

## Variación del sistema carbónico en una zona costera del Caribe dedicada al cultivo de mitílicos: Caso golfo de Cariaco

### Variation of the carbon system in a Caribbean coastal area dedicated to mithilid culture: Cariaco Gulf case

#### Aristide Márquez

Doctor en Oceanografía Química  
Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente  
Cumaná-Venezuela  
aristd@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0003-1426-5264>

#### Jensson Romero

Magister en Oceanografía Química  
Postgrado en Ciencias Marinas, Universidad de Oriente  
Cumaná-Venezuela  
jensson15@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0009-1413-939X>

#### Luis Troccoli Ghinaglia

Doctor en Ciencias Marinas  
Instituto de Investigaciones Científicas, Universidad de Oriente  
Boca del Río, Isla de Margarita-Venezuela  
luis.troccoli@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0001-8684-6741>

#### William Senior

Doctor en Química Marina  
Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente  
Cumaná-Venezuela  
senior.william@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0002-4474-1703>

#### Andreina Lemus

Magister en Oceanografía Química  
Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente  
Cumaná-Venezuela  
andreinamarielys@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0001-9297-1055>

#### Ángel González

Magister en Biología Pesquera  
Instituto Limnológico, Universidad de Oriente  
Caicara del Orinoco-Venezuela  
angelgonzalez78@hotmail.com  
<http://orcid.org/0000-0002-34767-19307>

## Artículo

Acta Oceanográfica del Pacífico

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Acta Oceanográfica del Pacífico  
DOI: <https://doi.org/10.54140/raop.v6i1.76>  
Recibido 15 de octubre, 2023  
Aceptado 07 de diciembre, 2023  
Vol 6, No. 1 2024  
ISSN: 1390-129X  
ISSN: 2806-5522  
Pg. 65-82

## Resumen

La determinación del sistema carbónico en zonas costeras permite conocer el flujo de carbono atmósfera-océano. Se colectaron muestras quincenales desde octubre 2018 a diciembre de 2019 a cuatro profundidades (superficie, 4, 8 y 16 m), en una zona dedicada a

producción de semillas de mitílidos del golfo de Cariaco, Venezuela. Se realizaron mediciones de temperatura, salinidad, pH, oxígeno disuelto, nutrientes, clorofila *a*, alcalinidad total y carbono total inorgánico (carbonatos, bicarbonatos y ácido carbónico+dióxido de carbono disuelto en agua), presión parcial y fugacidad del CO<sub>2</sub>), así como el grado de saturación de carbonatos del agua de mar. La concentración en μmol/kg para carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) fluctuó entre 283,85-512,51; alcalinidad total 2454,73-2608,80; carbono inorgánico total (TC) 1696-75-2142,88; bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 1181,88-1849,14, dióxido de carbono disuelto en agua más ácido carbónico (\*CO<sub>2</sub>) 2,36-9,89. La saturación de calcita fue de 6,66-11,81 y aragonita 4.40-7.82 unidades; y la fugacidad (fCO<sub>2</sub>) y presión parcial (pCO<sub>2</sub>) de 84,21-352,24 y 84,50-353,36 μatm respectivamente. Se determinó fuerte variabilidad estacional, condicionada por el efecto de surgencia costera que incrementaron los valores de nutrientes, clorofila *a*, y la concentración de todos los parámetros del sistema carbónico, excepto los carbonatos, los grados de saturación de calcita, aragonito y pH. Los valores del grado de saturación de carbonatos (Ωcalcita y Ωaragonita >1) indican que las aguas son ideales para el cultivo de mitílidos, y actúan como un sumidero de carbonatos hacia el sedimento, y como una fuente de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera.

**Palabras clave:** Sistema carbónico, variación, golfo de Cariaco, cultivo de mitílidos.

### Abstract

The determination of the carbon system in coastal areas provides insight into the atmosphere-ocean carbon flux. Biweekly samples were collected from October 2018 to December 2019 at four depths (surface, 4, 8 and 16 m), in an area dedicated to mithilid seed production in the Gulf of Cariaco, Venezuela. Measurements of temperature, salinity, pH, nutrient dissolved oxygen, chlorophyll *a*, total alkalinity and total inorganic carbon (carbonates, bicarbonates and carbonic acid+carbon dioxide dissolved in water), partial pressure and fugacity of CO<sub>2</sub>), as well as the degree of carbonate saturation of the seawater were performed. The concentration in μ mol/kg for carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ranged from 283.85-512.51; total alkalinity 2454.73-2608.80; total inorganic carbon (TC) 1696-75-2142.88; bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 1181.88-1849.14, carbon dioxide dissolved in water plus carbonic acid (\*CO<sub>2</sub>) 2.36-9.89. Calcite saturation was 6.66-11.81 and aragonite 4.40-7.82 units; and fugacity (fCO<sub>2</sub>) and partial pressure (pCO<sub>2</sub>) 84.21-352.24 and 84.50-353.36 μ atm respectively. Strong seasonal variability was determined, conditioned by the effect of coastal upwelling that increased the values of nutrients, chlorophyll *a*, and the concentration of all the parameters of the carbon system, except carbonates, the degrees of saturation of calcite, aragonite and pH. The values of the degree of carbonate saturation (Ω calcite and Ω aragonite >1) indicate that the waters are ideal for mithilid culture, and act as a carbonate sink to the sediment, and as a source of CO<sub>2</sub> to the atmosphere.

**Key words:** Carbon system, variation, Gulf of Cariaco, mithilid culture.

## Introducción

El intercambio de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) entre la atmósfera y los océanos se ha visto muy perturbado por la liberación de carbono antropogénico desde la Revolución Industrial; aumentado en ~45 % desde esta fecha, de 280 ppm a más de 410 ppm en 2022 (Landa *et al.*, 2023). En ese sentido, el océano se considera el reservorio de carbono más grande del mundo, y ha absorbido ~30% del  $\text{CO}_2$  antropogénico; lo que ha alterado el sistema de carbonato marino (Huang *et al.*, 2021). En comparación con las zonas oceánicas, la dinámica del carbono inorgánico en las aguas costeras ha recibido relativamente poca atención (Keer *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2023). Debido a las múltiples presiones de la naturaleza y las actividades humanas, por ejemplo, la entrada de nutrientes y contaminantes orgánicos, el ciclo del carbono en las aguas costeras es más activo y la dinámica de los sistemas de  $\text{CO}_2$  suele ser más compleja (Cai *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2021).

Para control del sistema de carbonatos, es bien sabido que el metabolismo del carbono de las comunidades marinas, se considera el factor clave el equilibrio de la fotosíntesis y la respiración (Dai *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2023). Generalmente, en un ecosistema autótrofo neto donde la fotosíntesis es mayor que la respiración, la absorción de  $\text{CO}_2$  por la fotosíntesis excede el producido por la mineralización, lo que aumenta el pH, la concentración de iones de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), y los grados de saturación del carbonato ( $\Omega_{\text{Ca}}$  y  $\Omega_{\text{Arag}}$ ), y disminuyen el carbono inorgánico disuelto (CT o TC; llamado también DIC o  $\text{TCO}_2$ ), y presión parcial de  $\text{CO}_2$  (Yang *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2023). Al respecto el estado de saturación del carbonato de calcio se describe por el parámetro Omega  $\Omega = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K^*_{\text{sp}}$ ; donde  $K^*_{\text{sp}}$  es el producto de la solubilidad aparente y depende de la temperatura, salinidad y presión correspondiente de la fase mineral particular (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). Valores de  $\Omega < 1$  representan aguas subsaturadas en  $\text{CaCO}_3$  lo que indica que el  $\text{CaCO}_3$  en esas aguas se tiende a disolver (i.e. indica aguas

corrosivas para el  $\text{CaCO}_3$ ). Los mitílidos, especies que se cultivan en el golfo de Cariaco, Venezuela, forman sus valvas de carbonato de calcio a partir de los iones carbonato y calcio del medio circundante. La concentración de estos dos iones determina el estado de saturación de las diferentes formas cristalinas de carbonato de calcio en el medio marino (e.g., aragonita y calcita).

