

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



Facultad de Ciencias Marinas

FLUJO DE CARBONO Y SUBSATURACIÓN DE CARBONATO EN LA ZONA DE MÍNIMO DE OXÍGENO DEL PACÍFICO TROPICAL MEXICANO.

T E S I S

que para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIAS

presenta

Ana Cristina Franco Novela

Ensenada, B. C. agosto de 2012

RESUMEN

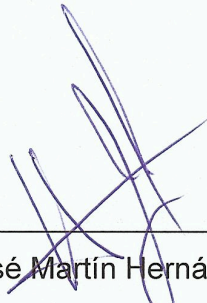
El océano ha absorbido aproximadamente 30 % del carbono liberado antropogénicamente hacia la atmósfera. Sin esta disminución de CO_2 , la pCO_2 atmosférica se incrementaría $\sim 150 \mu\text{atm}$, lo que aumentaría la temperatura global. Sin embargo, el incremento de la concentración de carbono inorgánico disuelto (CID) en el océano también ha disminuido la profundidad de subsaturación de carbonato (1 – 2 m/año), lo que trae consecuencias negativas para la calcificación y metabolismo de los organismos marinos, así como reducción de hábitat. Particularmente, el Pacífico Tropical Mexicano (PTM) se caracteriza por presentar una zona de mínimo de oxígeno (ZMO) y máximo carbono (ZMC) muy somera. En los primeros 100 m de profundidad la concentración de oxígeno puede disminuir hasta $< 20 \mu\text{mol/kg}$, mientras que la concentración de CID se incrementa hasta más de $2200 \mu\text{mol/kg}$. En la primer parte de este trabajo se analizó la influencia de la ZMO/ZMC en la superficie del PTM en verano (agosto) y otoño tardío (noviembre), con el objetivo de determinar si la región se comporta como fuente o sumidero de carbono. Se encontró que la advección de las masas de agua superficiales jugó un papel importante, ya que donde se detectó Agua Superficial Subtropical se observó un flujo ligeramente positivo (máximo de $3.3 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Por otro lado, en algunas estaciones donde se detectó AST al sur del muestreo (frente a las costas de Guerrero), la región se comportó como sumidero de carbono ($-4 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), posiblemente debido a la influencia del consumo biológico de carbono. En el segundo capítulo se investigó la profundidad de subsaturación de aragonita y su relación con el límite superior de la ZMO, así como los procesos que modifican esta profundidad. En las dos temporadas, la profundidad de subsaturación de aragonita fue muy somera (70 – 100 m), y se relacionó directamente con el límite superior de la ZMO ($20 \mu\text{mol/kg}$). A su vez, estas dos características se asociaron con el límite superior de la masa de agua subsuperficial subtropical (ASsSt), por lo que la variación en la profundidad de esta masa de agua (debido a giros o surgencia) modificó la profundidad de subsaturación de aragonita, así como el límite superior de la ZMO. Particularmente, en las estaciones influenciadas por el AST donde se observó consumo de carbono y el valor más alto de omega aragonita superficial (3.64 ± 0.24 en promedio), la profundidad de subsaturación de aragonita se encontró más profunda que el límite superior de la ZMO.

FLUJO DE CARBONO Y SUBSATURACIÓN DE CARBONATO EN LA ZONA DE MÍNIMO DE OXÍGENO DEL PACÍFICO TROPICAL MEXICANO.

Tesis de maestría en Oceanografía Costera

Presenta

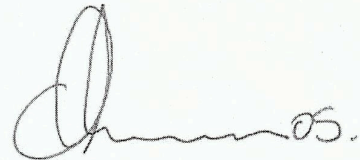
ANA CRISTINA FRANCO NOVELA



Dr. José Martín Hernández Ayón
Director de Tesis



Dr. Helmut Maske Rubach
Sinodal



Dr. Aramis Olivos Ortíz
Sinodal

AGRADECIMIENTOS

El buen fin de este trabajo fue posible gracias a la paciencia y asesoría de mi director de tesis Martín, realmente agradezco y admiro su dedicación. Gracias por permitirme ser parte del equipo CO₂.

A mis sinodales Dr. Helmut Maske y Dr. Aramís Olivos, por el trabajo y tiempo dedicado a la mejora de este trabajo.

Al Dr. Emilio Beier, por la ayuda y asesoría en la elaboración de la figuras de altimetría.

Al grupo del seminario de oceanografía química, por las observaciones tan atinadas que ayudaron a mejorar y enriquecer este trabajo.

A la Dr. Jaime Farber por permitirme ser parte del crucero PROCOMEX XI, donde fue posible coleccionar parte de los datos para este trabajo.

A la Secretaría de Marina Armada de México y al Dr. Ramón Sosa por brindarnos la oportunidad de participar en el crucero ODEPAMEX agosto 2010.

Este trabajo no hubiera podido terminarse nunca sin la ayuda de mis amigos de la vida y el laboratorio, Gaby, Norma, Candy, Lore, Eduardo, Dani, Orión, Ceci, mejor conocidos como chicos CO₂.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
----------------------------	---

CAPÍTULO 1.- Flujo de carbono en la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico

Tropical Mexicano	4
RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
ANTECEDENTES	6
<i>Descripción general</i>	6
<i>Mediciones de flujo de carbono océano – atmósfera en el Pacífico</i>	8
HIPÓTESIS	10
OBJETIVOS	10
METODOLOGÍA	11
<i>Muestreo</i>	11
<i>Medición de Carbono Inorgánico Disuelto (CID)</i>	12
<i>Medición de Alcalinidad Total (AT)</i>	14
<i>Medición de pH a 25 °C</i>	16
<i>Normalización de CID y AT por salinidad</i>	16
<i>Cálculo de $p\text{CO}_2$, CID y pH en equilibrio con la atmósfera</i>	17
<i>Normalización de $p\text{CO}_2$ superficial por temperatura</i>	18
<i>Cálculo de flujo de CO_2</i>	18
RESULTADOS.....	20
<i>Masas de agua</i>	20
<i>Distribución superficial de temperatura y salinidad</i>	22
<i>Distribución superficial de variables químicas ($p\text{CO}_2$, $p\text{CO}_2$ normalizada por temperatura, CID y OD)</i>	25
<i>Flujo de CO_2</i>	30
DISCUSIÓN	32
<i>Distribución de masas de agua</i>	32
<i>Influencia de fenómenos interanuales y de mesoescala en la $p\text{CO}_2$ superficial</i>	36
<i>Influencia de las masas de agua superficiales en la distribución del $p\text{CO}_2$ y CID superficial</i>	40
<i>Influencia de los procesos biológicos en el control de CID superficial</i>	43
<i>Flujo de CO_2</i>	45
CONCLUSIONES	49

CAPÍTULO 2.- Subsaturación de carbonato en la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano.....

RESUMEN	50
INTRODUCCIÓN	51
ANTECEDENTES	53
HIPÓTESIS	56
OBJETIVOS	56
METODOLOGÍA	57
<i>Modelo para calcular AT superficial</i>	58
RESULTADOS.....	60
<i>Distribución horizontal de carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT)</i>	60

<i>Distribución vertical de salinidad, CID, AT y utilización aparente de oxígeno (UAO)</i>	61
<i>Distribución de omega aragonita y calcita</i>	71
<i>Masas de agua del PTM</i>	71
<i>Distribución superficial de omega aragonita y omega calcita</i>	74
<i>Profundidad de subsaturación de omega aragonita y omega calcita</i>	75
<i>Características de la profundidad de subsaturación de aragonita</i>	79
DISCUSIÓN	83
<i>Distribución superficial de CID, AT y omega aragonita</i>	83
<i>Distribución vertical de CID y AT y profundidad de subsaturación de aragonita</i>	87
<i>Profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno</i>	93
<i>Disolución de partículas de carbonatadas</i>	99
<i>Modelo de predicción de alcalinidad total a partir de temperatura y salinidad</i>	100
CONCLUSIONES	105
 CONCLUSIONES GENERALES	 107
 LITERATURA CITADA	 110

