

# CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL ASOCIADOS AL AFLORAMIENTO COSTERO FRENTE A CALLAO (12°S) Y PISCO (14°S)

## GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE SEDIMENTS FROM THE CONTINENTAL SHELF ASSOCIATED WITH THE COASTAL UPWELLING OFF CALLAO (12°S) AND PISCO (14°S)

Juana Solís<sup>1</sup>      Michelle Graco<sup>1</sup>      Federico Velazco<sup>1</sup>      Wilson Carhuapoma<sup>1</sup>  
Lisbeth Luciano<sup>2</sup>      Juan Carlos Ernesto Fernández<sup>1</sup>      Junior Advíncula<sup>1</sup>

<https://doi.org/10.53554/boletin.v38i1.383>

### RESUMEN

SOLÍS, J., GRACO, M., VELAZCO, F., CARHUAPOMA, W., LUCIANO, L., FERNÁNDEZ, J. C. E. & ADVÍNCULA, J. (2023). Caracterización geoquímica de los sedimentos de la plataforma continental asociados al afloramiento costero frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S). *Bol Inst Mar Perú*, 38(1), 94-113.- Las características biogeoquímicas de los sedimentos marinos y el agua intersticial de la plataforma continental frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S), entre 2013 y 2019, fueron estudiadas como parte de los objetivos del proyecto nacional "Estudio integrado del Afloramiento Costero en el margen peruano". Sedimentos con alta carga de materia orgánica total (> 13 %) se observaron tanto en Callao como en Pisco, incrementándose significativamente del Callao hacia la plataforma externa. Se registró alto contenido de carbono orgánico total, así como que el contenido de carbonato de calcio fluctuó, en promedio, entre 12 y 18 % para Callao y 15 y 18 % para Pisco, identificándose cambios temporales que reflejaron cambios oceanográficos. El cociente C/N en la plataforma continental frente a Callao y Pisco, varió entre 6 y 11, indicando el predominio de materia orgánica (MO) de origen fitoplanctónico. En el caso de Callao se observó MO más lábil en la plataforma externa mientras que, en la zona más costera se detectó disminución importante de nitrógeno, indicando intenso reciclaje en condiciones deficientes en oxígeno. El análisis de perfiles de pH y sulfuros, indican mayor actividad sulfato reductora en Callao que en Pisco. Sin embargo, con excepción de la estación más costera de Callao (E0) no se observó acumulación de sulfuros de hidrógeno, lo cual podría relacionarse con procesos de oxidación asociados a la presencia de metales redox sensitivos como el hierro.

PALABRAS CLAVE: materia orgánica, sedimentos, afloramiento, Callao, Pisco

### ABSTRACT

SOLÍS, J., GRACO, M., VELAZCO, F., CARHUAPOMA, W., LUCIANO, L., FERNÁNDEZ, J. C. E. & ADVÍNCULA, J. (2023). *Geochemical characterization of the sediments from the continental shelf associated with the coastal upwelling off Callao (12°S) and Pisco (14°S)*. *Bol Inst Mar Peru*, 38(1), 94-113.- The biogeochemical characteristics of marine sediments and interstitial water on the continental shelf off Callao (12°S) and Pisco (14°S) were investigated between 2013 and 2019 as part of the objectives of the national project "Integrated Study of Coastal Upwelling in the Peruvian Margin." Both Callao and Pisco exhibited sediments with high total organic matter (> 13%), with a significant increase towards the outer shelf. The analysis revealed elevated levels of total organic carbon and varying percentages of calcium carbonate (averaging 12-18% for Callao and 15-18% for Pisco), indicating temporal changes associated with oceanographic variations. The C/N ratio on the continental shelf off Callao and Pisco ranged from 6 to 11, reflecting the predominance of phytoplankton-derived organic matter (OM). Notably, Callao displayed more labile OM on the outer shelf, while the coastal zone exhibited a significant decrease in nitrogen, indicating intense recycling under oxygen-deficient conditions. pH and sulfide profiles suggested greater sulfate-reducing activity in Callao compared to Pisco, although hydrogen sulfide accumulation was not observed, possibly due to oxidation processes influenced by redox-sensitive metals like iron.

KEYWORDS: organic matter, sediments, upwelling, Callao, Pisco

## 1. INTRODUCCIÓN

Se reconoce que procesos como producción primaria, aporte de material alóctono, profundidad de la columna de agua, tasas de sedimentación, bioperturbación y concentración de oxígeno disuelto son responsables de la composición bio-

## 1. INTRODUCTION

Processes such as primary production, allochthonous material contribution, water column depth, sedimentation rates, bioturbation, and dissolved oxygen concentration are acknowledged as key drivers of the biogeochemical com-

1 IMARPE, DGIOCC. jsolis@imarpe.gob.pe

2 Universidad Nacional Federico Villarreal, Lima, Perú

geoquímica de los sedimentos y de los componentes del agua intersticial retenida en los poros de los sedimentos recientes, afectando los ciclos biogeoquímicos como los del carbono, nitrógeno, fósforo y metales traza (NILSEN & DELANEY, 2005). En el sedimento ocurren una serie de reacciones diagenéticas, de transformación y degradación de la materia orgánica, que pueden liberar o fijar elementos y compuestos en el agua intersticial, influyendo en la columna de agua suprayacente (BERNER, 1980; KLUMP & MARTENS, 1987; FARÍAS, CHUECAS & SALAMANCA, 1996; FARÍAS, SALAMANCA & CHUECAS, 1994). En condiciones deficientes de oxígeno, la respiración de la materia orgánica ocurre mediante la utilización de otros compuestos, formas oxidadas de nitrógeno o azufre o metales traza como aceptores de electrones, generando especies reducidas como amonio o nitrógeno gaseoso, sulfuros, etc.

En particular, la formación de sulfuros en los ambientes marinos es mayormente biogénica y la controlan los procesos de respiración de la materia orgánica en ausencia de oxígeno y poblaciones microbianas que utilizan el sulfato como aceptor de electrones y oxidan la materia orgánica, produciendo sulfuro de hidrógeno además de otros compuestos de azufre. Este proceso está controlado por la calidad y cantidad de materia orgánica bajo un régimen anaeróbico que puede determinar un importante intercambio con la columna de agua y la generación de plumas sulfurosas en la costa (CANFIELD *et al.*, 1993b; DALE *et al.*, 2015).

El presente estudio tiene como objetivo comprender la biogeoquímica de los sedimentos de la plataforma de la zona central del afloramiento costero frente a Perú, en diferentes estaciones y condiciones climáticas investigadas entre el 2013 y 2019. Se determinó la tendencia y variabilidad de las características geoquímicas de los sedimentos superficiales y del agua intersticial en la capa superior de testigos cortos de sedimentos, colectados en la Línea Callao y Pisco. Esto en base a los resultados del análisis de materia orgánica total, carbono orgánico total y análisis elemental de carbono total y nitrógeno total en el sedimento, así como del pH y concentraciones de sulfuros en el agua intersticial.

position of sediments and the interstitial water components held within the pores of recent sediments. These processes significantly influence biogeochemical cycles, including carbon, nitrogen, phosphorus, and trace metals (NILSEN & DELANEY, 2005). Within sediments, a range of diagenetic reactions, transformations, and organic matter degradation occur, releasing or sequestering elements and compounds within the interstitial water and exerting influence on the overlying water column (BERNER, 1980; KLUMP & MARTENS, 1987; FARÍAS, SALAMANCA & CHUECAS, 1994; FARÍAS, CHUECAS & SALAMANCA, 1996). Under oxygen-deficient conditions, organic matter respiration relies on alternative compounds, oxidized forms of nitrogen or sulfur, and trace metals as electron acceptors, resulting in the generation of reduced species such as ammonium, nitrogen gas, sulfides, and others.

The biogenic formation of sulfides in marine environments is primarily driven by the microbial respiration of organic matter in oxygen-depleted conditions. Sulfate-utilizing microbial populations oxidize organic matter, resulting in the production of hydrogen sulfide and other sulfur compounds. This process, occurring under anaerobic regimes, is influenced by the quality and quantity of organic matter and can have significant implications for the exchange with the water column and the formation of sulfide plumes along the coastal areas (CANFIELD *et al.*, 1993b; DALE *et al.*, 2015).

The aim of this study is to investigate the biogeochemistry of sediments in the central zone of the Peruvian coastal upwelling, encompassing different stations and climatic conditions from 2013 to 2019. We assessed the trends and variability of geochemical characteristics in surface sediments and interstitial water within the upper layer of short sediment cores collected along the Callao and Pisco Line. Our analysis included measurements of total organic matter, total organic carbon, elemental composition of carbon and nitrogen in sediments, as well as pH and sulfide concentrations in the interstitial water.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El área de estudio se encuentra frente a Callao (12°02,804'S) y frente a Pisco (14°7,416'S) siguiendo una transecta que presenta 8 estaciones distribuidas entre la costa y las 50 mn en ambos lugares (Fig. 1). Los muestreos se realizaron entre el 2013 y 2019, en las operaciones "Crucero Intensivos Oceanográfico" (CRIO) y en los monitoreos estacionales de la línea Callao, como parte de la componente geológica del proyecto "Estudio Integrado del Afloramiento Costero" del Instituto del Mar del Perú.

Los testigos de sedimento de la línea Callao se obtuvieron en las estaciones ubicadas en la plataforma interna y en la plataforma externa – talud (E-0, E-2 y E-5) que se encuentran a 36 m, 93 m y 178 m de profundidad (Tabla 1). En el Perfil Pisco, cuya plataforma es mucho más estrecha, se muestrearon las estaciones 13 12 y 11 a profundidades de 120 m, 180 m y 300 m, respectivamente (Tabla 1).

Se obtuvieron, con un multisacatestigo, muestras de sedimentos recientes colectados con draga y agua intersticial de los primeros 10 cm, durante el desarrollo de las operaciones de mar. Los contenidos de materia orgánica total y carbonatos totales se determinaron mediante el método de pérdida de peso por ignición según DEAN

## 2. MATERIALS AND METHODS

The study area encompasses the regions off Callao (12°02.804'S) and Pisco (14°7.416'S), following a transect with 8 stations spanning from the coastal zone to 50 nm in both locations (Fig. 1). Sampling was conducted between 2013 and 2019 during the "Intensive Oceanographic Cruises" (CRIO in Spanish) and seasonal monitoring along the Callao Line, as part of the geological component of the "Integrated Study of Coastal Upwelling" project by the *Instituto del Mar del Perú*.

The sediment cores from the Callao Line were obtained at stations located on the inner shelf and outer shelf-slope (E-0, E-2, and E-5) at depths of 36 m, 93 m, and 178 m (Table 1). In the Pisco Profile, which features a narrower shelf, stations 13, 12, and 11 were sampled at depths of 120 m, 180 m, and 300 m, respectively (Table 1).