Además, debido a la formación y metabolismo del carbonato de calcio biogénicos ( $\text{CaCO}_3$ ), las comunidades calcificadas también tienen efectos importantes en la dinámica del sistema carbonatado en las aguas costeras, especialmente en aquellas áreas con una gran cantidad de organismos calcificados, por ejemplo, los arrecifes de coral y áreas de cría de moluscos (Bates *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2021). El sistema carbónico en el océano se puede estudiar midiendo al menos dos de los siguientes parámetros: Carbono inorgánico total (CT); alcalinidad total (AT); pH, y fugacidad del  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2$ ) o presión parcial del  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ). Adicionalmente se puede incorporar la mezcla del dióxido de carbono disuelto en el agua más el ácido carbónico, determinado por el parámetro  $^*\text{CO}_2$  (Stumm & Morgan, 1981).

El cultivo de moluscos bivalvos, como el de mejillón, puede contribuir a mitigar los efectos del cambio climático, ya que actúa como un sumidero de carbono; un beneficio en términos de sustentabilidad ambiental (Suplicy, 2020; Alonso *et al.*, 2021; Martini *et al.*, 2022). La acuicultura de moluscos bivalvos se considera una práctica agrícola sostenible y ha sido identificada como uno de los sectores más prometedores para satisfacer las necesidades nutricionales de una población humana en crecimiento y al mismo tiempo proporcionar otras funciones y servicios ecosistémicos. Los bivalvos se alimentan por filtración de fitoplancton natural. Como tales, los mejillones representan la conexión funcional y trófica entre los procesos pelágicos y bentónicos y contribuyen al almacenamiento y ciclos de nutrientes fundamentales (por ejemplo, nitrógeno, fósforo y carbono) a través de su actividad de filtración de materia orgánica particulada y

deposición de heces y pseudoheces (Smaal *et al.*, 2019, Suplicy, 2020; Martini *et al.*, 2022).

Considerando a modo de escenario el golfo de Cariaco, como zona utilizada para el cultivo de mitílidos, el objetivo de esta investigación fue el estudio del sistema carbónico y el grado de saturación de carbonatos. Esta investigación es relevante, ya que representa un componente de estudio de cambio climático, el cual afecta la biota y en especial las que poseen estructuras de carbonato. El resultado de esta investigación podría contribuir al fortalecimiento de futuros proyectos de este tipo.

## **Materiales y métodos**

### **Área de estudio**

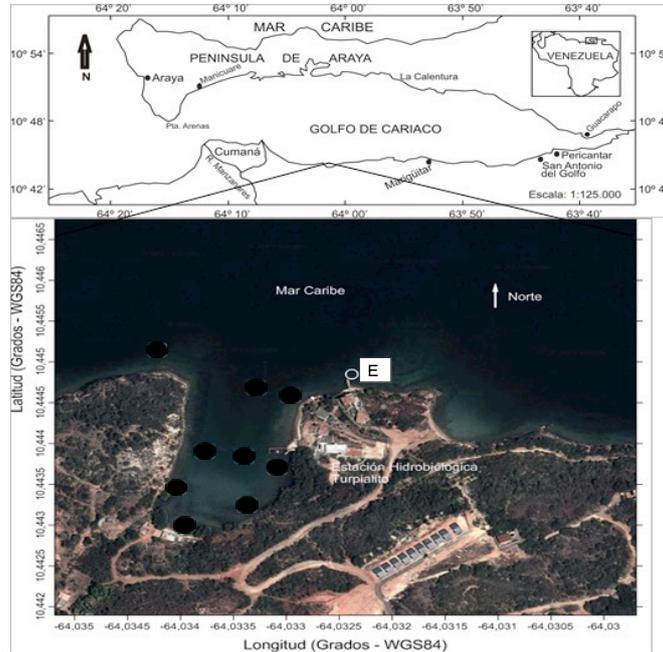
Se ubica en la costa aledaña a la Estación Hidrobiológica de Turpialito del Instituto Oceanográfico, en la parte sur del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela con coordenadas 10° 26' 56" N; 64° 02' 00" O (Figura 1). Este ecosistema alberga una gran cantidad de especies de los diferentes grupos zoológicos, especialmente corales además representa una zona utilizada como área de cultivo de moluscos (Lodeiros & Freitas 2008; Núñez *et al.*, 2011).

### **Recolección y análisis de muestras.**

En la investigación se utilizaron datos de los años 2018 y 2019 (octubre 2018 hasta diciembre 2019) en una estación del golfo de Cariaco. Se realizaron treinta muestreos (2 muestreos por cada mes) con un lapso de tiempo superior a quince días entre ambos; para recolectar las muestras desde la superficie hasta la profundidad de 16 metros (superficie, 4, 8 y 16m). Estas profundidades se escogieron por encontrarse a esas profundidades los cultivos de mitílidos (mejillones) llevados a cabo por el Grupo de Biología de Moluscos del Instituto Oceanográfico de Venezuela.

Las muestras de agua fueron recolectadas con una botella NISKIN (5l), luego transferidas a envases de color ámbar de 1 litro para la determinación de la alcalinidad, y en botellas de policarbonato para las determinaciones de nitrito, nitrato, amonio y silicato (ácido ortosilícico). Para estos últimos análisis, las muestras fueron filtradas en membranas nucleopore de 0,80  $\mu\text{m}$ , luego se congelaron a  $-20^{\circ}\text{C}$ , excepto las de silicato las cuales fueron mantenidas bajo refrigeración.

La temperatura y pH se determinaron *in situ* mediante la utilización de una sonda multiparamétrica Waterproof Tester EZDO modelo 7200. La salinidad fue estimada *in situ* utilizando una sonda multiparamétrica YSI, modelo 600R. La precisión para la temperatura fue de  $\pm 0,10^{\circ}\text{C}$  y de  $\pm 0,01$  para pH.



**Figura 1.** Zona de estudio mostrando la estación de muestreo (E) en el golfo de Cariaco.

La anomalía de densidad ( $\sigma_t = \rho - 1000$ ), fue determinada a partir de los valores de temperatura y salinidad, considerando las fórmulas recomendadas por la UNESCO (Fofonof & Millard, 1983). La concentración de oxígeno disuelto fue determinada por el método de Winkler. La precisión del método es de  $\pm 0,03$  ml/L (Aminot & Chaussepied, 1983). La utilización aparente de oxígeno (UAO) se determinó a partir de las concentraciones de oxígeno disuelto de acuerdo a la expresión desarrollada por UNESCO.  $[O_2]$  es la concentración medida por el método de Winkler.

$$UAO = \text{Exp}(-135,29996 + \frac{157228,8}{t+273,15} - \frac{66371490}{(t+273,15)^2} + \frac{12436780000}{(t+273,15)^3} - \frac{8621061000}{(t+273,15)^4})$$

La determinación de nitritos, se realizó por el método de Bendschneider & Robinson (1952) y detallado por Strickland & Parsons (1972). Los iones nitritos presentes en las muestras de agua forman un diazoico con la sulfanilamida en medio ácido ( $\text{pH} < 2$ ). Luego el compuesto diazoico reacciona con N-naftil-etilendiamina para formar un colorante rosado, el cual tiene un máximo de absorción a 543 nm. La concentración del nitrato se determinó según el método descrito por

Treguer & Le Corre (1975), bajo los principios de Grasshoff (1964) y la optimización de Strickland & Parsons (1972). La técnica mide la suma de las concentraciones de los iones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Por sustracción de la concentración de nitrito se obtiene la concentración de nitrato. La reducción de los iones nitrato a nitrito se efectúa por el paso de la muestra a través de una columna que contiene cadmio granulado tratado con cobre. La determinación del amonio, se hizo por el método de Koroleff (1976). El método mide la totalidad del nitrógeno amoniacal  $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4$ . En un frasco de vidrio de 150 ml de capacidad y tapas de poliestireno, se colectaron 100 ml de muestra. La misma se fijó *in situ* con 3 ml de una solución alcalina de hipoclorito de calcio en citrato e hidróxido de sodio, y 3 ml de una solución de fenol-nitroprusianato. El amoniaco forma una monocloroamina con el hipoclorito de sodio en medio ligeramente básico. La monocloroamina formada reacciona con una cantidad de fenol que fue añadida en forma de solución fenol-nitroprusianato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en presencia del hipoclorito que forma un azul de indofenol. La reacción es acelerada con el nitroprusianato. La longitud de onda utilizada en las mediciones por este método es de 640 nm.