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Características físicas de las masas de agua detectadas en este trabajo. Los valores que se presentan son promedios para cada masa de agua. Los acrónimos indican: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). En el crucero de agosto de 2010, los perfiles no alcanzaron a cubrir la totalidad del volumen que alcanza la masa de agua ASsSt, por lo que el límite inferior no se reporta, el promedio de temperatura y salinidad debe tomarse con precaución. El AST se detectó solamente en el muestreo de agosto de 2010.	22
Tabla II. Flujo de CO ₂ calculado en otras zonas de mínimo de oxígeno, una zona de coral, la región frente a Baja California (26 °N) que se localiza al norte del PTM y el flujo calculado para este trabajo. Los flujos se encuentran en mmol C m ⁻² d ⁻¹ . Los trabajos a los que se hace referencia utilizaron la constante de transferencia de gas de Wanninkhoff (1992). *El flujo calculado para el océano abierto está basado en 1.75 millones de mediciones de pCO ₂ , donde se excluyeron las zonas costeras, así como mediciones realizadas en el Pacífico Ecuatorial (10 °N – 10 °S) durante periodos de El Niño.	48
Tabla III. Valores promedio y desviación estándar de AT, CID y pCO ₂ para las masas de agua detectadas en los muestreos realizados en este trabajo. Para el muestreo de noviembre de 2010 se consideraron los primeros 500 m de la columna de agua, para el de agosto los primeros 200 m de la columna de agua, por lo que en el muestreo de agosto no se consideró la totalidad del volumen que abarca la masa de agua.	62
Tabla IV. Valores promedio de aragonita y calcita para las masas de agua detectadas en los muestreos de noviembre de 2009 y agosto de 2010. En el crucero de agosto de 2010, las muestras discretas de CID y AT fueron tomadas únicamente en los primeros 200 m de profundidad, por lo que no alcanzaron a cubrir la totalidad del volumen que alcanza la masa de agua ASsSt, aun así, el promedio de aragonita y calcita fue muy similar al de noviembre de 2009, sin embargo el valor calculada para el crucero de agosto debe considerarse con precaución. El AST se detectó solamente en el muestreo de agosto de 2010.	73
Tabla V. Características hidrológicas y químicas a la profundidad de subsaturación de aragonita para los dos muestreos, así como el promedio de ambos. Para el cálculo del promedio se consideró el total de datos de los dos muestreos.	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Área de estudio. Estaciones del crucero a) PROCOMEX XI en noviembre de 2009 y b) ODEPAMEX 0810 en agosto de 2010. Los tonos azules indican la batimetría de la región. La isóbata de color azul indica la profundidad de 250 m. Las estaciones con símbolos negros muestran los perfiles donde fueron colectadas muestras discretas para la medición de carbono inorgánico disuelto y alcalinidad total. En todas las estaciones se realizaron lances de CTD. Se señalan los transectos principales como transecto T1, transecto T2, transecto T5, transecto T8 y transecto T10. 11
- Figura 2. Diferencia del valor medido del estándar de carbono inorgánico disuelto con respecto al valor certificado del material de referencia. Nótese que las diferencias no son mayores a $\pm 4 \mu\text{mol/kg}$ (error de 0.2 %). 13
- Figura 3. Diferencia del valor medido del estándar de alcalinidad total con respecto al valor certificado del material de referencia. Nótese que las máximas diferencias no son mayores a $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$ (error de 0.2 %). 15
- Figura 4. Diagrama T – S contra profundidad (colores) de los primeros 500 m para los muestreos realizados en a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. Los acrónimos son: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). La barra de colores indica la profundidad a la cual se realizó cada medición de temperatura y salinidad. Se utilizó el criterio definido por Torres – Orozco (1993) para la clasificación de las masas de agua... 21
- Figura 5. Distribución superficial de a) temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y b) salinidad a 10 m de profundidad para el crucero realizado en noviembre de 2009. Las abreviaturas identifican a cada transecto como transecto T1 y transecto T2. 23
- Figura 6. Distribución superficial de a) temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y b) salinidad para el muestreo realizado en agosto de 2010. Se indican los transectos realizado del transecto 1 (T1) al transecto 10 (T10). 25
- Figura 7. Distribución a 10 m de profundidad de a) presión parcial de CO_2 (μatm), b) pCO_2 normalizada 28.8°C (μatm), c) carbono inorgánico disuelto ($\mu\text{mol/kg}$) y d) oxígeno disuelto ($\mu\text{mol/kg}$), para el crucero realizado en noviembre de 2009. Los contornos de oxígeno disuelto se incrementan cada $10 \mu\text{mol/kg}$. Las abreviaturas identifican a cada transecto como transecto T1 y transecto T2. 27
- Figura 8. Distribución superficial a 10 m de profundidad de a) presión parcial de CO_2 (μatm), b) pCO_2 normalizada 28.8°C (μatm), c) carbono inorgánico disuelto ($\mu\text{mol/kg}$) y d) oxígeno disuelto ($\mu\text{mol/kg}$), para el crucero realizado en agosto de 2010. Se indican los transectos realizados del transecto T1 al transecto T10. Los contornos de pCO_2 normalizada son cada $40 \mu\text{atm}$, sin embargo, se añadió el

contorno de 430 para indicar la lengüeta de alto pCO_2 asociada a la de alta salinidad.	29
Figura 9. Distribución superficial del flujo de carbono ($mmol\ C\ m^{-2}\ d^{-1}$) para a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010, calculado utilizando la constante de transferencia de gas de Wanninkhof 1992. Los valores menores a cero (tonos verdes a púrpuras) indican que esa región se puede comportar como sumidero de carbono.....	31
Figura 10. Diagrama T – S del transecto P18 del World Ocean Circulation Experiment, llevado a cabo en abril de 1994. Se señalan las masas de agua y la barra de color indica latitud a la cual se detectaron.	32
Figura 11. Climatología de salinidad superficial frente a las costas de Manzanillo, Col. para el mes de agosto. Los datos fueron tomados de datos satelitales de la región del Pacífico Tropical Mexicano, con una resolución de 9 km X 9 km. Imagen tomada de Oceanografía de Mares Mexicanos (OMM) (http://omm.cicese.mx/mares_09h.html).	33
Figura 12. Altura del nivel del mar para a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. Se procesaron las imágenes de satélite correspondientes a los días en los que se llevó a cabo el crucero. Los puntos blancos indican la ubicación de las estaciones muestreadas.	35
Figura 13. Índice ENSO multivariado. La flecha roja indica la fecha del muestreo de noviembre de 2009, con índice MEI positivo (El Niño), mientras que la flecha azul indica la fecha en la que se llevó a cabo el muestreo de agosto de 2010 (La Niña). Valores tomados de http://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/mei/#ElNino	35
Figura 14. Perfiles de anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 de todas las estaciones del crucero de a) noviembre 2009 y b) agosto 2010. La barra de colores muestra el valor de presión parcial de CO_2 (μatm).	37
Figura 15. a) Profundidad de la oxiclina calculada como el máximo gradiente en la concentración de oxígeno entre cada 4 m de profundidad y b) profundidad de la capa de mezcla vs ΔpCO_2 superficial para los dos muestreos de este trabajo. La línea negra horizontal indica equilibrio con la pCO_2 atmosférica de referencia (387 μatm). Los datos con pCO_2 menor al atmosférico pertenecen a las estaciones más sureñas del muestreo de agosto de 2010, región donde se detectó la presencia de AST.....	39
Fig 16. pCO_2 calculado a partir de mediciones de CID y AT versus salinidad superficial ($R^2 = 0.58$), junto con la pCO_2 normalizada por temperatura a 28.8 °C para los dos muestreos ($R^2 = 0.70$). R^2 indica el coeficiente de determinación de la recta.....	41
Figura 17. Carbono inorgánico disuelto superficial medido en este trabajo y en el transecto P18 del WOCE en $\mu mol/kg$. Se muestra también el CID normalizado por salinidad (NCID) versus salinidad superficial. Se indica el valor de CID que tendrían	

- las masas de agua si se encontraran en equilibrio con la atmósfera (1968 ± 8 $\mu\text{mol/kg}$)..... 42
- Figura 18. a) Carbono inorgánico disuelto y fluorescencia versus salinidad para el muestreo de noviembre de 2009 y agosto de 2010 y b) pH medido a 25 °C (escala de protones totales) versus salinidad para el crucero de agosto de 2010. Se muestran datos de los primeros 10 m de profundidad. Se indica el valor de CID y pH en equilibrio con la atmósfera. 44
- Figura 19. Flujo calculado con WyMc99 versus flujo de CO_2 calculado con W92. Nótese que los flujos calculados con W92 son aproximadamente dos veces mayores que con WyMc99. Las unidades son $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 45
- Figura 20. Distribución a lo largo de la costa de a) y b) $\Delta p\text{CO}_2$ para noviembre de 2009 (izquierda) y agosto de 2010 (derecha), y c) y d) Flujo de CO_2 ($\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ W92) vs distancia de la costa calculado para los dos muestreos. Datos por arriba de la línea horizontal de 0 μatm o $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ indican fuente de CO_2 hacia la atmósfera, mientras que debajo de esta indica sumidero. Círculos T1, cuadrado T2, triangulo T3, rombo T4, cruces T5. 47
- Figura 21. Distribución superficial de alcalinidad total (AT) en $\mu\text{mol/kg}$ para a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. Se indican los transectos principales. En c) se muestra la relación entre AT y salinidad de los primeros 10 m de profundidad para los dos muestreos ($R^2 = 0.90$). 61
- Figura 22. Transecto 1, Noviembre 2009. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopicna de 25 kg/m^3 . Los recuadros rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993). 64
- Figura 23. Transecto 2, noviembre 2009. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopicna de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993). 65
- Figura 24. Transecto 1, agosto 2010. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopicna de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los

- recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993)..... 67
- Figura 25. Transecto 5, agosto 2010. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (sigma theta, σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopicna de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993)..... 68
- Figura 26. Transecto 10, agosto 2010. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (sigma theta, σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopicna de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993)..... 69
- Figura 27. Diagrama T – S de los primeros 500 m para los muestreos realizados en a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. La barra de color muestra el valor de omega aragonita. Los acrónimos son: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). Se utilizó el criterio de temperatura y salinidad para cada masa de agua descrito por Torres – Orozco (1993)..... 73
- Figura 28. Distribución superficial de omega aragonita (a y b, paneles superiores) y calcita (c y d, paneles inferiores). Los pánels de la izquierda muestran el crucero de noviembre de 2009 y los de la derecha la campaña de agosto de 2010. 75
- Figura 29. Profundidad de subsaturación de omega aragonita (m) y perfiles verticales para el muestreo de a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. En las figuras c y d la línea vertical indica el valor de omega aragonita igual a 1. 77
- Figura 30. Perfiles verticales de omega calcita del muestreo de noviembre de 2009. La línea vertical indica el valor de saturación (Ω calcita = 1). 78
- Figura 31. Distribución vertical de omega aragonita para el a) transecto 1 y b) el transecto 2, señalados en la figura 1a del crucero de noviembre de 2009. Se señala la isopicna de 25 kg/m^3 (línea punteada) así como el límite superior del ASsSt (recuadros blancos)..... 81
- Figura 32. Distribución vertical de omega aragonita para el a) transecto 1, b) el transecto 5 y c) transecto 10, señalados en la figura 1b del crucero de agosto de 2010. Se señala la isopicna de 25 kg/m^3 (línea punteada) así como el límite superior del ASsSt (recuadros blancos). 82