Samples of recent sediments were collected using a multi-core sampler, along with interstitial water from the top 10 cm, during the course of the research cruises. The determination of total organic matter and total carbonates was carried out using the weight loss-on-ignition method described by DEAN (1974). Organic carbon was quantified using the back-titration technique as

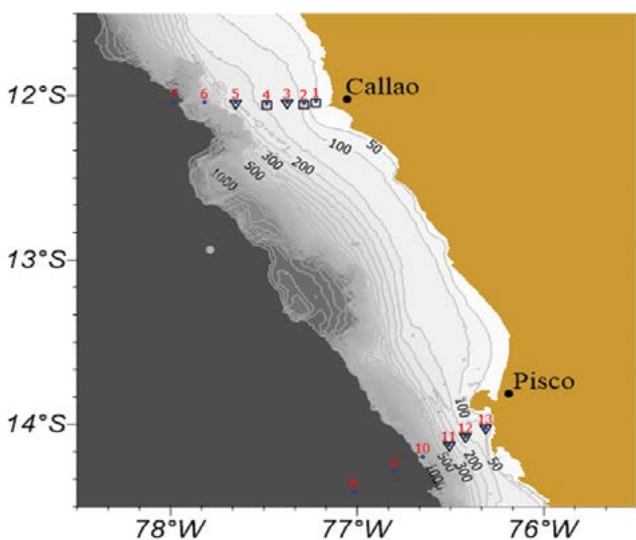


Figura 1.- Carta de Posiciones de estaciones correspondientes a la Línea Callao y Pisco. Cruceros CRIO y Línea Callao/ 2013-2019  
 Figure 1. Station Positions Chart corresponding to the Callao and Pisco Line. CRIO Cruises and Callao Line (2013-2019)

Tabla 1.- Posiciones Líneas Callao y Pisco, 2013-2019

Table 1. Callao and Pisco Line Positions (2013 – 2019)

Estación	Ubicación	Profundidad (m)
<b>Callao</b>		
E1	12°01,985'S – 77°22,325'W	489
E2	12°02,716'S – 77°27,060'W	93
E3	12°03,348'S – 77°38,472'W	117
E4	12°05,926'S – 77°49,059'W	143
E5	12°06,426'S – 77°58,043'W	178
<b>Pisco</b>		
E 11	14°07,416'S - 76°30,910'W	489
E12	14°05,059'S - 76°26,804'W	180
E13	14°02,430'S - 76°21,860'W	120

(1974). El carbono orgánico se determinó con la técnica de titulación por retroceso de GAUDETTE, FLIGHT, TONER y FOLGER (1974). Para el carbono y nitrógeno total, las muestras de sedimentos fueron molidas en un mortero de ágata y analizadas en el equipo Analizador elemental marca Perkin Elmer serie II 2400. Los análisis de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT) fueron realizados por duplicado y los resultados se expresaron como porcentaje (%) en peso. Cabe indicar que el CT incluye tanto la señal del carbono orgánico como el contenido de carbonatos.

Los valores pH se obtuvieron con un medidor de pH Mettler Toledo en el agua intersticial a intervalos de 1 cm, en los primeros 11 cm; con el fin de evitar la oxidación, las medidas se realizaron a bordo de la embarcación inmediatamente después de extraer los testigos. Para determinar el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en el agua intersticial de la matriz sedimentos, la muestra se preservó y en laboratorio se aplicó el método colorimétrico de azul de metileno, descrito por STRICKLAND & PARSONS (1972). El potencial redox (Eh) se midió con un electrodo de Ag/AgCl previamente calibrado con una solución de KCl al 3 %.

### 3. RESULTADOS

#### Materia Orgánica Total (MOT)

Las Tablas 2 y 3 presentan los valores promedio de MOT, obtenidos durante los monitoreos realizados entre los años 2013 y 2019 en estaciones a lo largo de una transecta entre la costa y el océano frente a Callao y Pisco. En el Callao el promedio de MOT fue de 8,54 % localizado en la estación más costera (E0) el 2018, el valor máximo fue 29,21 % en la estación E5 (ubicada en la plataforma externa) el 2016. En el caso de Pisco los sedimentos no presentaron valores tan bajos como los registrados en Callao; el valor mínimo fue de 13,44 % en la estación intermedia E12 (diciembre 2016) y máximo 28,68 % en la estación más costera E13 (diciembre 2016).

Mientras Callao mostró clara diferencia entre la plataforma interna y externa, incrementándose significativamente en la E5 que alcanzó mayor contenido de MOT con promedio cercano al 30 %, Pisco no presentó diferencias significativas a lo largo de la transecta (Fig. 2).

outlined by GAUDETTE, FLIGHT, TONER & FOLGER (1974). Sediment samples were ground in an agate mortar for the analysis of total carbon and total nitrogen, which were measured using a Perkin Elmer Series II 2400 Elemental Analyzer. Duplicate measurements were performed for both total carbon (TC) and total nitrogen (TN), and the results were expressed as weight percentage (%). It is important to note that TC encompasses both the signal from organic carbon and the carbonate content.

pH values were measured in the interstitial water of sediment samples at 1 cm intervals within the top 11 cm using a Mettler Toledo pH meter. To prevent oxidation, measurements were taken immediately after retrieving the sediment cores on board the vessel. The determination of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) in the interstitial water was conducted using the methylene blue colorimetric method described by STRICKLAND & PARSONS (1972). The redox potential (Eh) was measured using a calibrated Ag/AgCl electrode with a 3% KCl solution.

### 3. RESULTS

#### Total Organic Matter (TOM)

Tables 2 and 3 show the average values of total organic matter (TOM) obtained during the monitoring campaigns conducted from 2013 to 2019 at stations along a transect from the coast to the offshore regions of Callao and Pisco. In Callao, the average TOM was 8.54%, recorded at the most coastal station (E0) in 2018, with a maximum value of 29.21% observed at station E5 (located on the outer shelf) in 2016. Regarding Pisco, the sediments exhibited higher values compared to Callao, with a minimum of 13.44% recorded at the intermediate station E12 (December 2016) and a maximum of 28.68% at the most coastal station E13 (December 2016).

Callao demonstrated a distinct contrast between the inner and outer shelf, with a substantial increase observed at station E5, reaching a higher average TOM content of approximately 30%. Conversely, Pisco did not exhibit significant variations across the transect, maintaining relatively consistent levels throughout (Fig. 2).

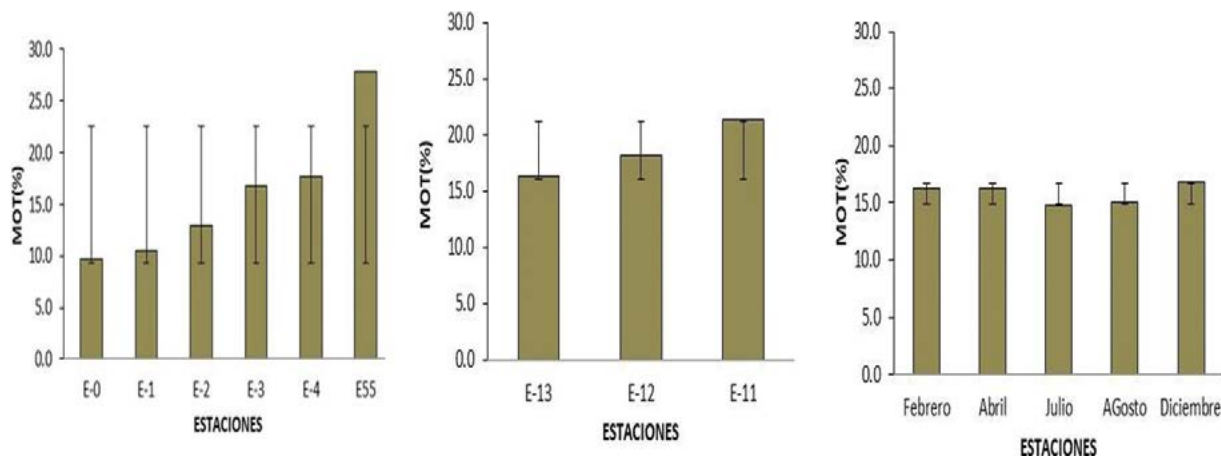


Figura 2.- Valores promedio de Materia Orgánica Total para 2013-2019: línea Callao (izquierda), línea Pisco (centro) y promedios estacionales en la línea Callao (derecha) (las barras indican Desviación Estándar (DE))

Figure 2. Average Total Organic Matter values for 2013-2019: Callao Line (left), Pisco Line (center), and seasonal averages on the Callao Line (right) (bars indicate Standard Deviation (SD))

La mayor cobertura temporal de los muestreos en el Callao, permitió realizar una serie de tiempo de promedios anuales para las estaciones de la plataforma interna y externa que se presenta en la figura 3. Los datos indican que el contenido de MOT se mantiene en el tiempo en cada estación no observándose cambios significativos. Los resultados por muestreo indican que las diferencias espaciales se mantienen, las estaciones ubicadas en la plataforma interna presentan menores porcentajes de MOT, incrementándose en la plataforma media (E3 y E4, Tabla 2), alcanzando mayores valores en la estación 5 (E5).

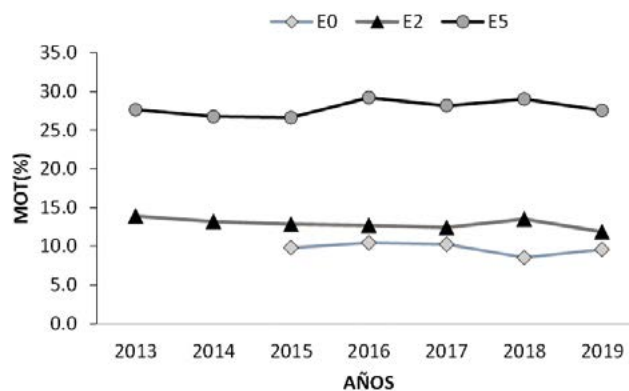


Figura 3.- Variación interanual de la concentración de Materia Orgánica Total frente a Callao

Figure 3. Interannual variation of the concentration of Total Organic Matter in front of Callao

### Carbono Orgánico Total (COT)

La acumulación de COT ocurre sobre una amplia zona de la plataforma continental frente a Perú. En el caso del Callao podemos observar que disminuye hacia la costa y se incrementa en las estaciones asociadas con la plataforma intermedia (E3) y externa (E4 y E5), como muestra la figura 4, siguiendo el patrón de la MOT; a diferencia de esta última, la máxima concentración promedio fue registrada en la E4 (Fig. 2). En el caso de Pisco existe un gradiente costa-océano, con máximo de COT en la estación más profunda. Los valores en las estaciones costeras son mayores (> 6 %) a los encontrados en la plataforma interna de Callao (2 %). En relación con los cambios en las diferentes estaciones del año en el caso de Callao no hubo un cambio significativo; la mayor variabilidad se registró en junio y las menores concentraciones se detectaron en agosto y diciembre (Fig. 4).

The extensive temporal coverage of the sampling in Callao allowed for the construction of an annual time series of average values for the inner and outer shelf stations, as depicted in Figure 3. The data demonstrate a stable trend in TOM content across time, with no significant variations observed at each station. The sampling results confirm the spatial variations, with lower TOM percentages found in the inner shelf stations. The TOM content increases in the middle shelf (E3 and E4, Table 2), reaching higher values at Station 5 (E5).