Las muestras para los compuestos de nitrógeno se analizaron de manera automatizada, utilizando un auto analizador Technicon II AC-100 (Scientific Instruments, USA). El nitrógeno inorgánico total fue calculado mediante la sumatoria de las concentraciones de nitratos, nitritos y amonio. Los límites de detección analíticos para la determinación de diferentes formas del nitrógeno son amonio 0,10  $\mu\text{mol/L}$ , nitrito 0,01  $\mu\text{mol/L}$ , nitrato 0,04  $\mu\text{mol/L}$ .

La concentración de fosfato, se determinó por el método colorimétrico de Murphy & Riley (1962). Los iones fosfato reaccionan con el molibdato de amonio, en presencia de antimonio (III), para formar un complejo que es reducido posteriormente por el ácido ascórbico. Esta forma reducida de fósforo presenta una coloración azul, tiene un máximo de absorción a 885 nm. El límite de detección para fosfato es 0,02  $\mu\text{mol/L}$ . Las concentraciones de silicatos se cuantificó por el método de Treguer & Le Corre (1975), bajo los fundamentos de Mullin & Riley (1955) y la optimización de Strickland & Parsons (1972). Este método se basa en la formación de un complejo silicomolibdico que después de ser reducido con una solución de metolsulfito, ácido oxálico y ácido sulfúrico, da una coloración azul intensa, la cual tiene un máximo de absorción de 810 nm. El límite de detección para silicato es 0,40  $\mu\text{mol/L}$ . Las muestras se analizaron de manera automatizada, utilizando un auto analizador Technicon II AC-100 (Scientific Instruments, USA).

La clorofila *a* se determinó por el método de Lorenzen (1966) descrito en Strickland & Parsons (1972); para la extracción se utilizó metanol al 99,8% en lugar de acetona 90%. Se filtraron dos réplicas (500 ml c/u) usando un filtro Whatman GF/F de 25 mm de diámetro. Los filtros se homogeneizaron con un sonificador de ultrasonidos (Sonic Dismembrator 60 Fisher Scientific) y las mediciones se realizaron en celdas de 13 mm utilizando un fluorómetro Turner Designes 10-AU-005, con filtros de excitación para 340 nm-500 nm y de emisión >665 nm. Este método

se puede aplicar en todos los rangos de concentración clorofila *a* que se encuentran en el mar. El límite de detección del método es de 0,01  $\mu\text{g/L}$ .

La determinación del carbono inorgánico total (TC), fugacidad del dióxido de carbono ( $f\text{CO}_2$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), grado de saturación de la calcita ( $\Omega\text{Ca}$ ) y grado de saturación de la aragonita ( $\Omega\text{Arag}$ ), se realizó a partir de los valores de temperatura, salinidad, pH, alcalinidad total (AT), y concentraciones de fosfato y silicatos, utilizando el programa  $\text{CO}_2$  SYS (Lewis & Wallace, 1998). El programa  $\text{CO}_2$  SYS permite el cálculo de todos los componentes del sistema carbónico utilizando solo un par de variables del sistema (en este caso se utilizó el pH, y la alcalinidad total). El programa también utiliza las constantes de equilibrio  $K_1$  y  $K_2$  de Mehrbach para el cálculo del TC y otras constantes de equilibrio que son descritas en Millero (1995).

La determinación de alcalinidad se realizó por el método potenciométrico de Pérez & Fraga (1987). El método propuesto es una modificación del método de pH que consiste en una titulación de la muestra (250  $\text{cm}^3$ ) con HCl 0,10 mol/L hasta un pH final cercano a 4,44. El cálculo se realizó a través de la expresión;

$$\text{AT} = \text{NHCl} \cdot \text{VHCl}/W + [\text{Df. Ef.} (1 + \text{VHCl}/W) - \text{Ei.} (\text{Di} + \text{MHCl} \cdot \text{VHCl}/W)]/\text{Ej} -$$

Donde, D y E son las siguientes expresiones:

$$D = \frac{aH}{f_H} - [\text{BT} \cdot \text{KB}/(\text{KB} + aH)] -$$

$$\text{Kw} \cdot f_H/aH]$$

$$E = 1 + (aH/K_1) + (K_2/aH)/1 + (2K_2/aH)$$

$K_1$  y  $K_2$  son las constantes de disociación del sistema carbónico dados por Mehrbach,  $K_B$ , es la constante de disociación del ácido bórico y  $K_w$  es la constante de disociación del agua,  $aH$  es la actividad del ión hidronio, y  $f_H$  es el coeficiente de actividad;  $i$  y  $f$  son los valores iniciales y finales de titulación respectivamente;  $V_{\text{HCl}}$  y  $N_{\text{HCl}}$ , son el volumen agregado y la molaridad (0,10 mol/L) de ácido

clorhídrico, y *W* es la masa de la muestra determinada con la densidad. La salinidad y la temperatura de la muestra deben ser conocidas para determinar las constantes de disociación y la concentración del boro total (BT).

Los análisis estadísticos de los parámetros hidro-químicos, se realizaron validando la normalidad de los datos en primer lugar mediante los test de Shapiro-Wilk & Anderson-Darlin, los cuales indicaron que los datos no fueron paramétricos. Luego se determinó la existencia de diferencias

estadísticas con la profundidad, mensualidad, y períodos de surgencia y relajación, mediante prueba de Kruskal-Wallis a  $P < 0,05$  (Tabla 1). Por no existir diferencias con la profundidad los datos fueron promediados y graficados; representándose en esta investigación los valores promedios de cada parámetro fisicoquímico en la columna de agua.

En los análisis las muestras fueron agrupadas en factores, los cuales se identificaron en el análisis: Muestreos (meses), profundidades y período (surgencia y relajación).

**Tabla 1.** Valores de *P* obtenidos en el K.Wallis ( $P < 0,05$ ) aplicado a los parámetros hidrográficos e hidro-químicos del golfo de Cariaco.

		t	S	$\sigma t$	O <sub>2</sub>	UAO				
Mes	<i>P</i>	0	0	0	0	0				
	Kw	87,61	103,33	71,86	53,28	47,42				
Período	<i>P</i>	0	0	0,01	0,01	0,01				
	Kw	84,92	48,69	6,51	6,52	6,52				
Profundida	<i>P</i>	0,24	1	0,16	0,18	0,17				
	Kw	4,18	0,003	5,14	12,73	14,57				
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Si(OH) <sub>4</sub>	Chl a			
Mes	<i>P</i>	0	0	0	0	0	0			
	Kw	54,54	62,86	59,9	41,51	32,44	64,14			
Período	<i>P</i>	0	0,15	0	0	0	0			
	Kw	44,88	2,08	2,53	3,54	6,75	33,21			
Profundida	<i>P</i>	0,01	0,05	0,47	0,07	0,01	0,44			
	Kw	12,09	7,71	2,52	7	11,64	2,68			
		pH	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TC	AT	Ωcal	Ωarag	fCO <sub>2</sub>	
Mes	<i>P</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Kw	66,86	77,59	95,36	104,56	77,06	76,43	76,4	87,63	
Período	<i>P</i>	0	0,01	0	0	0	0,02	0,02	0,01	
	Kw	8,82	6,44	10,83	15,73	17,55	5,62	5,65	7,3	
Profundida	<i>P</i>	0,53	0,34	0,45	0,59	0,93	0,31	0,31	0,4	
	Kw	2,21	3,37	2,62	1,91	0,45	3,58	3,55	2,92	