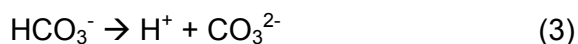
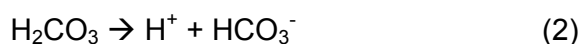
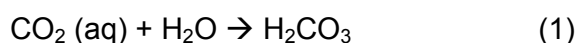
- Figura 33. Omega aragonita superficial contra profundidad de capa de mezcla ($R^2 = 0.59$). Se señalan las masas de agua y las estaciones donde no se observó un comportamiento lineal entre el valor de omega aragonita superficial y la capa de mezcla. Con excepción de la E42, las estaciones señaladas fueron excluidas en el cálculo del coeficiente de determinación de la recta R^2 debido a que presentaron influencia de consumo biológico de carbono..... 85
- Figura 34. Diagrama T-S contra la razón CID/AT para los datos de los muestreos de noviembre de 2009 y agosto de 2010. Se indican las masas de agua de la siguiente manera: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP) y Agua Profunda del Pacífico (APP). El criterio para definir las masas de agua se tomó de Torres – Orozco (1993). 86
- Figura 35. Secciones verticales de CID/AT perpendiculares a la costa del a) transecto 2 (T2) perpendicular a la costa del crucero de noviembre de 2009 y b) el transecto 5 (T5) del crucero de agosto de 2010. El contorno blanco señala la profundidad de subsaturación de aragonita ($\Omega_{arag} = 1$). Los transectos para cada crucero están señalados en la figura 1. 88
- Figura 36. Carbono inorgánico disuelto ($\mu\text{mol/kg}$) contra utilización aparente de oxígeno ($\mu\text{mol/kg}$). Se señalan las diferentes masas de agua presentes durante los dos muestreos ($R^2 = 0.93$). 89
- Figura 37. Profundidad de capa de mezcla contra profundidad de subsaturación de aragonita ($R^2 = 0.77$). Las estaciones señaladas no presentaron comportamiento lineal, las cuales, con excepción de la E42, fueron excluidas del cálculo de R^2 , debido a que otros procesos ajenos a la circulación afectaron la profundidad de subsaturación. 91
- Figura 38. Velocidad geostrófica (cms^{-1}) calculada para el transecto 10 del muestreo de agosto de 2010. El nivel de referencia es la isopícnica de 27 kg m^{-3} (Godínez et al. 2010). Los puntos en la parte superior indican la posición de la estación donde hubo lance de CTD. Los flujos positivos indican flujo hacia el polo y los negativos hacia el ecuador. En negro se muestran los contornos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)..... 92
- Figura 39. Secciones verticales perpendiculares a la costa del a) transecto 1 (T1) y b) transecto 2 (T2) del muestreo de noviembre de 2009. Los colores y contornos negros representan la concentración de oxígeno. La isolínea blanca representa la profundidad de subsaturación de aragonita ($\Omega_{arag} = 1$). Los recuadros rosas señalan el ASSt y los blancos el límite superior del ASsSt según Torres – Orozco (1993). La ubicación espacial de los transectos se señala en la figura 1b. 95
- Figura 40. Secciones verticales perpendiculares a la costa del a) transecto 1 (T1), b) transecto 5 (T5) y c) transecto 10 (T10) del muestreo de agosto de 2010. Los colores y contornos negros representan la concentración de oxígeno. La isolínea blanca representa la profundidad de subsaturación de aragonita ($\Omega_{arag} = 1$). Los

recuadros azules señalan el límite inferior del AST, los rosas el ASSt y los blancos el límite superior del ASsSt según Torres – Orozco (1993). La ubicación espacial de los transectos se señala en la figura 1b.	98
Figura 41. Perfiles de a) alcalinidad total ($\mu\text{mol/kg}$) medida en los dos cruceros y b) alcalinidad normalizada por salinidad. La barra de color en a) muestra salinidad y en b) omega aragonita. Se indica la profundidad aproximada de subsaturación de aragonita y calcita.....	100
Figura 42. Diferencia entre el valor medido de AT y el estimado utilizando los algoritmos regionales (ecuaciones 1 y 2) descritos por Lee et al. 2006 (ΔAT = valor medido – valor estimado) en $\mu\text{mol/kg}$. Los páneles superiores muestran la diferencias del valor estimado con la ecuación 1 y los valores medidos en a) noviembre y b) agosto. Los paneles inferiores muestran las diferencias utilizando la ecuación 2 para c) noviembre de 2009 y d) agosto de 2010.	102
Figura 43. Comparación del valor de AT medido en cada crucero con el calculado utilizando a) el algoritmo desarrollado a partir de los datos de agosto de 2010 y b) el algoritmo desarrollado a partir de los datos medidos de noviembre de 2009. ..	104

INTRODUCCIÓN GENERAL

En los últimos 250 años, la presión parcial de dióxido de carbono en la atmósfera ($p\text{CO}_2$) se ha incrementado $\sim 100 \mu\text{atm}$, siendo actualmente de $389 \mu\text{atm}$ (http://scrippsco2.ucsd.edu/program_history/). La importancia del ciclo del carbono marino radica en que los océanos controlan la concentración de CO_2 atmosférico, ya que han absorbido $\sim 30 \%$ del carbono liberado antropogénicamente desde el comienzo de la revolución industrial. Sin esta disminución, la concentración atmosférica actual sería $\sim 150 \mu\text{atm}$ mayor (Sarmiento y Gruber, 2006).

Cuando el CO_2 entra en contacto con el agua de mar, el gas CO_2 se hidrata para formar CO_2 acuoso ($\text{CO}_2 \text{aq}$), el cual reacciona con el agua para formar ácido carbónico (1). Ésta especie química se disocia en los pasos (2) y (3), para formar los iones bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}). La suma de estas tres especies se conoce como carbono inorgánico disuelto (CID).



Dado que el CO_2 es el único gas atmosférico que reacciona con el agua de mar, el incremento de este gas en la atmósfera ha tenido diferentes impactos en la química marina. Por ejemplo, desde la época preindustrial, el pH en la superficie del océano ha disminuido ~ 0.11 unidades (Byrne et al. 2010). La disminución del pH altera el equilibrio químico del sistema de los carbonatos, de tal manera que se favorece que la dirección de la reacción (3) sea hacia la izquierda. Lo anterior implica que incrementa la concentración del ión HCO_3^- , mientras que disminuye la concentración del ión CO_3^{2-} .

La disminución del pH tiene diferentes consecuencias para los organismos marinos, ya que puede alterar procesos importantes del metabolismo y reproducción (Kleypas et al. 1999; Kleypas et al. 2006). A su vez, una menor concentración de CO_3^{2-} puede afectar

a organismos que producen esqueletos de carbonato de calcio (CaCO_3), ya sea en la forma de aragonita o calcita, con disolución o reducción en la tasa de calcificación. Esto puede observarse en especies que se encuentran en la base de la cadena trófica, por ejemplo plancton calcáreo como cocolitofóridos y pterópodos (Maas et al. 2012). A su vez, puede afectar organismos macrobentónicos comercialmente importantes tales como mejillones, ostiones, corales, entre otros, lo que puede reflejarse en una disminución de pesquerías y pérdidas económicas importantes (Barton et al. 2012).

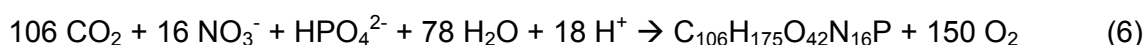
El grado al cual los organismos calcificadores son afectados por la disminución del ión CO_3^{2-} , depende en gran medida del estado de saturación de CaCO_3 (omega aragonita, Ω_{arag} u omega calcita, Ω_{cal}), el cual es producto de las concentraciones de calcio (Ca^{2+}) y CO_3^{2-} dividido entre la constante del producto de solubilidad (Kps), ya sea para aragonita (4) o calcita (5):

$$\Omega_{\text{arag}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / \text{Kps}_{\text{arag}} \quad (4)$$

$$\Omega_{\text{cal}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / \text{Kps}_{\text{cal}} \quad (5)$$

La profundidad a partir de la cual las partículas de carbonato comienzan a disolverse y los organismos pueden verse potencialmente estresados fisiológicamente, es llamada profundidad de (sub)saturación de carbonato, y se expresa como un valor de Ω aragonita o calcita de 1. Esta profundidad es mucho más somera para aragonita que para calcita, ya que la primera es más soluble en agua de mar. Adicionalmente, se ha reportado que la profundidad de subsaturación de carbonato en los océanos del mundo se está haciendo más somera, debido al rápido incremento de CO_2 antropogénico en la atmósfera, y a su posterior absorción por el océano (Feely *et al.*, 2004).

En la superficie, el CO_2 también puede ser consumido por productores primarios por medio de la fotosíntesis (6). Sin embargo, fuera de la zona eufótica la materia orgánica es oxidada y ocurre el proceso opuesto (respiración), el cual aumenta la concentración de CO_2 . Es por ello que la respiración del material orgánico también favorece el incremento de CID, aunque el pH y la concentración de CO_3^{2-} disminuyen, así como la concentración de oxígeno, cuando este proceso es llevado a cabo por microorganismos aeróbicos.



En el océano global, particularmente en las márgenes occidentales de los océanos, existen regiones donde la concentración de oxígeno es muy baja ($< 20 \mu\text{mol/kg}$), mientras que la concentración de CID es muy alta ($> 2300 \mu\text{mol/kg}$). Estas regiones son capas de agua subsuperficial conocidas como zonas de mínimo de oxígeno (ZMO) o zonas de máximo carbono (ZMC). Al igual que la disminución en la profundidad de subsaturación, se ha sugerido que las ZMO se están expandiendo en la columna de agua, ocupando un mayor volumen (Stramma *et al.*, 2008). A pesar de ello, son pocos los estudios de la química del carbono en ZMO, y su papel en el balance de carbono global no está bien establecido (Paulmier *et al.* 2011).

Particularmente, en el Pacífico Tropical Mexicano (PTM) se presenta una de las ZMO/ZMC más intensas por su extensión y nivel de suboxia, con un límite superior ($20 \mu\text{mol/kg}$) muy somero ($\sim 100 \text{ m}$ de profundidad). Adicionalmente, se ha reportado que a esa misma profundidad se localiza el nivel de subsaturación de aragonita (Franco – Novela, 2009), por lo que las comunidades marinas que habitan en las ZMO del PTM podrían verse expuestas no solo a agua con baja concentración de pH y CO_3^{2-} , sino también a bajas concentraciones de oxígeno, lo que las volvería doblemente vulnerables.

Por lo anterior, el objetivo principal de la primera parte de este trabajo es establecer el papel de la ZMO del PTM como fuente o sumidero de carbono por medio del cálculo del flujo de CO_2 en dos temporadas distintas: noviembre de 2009 y agosto de 2010. Posteriormente, en el segundo capítulo se calcula la profundidad de subsaturación de aragonita y se analiza la relación con el límite superior de la ZMO, así como los principales procesos que pueden afectar dicha profundidad en las temporadas antes mencionadas. Lo anterior es con el fin de generar una línea base para futuras investigaciones del sistema del carbono en los mares mexicanos.