### Total Organic Carbon (TOC)

The accumulation of TOC spans a wide area of the Peruvian continental shelf. In the case of Callao, TOC decreases towards the coast and increases at stations associated with the

Tabla 2.- Datos geoquímicos del Crucero CRIO (Callao) entre 2013 y 2019

Table 2. Geochemical data from the CRIO Cruise (Callao) between 2013 and 2019

E0					
Prom/Callao	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Año/2013					
Año/2014					
Año/2015	9.81	10.86		3.79	0.2
Año/2016	10.45	15.91	1.97	6.97	0.9
Año/2017	10.25	16.95	2.13	3.275	0.3
Año/2018	8.54	20.44	0.82	3.783	0.4
Año/2019	9.60	19.64	4.12	2.93	0.4
E1					
Prom/Callao	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Año/2013	11.62	13.39	5.04	2.95	0.33
Año/2014	9.93	11.5	4.645	2.495	0.33
Año/2015	8.94	11.95	2.23	3.78	0.30
Año/2016	11.48	15.83		3.25	0.44
Año/2017					
Año/2018					
Año/2019					
E2					
Prom/Callao	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Año/2013	14.55	14.07	6.09	3.83	0.23
Año/2014	19.54	14.05	6.16	8.97	0.35
Año/2015	16.17	13.59	2.46	4.49	0.22
Año/2016		12.86		2.85	0.59
Año/2017		13.51	2.44	4.35	0.39
Año/2018		19.63	3.43	4.93	0.47
Año/2019		18.81	4.69	4.21	0.57
E3					
Prom/Callao	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Año/2013	14.55	12.81	6.16	3.25	0.20
Año/2014	19.54	13.07	4.85	2.93	1.31
Año/2015	16.17	13.14	2.90	3.88	0.21
Año/2016					
Año/2017					
Año/2018					
Año/2019					
E4					
Prom/Callao	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Año/2013	18.14	12.63	5.98	5.505	0.25
Año/2014	19.03	12.92	7.57	2.795	1.24
Año/2015	19.69	13.68		5.62	0.25
Año/2016	13.81	8.22		1.77	0.86
Año/2017					
Año/2018					
Año/2019					
E5					
Prom/Callao	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Año/2013	27.65	16.52	7.8	7.88	0.99
Año/2014	26.76	13.37	4.82	2.82	0.63
Año/2015	26.64	16.55		7.69	0.34
Año/2016	29.21	18.00	2.63	2.93	0.36
Año/2017	28.16	19.32	2.97	10.725	1.26
Año/2018	29.02	19.45	4.55	6.285	0.94
Año/2019	27.56	27.37	6.82	9.305	1.43

Las series de tiempo del promedio anual del COT en las estaciones de la plataforma interna y externa (E0, E2 y E5 respectivamente) de la línea Callao se presentan en la figura 5. Se puede observar que todas las estaciones presentaron mayores valores de COT en el 2013 y 2019. En el caso de Pisco el valor más bajo fue registrado en abril 2017 (Tabla 3).

middle (E3) and outer (E4 and E5) platforms, as depicted in Figure 4, following the same pattern as TOM. However, unlike TOM, the highest average concentration was recorded at Station E4 (Fig. 2). In Pisco, there is a coast-to-ocean gradient, with the highest TOC values found at the deepest station. The coastal stations exhibit higher values (>6%) compared to the inner Callao shelf (2%). Concerning seasonal

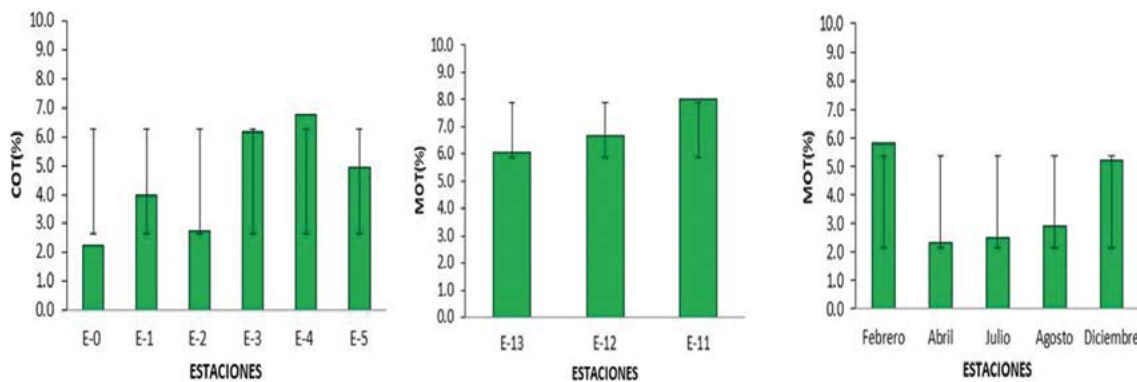


Figura 4.- Valores promedio de Carbono Orgánico Total por estación en la línea Callao (izquierda), línea Pisco (centro) y en promedios por mes en Callao (derecha). 2013-2019. (Las barras indican DE)

Figure 4. Average values of Total Organic Carbon per station in the Callao Line (left), Pisco Line (center) and in averages per month in Callao (right). 2013-2019. (Bars indicate SD)

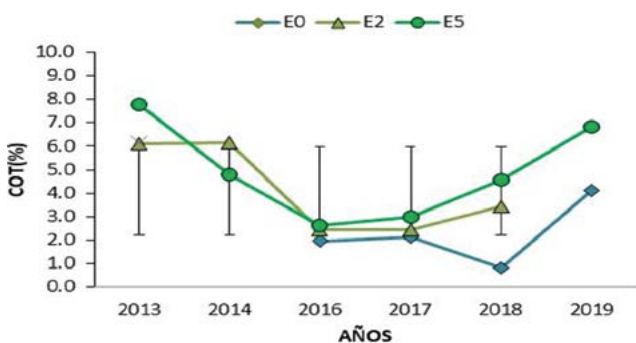


Figura 5.- Variación interanual de la concentración de carbono orgánico total (COT). Línea Callao, 2013-2019. (Las barras indican DE)

Figure 5. Interannual variation of total organic carbon (TOC) concentration. Callao Line, 2013-2019. (Bars indicate SD)

### Carbonatos Totales (CaCO<sub>3</sub>)

El rango de porcentaje de CaCO<sub>3</sub> para Callao estuvo entre 11,50 % (E1, plataforma interna 2014) y 27,37 % (plataforma externa E5, 2019). En Pisco los valores fluctuaron en un rango similar, entre 10,64 % (E12, intermedia 2016) y 26,26 % en abril 2017 (Tablas 2, 3).

El análisis de la distribución de carbonatos en la transecta de Callao mostró un ligero incremento hacia el talud (E5) aunque la diferencia no es significativa en el set de datos. En el caso de Pisco no hay diferencias en la transecta (Fig. 6). Tampoco se observan cambios en las diferentes estaciones del año.

A escala temporal, el análisis de la serie de tiempo en Callao muestra cierta tendencia a incrementarse desde el 2017 (Fig. 7). En el caso de Pisco se observan menores porcentajes hacia el 2013 en el talud y un ligero incremento hacia el 2017 en las tres estaciones que se mantiene en abril 2018 (Tabla 2).

variations in Callao, no significant changes were observed. June showed the highest variability, while August and December displayed the lowest concentrations (Fig. 4).

Figure 5 presents the annual average total organic carbon (TOC) time series for the inner and outer platform stations (E0, E2, and E5, respectively) of the Callao Line. It is evident from the figure that all stations exhibited higher TOC values in 2013 and 2019. Additionally, in the case of Pisco, the lowest TOC value was recorded in April 2017 (Table 3).

### Total Carbonates (CaCO<sub>3</sub>)

The range of CaCO<sub>3</sub> percentages in Callao varied from 11.50% (E1, inner shelf, 2014) to 27.37% (E5, outer shelf, 2019). Similarly, in Pisco, the values fluctuated within a comparable range, from 10.64% (E12, intermediate shelf, 2016) to 26.26% in April 2017 (Tables 2, 3).

The analysis of carbonate distribution along the Callao transect showed a slight increase towards the slope (E5) although the difference is not significant in the dataset. In the case of Pisco, there are no differences along the transect (Fig. 6). Furthermore, no changes were observed across different seasons of the year.

Temporal analysis reveals a discernible upward trend in Callao since 2017 (Fig. 7). Conversely, in Pisco, lower percentages are observed towards 2013 on the slope, followed by a gradual increase from 2017 across all three stations, which persists until April 2018 (Table 2).

Tabla 3.- Datos geoquímicos del Crucero CRIO (Pisco) entre 2013 y 2019

Table 3. Geochemical data from the CRIO Cruise (Pisco) between 2013 and 2019

E13					
Prom/Pisco	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Ago-13	14.70	15.21	5.47	9.13	1.0
Abr-14	13.06	15.08	8.56	3.02	0.5
Ago-16	20.00	17.02		3.78	1.2
Dic-16	28.68	15.25		9.05	1.6
Feb-17	13.10	16.57		6.37	0.9
Abr-17		19.92	4.75		
Abr-18		10.84	5.4		

E12					
Prom/Pisco	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Ago-13	17.42	15.26	5.47		
Abr-14	20.92	18.85	9.05		
Ago-16	21.33	11.53		10.21	0.13
Dic-16	13.44	10.64		7.64	0.76
Feb-17	16.70	15.81	5.38	2.52	0.36
Abr-17		26.26		9.88	1.78
Abr-18			6.74		

E11					
Prom/Pisco	MOT%	CaCO <sub>3</sub> %	COT%	CT%	NT%
Ago-13					
Abr-14	24.81	11.46	9.95		
Ago-16	22.94	11.42		9.08	0.12
Dic-16	14.81	15.16		6.45	0.98
Feb-17		18.91	6.05	8.75	0.24
Abr-17	20.34	25.21		3.16	1.45
Abr-18		23.58		10.48	1.49

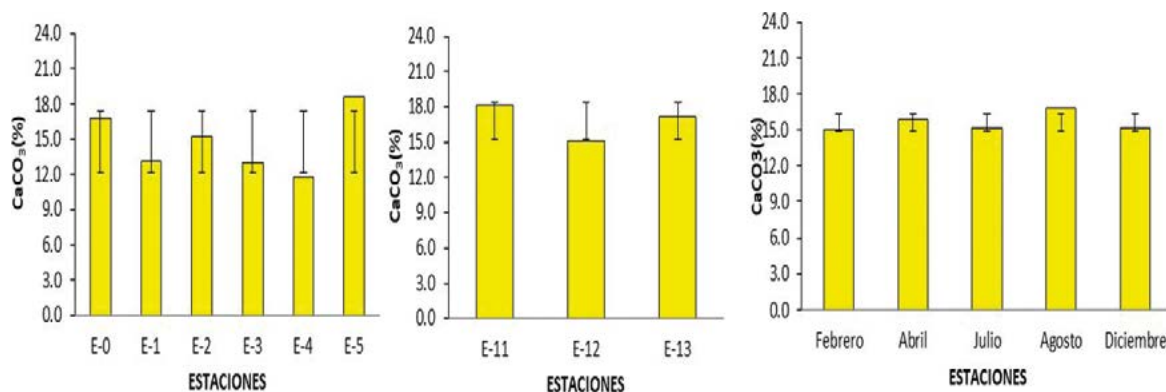


Figura 6.- Valores promedio de Carbonatos Totales por estación para 2013-2019 en la línea Callao (izquierda), línea Pisco (centro) y en promedios por mes en la línea Callao (derecha). Las barras indican DE

Figure 6. Average Total Carbonate values per station for 2013-2019 in the Callao Line (left), Pisco Line (center) and in averages per month in the Callao Line (right). Bars indicate SD

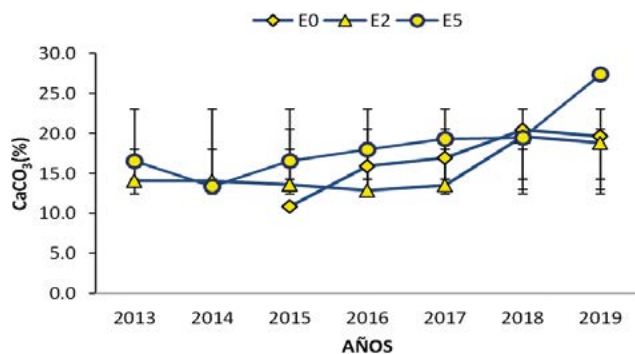


Figura 7.- Variación Interanual de la distribución de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>). Línea Callao 2013-2019. (Las barras indican DE)

Figure 7. Interannual variation of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) distribution. Callao Line 2013-2019. (Bars indicate SD)



### Carbono total (CT) y Nitrógeno total (NT)

La composición elemental de Carbono Total (CT) y Nitrógeno Total (NT) de los sedimentos de la plataforma frente a Callao y Pisco se presentan en la figura 8 (Tablas 2 y 3). Los resultados en Callao muestran al igual que para la MOT y COT cierta variación asociada al gradiente batimétrico, con valores bajos en las estaciones más costeras y someras aumentando hacia la plataforma externa y alcanzando un valor significativamente mayor en la zona más profunda (E5), en particular en el CT.