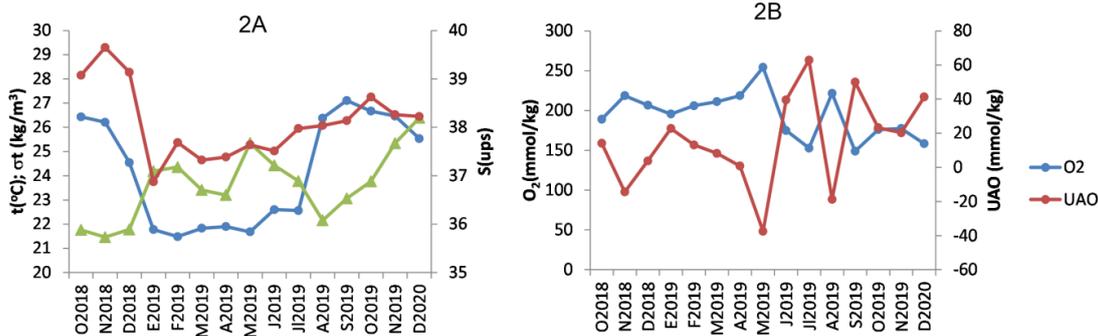
Para seleccionar los períodos, definidos como surgencia y relajación, se consideró como meses de surgencia, aquellos en los cuales, la temperatura en el perfil vertical fueron inferiores a 24,60 °C (Márquez, 2015). Las asociaciones entre los distintos parámetros se realizaron con Análisis de Componentes Principales (ACP) y la correlación de Pearson. Se escogieron aquellos componentes en los cuales la varianza acumulativa fue mayor al 70 % (Johnson & Wichern, 1992).

### Resultados

Los valores de la temperatura variaron entre 21,5-27,1 °C, el patrón de distribución mostró un descenso desde octubre de 2018 hasta julio de 2019 causado por las aguas frías que emergen desde el fondo durante el evento de surgencia costera, y una posterior elevación hasta diciembre de 2019. En la costa nororiental venezolana, los meses de surgencia más intensa se ubican entre febrero y abril, con un segundo pico en el mes de julio.

La salinidad osciló entre 36,88-39,65 ups, de manera similar a lo que sucede con la temperatura, muestra sus mínimos valores durante los meses de surgencia, con un aumento gradual con valores más altos a finales de año cuando las temperaturas son más altas. La anomalía de densidad ( $\sigma_t$ ) varió

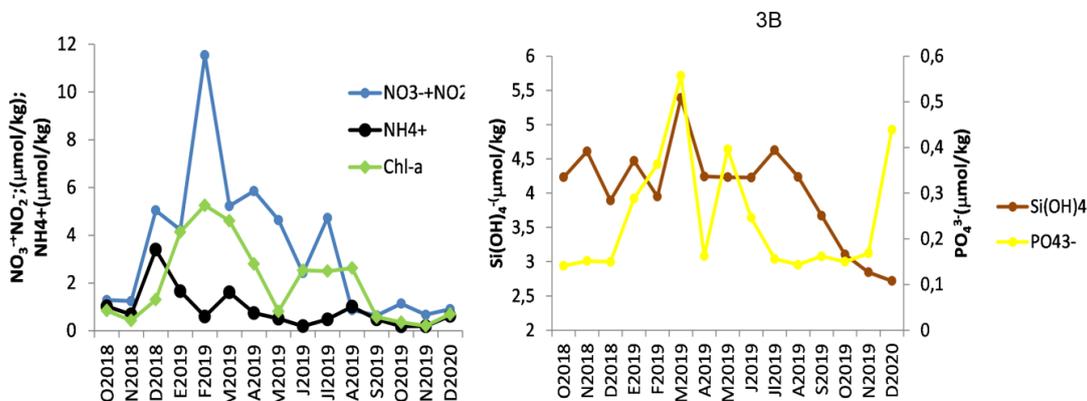
entre 21,46-26-39  $\text{kg/m}^3$ ; el patrón de distribución fue inverso a la temperatura, apreciándose y muestra aguas densas durante la surgencia y aguas menos densas a finales de año cuando las lluvias se intensifican más en la zona (Figura 2A).



**Figura 2.** Variación mensual de la temperatura, salinidad, anomalía de densidad (2A), oxígeno disuelto y UAO (2B) en aguas del golfo de Cariaco.

La concentración de oxígeno disuelto fluctuó entre 148,87-254,26  $\mu\text{mol/kg}$  y la utilización aparente de oxígeno (UAO) entre -37-46-62,91  $\mu\text{mol/kg}$ . La distribución del oxígeno disuelto muestra sus máximos durante los primeros meses del año cuando las aguas son más frías, lo cual permite una mayor solubilidad y también cuando los procesos fotosintéticos son mayores, lo cual es tipificado por una mayor concentración de clorofila a. La UAO mostró un patrón contrario al oxígeno disuelto; los valores positivos son indicativos de procesos de degradación de materia orgánica y los negativos de procesos fotosintéticos (Figura 2B). La concentración

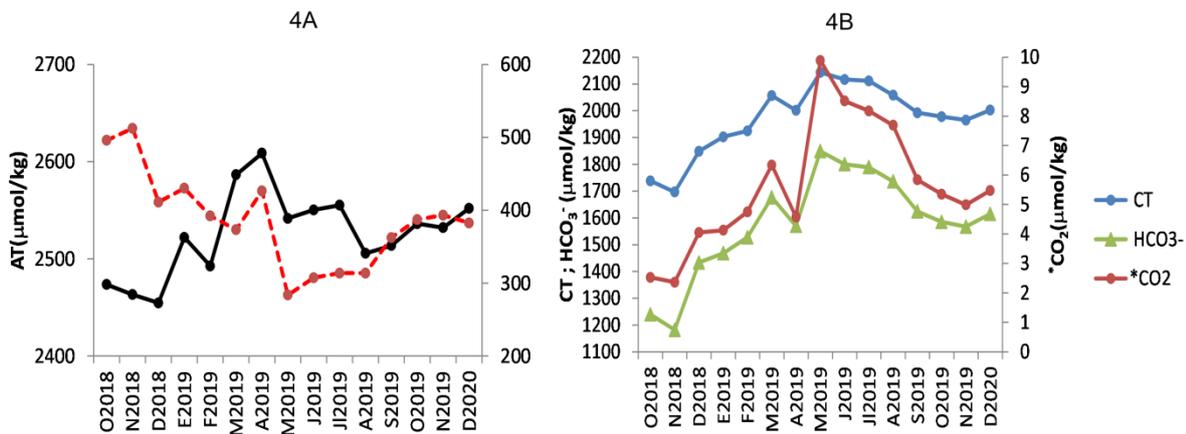
de nutrientes oscilaron para amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) 0,19-3,40  $\mu\text{mol/kg}$ ; nitrato+nitrato ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) 0,64-11-54  $\mu\text{mol/kg}$ ; fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 0,14-0,56  $\mu\text{mol/kg}$  y silicato ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) 2,72-5,39  $\mu\text{mol/kg}$ ; mientras que la concentración de la clorofila a (Chl a) osciló entre 0,22-5,26  $\text{mg/m}^3$ . Las máximas concentraciones de nutrientes se determinaron durante los primeros meses del año cuando la surgencia es más intensa, y se produce una inyección de nutrientes desde las aguas de fondo, esto hace que se incremente la concentración de clorofila a (Figura 3A; Figura 3B).



**Figura 3.** Variación mensual de la concentración de los nutrientes nitrogenados y clorofila a (3A), fosfato y silicato (3B) en aguas del golfo de Cariaco.