CAPÍTULO 1.- Flujo de carbono en la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano

RESUMEN

El aporte de la zona costera al balance global de carbono aún es motivo de debate, ya que ésta puede comportarse como fuente o sumidero de dióxido de carbono (CO_2). Particularmente, la zona costera del Pacífico Tropical Mexicano (PTM) se caracteriza por presentar una prominente zona de mínimo de oxígeno (ZMO) y máximo carbono (ZMC), sin embargo, son muy pocos los estudios realizados al respecto. En esta región, debajo de la piconclina/oxiclina (generalmente muy somera: ~ 70 m), se han medido concentraciones de oxígeno muy bajas ($< 20 \mu\text{mol/kg}$), así como altos valores de presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$; $\sim 1000 \mu\text{atm}$). Por lo anterior, el principal objetivo de este trabajo es determinar si la ZMO del PTM se comporta como sumidero o fuente de CO_2 hacia la atmósfera por medio del cálculo del flujo de CO_2 , así como detectar los principales procesos que afectan la magnitud y dirección de dicho flujo. Para ello, se llevaron a cabo dos cruceros en la ZMO del PTM en las temporadas de noviembre de 2009 y agosto de 2010, donde se colectaron muestras para medir el carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT). A partir de estas variables se calculó la $p\text{CO}_2$ y el flujo de CO_2 océano – atmósfera. Los resultados mostraron que el alto valor de $p\text{CO}_2$ del agua subsuperficial ($> 1200 \mu\text{atm}$) no tuvo influencia en el intercambio de carbono en la superficie. Sin embargo, se encontró que la advección de las masas de agua superficiales jugó un papel importante, ya que el Agua Superficial Tropical favoreció que la región se comportara como sumidero de carbono (hasta $-4 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Por otro lado, donde se detectó Agua Superficial Subtropical la región se comportó como fuente de CO_2 hacia la atmósfera, ya que se observó un flujo ligeramente positivo ($2 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

INTRODUCCIÓN

La concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera se ha incrementado $\sim 100 \mu\text{atm}$ (ppm) en los últimos 250 años, debido a la actividad industrial y quema de combustibles fósiles. El CO_2 es el único gas atmosférico que reacciona con el agua de mar, y se ha calculado que el océano ha absorbido aproximadamente 30% del carbono liberado antropogénicamente desde el inicio de la revolución industrial (Sabine *et al.* 2004).

La presión parcial de CO_2 atmosférica ($p\text{CO}_{2 \text{ atm}}$) permite conocer la presión que ejerce este gas sobre la superficie del océano, actualmente es $\sim 389 \mu\text{atm}$ (http://scrippsco2.ucsd.edu/program_history/). Si la $p\text{CO}_2$ en el agua de mar ($p\text{CO}_{2 \text{ mar}}$) es mayor que la $p\text{CO}_{2 \text{ atm}}$, entonces se favorece un flujo de carbono hacia la atmósfera, es decir, el océano puede convertirse en fuente de CO_2 . Por otro lado, si la $p\text{CO}_{2 \text{ mar}}$ es menor a la atmosférica, entonces puede ocurrir un flujo de CO_2 hacia el océano, y éste actúa como un sumidero de carbono.

Los principales procesos que controlan la dirección o magnitud del flujo de CO_2 en la interface océano – atmósfera son: (1) transporte de agua subsuperficial con alto contenido de carbono inorgánico (surgencia, giro ciclónico); (2) velocidad del viento, la cual controla la magnitud del flujo; y (3) consumo biológico por fitoplancton (Takahashi *et al.* 1993).

Generalmente el agua de surgencia tiene alta concentración de carbono inorgánico disuelto (CID), por lo que la $p\text{CO}_2$ superficial es mayor a la $p\text{CO}_2$ atmosférica y ocurre un flujo positivo del océano a la atmósfera, mientras que el viento incrementa la tasa de transferencia del gas en la interfase océano – atmósfera. Por otro lado, si el CO_2 es consumido por el fitoplancton, la $p\text{CO}_2$ superficial puede disminuir y ser menor a la atmosférica, por lo que se presentaría un flujo negativo de CO_2 de la atmósfera al océano (Pennington *et al.* 2006).

La mayoría de los estudios de flujos de CO_2 se han realizado en el océano abierto (Takahashi *et al.* 2009), y los trabajos en la zona costera son escasos, particularmente en la región al oeste de Cabo Corrientes y la zona oceánica al sur de la península de Baja California (Kessler, 2006). Por lo anterior, existe el debate de si esta región se comporta como un sumidero de carbono, debido a la alta productividad y tasas de

sedimentación de partículas orgánicas; o como una fuente de CO₂ debido al transporte de agua subsuperficial con alta concentración de carbono inorgánico disuelto (CID) por diferentes procesos tales como surgencias, giros, y otros fenómenos costeros.

Particularmente, en el Pacífico Tropical Mexicano (PTM) existe una prominente zona de mínimo de oxígeno (ZMO) que se encuentra muy cercana a la superficie, a partir de ~ 70 m de profundidad (Cepeda – Morales et al. 2009). En general, las ZMO se presentan en la columna de agua a profundidades intermedias (100 – 800 m), donde el oxígeno es consumido en la respiración de la materia orgánica que se produce en la superficie y que cae en forma de nieve marina. De esta manera se alcanzan concentraciones muy bajas de oxígeno (< 20 µmol/kg), mientras que la concentración de CID se incrementa, y la pCO₂ puede aumentar hasta 1200 µatm, casi 3 veces la concentración atmosférica actual. Es por ello, que a las zonas de mínimo de oxígeno también se les conoce como zonas de máximo carbono (ZMC) debido al exceso de CID que se presenta a esas profundidades en comparación con el océano global (Paulmier et al. 2011).

En el PTM, este cambio de concentración de oxígeno y CID ocurre en muy pocos metros de profundidad, y la oxiclina y carbonclina se encuentra aproximadamente a 70 m de la superficie en zonas cercanas a la costa (Franco – Novela, 2009). Por lo anterior, el principal objetivo de este trabajo es mostrar los primeros cálculos de flujo de carbono en la región costera de la ZMO del PTM. Así como analizar los posibles procesos que controlan dicha variable con el fin de poder establecer una línea base para futuras investigaciones del sistema del carbono en los mares mexicanos.

ANTECEDENTES

Descripción general

El área de estudio se localiza en el PTM, desde la latitud 23°N, hasta 14°N frente a los estados de Colima, Michoacán y Guerrero, y entre las longitudes 105°W a 110°W (Fig. 1). El PTM es un sistema altamente estratificado, el cual se encuentra dentro de la alberca cálida del Pacífico, la cual se define por agua superficial de temperatura mayor a 28.5 °C. Aquí la máxima temperatura superficial se presenta en mayo y agosto (Wang

y Enfield, 2001; Wang y Fiedler, 2006), seguido de máximos de precipitación en junio y septiembre (Magaña *et al.* 1999).

Se ha reportado que la señal estacional en el PTM está dada principalmente por la intensificación o relajación ya sea de la corriente de California (CC) con dirección al ecuador, o de la corriente costera mexicana (CCM) con dirección al polo. A su vez, la señal estacional tiene particular importancia en la región cercana a la costa, donde explica ~ 60 % de la variabilidad (Godínez *et al.* 2010). Por ejemplo, durante la temporada de verano (junio y Julio) se intensifica la CCM con dirección al polo (Lavín *et al.* 2006), mientras que durante los meses de invierno y primavera ocurre una intensificación de la CC frente a Baja California (Lynn y Simpson, 1987; Durazo *et al.* 2010). En esta misma temporada se presentan los eventos de surgencia en la región de Cabo Corrientes, aunque pueden alternarse con fuertes eventos de hundimiento de masas de agua (downwelling en inglés), con anomalía de altura dinámica de nivel del mar mayor a 25 cm (Zamudio *et al.* 2007).

Por otro lado, se ha reportado que en la región cercana a la costa, las condiciones locales de viento y batimetría (cañones) sobre la plataforma continental, pueden generar meandros y giros ciclónicos/anticiclónicos, los cuales determinan la profundidad de la capa de mezcla y el ascenso/descenso de la picnoclina en la región entre Colima y Michoacán (Salas *et al.* 2006). Sin embargo, los fenómenos locales de mesoescala tienen una menor influencia en la zona costera y afectan principalmente la zona oceánica del PTM (50 % de la varianza). Estos se presentan principalmente en invierno, cuando no se detecta la CCM (Godínez *et al.* 2010).

Interanualmente, el área de estudio puede ser forzada por la variabilidad del ENSO en el ecuador (Wang y Fiedler, 2006; Godínez *et al.* 2010). Godínez *et al.* (2010) reportan que ésta puede ser particularmente importante (hasta 60 % de la variabilidad local) en la región frente a las costas de Michoacán y Guerrero. A su vez, Lavín *et al.* (2006) han reportado que la CCM se ve intensificada cuando se presenta un fenómeno ENSO.

Adicional a las características físicas y de circulación, esta región presenta dos importantes características químicas y biológicas: 1) una ZMO cuyo límite superior se encuentra muy somero (~ 70 m de profundidad; Franco – Novela, 2009) y estrechamente relacionado con la termoclina, haloclina y nutriclina (Fiedler y Talley,

2006; Pennington *et al.* 2006) y, 2) un segundo máximo de fluorescencia asociado a la presencia de *Prochlorococcus*, género de cianobacterias que se ha reportado que contribuye hasta en un 50 % en la fijación de carbono en los sistemas marinos (Fei – Xue, 2007).

Mediciones de flujo de carbono océano – atmósfera en el Pacífico

En el océano mundial, existen varias ZMO: en el Pacífico Norte Oriental Tropical (este estudio), en el Pacífico Sur Oriental Tropical (PSOT), en el mar de Arabia (MA) y la Bahía de Benguela (BB), entre otras. Como se mencionó anteriormente, todas las ZMO presentan una ZMC en la columna de agua. La ZMO/ZMC más intensa se encuentra en el área de estudio de este trabajo (PTM), donde la concentración de CID alcanza $> 2300 \mu\text{mol/kg}$ en el núcleo de la ZMO/ZMC (Paulmier *et al.* 2011).