Al igual que el contenido de MOT, el valor máximo de CT se dio a <200 m de profundidad, alcanzando valor promedio mayor a 8 %. El resto de la transecta fluctuó entre 3 y 4 %. La concentración promedio de NT también se incrementó hacia la plataforma externa acompañada de mayor variabilidad. En Pisco se observó tendencia de incremento del CT hacia el talud, mientras el NT no mostró diferencia significativa (Fig. 8).

### Total Carbon (TC) and Total Nitrogen (TN)

Figure 8 shows the elemental composition analysis of Total Carbon (TC) and Total Nitrogen (TN) in sediments from the shelf off Callao and Pisco (Tables 2 and 3). Consistent with TOM and TOC findings, the results for Callao exhibit variation linked to the bathymetric gradient, showing lower values in the coastal and shallow stations, gradually increasing towards the outer shelf, and significantly peaking at the deepest zone (E5), particularly for TC.

Similar to the TOM content, the maximum TC value was observed at depths below 200 m, with an average exceeding 8%. The remaining stations along the transect exhibited fluctuating values between 3% and 4%. Moreover, the average TN concentration displayed an increasing trend towards the outer shelf, accompanied by higher variability. In the case of Pisco, TC exhibited a rising trend towards the slope, while TN did not exhibit significant differences (Fig. 8).

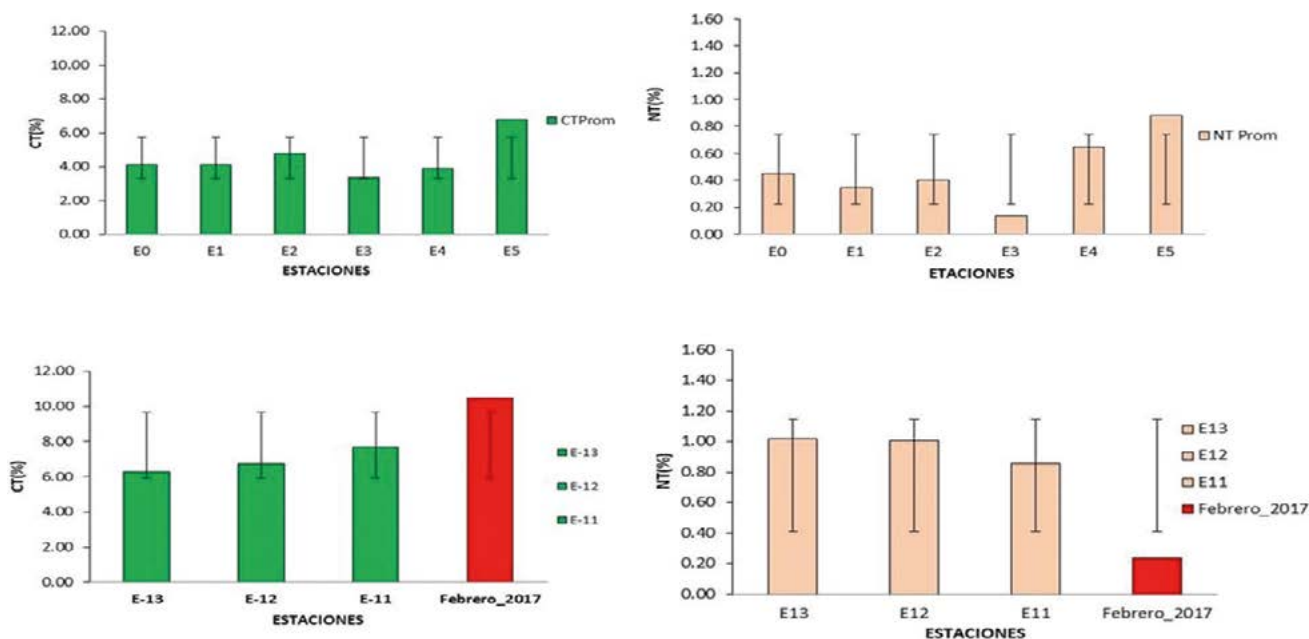


Figura 8.- Variación espacial y temporal (2013-2019) de CT% y NT% en línea Callao (arriba) y línea Pisco (abajo); las barras de error indican DE. Las columnas rojas corresponden al contenido de carbono total y nitrógeno total hallados en los sedimentos marinos colectados en la estación E11 en febrero 2017

Figure 8. Spatial and temporal variation (2013-2019) of TC% and TN% in the Callao Line (top) and Pisco Line (bottom); error bars indicate SD. Red columns correspond to total carbon and total nitrogen content found in marine sediments collected at station E11 in February 2017

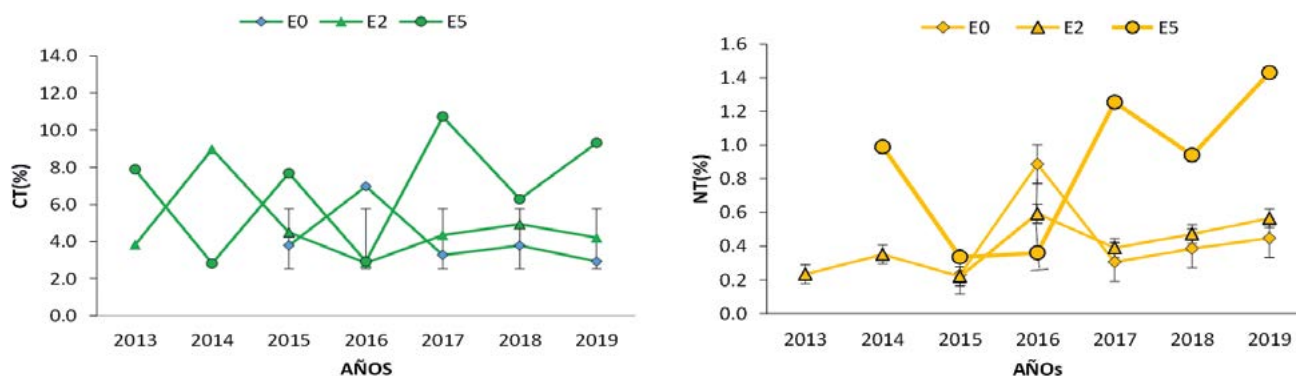


Figura 9.- Variación interanual del CT% (a) y NT% (b) frente a Callao en el período 2013-2019. Las barras indican DE

Figure 9. Interannual variation of TC% (a) and NT% (b) off Callao (2013-2019). Bars indicate SD

En la figura 9 se presenta la serie de tiempo de los resultados de CT y NT en la plataforma interna y externa en Callao. A diferencia de lo observado en MOT, COT y Carbonatos, los valores de CT y NT en cada estación presentan mucha variabilidad en el tiempo. Es bastante notorio en el caso de la E5, estación de la plataforma externa, la disminución significativa del CT en el 2018. En el caso del NT, E5 presenta una disminución en el 2016 y 2015. En E0 por su parte, el NT se incrementa en el 2016 y 2014 mientras disminuye en los años 2015, 2017-18 y 19 lo cual también se muestra en la E2.

En el tiempo, en el caso de Pisco es notoria la diferencia con el valor promedio de febrero 2017 tanto en el CT como en NT, que aparecen menores en relación a los valores promedio encontrados en la transecta (Tabla 3).

## BIOGEOQUÍMICA EN LA COLUMNA DE SEDIMENTO

### Sulfuros y pH

**Callao:** en la figura 10 se presenta la condición de pH y sulfuros para los sedimentos de las estaciones E2 y E5, durante un período productivo como fue abril/otoño entre 2015 y 2019. En el caso del **pH**, las condiciones de mayor "acidez" se encuentran en general en superficie y los valores se van incrementando con la profundidad. En abril 2018, la estación más costera fue la que presentó menores valores de pH (< 6, 5). Los **sulfuros** en general, tienden a incrementarse también con la profundidad conforme el ambiente se vuelve más reducido, anóxico y se incrementan las tasas de sulfato reducción. Bajos valores se registraron en 2015 (no se presentan datos del 2016) en los sedimentos costeros (E2) cuyas

Figure 9 displays the time series of TC and TN results for the inner and outer shelf in Callao. Unlike the observed patterns in TOM, TOC, and Carbonates, the TC and TN values at each station exhibit substantial temporal variability. This variability is particularly pronounced at E5, the outer shelf station, where a significant decrease in TC is observed in 2018. Regarding TN, E5 shows a decline in both 2016 and 2015. In E0, on the other hand, TN increases in 2016 and 2014, while decreasing in 2015, 2017-18, and 2019, a trend also observed in E2.

In the temporal context, a noticeable difference is observed in Pisco regarding the average values of February 2017 for both TC and TN, which are comparatively lower than the average values observed along the transect (Table 3).

## BIOGEOCHEMISTRY IN THE SEDIMENT COLUMN

### Sulfides and pH

**Callao:** Figure 10 presents the pH and sulfide conditions for sediments at stations E2 and E5 during a productive period, specifically April/autumn between 2015 and 2019. **pH** conditions indicate higher acidity near the surface, gradually increasing with depth. In April 2018, the coastal station displayed the lowest pH values (< 6.5). **Sulfide** concentrations generally increase with depth, reflecting a more reduced and anoxic environment with enhanced rates of sulfate reduction. Coastal sediments (E2) exhibited lower sulfide concentrations in 2015 (data unavailable for 2016), ranging from 1.16

concentraciones fluctuaron entre 1,16  $\mu\text{M}$  y 20,0  $\mu\text{M}$  y los mayores valores el 2018 alcanzando en el cm 4 concentraciones > 600,0  $\mu\text{M}$  (Fig. 10). A diferencia de esta variabilidad observada en la estación costera, en la estación más oceánica (E5) los diferentes años muestran perfiles con bajas concentraciones (< 40,00  $\mu\text{M}$ ).

Los perfiles de invierno, agosto, entre los años 2017 y 2019, en relación al pH presentan el mismo patrón, aumentando en profundidad y con una condición de mayor acidez o pH más bajo en superficie (Fig. 11). En general, se observan valores más bajos en superficie que los registrados en el período de mayor productividad. Los sulfuros presentan bajos valores en superficie y en general en todo el perfil con concentraciones entre 0,31  $\mu\text{M}$  y 1,31  $\mu\text{M}$ , similares a los distinguidos en abril en E5.

$\mu\text{M}$  to 20.0  $\mu\text{M}$ , while higher concentrations were recorded in 2018, reaching > 600.0  $\mu\text{M}$  at a depth of 4 cm (Fig. 10). In contrast, the more oceanic station (E5) consistently displayed lower sulfide concentrations (< 40.00  $\mu\text{M}$ ) across different years.

Regarding pH, the winter profiles in August from 2017 to 2019 exhibit a consistent pattern, showing an increase with depth and a more acidic condition or lower pH near the surface (Fig. 11). Generally, surface pH values are lower compared to the period of higher productivity. Sulfide concentrations remain relatively low throughout the profiles, ranging from 0.31  $\mu\text{M}$  to 1.31  $\mu\text{M}$ , which is similar to the levels observed in April at E5.