Los parámetros del sistema carbónico mostraron concentraciones de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) entre 283,85-512,51  $\mu\text{mol/kg}$ ; apreciándose un descenso en los valores durante los meses de surgencia y los máximos a finales de año durante la relajación de la misma. Los valores mínimos son causados por el aporte de las aguas de fondo y por la incorporación del carbonato en la estructura del plancton. La alcalinidad total (AT) fluctuó entre 2454,73-2608,80  $\mu\text{mol/kg}$ ; el patrón de distribución fue contraria a la del carbonato (Figura 4A), lo cual evidencia que tiene una mayor dependencia del ion bicarbonato; en las aguas marinas los carbonatos contribuyen con aproximadamente el 10% a la alcalinidad, el restante 90% lo aporta el ion bicarbonato. La AT mostró una correlación inversa con la salinidad ( $r=-0,70$ ),

ya que las variaciones de la salinidad tienen influencia en las concentraciones del carbonato de calcio. Las concentraciones de TC 1696-75-2142,88  $\mu\text{mol/kg}$ ; bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) 1181,88-1849,14  $\mu\text{mol/kg}$  y dióxido de carbono disuelto en agua más ácido carbónico ( $^*\text{CO}_2$ ) 2,36-9,89  $\mu\text{mol/kg}$ ; mostraron una distribución similar (Figura 4B), evidenciando la mayor contribución del ion bicarbonato al CT con respecto a las demás especies. La distribución muestra los máximos valores de estas tres especies durante los meses de surgencia costera, cuando las aguas de fondo ricas en estos tres compuestos, emergen hacia las aguas más superficiales. A final de año, las concentraciones vuelven a descender progresivamente.



**Figura 4.** Variación mensual de la concentración AT, carbonato (4A), CT, bicarbonato y  $^*\text{CO}_2$  (4B) en aguas del golfo de Cariaco.

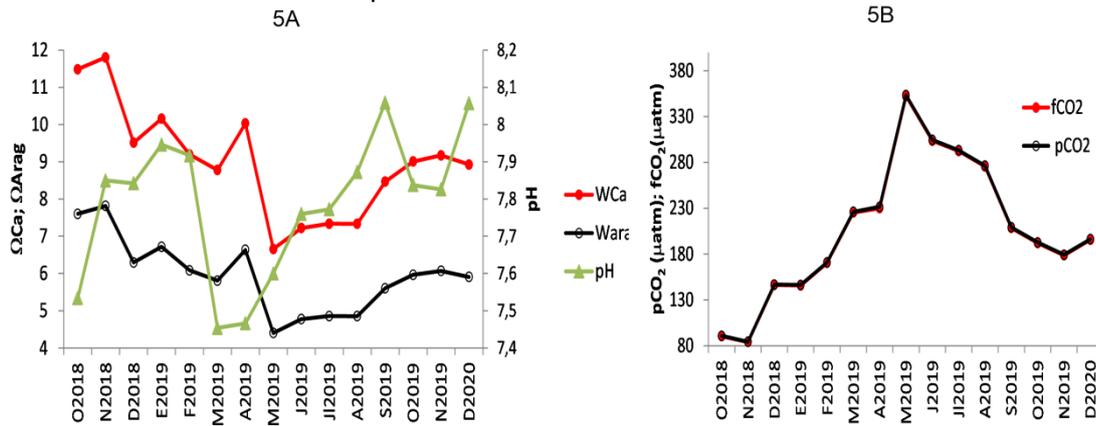
Los grados de saturación de calcita ( $\Omega_{\text{Ca}}$ ) 6,66-11,81 y de aragonita ( $\Omega_{\text{Arag}}$ ) 4,40-7,82; mostraron un patrón de distribución decreciente desde finales hasta principio de año cuando la surgencia es más intensa (Figura 5A). Los valores decrecieron a medida que el pH fue más bajo y fueron mayores a uno ( $\Omega > 1$ ) lo que es indicativo que estas aguas son excelentes para el cultivo de mitílidos ya que están saturadas en carbonatos, y al mismo tiempo son una fuente de este compuesto hacia los sedimentos. Al igual que la concentración del ion carbonato, los valores se correlacionaron negativamente

con la concentración de dióxido de carbono disuelto en el agua+ ácido carbónico ( $^*\text{CO}_2$ ) ( $r < -0,90$ ), lo cual evidencia que estos compuestos se ven afectados en sus valores por la acidez de las aguas. El pH varió entre 7,45-8,06 unidades (Figura 5A), y mostró un patrón de distribución decreciente desde finales de 2018 hasta mayo de 2019 cuando están presentes las aguas de surgencia que son más ácidas, luego los valores comenzaron a incrementarse progresivamente hasta finales de 2019. Los bajos valores contribuyeron a disminuir los

grados de saturación y la concentración de carbonatos.

La fugacidad ( $f\text{CO}_2$ ) y presión parcial ( $p\text{CO}_2$ ) oscilaron entre 84,21-352,24  $\mu\text{atm}$  y 84,50-353,36  $\mu\text{atm}$  respectivamente. Los valores fueron mayores durante el período de surgencia costera y mostraron un gradiente de distribución creciente desde octubre de 2018, incrementándose desde 80  $\mu\text{atm}$  hasta 300

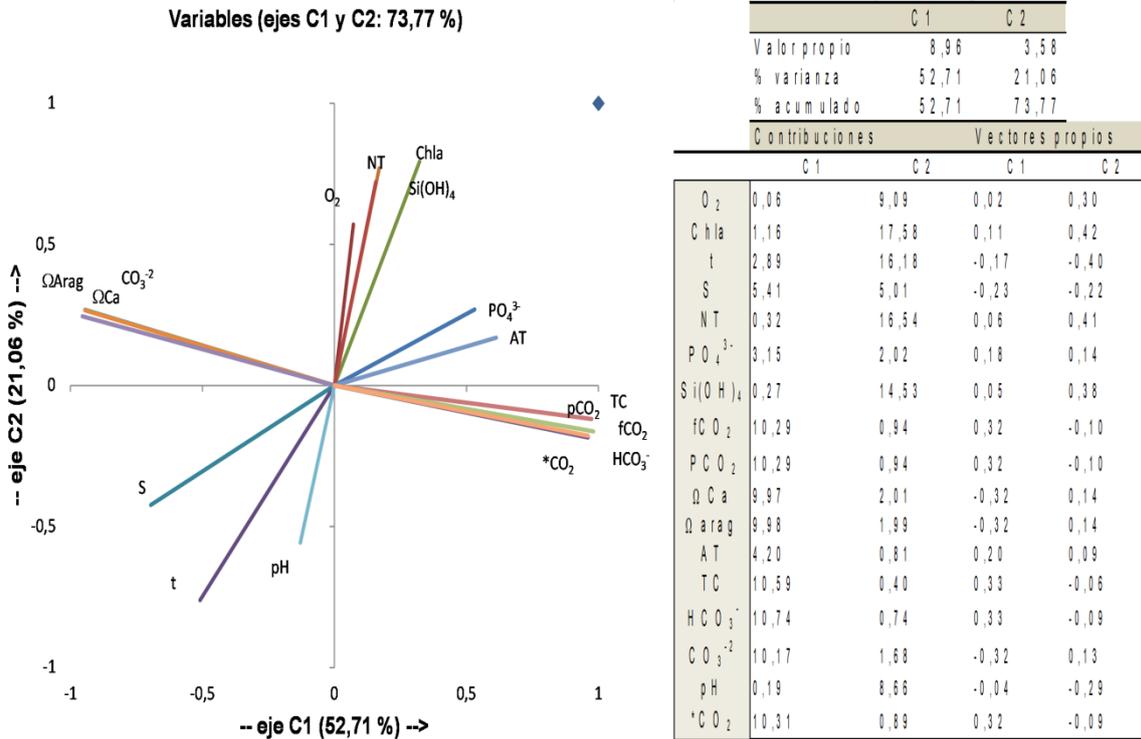
$\mu\text{atm}$  en mayo de 2019 cuando se alcanzó el valor máximo superior; y luego los valores decrecieron nuevamente hasta finales de 2019. Las aguas de fondo más frías y cargadas en dióxido de carbono, producido en parte por la degradación de la materia orgánica incrementan los valores hacia las aguas de superficie durante los meses de surgencia (Figura 5B).



