 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe (iii) oxide reduction versus iron-sulphide formation. *Arch. Hydrobiol.* 139, 347-378.
- Roden, E. E. & Tuttle, J. H. 1993. Inorganic sulfur cycling in mid and lower Chesapeake Bay sediments. *Marine Ecology Progress Series*, 93: 101–118.
- Rowe, G. T., et al., 2008. Sediment community oxygen consumption in the deep Gulf of Mexico, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 55, 2686–2691.
- Rhoads, D.C., 1974. Organism-sediment relations on the muddy sea floor. *Oceanogra. Mar. Annu. Rev.*, 12:263-300.
- Sievert S, Kiene R., Schulz-Vogt, N. 2007. The Sulfur Cycle. Section IV Processes Chapter 9. Microbes and Major elemental cycles. *Oceanography (series)*. 117-114.
- Silveira et al. 2008. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia*, v. 48, n. 2, p. 171-183, 2000.
- Stewart F. J, Ulloa O, De Long EF; 2012. Microbial metatranscriptomics in a permanent marine oxygen minimum zone. *Environ Microbiol* 14:23–40.
- Stevens H, Ulloa O; 2008. Bacterial diversity in the oxygen minimum zone of the eastern tropical South Pacific. *Environ Microbiol* 10:1244–1259.
- Santos, R., 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 98 (2012) 1-15.
- Soetaert, K., Herman, P. M. J., and Middelburg, J. J. 1996: A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 60, 1019–1040.
- Schoonen, M. A. Mechanisms of sedimentary pyrite formation. In: Amend, J. P.; Edwards, k. J.; Lyons, T. *Sulfur Biogeochemistry: Past and Present*. Colorado: The Geological Society of America, 2004. p. 117-134.
- Schunck, H., Lavik, G., Desai, D. K., Großkopf, T., et al., 2013. Giant hydrogen sulfide plume in the oxygen minimum zone off Peru supports chemolithoautotrophy. *PLoS One*, 8(8).

- Schulz, H.N., T. Brinkhoff, T.G. Ferdelman, M. Hernández Mariné, A. Teske, and B.B. Jørgensen. 1999. Dense populations of a giant sulfur bacterium in Namibian shelf sediments. *Science* 284:493–495.
- Schulz, H. D.; Zabel, M., 2006. Publication: *Marine Geochemistry*, Berlin: Springer, 2006.
- Shaw, G. E., 1983. Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle, Geophysical Institute, University of Alaska, Fairbanks, Alaska 99701, U.S.A. pp. 297–303.
- Sinninghe Damste, J. S. et al. 1989. Quenching labile functionalized lipids by inorganic sulfur species: evidences for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53: 1343-1355.
- Smith and Hollibaugh, 1993: Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. American Geophysical Union. Pp 75-89.
- Thamdrup B., Fossing H., and Jørgensen B., 1994. Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, No. 23, pp. 5115-5129, 1994.
- Thamdrup, B., D.E. Canfield, T.G. Ferdelman, R.N. Glud, & J.K. Gundersen. 1996. A biogeochemical survey of the anoxic basin Golfo Dulce, Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.* 44 (Suppl. 3): 19-33.
- Tyson RV, Pearson T. H., 1999. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: Tyson RV, Pearson TH, ed. *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geol Soc Spec Publ Geol. London: Geological Society of London. 1991; 58:1–24.
- Ulloa, O., Canfield, D. E., DeLong, E. F., Letelier, R. M., Stewart, F. J., 2012. Microbial oceanography of anoxic oxygen minimum zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.
- Vairavamurthy, M.; and Schoomen, M., editors, 1995. *Geochemical transformations of sedimentary sulfur*. Washington, D.C., American Chemical Society Symposium. Series 612, 467 pp.

- Weeks, S. J., Currie, B. & Bakun, A., 2002. Satellite imaging: Massive emissions of toxic gas in the Atlantic. *Nature* 415, 493–494.
- Weeks, S. J., Currie, B., Bakun, A., & Peard, K. R., 2004. Hydrogen sulphide eruptions in the Atlantic Ocean off southern Africa: implications of a new view based on SeaWiFS satellite imagery. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(2), pp. 153–172.
- Wilkin, R. T.; Barnes, H. L. 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Science*, v. 60, n. 21, pp. 4167-4179, 19.
- Wijsman, J. W. M. et al., 2001. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Marine Chemistry* 74: 261-278.
- Witman, J. D., Leichter, J. J., Genovese, S. J., & Brooks, D. A., 1993. Pulsed phytoplankton supply to the rocky subtidal zone: influence of internal waves. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 90, 1686–1690.
- Wooster, W. & M. Gilmartin. 1961. The Peru -Chile Undercurrent. *J. Mar. Res.*, 19:3, 97-122.
- Zuta, S. & Guillén, O., 1970. Oceanografía de las aguas costeras del Perú. Instituto del Mar del Perú. *Bol Inst. Mar. Peru-Callao* Vol. 2, N° 5, pp. 157-324, Junio 1970.
- Zhang J. Z, Millero FJ., 1993. The Chemistry of the Anoxic Waters in the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res Pt I* 40(5): 1023–1041.