En general, en la costa oeste de America del Norte existe un gradiente de norte a sur. A partir de $\sim 550\,000$ mediciones de pCO_2 en barcos de oportunidad (1979 – 2004), se observó que la zona costera en altas latitudes (al norte de 40°N) se comportó como sumidero, mientras que en bajas latitudes (al sur de 30°N) el océano se comportó como fuente (en promedio anual), principalmente debido al acarreo de agua de surgencia a la superficie (Chavez *et al.* 2007).

Análogo a lo encontrado en el hemisferio norte, Friederich *et al.* (2008), en el hemisferio sur, encontraron que la ZMO que se encuentra frente a la zona de surgencia de las costas de Perú ($5 - 20^\circ\text{S}$), se comporta como una fuente de CO_2 del océano hacia la atmósfera todo el año, con un flujo anual de $5.7 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. La ZMO del mar de Arabia ($10 - 18^\circ\text{N}$), también se comporta como fuente de CO_2 hacia la atmósfera (ΔpCO_2 de $\sim 450 \mu\text{atm}$), debido a que agua subsuperficial es acarreada a la superficie en temporada de monzón, cuando hay intensa mezcla vertical (Körtsinger *et al.* 1997).

Para la península de Baja California ($31 - 23^\circ\text{N}$; al norte de la ZMO del PTM), Hernández – Ayón *et al.* (2010) encontraron una variación estacional, en la cual de febrero a mayo el sistema se comportó como un sumidero de carbono (flujo de $-0.5 \pm 0.2 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$), mientras que de julio a noviembre como fuente de CO_2 hacia la atmósfera (flujo de hasta $3 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$). De la Cruz – Orozco *et al.* (2010) reportaron

flujos positivos en la región frente a las costas de Baja California Sur (27.5 – 25 °N) debido a la influencia de agua cálida subtropical.

En un estudio previo en el PTM, Maske et al. (2010) encontraron valores positivos de $\Delta p\text{CO}_2$ de $\sim 20 \mu\text{atm}$ en la superficie, lo cual favorece un flujo de carbono hacia la atmósfera. En la vertical, Franco – Novela (2009) encontró que el límite superior de la ZMO se detectó a aproximadamente 70 m de la superficie, y presentó altos valores de CID ($\sim 2250 \mu\text{mol/kg}$), así como de $p\text{CO}_2$ ($\sim 1200 \mu\text{atm}$). Sin embargo, el flujo de carbono en el PTM no ha sido estimado, y la contribución de las ZMO al balance global de carbono aún no ha sido definida (Paulmier et al. 2011).

HIPÓTESIS

Estudios previos han encontrado que las ZMO se comportan como fuentes de carbono a la atmósfera. Adicionalmente, se ha reportado que en la ZMO del Pacífico Tropical Mexicano, el agua subsuperficial subtropical (ASsSt), con alta concentración de carbono inorgánico ($\sim 2250 \mu\text{mol/kg}$ y hasta $1200 \mu\text{atm}$ de pCO_2), se encuentra muy somera ($\sim 70 \text{ m}$). Por lo anterior, se espera que el agua superficial se encontrará enriquecida en carbono inorgánico y se presentarán flujos positivos hacia la atmósfera debido a la influencia del agua subsuperficial.

OBJETIVOS

- 1.- Identificar las masas de agua presentes en el Pacífico Tropical Mexicano en las temporadas de noviembre y agosto, su profundidad y su distribución espacial, así como concentración de carbono inorgánico disuelto y valor de pCO_2 .
- 2.- Calcular los flujos de carbono en el Pacífico Tropical Mexicano en base a mediciones de carbono inorgánico disuelto y alcalinidad total.
- 3.- Determinar la influencia del límite superior del Agua Subsuperficial Subtropical en el ΔpCO_2 superficial.

METODOLOGÍA

Muestreo

En este trabajo se analizaron las variables de carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT) de muestras colectadas en 2 cruceros oceanográficos en el Pacífico Tropical Mexicano. El primero se realizó durante el periodo del 18 – 30 de noviembre de 2009 a bordo del B/O Puma, el cual cubrió 38 estaciones (Fig. 1a). El segundo se llevó a cabo del 3 – 31 de agosto de 2010 a bordo del ARM Altair, con 85 estaciones (Fig. 1b).

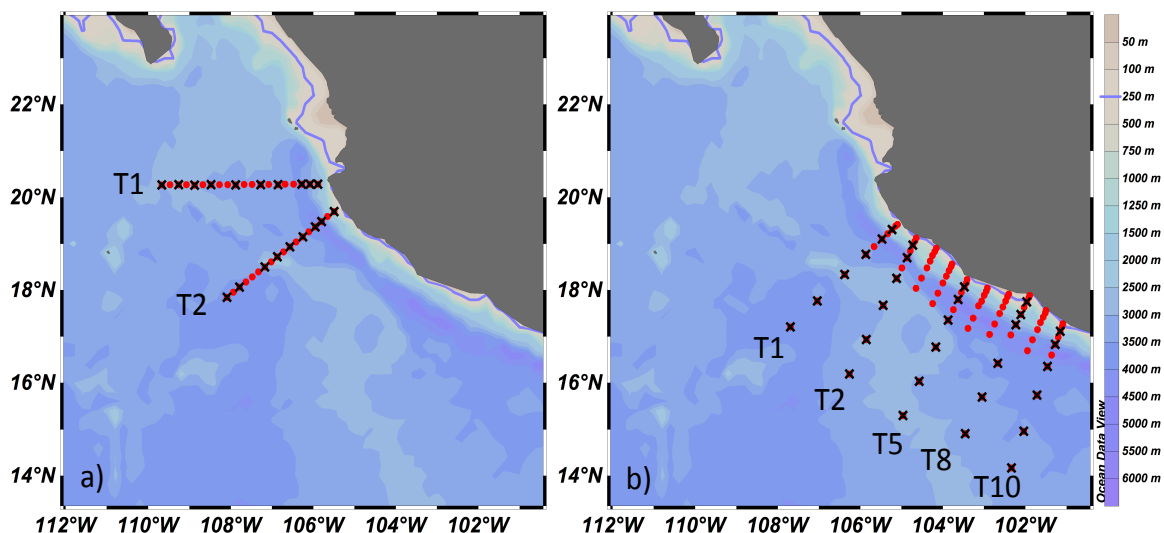


Figura 1. Área de estudio. Estaciones del crucero a) PROCOMEX XI en noviembre de 2009 y b) ODEPAMEX 0810 en agosto de 2010. Los tonos azules indican la batimetría de la región. La isóbata de color azul indica la profundidad de 250 m. Las estaciones con símbolos negros muestran los perfiles donde fueron colectadas muestras discretas para la medición de carbono inorgánico disuelto y alcalinidad total. En todas las estaciones se realizaron lances de CTD. Se señalan los transectos principales como transecto T1, transecto T2, transecto T5, transecto T8 y transecto T10.

Durante el muestreo de noviembre de 2009 se realizaron mediciones de temperatura, conductividad, oxígeno, fluorescencia y presión por medio de un CTD Sea-bird SBE-911 plus, el cual fue lanzado hasta la profundidad de 1000 m, aunque en algunas estaciones se registraron datos hasta 2000 m. Mientras que en el muestreo de agosto de 2010 se utilizó un CTD Sea-bird SBE-19 plus, el cual fue lanzado hasta 500 m de profundidad, registrando las mismas variables. Con los datos de salinidad y temperatura se realizaron diagramas T – S, donde se utilizó el criterio de Torres – Orozco (1993) para la definición de las masas de agua presentes en cada muestreo.

Las muestras discretas de agua de mar para la medición de CID y AT fueron colectadas en las estaciones señaladas en la figura 1 con color negro. En el crucero de noviembre de 2009 se utilizaron botellas Niskin de 12 L acopladas a una roseta, las cuales se cerraron a las profundidades de 10, 30, 50, 75, 100, 150, 300, 450, 600, 800 y 1000 m. En el muestreo de agosto de 2010 se utilizaron botellas Niskin de 5 litros ordenadas con cable hidrográfico, las cuales fueron cerradas por medio de un mensajero a las profundidades de 1, 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 m. El agua de mar fue colectada en botellas de borosilicato de 500 mL, a las cuales se les agregó 100 μ L de cloruro de mercurio (HgCl_2) para eliminar toda actividad biológica. Las botellas fueron selladas con grasa Apiezon para evitar el contacto de la muestra con la atmósfera y la evaporación hasta su análisis en el laboratorio. Adicionalmente, se colectaron muestras para análisis de nutrientes (NO_3^- y PO_4^{3-}). Estas fueron colectadas en botellas de plástico de 30 mL, las cuales fueron congeladas hasta su análisis en el laboratorio del Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad de Colima, utilizando las técnicas colorimétricas propuestas por Strickland y Parsons (1972) y Grasshoff et al. (1983), mediante un autoanalizador de flujo segmentado (Skalar San Plus).

Medición de Carbono Inorgánico Disuelto (CID)

Para la medición de CID en el laboratorio se utilizó el método coulométrico descrito por Johnson et al. (1987). Previo al análisis de las muestras se midió la precisión y exactitud utilizando material certificado con valor de CID conocido, proporcionado por el laboratorio del Dr. Andrew Dickson de Scripps Institution of Oceanography (Dickson,

2003). Las mediciones del estándar se encontraron con una diferencia máxima de 4 $\mu\text{mol/kg}$ con respecto al valor certificado (en promedio $2 \pm 1.1 \mu\text{mol/kg}$), esto es un error de 0.2 % en las mediciones (Fig. 2). En total se realizaron 86 titulaciones del material de referencia, medidas de 17 botellas distintas.