**Figura 5.** Variación mensual de los grados de saturación de calcita y aragonita ( $\Omega\text{Ca}$  y  $\Omega\text{Arag}$ ), pH (5A), fugacidad y presión parcial del dióxido de carbono (5B) en aguas del golfo de Cariaco.

El análisis de componentes principales ACP (Figura 6) muestra que los dos primeros componentes tienen el 74% de varianza acumulada, siendo el componente 1 (C1=53%) el de mayor variabilidad para explicar las variaciones observadas en la distribución de los diferentes parámetros físico-químicos. En el componente C1, se correlacionan positivamente entre sí los nutrientes nitrogenados, de silicio con la clorofila *a* y el oxígeno disuelto lo hacen inversamente con la temperatura, la salinidad y el pH; eso es indicativo de que las aguas más frías, menos salinas y más ácidas que provienen de la surgencia, están enriquecidas en nutrientes provenientes de la degradación de la materia orgánica e incrementan la concentración de clorofila *a*, y esta a su vez, contribuye a elevar la concentración de oxígeno disuelto durante algunos meses debido a los procesos fotosintéticos. La asociación positiva entre clorofila *a* y silicatos es indicativo del desarrollo de diatomeas, ya

que estas especies incorporan el silicio en sus estructuras. Las correlaciones entre, temperatura con los nutrientes y clorofila *a* fueron:  $r = -0,75$ ;  $r = -0,78$ ;  $r = -0,54$  con clorofila *a*, compuestos de nitrógeno y silicatos respectivamente. Esta misma correlación se evidencia en el componente C2. En C1 también se correlacionan entre sí positivamente CT,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $^*\text{CO}_2$ ,  $f\text{CO}_2$  y  $p\text{CO}_2$  y de manera inversa con *t*, *S* y pH; esto indica que las aguas más frías están enriquecidas con estos compuestos y que el ión bicarbonato contribuye con una mayor proporción al CT en relación con bicarbonato, el cual aparece ubicado ortogonalmente en C1. CT a su vez contribuye a una mayor fugacidad cuando las aguas frías emergen hacia la superficie ( $r > 0,90$ ). El pH aparece opuesto a  $\text{HCO}_3^-$  y  $^*\text{CO}_2$  lo cual es indicativo de que el incremento en estas dos especies contribuyen a amortiguar los valores del pH, especialmente manteniéndolos más bajos.



O<sub>2</sub>=oxígeno disuelto, Chl a=clorofila a, t=temperatura, S=salinidad, NT=nitrógeno total inorgánico, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>=fosfato, Si(OH)<sub>4</sub>=silicatos, fCO<sub>2</sub>; pCO<sub>2</sub>=fugacidad y presión parcial del CO<sub>2</sub>, AT=alcalinidad total, TC=carbono inorgánico total, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>= ion bicarbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>= ion carbonato, \*CO<sub>2</sub>= ácido carbónico+dioxido de carbónico disuelto en el agua

**Figura 6.** Representación gráfica del análisis de componentes principales aplicados a los parámetros del sistema carbónico en aguas del golfo de Cariaco.

La alcalinidad total (AT) también se correlaciona positivamente con bicarbonato en el componente C1, mostrando la gran dependencia de sus valores con el ión bicarbonato. AT y S aparecen de lados opuestos indicando que el descenso de la salinidad hace decrecer los valores de AT, ya que las variaciones de la salinidad afecta los valores de AT, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (r=-0,70; r= -0,63) respectivamente y los del CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (r=0,52). En el componente C2 los grados de saturación de calcita y aragonita se correlacionan positivamente entre sí, ya que la saturación depende directamente de la concentración de los carbonatos; la clorofila a y carbonatos aparecen positivamente en el mismo lado de C2 indicando que parte del fitoplancton, especialmente coccolitofóridos capta el carbonato para construir sus estructuras; t, S y pH aparecen de manera inversa a los grados de saturación y carbonatos indicando que las aguas frías presentan menor concentración

de carbonatos y saturación, los cuales son afectados negativamente por los cambios de pH, especialmente por pH más bajos.

Los parámetros hidrográficos, hidro-químicos y componentes del sistema carbónico, en el golfo de Cariaco, presentaron variabilidad mensual, ocasionada por la surgencia costera. La zona de convergencia intertropical (ZCIT) está en su posición más al sur en el hemisferio norte durante el invierno y la primavera, en la que las precipitaciones tiempo son menores, y los fuertes vientos del este causan una intensa surgencia costera a lo largo de la costa venezolana, especialmente entre finales de diciembre y abril, con un segundo pico en el mes de julio (Tunnel *et al.*, 2004). En el golfo de Cariaco, el agua de superficie es transportada hacia afuera por los vientos dominantes y subsiguientemente reemplazadas por aguas de menor temperatura, ricas en nutrientes

provenientes de la vecina fosa de Cariaco (Okuda *et al.*, 1978); es por esta situación que los patrones de distribución de todos los parámetros estudiados, son similares a los apreciados en las aguas de superficie de la vecina fosa de Cariaco.

La hidrografía de las aguas del golfo de Cariaco ha experimentado incrementos en el tiempo; Márquez *et al.* (2011), señalaron para las aguas de superficie y fondo durante los años 1995 y 1996, promedios mensuales de: 25,69 °C y 25,69 °C para la temperatura, 35,410 y 35,750 ups en la salinidad, 23,43 y 23,84 kg/m<sup>3</sup> en la anomalía densidad ( $\sigma_t$ ); 184,49 y 178,38  $\mu\text{mol/kg}$  de O<sub>2</sub>; valores que son inferiores a los reportados para la presente investigación. Es importante resaltar que, se aprecia un incremento de 3,78 °C entre los valores reportados por Márquez *et al.* (2011) y los de esta investigación.

Durante la surgencia costera, la biomasa fitoplanctónica se incrementó debido al aporte de nutrientes, lo cual muestra la interconexión entre la dinámica del carbono y los nutrientes. Esta situación se invirtió durante la segunda parte del año y la producción fue entonces menor llegando a ser en algunos casos indetectada. En el golfo de Cariaco los valores determinados de nutrientes y concentraciones de clorofila *a*, son comparables para otras regiones de la región nororiental de Venezuela. En años recientes se ha confirmado cambios en la dinámica de los flujos totales de las diatomeas, y en su composición, debidos a cambios temporales en la dirección de los vientos Alisios, los cuales cambian las condiciones hidrográficas superficiales en corto tiempo, y también por el evento de EL NIÑO, cambian la disponibilidad de nutrientes (Tunnell *et al.*, 2004; Scranton *et al.*, 2006 Romero *et al.*, 2008). Todos estos mecanismos apreciados en las aguas del golfo de Cariaco, los cuales incluyen procesos físicos de circulación de las aguas, fisicoquímicos que abarcan incorporación y transformación de las especies de los distintos nutrientes nitrogenados, fosforados y de silicio, se interconectan y juegan un rol

importante en la distribución de los diferentes componentes del sistema carbónico.

Todas las asociaciones observadas en los ACP de los parámetros hidrológicos, nutrientes y sistema carbónico, evidencian que las aguas de surgencia poseen bajas temperaturas, y están cargadas en nutrientes, los cuales son utilizados por el fitoplancton para fijar carbono durante la fotosíntesis en forma de carbono inorgánico, formar materia orgánica particulada, y producir una elevación de los valores de oxígeno disuelto en algunos meses. Las concentraciones de oxígeno disuelto están correlacionadas de manera contraria con la utilización aparente de oxígeno, esto indica fotosíntesis en las aguas más superficiales (valores negativos) en algunos meses y degradación de materia orgánica que se superpone a los procesos fotosintéticos en la mayoría de los meses (valores positivos). La zona de estudio, no se comporta como un ecosistema netamente autótrofo, generalmente en un ecosistema autótrofo neto la fotosíntesis es mayor que la respiración (Yang *et al.*, 2023); caso diferente al golfo de Cariaco.