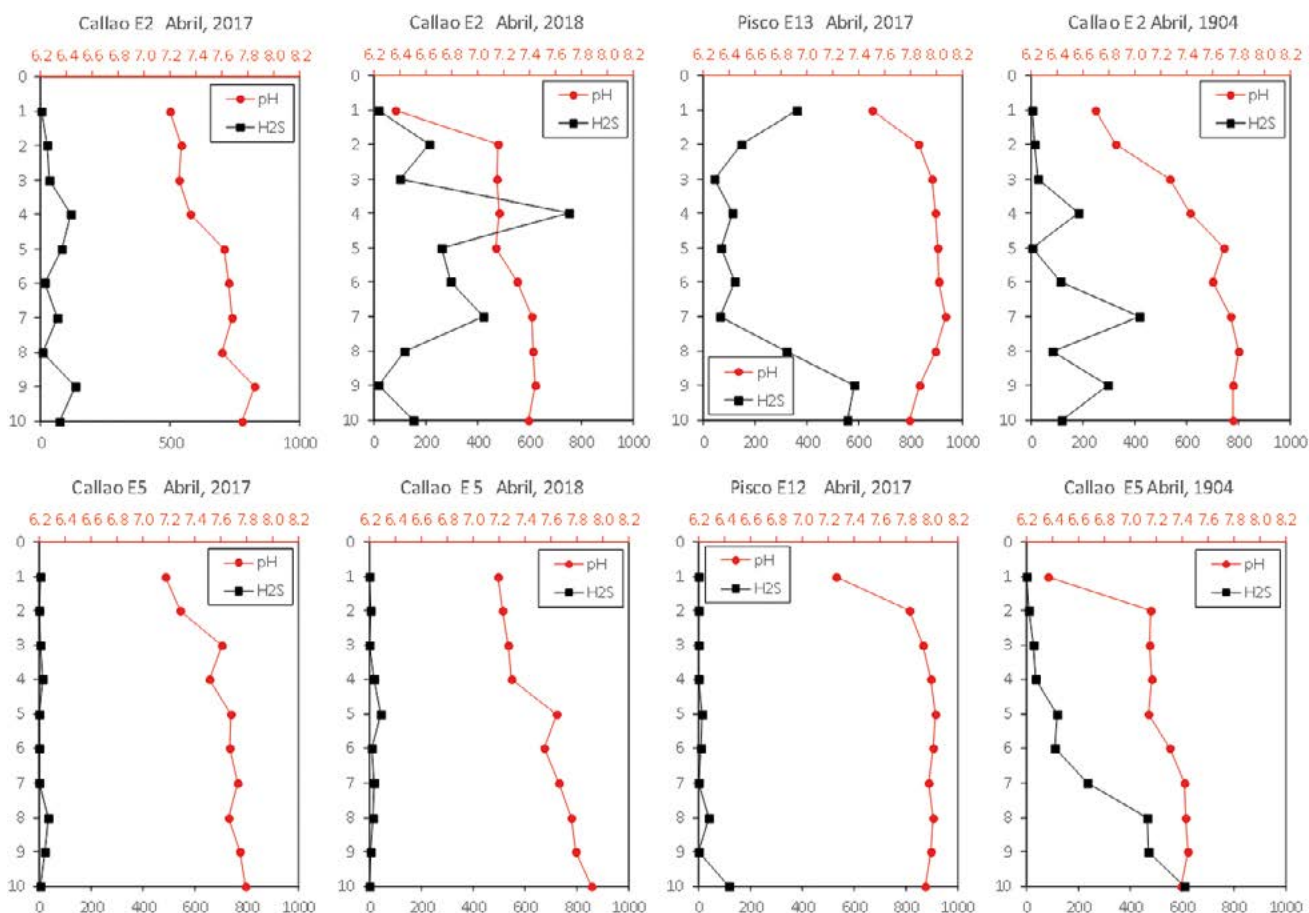


Figura 10.- Perfiles de distribución de pH y sulfuro de hidrogeno. Línea Callao y Pisco (recuadro negro). Crs. 2017-2018 otoño (abril)

Figure 10. pH and hydrogen sulfide distribution profiles. Callao and Pisco line (black box). Crs. 2017-2018 Fall (April)

Finalmente, se analizó la E0 de Callao, en forma separada, ya que es una estación que representa el ambiente más costero y somero. La alta actividad de óxido-reducción se visualiza en valores menores de pH, indicando intensa remineralización de materia orgánica y generación de  $\text{CO}_2$ . Los menores valores se presentaron en abril 2018, que se asocia con un período de alta productividad, y en agosto 2019. En relación al azufre también se observaron altas concentraciones de sulfuros en el sedimento indicando la intensa actividad de sulfato reducción. Los máximos valores de sulfuros (cerca de  $1000 \mu\text{M}$ ) se presentaron en 2018 tanto en abril como en junio, coincidiendo con el menor valor de pH.

En el caso de **Pisco**, solo se tienen resultados de períodos contrastantes como son abril y agosto (Figs. 10, 11). El pH, presentó valores entre 6,40 (superficie, 2018) y 8,20 (profundidad, 2017 y 2019). Los valores de sulfuros en otoño del 2017 y 2018, fueron bajos en superficie (entre  $0,58 \mu\text{M}$  y  $7,80 \mu\text{M}$ ), mientras que, en las secciones más profundas, las concentraciones se incrementaron significativamente, hallándose valores que variaron de  $280,0 \mu\text{M}$  a  $610,0 \mu\text{M}$ , más elevadas que las observadas en Callao con excepción de la E0. Los datos de invierno en Pisco, agosto 2019, mostraron concentraciones en E12 que fluctuaron entre  $0,73 \mu\text{M}$  y  $300,0 \mu\text{M}$ ; mientras que en la estación (E13), más cercana a la costa, variaron de  $2,45 \mu\text{M}$  a  $558,5 \mu\text{M}$ , no muy diferente de lo observado en Callao en el mismo período.

Finally, the E0 station in Callao was separately analyzed as it represents the coastal and shallowest environment. The presence of high redox activity is evident in lower pH values, indicating intense remineralization of organic matter and  $\text{CO}_2$  production. The lowest pH values were observed in April 2018, coinciding with a period of heightened productivity, as well as in August 2019. Additionally, high concentrations of sulfides in the sediment were indicative of intense sulfate reduction activity. The highest sulfide levels (approximately  $1000 \mu\text{M}$ ) occurred in April and June 2018, corresponding to the period of lowest pH values.

Regarding **Pisco**, only contrasting periods, namely April and August, provide available data (Figs. 10, 11). The pH values ranged from 6.40 (surface, 2018) to 8.20 (depth, 2017 and 2019). Sulfide concentrations during the autumn of 2017 and 2018 were low near the surface, ranging between  $0.58 \mu\text{M}$  and  $7.80 \mu\text{M}$ . Nonetheless, in deeper sections, concentrations significantly increased, reaching values from  $280.0 \mu\text{M}$  to  $610.0 \mu\text{M}$ , surpassing those observed in Callao, except for E0. Winter data from Pisco, specifically August 2019, displayed concentrations in E12 ranging from  $0.73 \mu\text{M}$  to  $300.0 \mu\text{M}$ . At the station (E13), closer to the coast, sulfide concentrations varied from  $2.45 \mu\text{M}$  to  $558.5 \mu\text{M}$ , which were not significantly different from those observed in Callao during the same period.

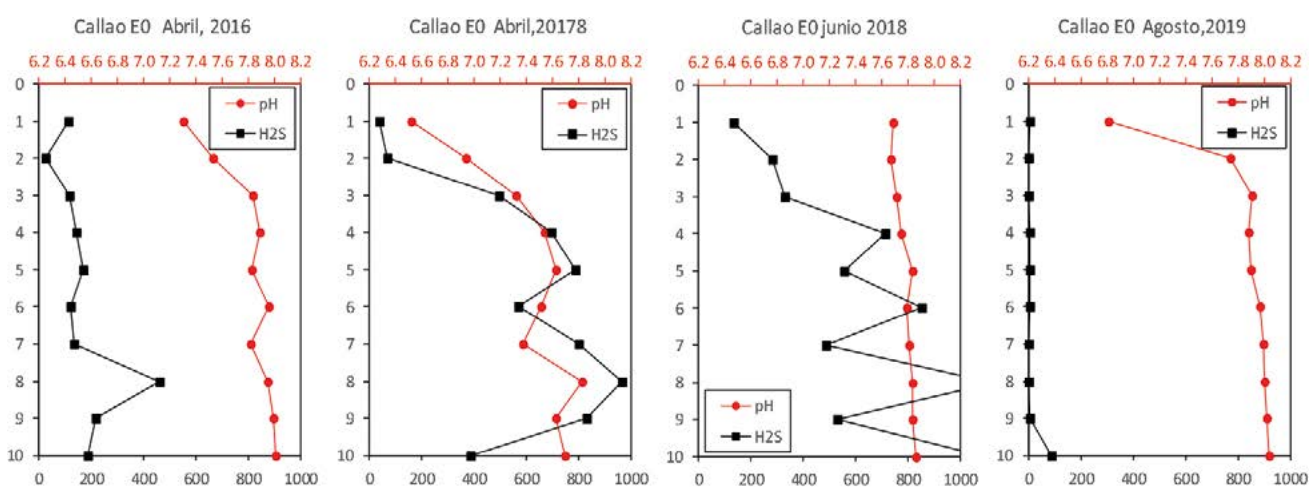


Figura 11.- Perfiles de distribución del sulfuro de hidrogeno y pH. E0, Línea Callao 2016-2019

Figure 11.- Hydrogen sulfide distribution and pH profiles. E0, Callao Line (2016-2019)

#### 4. DISCUSIÓN

Los sedimentos marinos desempeñan un importante papel en el ciclo global del carbono, especialmente en las márgenes continentales donde se depositan elevados contenidos de materia orgánica (MO). Cerca del 95 % de la MO es de origen fitoplanctónico y solo una pequeña fracción alcanza el fondo marino, siendo del orden del 10 % en las zonas costeras (HEDGES & KEIL, 1995). La preservación de la MO en los sedimentos depende de diferentes aspectos como es el tamaño de grano, producción primaria, bioperturbación, tasas de sedimentación (e.g., MULLER & SUSS, 1979; EMERSON & HEDGES, 1988; PEDERSEN & CALVERT, 1990; CANFIELD, 1993). Además, también depende de la condición de oxígeno existente. En efecto, la respiración de la materia orgánica incluye un amplio rango de reacciones tanto aeróbicas como anaeróbicas, en la que diferentes elementos o compuestos participan en el proceso de oxidación-reducción en función a la energía de Gibbs conocidas como reacciones redox (FROELICH *et al.*, 1979). La acumulación de sedimentos con alto contenido de carbono orgánico total (COT) es controlada por la combinación de la elevada productividad primaria cerca de la costa, menor profundidad que favorece el acoplamiento pelágico bentónico y mayor preservación de COT asociada a una alta tasa de sedimentación (STEIN, 1991). La preservación por su parte tendrá, además, como factor clave el oxígeno, pudiendo en ambientes oxigenados, la trama bacteriana respirar más eficientemente la materia orgánica a diferencia de ambientes anóxicos en los que puede favorecerse en mejor preservación (JØRGENSEN, 1983).