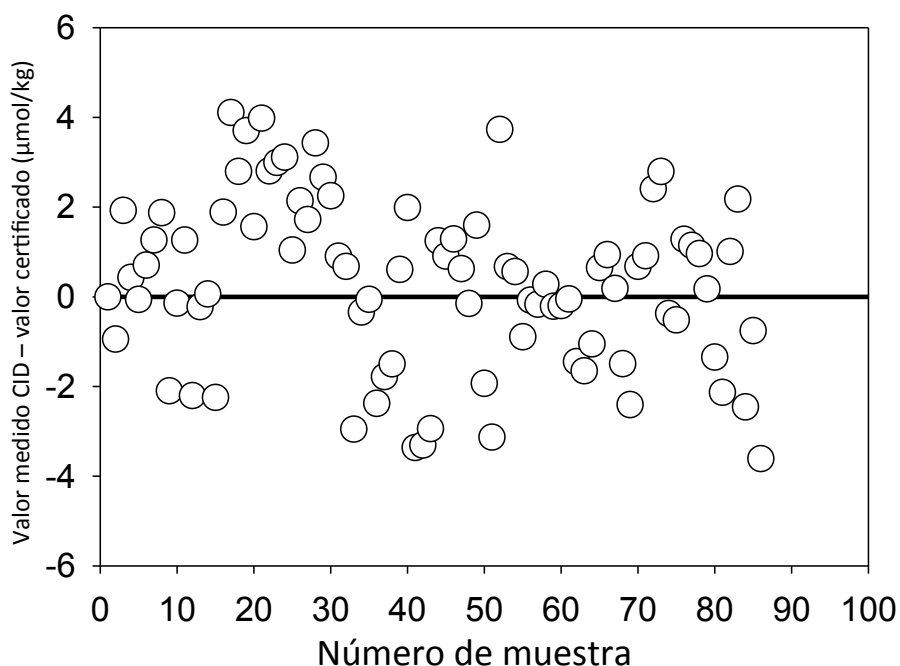
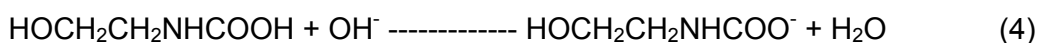
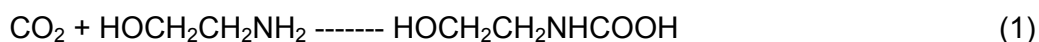


Figura 2. Diferencia del valor medido del estándar de carbono inorgánico disuelto con respecto al valor certificado del material de referencia. Nótese que las diferencias no son mayores a $\pm 4 \mu\text{mol/kg}$ (error de 0.2 %).

Para cada titulación, se tomó una alícuota de peso conocido determinado en una balanza analítica Mettler Toledo ($\sim 20 \text{ ml}$). La muestra se inyectó en una celda cerrada donde se hacía reaccionar con $100 \mu\text{l}$ de ácido fosfórico H_3PO_4 al 8%, para convertir los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- contenidos en la muestra a gas CO_2 . La celda donde se lleva a cabo la acidificación de la muestra esta conectada a un flujo de nitrógeno gas, el cual tiene la función de acarrear el gas CO_2 liberado por la muestra hacia otra celda donde se encuentra una solución de monoetanolamina (solución catódica). La celda con la solución de monoetanolamina se encuentra entre una fuente de luz y un fotodetector,

que registra los cambios en el porcentaje de transmitancia (% T) conforme se lleva a cabo la titulación. En la celda también se encuentra un electrodo de platino (cátodo) inmerso en la solución catódica, y un electrodo de plata (ánodo) inmerso en solución anódica, ambas soluciones separadas por una membrana porosa en la celda de cristal. Cuando el CO₂ gaseoso llega a la celda, reacciona con la monoetanolamina (solución catódica) formando un complejo de ácido carbámico que hace que el color indicador de esta solución se desvanezca (1). Conforme el % T se incrementa, se activa una corriente que es registrada en forma de conteos/min, cuando esto ocurre, el electrodo de platino en conjunto con el electrodo de plata comienzan a liberar bases OH⁻ (2) y (3), neutralizando la solución y volviendo al % T original (4). Cuando esto sucede, los electrodos dejan de liberar iones OH⁻, y la corriente necesaria para neutralizar la solución se registra en forma de conteos por minuto, la cual es proporcional a la concentración de CID.



Medición de Alcalinidad Total (AT)

La medición de AT se realizó utilizando el método potenciométrico descrito por Dickson et al. (2003). Se utilizaron estándares certificados para dichas mediciones y las diferencias con respecto al valor certificado no fueron mayores a $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$, con un promedio de $2 \pm 1.5 \mu\text{mol/kg}$, por lo que se calculó un error de medición de 0.2 % (Fig. 3). En total se realizaron 67 titulaciones del material del referencia provenientes de 21 botellas distintas.

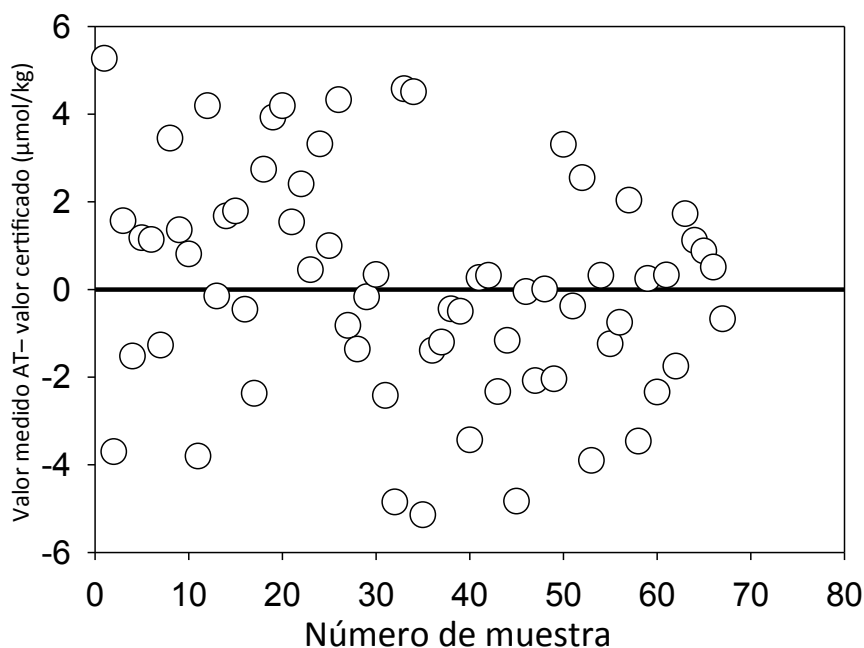


Figura 3. Diferencia del valor medido del estándar de alcalinidad total con respecto al valor certificado del material de referencia. Nótese que las máximas diferencias no son mayores a $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$ (error de 0.2 %).

La titulación se llevó a cabo con un equipo controlado por computadora utilizando el programa Labview para el control de los instrumentos. Se utilizó un electródo marca Durafet y un potenciómetro Agilent para las mediciones. Para llevar a cabo el análisis, se tomó una alícuota de peso conocido, y se llevó a 25 °C, en una celda abierta conectada a un termocirculador de agua con temperatura controlada. La titulación se realizó con una pipeta automática marca Radiometer, con la cual se añadió suficiente HCl $\sim 0.1 \text{ N}$, con fuerza iónica de $0.7 \text{ moles kg}^{-1}$, hasta un pH de 3.5 aproximadamente. A partir de este punto, la muestra se agitó y burbujeó intensamente con aire libre de CO_2 para liberar el CO_2 producido por la acidificación. Posteriormente, para disminuir el pH de 3.5 hasta 3.0, se realizó un total de 20 adiciones de 0.025 mL de HCl, registrando los cambios de mV en cada adición. Con estos datos, se llevó a cabo una linealización entre el pH, masa de la muestra y el volumen de HCl que fue necesario para neutralizar las bases contenidas en ella, entre un pH de 3.5 a 3.0. Con esta

información, el programa calculó la AT de la muestra (detalles, ver Dickson et al., 2003).

Medición de pH a 25 °C

Durante el muestreo de agosto de 2010 se realizaron mediciones de pH a 25 °C a bordo del barco. Esto con el fin de comparar muestras que se encuentran a diferentes temperaturas *in situ*. Las mediciones se realizaron potenciométricamente con un electrodo de cristal con pendiente de -58.16 milivoltios (mV), lo que indica que se encontraba en buenas condiciones para realizar las mediciones. La pendiente se midió un día antes del zarpe con un buffer de agua de mar. El electrodo se dejó estabilizando 24 horas antes de las mediciones en agua de mar.

Las muestras se colectaron en 85 estaciones de muestreo (Fig. 1b), a las profundidades antes mencionadas con jeringas de 60 mL directamente de la botella Niskin. El agua se colocó en una celda abierta conectada a un termocirculador para llevarla a 25 °C. Al mismo tiempo se colocó el electrodo y se esperó hasta su estabilización para tomar la lectura del milivoltaje. Adicionalmente, antes y después de ~ 60 muestras (10 estaciones) analizadas se realizó la medición de mV de un buffer de aminopiridina con pH conocido para el control de calidad y para la conversión de los mV a unidades de pH.

La conversión a unidades de pH en la escala de protones totales se llevó a cabo con la siguiente ecuación:

$$pH_{medido} = \frac{mV_{muestra} - mV_{aminopiridina}}{pendiente\ electrodo} + pH_{aminopiridina}$$

Normalización de CID y AT por salinidad

Con el fin de eliminar el efecto de evaporación y precipitación en las mediciones de CID y AT se realizó una normalización por salinidad de estas variables. La normalización a una salinidad de referencia ($S_{referencia}$) se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por Friis *et al.* (2003).

En el método de normalización regional propuesto por Friis *et al.* (2003), se considera un término para CID (o AT) cuando $S = 0$ ($CID^{S=0}$, $AT^{S=0}$). Con este método se remueve el efecto de evaporación y precipitación, y se considera un miembro terminal diferente de cero. La ecuación para normalizar es la siguiente:

$$NCID = \frac{CID_{medido} - CID^{S=0}}{S_{medida}} \cdot S_{referencia} + CID^{S=0}$$

Para obtener el término $CID^{S=0}$ (o $AT^{S=0}$) se realizó una regresión lineal múltiple para ajustar los datos superficiales (primeros 30 m de la columna de agua) de temperatura, salinidad, CID y AT , según fue el caso. Con lo anterior se obtuvo una ecuación de la forma $NCID = m_T T + m_S S + b_0$. (donde $b^0 = CID^{S=0}$). De esa manera se generaron los siguientes modelos:

$$CID = -4.57(\pm 0.94)T + 80.71(\pm 2.49)S - 682.61(\pm 98.47)$$

$$AT = 0.72(\pm 0.99)T + 66.95(\pm 2.75)S - 49.82(\pm 107.30)$$

Con un error estándar de la estimación de ± 9.59 para CID y de ± 10.68 para AT . Por lo tanto $CID^{S=0} = -682.61(\pm 98.47)$ y $AT^{S=0} = -49.82(\pm 107.30)$. Para la salinidad de referencia se utilizó el valor promedio de salinidad de los primeros 30 m de profundidad de los dos muestreos que fue de 34.294.