La absorción de CO<sub>2</sub> por la fotosíntesis incrementó el contenido de materia orgánica, la cual por mineralización, disminuyó el pH, la concentración de iones de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y los grados de saturación ( $\Omega_{\text{Arag}}$ - $\Omega_{\text{Ca}}$ ), y elevó los valores de carbono inorgánico disuelto (TC), la presión parcial y fugacidad del CO<sub>2</sub>, alcalinidad total, y \*CO<sub>2</sub>, especialmente durante la surgencia costera. A pesar que los valores de los grados de saturación disminuyeron durante este evento, siempre fueron > 1 durante todo el año, lo cual hace a estas aguas ideales para el cultivo de mitílidos; comportándose el sistema al mismo tiempo, como un sumidero de carbono inorgánico (carbonatos) hacia los sedimentos.

En el océano, la mayoría del carbonato de calcio biogénico es precipitado por el plancton de superficie en forma de conchas microscópicas llamadas caparazones que son diferentes entre especies, por lo que no se preservan por igual, y son remineralizados de maneras diferentes. Los coccolitofóridos y

foraminíferos están compuestos de calcita mineral, mientras que las partes duras de pterópodos están hechas de aragonita (Álvarez, 1995). Estos minerales tienen distintas estructuras cristalinas siendo el aragonito más soluble que la calcita, es por eso que los valores de  $\Omega_{\text{Arag}}$  fueron menores que  $\Omega_{\text{Ca}}$ . Termodinámicamente, la disolución del carbonato cálcico no está favorecida donde haya sobresaturación, es decir donde  $\Omega > 1$ ; sin embargo, el descenso del pH asociado a una fuerte mineralización de la materia orgánica puede reducir las concentraciones del ión carbonato ( $[\text{CO}_3^{2-}]$ ) y, por consiguiente, el producto  $[\text{Ca}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}]$  disminuyendo el valor de saturación de la calcita y aragonito ( $\Omega$ ) por debajo de 1 (Sarmiento & Gruber, 2006; Yang *et al.* 2021). A pesar de que se apreciaron disminuciones de los grados de saturación durante la surgencia costera, este no es el caso para las aguas del golfo de Carico, ya que los valores siempre fueron mayor que uno ( $>1$ ).

El grado de saturación ( $\Omega$ ) puede ser usado para predecir la distribución geográfica de carbonatos sedimentarios; por ejemplo, los sedimentos bajo agua con  $\Omega$  menor que 1 deberían estar libres de calizas calcáreas y viceversa (Sarmiento & Gruber 2006), por este motivo el golfo de Cariaco actúa como un sumidero de carbonatos hacia los sedimentos. Los resultados de esta investigación, son diferentes a los reportados para otras zonas de Sudamérica como en la Patagonia norte, Chile donde se determinó que el estado de saturación del carbonato de calcio dentro del área de estudio fue bajo (aragonito  $< 2$ ), inclusive con aguas superficiales corrosivas para el  $\text{CaCO}_3$  (*i.e.*, aguas subsaturadas,  $\Omega < 1$ ), cuando aguas de baja salinidad ( $< 28$  ups) y alcalinidad total fueron menores a 1.800  $\mu\text{mol/kg}$  (Alarcón *et al.*, 2015).

En aguas costeras existe una amplia variedad de procesos locales que tienen el potencial de reducir el estado de saturación del carbonato de calcio (*i.e.*, eutrofización, descarga de ácidos desde relaves mineros, descarga de ríos de baja alcalinidad, etc.) y sus efectos se suman a los asociados a estresores globales como la acidificación del océano. La reducción

del pH y estado de saturación del carbonato de calcio en el mar debido al ingreso de  $\text{CO}_2$  "antropogénico" al océano se conoce como acidificación oceánica (Alarcón *et al.*, 2015). En la Región del Gran Caribe (RGC), se ha determinado que existe una considerable variabilidad en la saturación del carbonato, de manera espacial- temporal, y que hay una fuerte disminución secular en el estado de saturación de aragonito ( $\Omega_{\text{Arag}}$ ) a una tasa de aproximadamente de  $0,012 \pm 0,001$   $\Omega_{\text{Arag}}$ /año (Gledhill *et al.*, 2008). Estas observaciones le dan más relevancia a los resultados presentados en esta investigación en el golfo de Cariaco.

En los sistemas costeros, de manera general los niveles de nutrientes pueden ser altos, lo que favorece el crecimiento de fitoplancton, y así eliminación de  $\text{CO}_2$  del agua disminuyendo la fugacidad en las aguas de superficie (Gago *et al.*, 2003); en el golfo de Cariaco el caso es contrario, la fugacidad se incrementa en la superficie durante los meses de surgencia costera. Por otra, parte el incremento en la concentración del carbono inorgánico total, la alcalinidad, dióxido de carbono disuelto en agua, ácido carbónico, fugacidad y presión parcial del dióxido de carbono, y bicarbonatos debido al aporte de las aguas que afloraron desde el fondo, hacen que la zona de estudio actúe como una fuente de  $\text{CO}_2$  hacia la atmósfera. Estudios previos han revelado que los cultivos de mitílidos a través de la calcificación biogénica, fijan entre 0,19 y 0,20 kg de  $\text{CO}_2$  /kg de mejillón en las conchas y se liberan 0,12 kg de  $\text{CO}_2$  /kg de mejillón, que resultan en un secuestro neto de aproximadamente 0,08 kg de  $\text{CO}_2$  /kg de mejillón, actuando estos cultivos un sumidero de  $\text{CO}_2$  (Martini *et al.*, 2022).

## Conclusiones

La surgencia costera que ocurre en la región nororiental de Venezuela, tiene una marcada influencia en la variación estacional del sistema carbónico y en el grado de saturación de calcita y aragonito en las aguas del golfo de Cariaco.

Durante los meses de surgencia las aguas de menores temperaturas, menos salinas y más

ácidas proporcionan una mayor concentración de nutrientes que incrementan los valores de clorofila *a*, contribuyendo a la incorporación del carbono inorgánico en la estructura de los organismos, especialmente diatomeas.

La concentración de carbonatos, y los valores de los grados de saturación disminuyeron durante los meses de surgencia costera cuando los pH fueron más bajos, sin embargo la saturación es  $>1$  durante todo el año, lo cual hace a estas aguas sean ideales para el cultivo de mitílidos; por otra parte la zona de estudio actúa como un sumidero de carbonatos hacia los sedimentos ( $\Omega > 1$ ).

La concentración del carbono inorgánico total, la alcalinidad total, dióxido de carbono disuelto en agua, ácido carbónico, fugacidad y presión parcial del dióxido de carbono, y bicarbonatos se incrementan debido al aporte de las aguas que afloran desde el fondo, haciendo que la zona actúe como una fuente de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera, especialmente durante los meses de surgencia costera.

### Agradecimientos

Al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente, por el financiamiento a través del proyecto: Estudio base del sistema carbónico en aguas de la ensenada de Turpialito, estado Sucre, Venezuela (CI.52-0307001856-13). Inmemórian del Dr. William Senior (enero 2024).

### Referencias

Alarcón, E., Valdés, N. & Torres, R. 2015. Saturación del carbonato de calcio en un área de cultivo de Mitílidos en el Seno Reloncaví, Patagonia norte, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 43(2): 277-281.

Alonso, A.A., Álvarez-Salgado, X.A. & Antelo, L.T. 2021. Assessing the impact of bivalve aquaculture on the carbon circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123873. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123873>.

Álvarez, X. 1998. Ciclos biogeoquímicos en sistemas marinos. Tesis de Doctorado en Ecología. Universidad de Vigo, España: 90.

Aminot, A. & Chausseppe, M. 1983. Dosage del Oxygène dissous. En: Manuel des Analyses Chimiques en milieu Marin. Centre National Pour L'Exploitation des Océans, IN: Aminot, A & M. Chausseppe (Ed), France. CNEXO: 125.