##### **Sedimentos del afloramiento costero con alto contenido de materia orgánica y bajo condiciones de ZMO**

En el caso del sistema de afloramiento costero frente a Perú, considerado como un sistema de gran productividad (CHAVEZ & MESSIÉ, 2009) las plataformas están asociadas con un ambiente caracterizado por condiciones de bajas concentraciones de oxígeno y altas concentraciones de CO<sub>2</sub>, asociadas a la alta respiración local de la materia orgánica y a la presencia de la zona de mínima oxígeno (ZMO) (FRIEDERICH, LEDESMA, ULLOA & CHAVEZ, 2008; GUTIÉRREZ *et al.*, 2008; LEDESMA *et al.*, 2011; LEÓN *et al.*, 2011). En consecuencia, el afloramiento costero frente a Perú es un sistema deficiente en oxígeno y de alto carácter corrosivo en sus aguas. Estas condiciones bañan la plataforma, y determinan condiciones de baja bioperturbación (GUTIÉRREZ *et al.*, 2008) lo cual dismi-

#### 4. DISCUSSION

Marine sediments play a vital role in the global carbon cycle, particularly in continental margins where substantial amounts of organic matter (OM) are deposited. The origin of OM is primarily phytoplankton (95%), with only a small fraction reaching the seafloor, approximately 10% in coastal areas (HEDGES & KEIL, 1995). Preserving OM in sediments depends on various factors, including grain size, primary production, bioturbation, and sedimentation rates (e.g., MULLER & SUSS, 1979; EMERSON & HEDGES, 1988; PEDERSEN & CALVERT, 1990; CANFIELD, 1993). Oxygen availability is also critical. The respiration of organic matter involves a range of aerobic and anaerobic reactions, where different elements or compounds participate in oxidation-reduction processes based on Gibbs energy, known as redox reactions (FROELICH *et al.*, 1979). Sediment accumulation with high total organic carbon (TOC) content is influenced by a combination of factors, such as high coastal primary productivity, shallow depths facilitating pelagic-benthic coupling, and rapid sedimentation rates (STEIN, 1991). Oxygen plays a pivotal role in preservation, as oxygenated environments promote more efficient bacterial decomposition compared to anoxic environments, which favor enhanced preservation (JØRGENSEN, 1983).

##### **Coastal upwelling sediments with high organic matter content and under OMZ conditions**

Regarding the Peruvian coastal upwelling, recognized as a highly productive system (CHAVEZ & MESSIÉ, 2009), the shelves are characterized by low oxygen concentrations and high CO<sub>2</sub> levels due to intense local organic matter respiration and the presence of the oxygen minimum zone (OMZ) (FRIEDERICH, LEDESMA, ULLOA & CHAVEZ, 2008; GUTIÉRREZ *et al.*, 2008; LEDESMA *et al.*, 2011; LEÓN *et al.*, 2011). As a result, the Peruvian coastal upwelling exhibits oxygen-deficient and corrosive waters. These conditions prevail over the shelf, leading to reduced bioturbation (GUTIÉRREZ *et al.*, 2008) which decreases bio-irrigation and enhances the preservation of sediment enriched in TOM (LIBES, 1992). Indeed, our study reveals

nuye la bio-irrigación y favorece la preservación de sedimentos enriquecidos en MOT (LIBES, 1992). En efecto, en este estudio se presentan altos valores de MOT (> 13 %) y de COT en los sedimentos de la plataforma frente a Callao y Pisco. Estos resultados concuerdan con los trabajos previos que han mostrado valores altos de COT y una MO relativamente lábil que se vuelve menos lábil a medida que nos alejamos de la zona costera (IGARZA *et al.*, 2021).

La plataforma externa de Callao y la plataforma de Pisco muestran condiciones comunes caracterizadas por ser ambientes con alto aporte de MO y valores reducidos de oxígeno. Ambos ambientes se reconocen por favorecer la acumulación de MO y su preservación en condiciones de bajo oxígeno (< 0,5 mL/L no se muestran datos). Por su parte, en el caso particular de Callao se caracteriza por una plataforma más ancha, ubicándose el talud a las 30 mn, mientras que la plataforma es más estrecha frente a Pisco (5 mn) (DELGADO y GOMERO, 1995). Esta condición podría explicar las diferencias en el gradiente costa-océano encontrado que, en el caso de Callao, permiten mayor retención de MO como se observa en la plataforma externa. Estudios en el sistema de Benguela indican el importante rol de las plataformas según su amplitud (MONTEIRO, DEWITTE, SCRANTON, PAULMIER & VAN DER PLAS, 2011). Según dichos autores, las plataformas más anchas, como sería el caso de Callao, promueven mayor retención de MO mientras las plataformas estrechas promueven que se exporte más material hacia el talud. En efecto, podría ocurrir un importante transporte lateral a través del margen continental que podría explicar la acumulación de MO en la estación 5, aunque se necesita un estudio de corrientes para poder evaluar este punto.

### Calidad de la MO y carbonatos

Además de la disponibilidad de MO en el sedimento, su calidad es muy importante para la actividad biogeoquímica. Los procesos biogeoquímicos en sedimentos marinos están relacionados con los que ocurren en la columna de agua, ya que la calidad de la deposición de la materia orgánica está directamente asociada a la productividad en las capas superiores y a las condiciones de la columna de agua y en particular del agua de fondo en contacto con el sedimento que afecta directamente su estado de preservación en los sedimentos (MIDDELBURG & LEVIN, 2009). Además del alto contenido de MO en el sedimento, en este estudio se observa la condición

elevated TOM (>13%) and total organic carbon (TOC) values in sediments from the shelves off Callao and Pisco. These findings are consistent with previous research highlighting high TOC levels and a relatively labile OM pool that becomes less labile with increasing distance from the coastal zone (IGARZA *et al.*, 2021).

The outer shelf of Callao and the shelf off Pisco share common features, characterized by high organic matter (OM) input and low oxygen levels. These environments facilitate OM accumulation and preservation under hypoxic conditions (<0.5 mL/L, no data available). Callao's wider shelf, extending to 30 nm, contrasts with Pisco's narrower shelf (5 nm) (DELGADO & GOMERO, 1995). This difference in shelf width may account for the observed coast-to-ocean gradient, leading to enhanced OM retention on Callao's outer shelf. Studies in the Benguela system, south-western Africa, emphasize the significant role of shelf width (MONTEIRO, DEWITTE, SCRANTON, PAULMIER & VAN DER PLAS, 2011). Wider shelves, like Callao's, promote greater OM retention, while narrower shelves facilitate material export to the slope. Notably, lateral transport along the continental margin could contribute to the accumulation of OM at Station 5, although further investigation of currents is necessary to confirm this hypothesis.

### Quality of OM and carbonates

In addition to OM availability, the quality of sedimentary organic matter plays a crucial role in biogeochemical processes. The biogeochemical dynamics in marine sediments are closely linked to those in the water column, as the deposition quality of organic matter is directly influenced by productivity in the upper layers and the conditions of the water column, particularly the bottom water in contact with the sediment, which significantly impacts its preservation state (MIDDELBURG & LEVIN, 2009). In this study, besides the high OM content in the sediments, a labile condition (TN) is observed, indicating high-quality OM enriched with nitrogen. As the nitrogen content increases, the C/N ratio approaches the Redfield ratio of 6.63, characteristic of phytoplanktonic organic matter (REDFIELD, KETCHUM & RICHARDS, 1963).

de NT lo cual indica una alta calidad o labilidad de la MO, siendo rica en nitrógeno. Mientras mayor contenido en nitrógeno el valor de la razón de C/N se acercará al cociente de Redfield, C/N: 6,63, que caracteriza a la materia orgánica fitoplanctónica (REDFIELD, KETCHUM & RICHARDS, 1963). A medida que este valor se incrementa indica una materia orgánica menos lábil y la presencia de procesos que han determinado la pérdida de nitrógeno.

La MO de los sedimentos de la plataforma frente a Callao y Pisco muestra condición de alto contenido de COT y a su vez de NT, indicando un estado de preservación alto en parte asociado a la influencia de la ZMO en todas las estaciones. Sin embargo, también puede observarse en Callao que las estaciones más someras presentan un menor contenido de NT. En estas estaciones existe alta variabilidad redox, asociada a una mayor exposición a eventos de oxigenación, pudiendo desarrollarse procesos de respiración aeróbica y anaeróbica (IGARZA *et al.*, 2021). Esta condición podría favorecer la remineralización de la MO y la pérdida de nitrógeno asociada a la desnitrificación. En cambio, la variabilidad redox es más débil en los sedimentos de la plataforma externa de Callao y posiblemente también en el caso de Pisco, ya que la MO presenta mayor contenido de NT y en consecuencia una condición de mayor preservación.

Según DELGADO y GOMERO (1988) en la plataforma frente a Perú se distinguen dos provincias sedimentarias, una al sur y otra al norte de 10°30'S. En el caso de la provincia del sur a la cual corresponde Callao y Pisco se caracterizan por ser sedimentos finos y ricos en MO a diferencia del norte donde predominan sedimentos más gruesos y un menor contenido en MO. Sin embargo, en relación al contenido de carbonatos la zona norte presenta mayores valores, mientras que, al sur los porcentajes son menores al 30 %. Nuestro estudio confirma estos resultados con valores frente a Callao entre 12 y 18 % y en el caso de Pisco, entre 15 y 18 %. DELGADO y GOMERO (1988) proponen que el mayor contenido de carbonatos (> 30 %) en la zona norte de Perú responde a un sedimento biogénico con alto contenido de foraminíferos y la influencia de aguas más cálidas que las asociadas con un activo afloramiento costero que caracteriza a Callao y Pisco.

#### **Sedimentos que reflejan la variabilidad del ambiente**

Otro aspecto interesante de los sedimentos, es su capacidad para tener memoria de los cambios

Increasing values of the C/N ratio indicate less labile organic matter and suggest the presence of processes leading to nitrogen loss.

The sedimentary organic matter (OM) in the Callao and Pisco shelves exhibits elevated levels of total organic carbon (TOC) and nitrogen (TN), indicating a state of high preservation attributed to the influence of the OMZ across all stations. However, in Callao, it is noteworthy that the shallower stations show lower TN content. These stations display high redox variability, associated with increased exposure to oxygenation events, which can stimulate both aerobic and anaerobic respiration processes (IGARZA *et al.*, 2021). This condition potentially promotes OM remineralization and nitrogen loss due to denitrification. Conversely, redox variability is less pronounced in the outer shelf sediments of Callao and possibly in Pisco, where the OM exhibits higher TN content, indicative of greater preservation.

According to DELGADO & GOMERO (1988), the shelf off Peru can be divided into two sedimentary provinces: one to the south and another to the north of 10°30'S. The southern province, which includes Callao and Pisco, is characterized by fine sediments with high organic matter (OM) content, whereas the northern province is dominated by coarser sediments with lower OM content. In terms of carbonate content, the northern zone exhibits higher values, while the southern zone shows percentages below 30%. Our study confirms these findings, with carbonate values ranging from 12% to 18% off Callao and between 15% and 18% off Pisco. DELGADO & GOMERO (1988) propose that the higher carbonate content (>30%) in the northern zone is due to biogenic sediments rich in foraminifera and the influence of warmer waters, which differ from the active coastal upwelling conditions observed off Callao and Pisco.

#### **Sediments reflecting environmental variability**

Sediments possess an interesting ability to preserve a record of ongoing change, thereby reflecting the variability in organic matter (OM), total organic carbon (TOC), and

que se suceden y en consecuencia la variabilidad de los contenidos de MO, COT y carbonatos, que reflejan e integran los cambios que se dan en la columna de agua. En este estudio en el caso de la MO, nos permite identificar una condición de mayor enriquecimiento en la plataforma externa sin mayor variabilidad en los valores promedio anuales que se presentan en la serie de tiempo. Pero al observar el contenido de COT en las diferentes estaciones de la plataforma interna y externa frente a Callao, en todos los casos se observa disminución en el 2016 y 2017, a diferencia del 2013, e incremento hacia el 2019. Esto podría reflejar la variabilidad interanual propia del sistema de afloramiento costero peruano. En efecto, 2013 y 2019 han sido considerados como años fríos con importante activación del afloramiento costero mientras los años 2015 y 2016 estuvieron asociados con un evento El Niño impactando en la biogeoquímica del sistema (GRACO, CORREA, GARCÍA & SARMIENTO, 2016). Cambios en el depósito de COT en el sedimento han sido asociados con la influencia de El Niño en el Perú (HENRICHES & FARRINGTON, 1984).