Cálculo de pCO_2 , CID y pH en equilibrio con la atmósfera

El parámetro de pCO_2 fue estimado utilizando el programa CO2Sys.xls (Lewis y Wallace, 1998). Este fue calculado a partir de las mediciones discretas de CID y AT , con una exactitud de $\pm 5 \mu atm$ para pCO_2 .

Para el cálculo de CID y pH (escala de protones totales) en equilibrio con la atmósfera se utilizó el mismo programa, utilizando como referencia el pCO_2 atmosférico para la fecha y latitud del muestreo ($\sim 387 \mu atm$; GLOBALVIEW-CO2, 2011), y la AT superficial

promedio normalizada por salinidad. De esa manera, se calculó que el pH en equilibrio con la atmósfera es de 8.05 y el CID de 1968 $\mu\text{mol/kg}$.

Para los cálculos se utilizaron las constantes de disociación de Mehrbach *et al.* (1973) revisadas por Dickson y Millero (1987). La concentración de calcio (Ca^{2+}) se consideró conservativa y se calculó a partir de la salinidad.

Normalización de $p\text{CO}_2$ superficial por temperatura

Con el objetivo de eliminar el efecto de la temperatura en el $p\text{CO}_2$ calculado, la $p\text{CO}_2$ fue normalizada a una temperatura constante de 28.8 °C, que es el promedio de temperatura a 10 m de profundidad de los dos muestreos, realizados en noviembre de 2009 y en agosto de 2010. Para la normalización se utilizó el método que presenta Takahashi *et al.* (1993) y cuya ecuación se muestra a continuación:

$$Np\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2\text{obs}} \cdot e^{[0.0423(T_N - T_{\text{obs}})]}$$

Donde:

$Np\text{CO}_2$: $p\text{CO}_2$ calculada normalizada a una temperatura constante de 28.8 °C

$p\text{CO}_2 \text{ obs}$: $p\text{CO}_2$ calculada a la temperatura observada *in situ*.

T_N : Temperatura de normalización, en este caso es 28.8 °C

T_{obs} : Temperatura observada *in situ*

El coeficiente $0.0423 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ es una constante proveniente de la relación $\partial \ln p\text{CO}_2 / \partial T$ determinada experimentalmente por Takahashi *et al.* (1993), de la cual se puede derivar que un valor de $p\text{CO}_2$ se duplica por cada 16 °C de incremento de temperatura.

Cálculo de flujo de CO_2

El flujo de CO_2 océano – atmósfera (FCO_2) se calculó utilizando el modelo $\text{FCO}_2 = K S (\Delta p\text{CO}_2)$. Donde K es el coeficiente de la velocidad de transferencia del gas CO_2 , la cual puede ser parametrizada en función de la velocidad del viento. En este trabajo, debido a su amplia aceptación, se utilizó la relación descrita por Wanninkhof (1992),

usando su ecuación (3) para mediciones de viento derivadas de escaterómetros y radiómetros. Además, con fines comparativos también se utilizó la relación cúbica descrita por Wanninkhof y McGillis (1999) con su ecuación 4 para viento instantáneo. En este trabajo se utilizará la abreviatura W92 o WyMc99 para referirse al flujo de CO₂ calculado con la constante de Wanninkhof (1992) o Wanninkhof y McGillis (1999), respectivamente. Se computó un promedio diario de la velocidad del viento a 10 m sobre el nivel del mar para cada estación, obtenida de los escaterómetros a bordo de los satélites QuikSCAT y SeaWinds, con una resolución de 25 km. La magnitud del viento de estas bases de datos fue obtenida realizando un análisis CCMP (Cross – calibrated multiplatform product) (Atlas et al. 2011). En el modelo para el cálculo del flujo, S es la solubilidad del CO₂ en el agua de mar, estimado a partir de la salinidad y temperatura *in situ* (Weiss, 1974); y $\Delta p\text{CO}_2$ es la diferencia de la presión parcial de CO₂ entre el agua y la atmósfera ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2\text{ agua}} - p\text{CO}_{2\text{ atm}}$), se consideró una $p\text{CO}_{2\text{ atm}}$ de 387 μatm (NOAA Earth System Research Laboratory, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>). En este modelo, los valores positivos de flujos de CO₂ indican una posible fuente de gas hacia la atmósfera, mientras que valores negativos indican que el flujo va de la atmósfera hacia el océano.

Considerando que para el cálculo de la presión parcial de CO₂ se tuvo un error de $\pm 5 \mu\text{atm}$, el error asociado al cálculo de flujo de carbono es de $\pm 0.1 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ cuando la magnitud del viento es baja ($< 2.5 \text{ m/s}$), mientras que cuando la magnitud del viento es alta (6 – 8 m/s) el valor del flujo varía $\pm 0.9 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ considerando W92. Si se utiliza WyMc99 la variación en el cálculo del flujo es menor ($\pm 0.04 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ cuando la velocidad del viento es baja y $\pm 0.54 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ cuando la magnitud del viento es mayor).

RESULTADOS

Masas de agua

En general, se observaron tres masas de agua diferentes en los primeros 500 m de la columna de agua: en noviembre de 2009 se detectó el Agua Superficial Subtropical (ASSt) y el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). El muestreo de agosto de 2010 cubrió una mayor área (y más al sur) de estaciones que el muestreo de noviembre de 2009 (Fig. 1), por lo que además de las dos masas de agua mencionadas anteriormente, también se identificó la presencia de Agua Superficial Tropical (AST) en los primeros metros de la columna de agua (Fig. 4).

Las masas de agua detectadas en noviembre de 2009, en los primeros 500 m de la columna de agua fueron: ASSt en la superficie y ASsSt (Fig. 4a). El ASSt, se detectó en la mayoría de las estaciones del muestreo hasta una profundidad aproximada de 70 m (Tabla I). Las estaciones donde no se detectó esta masa de agua o donde se encontró con una salinidad ligeramente menor (34.2 – 34.3) pero dentro del rango de temperatura que la define (20 – 28 °C) fueron las localizadas en la región más alejada de la costa de los dos transectos. Por otro lado, el ASsSt se detectó en todas las estaciones, generalmente debajo de la termoclina, con un límite superior e inferior aproximado en las profundidades de 100 y 500 m, respectivamente. En la tabla I se muestra un resumen de las profundidades a las que se detectaron las masas de agua observadas en este muestreo, así como la temperatura y salinidad promedio calculada para cada muestreo.

En agosto de 2010 las masas de agua detectadas fueron 3: el AST en la superficie, el ASSt con límite inferior en la termoclina, y el ASsSt debajo de la capa de mezcla (Fig. 4b). El AST se encontró principalmente desde la zona media (transecto 4) hacia el sur, y desde la superficie hasta una profundidad promedio de 20 m, aunque en algunas estaciones, generalmente localizadas cerca de la costa se observó más profunda, hasta profundidades de entre 35 y 45 m. Por otro lado, el ASSt se detectó en toda el área de estudio: en la región norte del muestreo (transectos 1 al 3) desde ~ 30 m hasta aproximadamente 70 m de profundidad. Arriba de 30 m de profundidad el agua presentó características de salinidad del ASSt pero con temperatura más alta (29 – 30 °C). Por otro lado, en las estaciones al sur del muestreo, el ASSt se encontró debajo del AST hasta una profundidad de ~ 60 m. El ASsSt se detectó en toda la región, el

límite superior se encontró a una profundidad mayor (aproximadamente a 100 m) en las estaciones cercanas a la costa, mientras que en las estaciones más oceánicas se detectó a partir de ~ 70 m de profundidad, particularmente en el transecto 10. La temperatura y salinidad promedio para estas tres masas de agua se muestran en la tabla I.

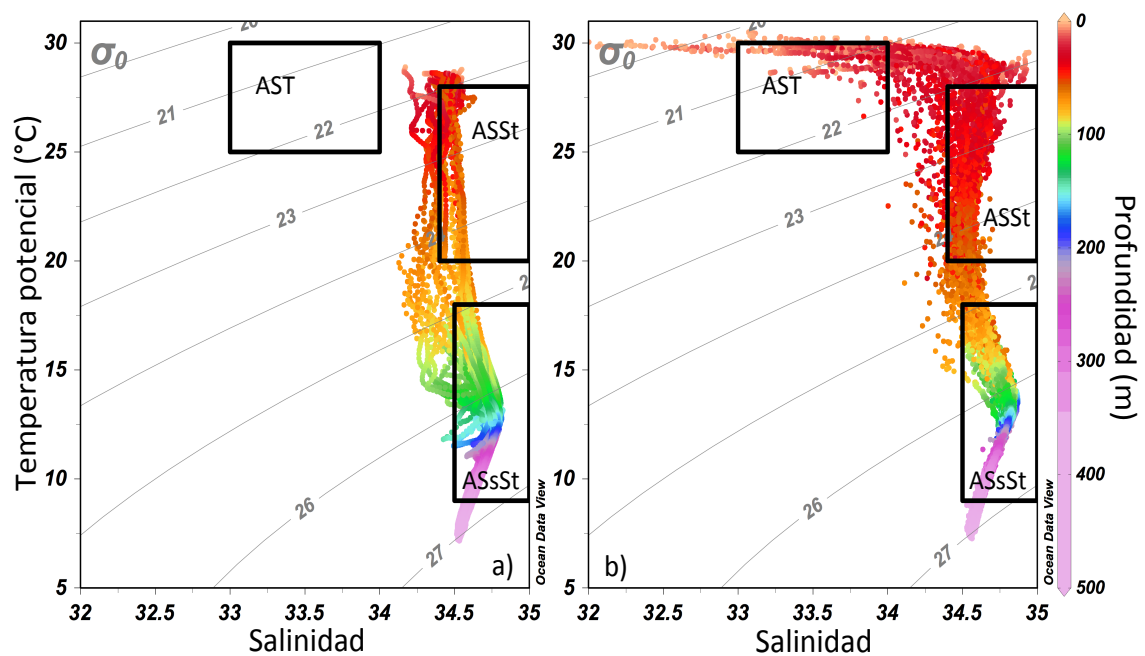


Figura 4. Diagrama T – S contra profundidad (colores) de los primeros 500 m para los muestreos realizados en a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. Los acrónimos son: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). La barra de colores indica la profundidad a la cual se realizó cada medición de temperatura y salinidad. Se utilizó el criterio definido por Torres – Orozco (1993) para la clasificación de las masas de agua.