Bates N.R., Astrom Y.M., Church, M.J., Currie, K., Dore, J.E. & González-Dávila, M. 2014. A time-series view of changing surface ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> and ocean acidification. *Oceanography*, 27: 126–141.

Bendschneider, K. & Robinson, R. 1952. A new spectrophometric determination of nitrite in sea water. *Journal of Marine Research*, 11:87-96.

Cai, W.J., Hu, X., Huang, W.J., Murrell, M.C., Lehrter, J.C. & Lohrenz, S.E. 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature Geoscience*, 4: 766–770.

Dai, M., Lu, Z., Zhai, W., Chen, B., Cao, Z., Zhou, K., Cai, W. & Arthur, C.T. 2009. Diurnal variations of surface seawater pCO<sub>2</sub> in contrasting coastal environments. *Anglais*, 54: 735–745.

Fofonoff, N.P. & Millard, R.C. 1983. Algorithms for computations of fundamental properties of seawater. UNESCO. Technical Papers in Marine Science, 44: 1-53.

Gago, J., Gilcoto, M., Pérez, F. F. & Ríos, A. F. 2003. Short-term variability of fCO<sub>2</sub> in seawater and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in a coastal upwelling system (Ría de Vigo, NW Spain). *Marine Chemistry*, 80, 247-264.

Gledhill, D.K., Wanninkhof, R., Millero, F. J. & Eakin, M. 2008. Ocean acidification of the Greater Caribbean Region

- 1996–2006. *Journal of Geophysical Research*, 113, C10031. Doi:10.1029/2007JC004629.
- Grasshoff, K. 1964. Zur bestimmung von nitrat in meer-und trinkasser. *Kieler Meeresforsch*, 20, 1, 5-11.
- Huang, W.J., Cai, W.J. & Hu, X. 2021. Seasonal Mixing and Biological Controls of the Carbonate System in a River-Dominated Continental Shelf Subject to Eutrophication and Hypoxia in the Northern Gulf of Mexico. *Frontiers in Marine Science*, 8, 621243. Doi: 10.3389/fmars.2021.621243.
- Johnson, R.A. & Wichern, D.W. 1992. *Applied multivariate statistical analysis*, Third Edition. New York, USA: Prentice Hall International Editions.
- Kerr D.E., Brown, P.J., Grey, A. & Kelleher, B.P. 2021. The influence of organic alkalinity on the carbonate system in coastal waters. *Marine Chemistry*, 237, 104050.
- Koroleff, F. 1976. Determination of nutrients. In: *Methods of Seawater Analysis*, K. Grasshoff (Ed), Weinheim, Germany; New York, USA: Verlag Chemie.
- Land, P.E., Findlay, H.S., Shutler, J. D., Piolle, J.F, Sims, R., Green, H., Kitidis, V., Polukhin, A.I. & Pipko, I. 2023. Ocean SODA-MDB: a standardised surface ocean carbonate system dataset for model–data intercomparisons. *Earth System Science Data*, 15, 921–947. <https://doi.org/10.5194/essd-15-921-2023>.
- Lewis, E. & Wallace, D. 1998. Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy Tennessee, USA.
- Lodeiros, C & Freites, L. 2008. Estado actual y perspectivas del cultivo de moluscos bivalvos en Venezuela. En: Estado actual del cultivo y manejo de moluscos bivalvos y su proyección futura: factores que afectan su sustentabilidad en Latinoamérica. En (Ed) A. Lovatelli, U. Iker, & A. Farías, Taller técnico regional de la FAO. FAO Actas de pesca y acuicultura. N° 12, Roma, Italia.
- Lorenzen, C. J. 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep Sea Research*, 13, 223-227.
- Márquez, A. 2015. Dinámica de nutrientes y del sistema carbónico en la depresión oriental de la cuenca de Cariaco, Venezuela. Tesis de Doctorado en Ciencias Marinas, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Márquez, A., Senior, W., Benítez, A., Fermín I., Martínez, G., González, Á, Castañeda, J., Alcalá, L. & de la Cruz, R. 2011. Sector oriental del golfo de Cariaco, Venezuela. Una descripción de su dinámica hidroquímica, procesos, y del rol de la surgencia costera estacional. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 50, 2, 255-272.
- Martini, A., Calí, M., Capoccioni, F., Martinoli, M., Pulcini, D., Buttazzoni, L., Moranduzzo, T., Giacomo. & Pirlo, G. 2022. Environmental performance and shell formation-related carbon flows for mussel farming systems. *Science of The Total Environment*, 831, 154891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154891>.
- Millero, F.J. 1995. The thermodynamics of the carbonic acid system in the oceans. *Geochemical and Cosmochimical Acta*. 59: 661–667.

- Mullin, J. & Riley, J. 1955. The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to sea water. *Analytica Chimica Acta*, 12, 162-170.
- Murphy, J. & Riley, J. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chemical Acta*, 12, 162-170.
- Núñez, J., Ariza, G.L, & Jiménez, M. 2011. Evaluación de la estructura de las comunidades coralinas en la franja sublitoral de la zona costera sur del golfo de Cariaco, Venezuela. Parte I: Eje Turpialito-Quetepe. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 50(2): 149-159.
- Okuda, T., García, A., Bonilla, J. & Cedeño, G. 1978. Características hidrográficas del golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 17, 69-88.
- Pérez, F.F. & Fraga, F. 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Marine Chemistry*, 21, 169–182.
- Romero, O., Thunell, R.C., Astor, Y.M. & Varela, R. 2008. Seasonal and interannual dynamics in diatom production in the Cariaco Basin, Venezuela. *Deep Sea Research I*, 56, 571-581.
- Sarmiento, J.L & Gruber, N. 2006. *Ocean biogeochemical dynamics*. Princeton, New Jersey, USA: Princeton University Press.
- Scranton, M., McIntyre M., Astor, Y.M., Taylor, R., Muller-Karger, F. & Fanning, K. 2006. Temporal variability in the nutrient chemistry of the Cariaco basin. IN. Neretin, N (Ed). Past and present water column anoxia, Springer. Netherlands.
- Smaal, A.C., Ferreira, J.G., Grant, J., Petersen J.K & Strand, Ø. 2019. Goods and Services of Marine Bivalves. Aad C. Smaal., Joao G. Ferreira., Jon Grant., Jens K. Petersen., Øivind Strand Editors. Cham, Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96776-9>.
- Strickland, J. & Pearson, T. 1972. *A practical Handbook of seawaters Analysis*, 2Edition. Bulletin - Fisheries Research Board of Canada. Canada.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. 1981. *Aquatic Chemistry*, 2 edition, New York. USA. Wiley Interscience.
- Suplicy, F.M. 2020. A review of the multiple benefits of mussel farming. *Reviews in Aquaculture*, 12. (1), 204–223. <https://doi.org/10.1111/raq.12313>.
- Thunell, R., Sigman, D., Muller-Karger, F., Astor, Y.M. & Varela, R. 2004. Nitrogen isotope dynamics of the Cariaco Basin, Venezuela. *Global Biogeochemical Cycles*, 18,1-13.
- Treguer, P. & Le Corre, P. 1975. *Manual d'analyses des sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilization de l' Auto-Analyzer II*. Techicon. LOC-UBO. 2Ed. Paris, France.
- Yang, B., Zhang, Z., Cui Z., Xie, Z., Chen, B., Zheng, H., Liao, B., Zhou, J. & Xiao, B. 2023. Multiple Factors Driving Carbonate System in Subtropical Coral Community Environments along Dapeng Peninsula, South China Sea. *Atmosphere*, 14, 688. <https://doi.org/10.3390/atmos14040688>.
- Yang, W., Guo, X., Cao, Z., Xu, Y., Wang, L, Guo, L. & Dai, M. 2021. Seasonal

dynamics of the carbonate system under complex circulation schemes on a large continental shelf: The northern South China Sea. *Progress in Oceanography*, 197: 102630.

Zeebe, R. & Wolf-Gladrow, D. 2001. *CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier Oceanography Series: 65, 346.