Por su parte, el contenido de carbonatos en los sedimentos presenta valores menores durante 2013 y 2014 y luego se incrementó en las diferentes estaciones alcanzando los mayores valores el 2019. En este caso, podría esperarse mayor sensibilidad asociada al impacto de los cambios en masas de aguas y con ello, de propiedades como el pH y la distribución de organismos calcáreos. En efecto se ha reportado que en el período 2014-2015 se registró incremento del zooplancton calcificante en el área asociado al ingreso de las masas de agua oceánicas acercándose a la costa (QUESQUÉN, AYÓN & VÁSQUEZ., 2017). En este estudio la estación con más carbonatos se ubica en la plataforma externa, el talud y coincide con mayor influencia de las aguas cálidas oceánicas, las Aguas Subtropicales Superficiales (ASS) las cuales se acercaron a la costa durante el período 2014-2016 (GRACO *et al.*, 2017). Esta condición pudo afectar también el acoplamiento pelágico bentónico y podría haber determinado cambios de flujos de carbonatos hacia el sedimento.

### **Sulfuros en los sedimentos del afloramiento costero central**

Uno de los factores que más influye en la variabilidad del contenido y calidad de la MOT en los

carbonate contents, which integrate and signify alterations occurring in the water column. In this study, concerning OM, we discerned a state of heightened enrichment on the outer shelf, with relatively stable annual average values throughout the time series. Nevertheless, when examining the TOC content at different stations on the inner and outer shelf off Callao, a decline is evident in 2016 and 2017, in contrast to 2013, followed by an increase leading up to 2019. This pattern likely reflects the inherent interannual variability within the Peruvian coastal upwelling system. Notably, 2013 and 2019 were characterized as cold years with significant coastal upwelling, while 2015 and 2016 were influenced by an El Niño event that impacted the system's biogeochemistry (GRACO, CORREA, GARCÍA & SARMIENTO, 2016). Changes in TOC deposition in sediments have been associated with the influence of El Niño in Peru (HENRICHES & FARRINGTON, 1984).

On the other hand, the sediment carbonate content exhibited lower values in 2013 and 2014, followed by an increase at different stations, reaching its highest values in 2019. This pattern suggests a potential sensitivity to changes in water masses and associated properties such as pH and the distribution of calcareous organisms. Indeed, an increase in calcifying zooplankton was reported during the 2014-2015 period, attributed to the influx of oceanic water masses nearing the coast (QUESQUÉN, AYÓN & VÁSQUEZ, 2017). In this study, the station with the highest carbonate content was located on the outer shelf and slope, coinciding with the greater influence of warm oceanic waters known as Subtropical Surface Waters (SSW), which approached the coast during the 2014-2016 period (GRACO *et al.*, 2017). This condition likely influenced the pelagic-benthic coupling and potentially resulted in changes in carbonate fluxes toward the sediment.

### **Sulfides in the sediments of the central coastal upwelling**

The variability of TOM content and quality in recent sediments is greatly influenced by the oxygen levels and the intensity of sulfate-reducing activity, leading to sulfide production



sedimentos recientes, está relacionado con la variación del contenido de oxígeno, principalmente su disminución y, el incremento de intensidad de la actividad sulfato reductora relacionada con la producción de sulfuros en el sedimento marino y su intercambio con la columna de agua. En efecto, en condiciones de deficiencia de oxígeno, luego que se utiliza el nitrato en la respiración de la materia orgánica, a través de la desnitrificación y anammox, y los metales traza, el sulfato aparece como el gran aceptor de electrones para la oxidación de la materia orgánica, siendo el sulfuro de hidrógeno uno de los principales productos (LIBES, 1992).

La reducción del sulfato es la principal fuente de la remineralización de carbono y generación de sulfuros en los sedimentos marinos (JØRGENSEN, 1982; JØRGENSEN & REVSBECH, 1983; CANFIELD, THAMDRUP & HANSEN, 1993a), proceso controlado por calidad y cantidad de materia orgánica que alcanza el régimen anaeróbico (SIMPSON, ASTUDILLO & ACEVEDO, 2005). BAGARINAO, (1992) indica que el pH controla la reducción del sulfato por bacterias generando sulfuro, el que se disocia y mantiene equilibrio químico entre  $S_2^-$ ,  $HS^-$  y  $H_2S$ ; a pH 6, el 90 % del sulfuro estará presente como  $H_2S$ , mientras que a pH 8, el 80 % del sulfuro estará presente como  $HS^-$  y solo el 20 % como  $H_2S$ .

Para la interpretación del contenido de azufre en el sedimento es importante conocer no solo los procesos asociados con la sulfato-reducción sino también con la oxidación de azufre (JØRGENSEN, 1982). Los sedimentos de las latitudes 11 a 12°S son fangos con rápida acumulación de diatomitas y grano de tipo limo/arcilla/ (e.j. SUESS, KULM & KILLINGLY, 1987). Estudios previos muestran cómo sedimentos a 150 m de profundidad no presentan emisiones detectables de  $H_2S$  (SOMMER *et al.*, 2016), si bien hay algunos estudios que muestran emisiones de  $H_2S$  en el margen peruano (SCHUNCK *et al.*, 2013). Ciertos experimentos muestran que en los sedimentos de la plataforma central frente a Perú solo hay liberación de  $H_2S$  cuando reciben una masiva cantidad de fitodetritos ( $>60 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de C) o cuando en el agua de fondo se han agotado otros aceptores (SOMMER *et al.*, 2016).

Se ha reconocido que el ambiente sedimentario de la plataforma central puede presentar cambios redox importantes y en consecuencia una respiración de la MO tanto en condiciones anaeróbicas

and its exchange with the water column. Oxygen deficiency prompts nitrate utilization through denitrification and anammox, as well as trace metals, with sulfate serving as the primary electron acceptor for organic matter oxidation, resulting in the production of hydrogen sulfide, a key byproduct in this process (LIBES, 1992).

Sulfate reduction serves as the primary mechanism for carbon remineralization and sulfide production in marine sediments (JØRGENSEN, 1982; JØRGENSEN & REVSBECH, 1983; CANFIELD, THAMDRUP & HANSEN, 1993a). This process is governed by the quantity and quality of organic matter entering the anaerobic regime (SIMPSON, ASTUDILLO & ACEVEDO, 2005). Bacterial sulfate reduction results in the generation of sulfide, which undergoes dissociation and maintains a chemical equilibrium among  $S_2^-$ ,  $HS^-$ , and  $H_2S$ , primarily regulated by pH. At a pH of 6, approximately 90% of sulfide exists as  $H_2S$ , while at pH 8, around 80% is in the form of  $HS^-$ , and only 20% as  $H_2S$  (BAGARINAO, 1992; APPELO & POSTMA, 1993).

When interpreting sediment sulfur content, it is crucial to consider both sulfate reduction and sulfur oxidation processes (JØRGENSEN, 1982). Sediments in the 11 to 12°S latitudes are characterized by fast accumulation of diatomaceous mud with a silt/clay grain composition (e.g., SUESS, KULM & KILLINGLY, 1987). Previous studies indicate that sediments at a depth of 150 m show no detectable  $H_2S$  emissions (SOMMER *et al.*, 2016), although there are reports of  $H_2S$  emissions along the Peruvian margin (SCHUNCK *et al.*, 2013). Experimental evidence suggests that  $H_2S$  release in the central shelf sediments off Peru occurs only when they receive a substantial input of phytodetritus ( $>60 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de C) or when other electron acceptors in the bottom water are depleted (SOMMER *et al.*, 2016).

The sedimentary environment of the central shelf has been acknowledged to undergo significant redox changes, leading to OM respiration under both anaerobic and aerobic conditions, with the latter being considered more efficient (DALE *et al.*, 2015). It has been reported that pH values

como aeróbicas, estas últimas consideradas más efectivas (DALE *et al.*, 2015). Se ha reportado que valores de pH entre 6 y 8 como los encontrados en este trabajo y condiciones anóxicas permiten la formación de piritita en los sedimentos (YÜCEL, KONOVALOV, MOORE, JANZEN & LUTHER, 2010; ÁLVAREZ-IGLESIAS & RUBIO, 2012). Con excepción de la estación 0, en la zona de Callao y Pisco la disminución de la concentración de sulfuros conforme se profundiza por debajo de los 2 cm puede estar asociada a la piritización (EMEIS & MORSE, 1990).

## 5. CONCLUSIONES

Los sedimentos de la plataforma frente a Callao y Pisco muestran importantes cambios latitudinales, espaciales y temporales que demuestran que no son independientes de lo que sucede en la columna de agua, sino más bien que reflejan estos cambios y a su vez generan una respuesta biogeoquímica, que puede afectar la abundancia y la distribución de las comunidades bentónicas.

Entre 2013 y 2019, los sedimentos de la plataforma frente a Callao y Pisco se caracterizaron por un importante contenido de MOT (> 13 %) y de COT, pero con bajo contenido de carbonatos (< 30 %) comparado con la zona norte de Perú. En cuanto a la calidad de la MO de los sedimentos, los valores del contenido de NT (> 0,4 % y de hasta 1,5 %) indican una MO bien preservada, con rico contenido de nitrógeno, que se incrementa hacia la plataforma externa.

Las concentraciones de sulfuros en la estación somera de Callao indican alta tasa de sulfato reducción y condiciones que favorecen la acumulación y liberación de H<sub>2</sub>S. Sin embargo, en la plataforma y talud superior de Pisco y en la plataforma externa de Callao, el contenido de sulfuros es bajo, aun cuando hay una alta carga de MO. Esto podría relacionarse con procesos asociados al ciclo del Fe y debería verificarse en estudios posteriores.

### Agradecimientos

Este estudio corresponde a las investigaciones coordinadas por el Área Funcional de Investigaciones en Oceanografía Química y Geología de la Dirección General de Investigaciones Oceanográficas y Cambio Climático en el marco del Proyecto nacional Estudio Integrado del Afloramiento costero frente al Perú, de IMARPE, PPR 137 CONCYTEC.

ranging from 6 to 8, similar to those observed in this study, along with anoxic conditions, facilitate pyrite formation in sediments (YÜCEL, KONOVALOV, MOORE, JANZEN & LUTHER, 2010; ÁLVAREZ-IGLESIAS & RUBIO, 2012). Except for station 0, a decline in sulfide concentration with depth below 2 cm in the Callao and Pisco areas may be associated with pyritization (EMEIS & MORSE, 1990).

## 5. CONCLUSIONS

The sediments of the shelf off Callao and Pisco display noticeable latitudinal, spatial, and temporal variations, indicating their interconnectedness with the water column dynamics. These sedimentary changes give rise to biogeochemical responses that can influence the abundance and distribution of benthic communities.

Between 2013 and 2019, the sediments of the shelf off Callao and Pisco exhibited a substantial amount of organic matter (TOM) (> 13%) and total organic carbon (TOC), while displaying low carbonate content (< 30%) compared to northern Peru. The sedimentary organic matter was found to have high nitrogen content (TN) (> 0.4% and up to 1.5%), indicating well-preserved organic matter with a significant nitrogen enrichment, particularly in the outer shelf.

The sulfide concentrations in the shallow station of Callao indicate a high rate of sulfate reduction and favorable conditions for the accumulation and release of H<sub>2</sub>S. However, the sulfide content in the Pisco upper shelf, upper slope, and outer shelf of Callao remains low, despite the presence of a high OM load. This discrepancy may be attributed to processes associated with the Fe cycle and should be further investigated in future studies.

### Acknowledgments

This study is part of the research conducted under the coordination of the Functional Area of Chemical Oceanography and Geology, belonging to the Directorate-General of Oceanographic Research and Climate Change, as part of the National Project "Integrated Study of the Coastal Upwelling off Peru" conducted by IMARPE, PPR 137 CONCYTEC.

## 6. REFERENCIAS

- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P. & RUBIO, B. (2012). Early diagenesis of organic-matter-rich sediments in a ria environment: Organic matter sources, pyrites morphology and limitation of pyritization at depth. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 100, 113-123. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.01.005>
- BAGARINAO, T. (1992). Sulfide as an environmental factor and toxicant: tolerance and adaptations in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology*, 24(1-2), 21-62. [https://doi.org/10.1016/0166-445x\(92\)90015-F](https://doi.org/10.1016/0166-445x(92)90015-F)
- BERNER, R. (1980). *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press.
- CANFIELD, D. E. (1993). Organic matter oxidation in marine sediments. En R. Wollast, F. T. Mackenzie & L. Chou (Eds.), *Interactions of Global Biogeochemical Cycles and Global Change* (pp. 333-363). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-76064-8\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-642-76064-8_14)
- CANFIELD, D. E., THAMDRUP, B. & HANSEN, J. W. (1993a). The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (16), 3867-3883. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90340-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90340-3)
- CANFIELD, D. E., JØRGENSEN, B. B., FOSSING, H., GLUD, R., GUNDERSEN, J., RAMSING, N. B., THAMDRUP, B., HANSEN, J. W., NIELSEN, L. P. & HALL, P. O. (1993b). Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology*, 113(1-2), 27-40. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90147-N](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90147-N)
- CHAVEZ, F. P. & MESSIÉ, M. (2009). A comparison of eastern boundary upwelling ecosystems. *Progress in Oceanography*, 83(1-4), 80-96. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.07.032>
- DALE, A. W., SOMMER, S., LOMNITZ, U., MONTES, I., TREUDE, T., LIEBETRAU, V., GIER, J., HENSEN, C., DENGLER, M., STOLPOVSKY, K., BRYANT, L. D. & WALLMANN, K. (2015). Organic carbon production, mineralization and preservation on the Peruvian margin. *Biogeosciences*, 12(5), 1537-1559. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1537-2015>
- DEAN, W. (1974). Determination of Carbonate an Organic matter in calcareous sediments and rocks by loss on ignition: Comparison the others methods. *Jour. Sed. Petrology*, 44(1), 242-248. <https://doi.org/10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- DELGADO, C. & GOMERO, R. (1988). Textura, carbono orgánico y carbonatos de los sedimentos del margen continental peruano. *Bol Inst Mar Perú, Vol. Extraordinario*, 1-10. <https://repositorio.imarpe.gob.pe/handle/20.500.12958/1073>
- DELGADO, C. & GOMERO, R. (1995). Atlas sedimentológico de la plataforma continental peruana. *Inf Inst Mar Perú*, (110), 1-32. <https://repositorio.imarpe.gob.pe/handle/20.500.12958/411>
- EMEIS, K. C. & MORSE, J. W. (1990). Organic carbon, reduced sulfur, and iron relationships in sediments of the Peru margin, sites 680 and 688. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 112, 441-453, <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.112.151.1990>
- EMERSON, S. & HEDGES, J. I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediment. *Paleoceanography*, 3(5), 621-634. <https://doi.org/10.1029/PA003i005p00621>
- FARIÁS, L., SALAMANCA, M. & CHUECAS, L. (1994). Variaciones estacionales del flujo de partículas y contenido de materia orgánica a la interfase agua-sedimento en bahía Concepción, Chile Central. *Cienc. Tecnol. Mar*, 17, 15-31.
- FARIÁS, L., CHUECAS, L. & SALAMANCA, M. (1996). Effect of coastal upwelling on nitrogen regeneration from sediments and ammonium supply to the water column in Concepción bay, Chile. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 43(2), 137-155. <https://doi.org/10.1006/ecss.1996.0062>
- FRIEDERICH, G. E., LEDESMA, J., ULLOA, O. & CHAVEZ, F. P. (2008). Air-sea carbon dioxide fluxes in the coastal southeastern tropical Pacific. *Progress in Oceanography*, 79(2-4), 156-166. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2008.10.001>
- FROELICH, P. N., KLINKHAMMER, G. P., BENDER, M. L., LUEDTKE, N. A., HEATH, G. R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B. & MAYNARD, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), 1075-1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4)
- GAUDETTE, H. E., FLIGHT, W. R., TONER, L. & FOLGER, D. W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 44(1), 249-253. <https://doi.org/10.1306/74D729D7-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- GRACO, M., CORREA, D., GARCÍA, W. & SARMIENTO, M. (2016). Impactos del ENSO en la biogeoquímica del sistema de afloramiento frente a Perú central, febrero 2013 - diciembre 2015. *Imarpe, Bol Trimestral Oceanográfico*, 2(1), 2-6. <https://bibliomarpe.imarpe.gob.pe/handle/20.500.12958/3039>
- GRACO, M. I., PURCA, S., DEWITTE, B., CASTRO, C. G., MORÓN, O., LEDESMA, J., FLORES, G. & GUTIÉRREZ, D. (2017). The OMZ and nutrient features as a signature of interannual and low-frequency variability in the Peruvian upwelling system. *Biogeosciences*, 14(20), 4601-4617, <https://doi.org/10.5194/bg-14-4601-2017>
- 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(2-4), 177-189. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2008.10.025>
- HEDGES, J. I. & KEIL, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49(2-3), 81-115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00008-F](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00008-F)
- HENRICH, S. & FARRINGTON, J. (1984). Peru upwelling region sediments near 15°S. 1. Remineralization and accumulation of organic matter. *Limnology and Oceanography*, 29(1), 1-19. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.1.0001>
- IGARZA, M., BOUSSAFIR, M., GRACO, M., SIFEDDINE, A., VALDÉS, J. & GUTIÉRREZ, D. (2021). Latitudinal variability of preserved sedimentary organic matter

- along the Peruvian continental margin as inferred from petrographic and geochemical properties. *Marine Chemistry*, 235, 104004. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104004>
- JØRGENSEN, B. B. (1982). Mineralization of organic matter in the seabed—the role of sulfate reduction. *Nature*, 296, 643–645.
- JØRGENSEN, B. B. (1983). Processes at the sediment–water interface. En B. Bolin & R. B. Cook (Eds.), *The major biochemical cycles and their interactions* (pp.201–123). John Wiley.
- JØRGENSEN, B. B., REVSBECH, N. P. (1983). Colorless sulfur bacteria, *Beggiatoa* spp. and *Thiovulum* spp., in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S microgradients. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45(4), 1261-1270. <https://doi.org/10.1128/aem.45.4.1261-1270.1983>
- KLUMP, J. & MARTENS, C. (1987). Biogeochemical cycling an organic-rich coastal marine basin. 5. Sedimentary nitrogen and phosphorus budgets based upon kinetic models, mass balances, and the stoichiometry of nutrient regeneration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(5), 1161-1173. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90209-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90209-2)
- LEDESMA, J., TAM, J., LEÓN, V., FLORES, G., & MORÓN, O. (2011). Caracterización de la Zona de Mínimo de Oxígeno (ZMO) frente a la costa peruana entre 3°N y 14°S, 1999–2009. *Bol Inst Mar Perú*, 26(1-2), 49–57. <https://revistas.imarpe.gob.pe/index.php/boletin/article/view/115/108>
- LEÓN, V., PAULMIER, A., LEDESMA, J., CROOT, P., GRACO, M., FLORES, G., MORÓN, O. & TENORIO, J. (2011). pH como un trazador de la variabilidad biogeoquímica en el Sistema de Humboldt. *Bol Inst Mar Perú*, 26(1 – 2), 19-24. <https://revistas.imarpe.gob.pe/index.php/boletin/article/view/120/112>
- LIBES, S. (1992). *An introduction to marine biogeochemistry*. John Wiley and Sons.
- MIDDELBURG, J. J. & LEVIN, L. A. (2009). Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, 6, 1273–1293. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1273-2009>
- MONTEIRO, P., DEWITTE, B., SCRANTON, M., PAULMIER, A. & VAN DER PLAS, A. (2011). The role of open ocean boundary forcing on seasonal to decadal-scale variability and long-term change of natural shelf hypoxia. *Environ. Res. Lett.*, 6(2), 2-18. DOI: 10.1088/1748-9326/6/2/025002
- MULLER, P. J. & SUESS, E. (1979). Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans: I. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research*, 26(12), 1347–1362. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90003-7)
- NILSEN, E. & DELANEY, M. (2005). Factors influencing the biogeochemistry of sedimentary carbon and phosphorus in the Sacramento-San Joaquin Delta. *Estuaries*, 28, 653-663. DOI: 10.1007/BF02732904
- PEDERSEN, T. F. & CALVERT, S. E., (1990). Anoxia versus productivity: what controls formation of organic carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(4), 454-466. <https://doi.org/10.1306/0C9B232B-1710-11D7-8645000102C1865D>
- QUESQUÉN, R., AYÓN, P. & VÁSQUEZ, L. (2017). Moluscos Holoplanctónicos (Mollusca: Heteropoda y Thecosomata) como indicadores de la variabilidad oceanográfica y del evento El Niño frente a Callao y Pisco, del 2013 al 2015. *Imarpe, Bol trimestral oceanográfico*, 2(1), 12-16. <https://biblioimarpe.imarpe.gob.pe/handle/20.500.12958/3041>
- REDFIELD, A., KETCHUM, B. & RICHARDS, F. (1963). The influence of organisms on the composition of water. In: M. N. Hill (Ed.). *The Sea* (pp. 26 - 77) John Wiley.
- SCHUNCK, H., LAVIK, G., DESAI, D. K., GROSSKOPF, T., KALVELAGE, T., LÖSCHER, C., PAULMIER, A., CONTRERAS, S., SIEGEL, H., HOLTAPPELS, ROSENSTIEL, P., SCHILHABEL, M. B., GRACO, M., SCHMITZ, R. A., KUYPERS, M. M. M. & LAROCH, J. (2013). Giant hydrogen sulfide plume in the oxygen minimum zone off Peru supports chemolitho autotrophy. *PLoS ONE* 8: e68661. doi: 10.1371/journal.pone.0068661
- SIMPSON, R., ASTUDILLO, C., & ACEVEDO, F. (2005). A new methodology for the optimal design of batch fermentation plants. *Biochemical Engineering Journal*, 27(2), 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.003>
- SOMMER, S., GIER, J., TREUDE, T., LOMNITZ, U., DENGLER, M., CARDICH, J. & DALE, A. W. (2016). Depletion of oxygen, nitrate and nitrite in the Peruvian oxygen minimum zone cause an imbalance of benthic nitrogen fluxes. *Deep-Sea Res.*, I(112), 113–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2016.03.001>
- STEIN, R. (1991). *Accumulation of organic carbon in marine sediments Lecture notes in earth sciences*. Springer.
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. (1972). A Practical Handbook of Seawater Analysis. *Fisheries Research Board of Canada*, (167), 1-311. <http://dx.doi.org/10.25607/OBP-1791>
- SUESS, E., KULM, L. D. & KILLINGLY, J. S. (1987). Coastal upwelling and a history of organic-rich mudstone deposition off Peru. *Geological Society Special Publications*, 26, 181–197. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.026.01.11>
- YÜCEL, M., KONOVALOV, S. K., MOORE, T. S., JANZEN, C. P. & LUTHER III, G. W. (2010). Sulfur speciation in the upper Black Sea sediments. *Chem. Geol.*, 269(3-4), 364-375. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.10.010>