Tabla I. Características físicas de las masas de agua detectadas en este trabajo. Los valores que se presentan son promedios para cada masa de agua. Los acrónimos indican: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). En el crucero de agosto de 2010, los perfiles no alcanzaron a cubrir la totalidad del volumen que alcanza la masa de agua ASsSt, por lo que el límite inferior no se reporta, el promedio de temperatura y salinidad debe tomarse con precaución. El AST se detectó solamente en el muestreo de agosto de 2010.

Masa Agua	Muestreo	Límite superior (m)	Límite inferior (m)	% área de muestreo	Temperatura (°C)	Salinidad
AST	nov-09	n	n	n	n	n
	ago-10	3 ± 4	20 ± 9	50%	29.42 ± 0.46	33.71 ± 0.22
ASSt	nov-09	37 ± 20	71 ± 12	100%	25.41 ± 2.56	34.49 ± 0.04
	ago-10	34 ± 8	58 ± 7	100%	23.70 ± 2.36	34.55 ± 0.07
	Promedio	35 ± 14	63 ± 11	-	24.38 ± 2.58	34.52 ± 0.06
ASsSt	nov-09	91 ± 13	419 ± 21	100%	11.61 ± 1.79	34.69 ± 0.07
	ago-10	70 ± 7	n	100%	11.96 ± 1.95	34.72 ± 0.07
	Promedio	77 ± 14	-	-	-	-

Distribución superficial de temperatura y salinidad

De manera general, la distribución de temperatura y salinidad a 10 m de profundidad mostró diferencias entre los dos muestreos (Fig. 5 y 6). Se observaron temperaturas más bajas y con poca variabilidad en el muestreo de noviembre de 2009, mientras que en agosto de 2010, la temperatura fue más elevada, y se observó mayor variabilidad. Con respecto a la distribución de salinidad a 10 m de profundidad, esta fue muy similar en todo el muestreo de noviembre de 2009, mientras que en agosto de 2010, el rango de salinidad fue mayor debido a la presencia de dos diferentes masas de agua en la superficie.

Noviembre 2009

En la figura 5a se muestra la distribución superficial de temperatura a 10 m de profundidad durante el muestreo de noviembre de 2009. La temperatura no presentó mucha variación en toda el área de muestreo, a esa profundidad se calculó un promedio de $28.1\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. La región donde se observaron los valores más altos de temperatura ($28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) fue en las estaciones más cercanas a la costa y en la zona media del transecto 2 ($\sim 107\text{ }^{\circ}\text{W}$), mientras que las temperaturas superficiales más bajas ($27.5 - 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) se detectaron en las estaciones oceánicas de los dos transectos.

Al igual que la temperatura, la salinidad no presentó una alta variación en los valores a 10 m de profundidad (fig. 5b). La salinidad promedio a esa profundidad fue de 34.4 ± 0.1 . Los valores de salinidad más altos fueron de ~ 34.55 y se detectaron en varias estaciones del transecto 1 (T1) a la altura de $107\text{ }^{\circ}\text{W}$. Los valores más bajos de salinidad fueron de 34.2 , localizados en las estaciones más oceánicas del transecto 2 (T2), aunque también se observaron núcleos de baja salinidad (34.3) en estaciones cercanas a la costa y estaciones oceánicas del T1. Cabe resaltar que las estaciones más alejadas de la costa del T2, donde se detectó la salinidad más baja, también se detectó la temperatura más baja del muestreo de noviembre de 2009.

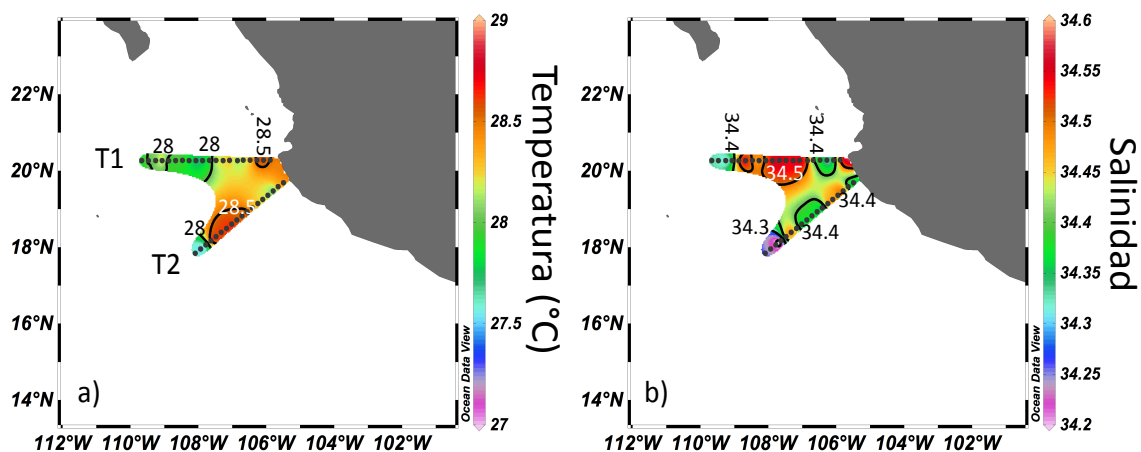


Figura 5. Distribución superficial de a) temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y b) salinidad a 10 m de profundidad para el crucero realizado en noviembre de 2009. Las abreviaturas identifican a cada transecto como transecto T1 y transecto T2.

Agosto 2010

Durante el muestreo de agosto de 2010 fue posible cubrir un área más extensa del PTM, en comparación con el muestreo de noviembre de 2009. Por lo anterior, la variación en los valores de salinidad y temperatura en el área que cubrió el crucero fue mayor.

La temperatura superficial del muestreo de agosto se muestra en la figura 6a. En general, la temperatura fue ligeramente más alta a la observada en el muestreo de noviembre. En agosto los valores oscilaron desde 28.1 hasta 30.1 °C, y se observó que la región se divide principalmente en dos zonas: costera y oceánica. En las estaciones costeras se encontraron los valores más altos de temperatura (> 29 °C), mientras que en la zona oceánica se detectó la temperatura más baja (hasta 28.1 °C), particularmente en la región oceánica al norte del muestreo. A 10 m de profundidad se registró un valor promedio de 29.4 ± 0.4 °C.

La distribución de los valores de salinidad a 10 m de profundidad se muestran en la figura 6b. Al igual que la temperatura, la salinidad mostró un amplio rango de valores en la región de muestreo. El valor promedio a esta profundidad fue de 33.97 ± 0.5 , donde los valores más altos se detectaron en los transectos 1 y 2 al norte del muestreo (salinidad > 34.5) y los menores al sur (salinidad de 32.5), principalmente en la región cercana a la costa. A diferencia de la temperatura, las estaciones no se dividieron en oceánicas y costeras, sino que se detectó una lengüeta de mayor salinidad (> 34) al norte y centro del muestreo, mientras que valores bajos de salinidad (33.5) se detectaron en la región oceánica y costera del muestreo.

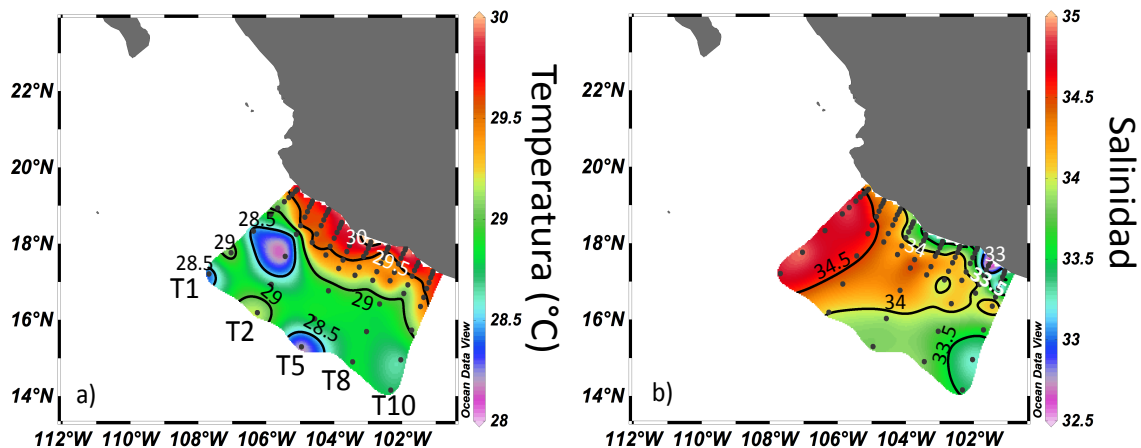


Figura 6. Distribución superficial de a) temperatura (°C) y b) salinidad para el muestreo realizado en agosto de 2010. Se indican los transectos realizado del transecto 1 (T1) al transecto 10 (T10).

Distribución superficial de variables químicas ($p\text{CO}_2$, $p\text{CO}_2$ normalizada por temperatura, CID y OD)

En general, los valores de $p\text{CO}_2$ y CID a 10 m de profundidad mostraron una distribución muy similar a la salinidad en los dos muestreos (Figs. 7 y 8). Además, aunque el ASsSt se encontró muy somera y el valor de $p\text{CO}_2$ fue considerablemente más alto que en las masas de agua superficiales, ($2268 \pm 21 \mu\text{mol/kg}$), la distribución y los valores a 10 m de profundidad fueron muy uniformes en el muestreo de noviembre de 2009 (Fig. 7). Por otro lado, debido a la presencia de dos masas de agua en la superficie, la mayor variabilidad se observó en agosto de 2010 (Fig. 8). En dicho muestreo se midieron los valores más altos ($\sim 450 \mu\text{atm}$ en el dominio del ASSt) y más bajos ($\sim 300 \mu\text{atm}$ donde se detectó el AST).

Noviembre de 2009

La distribución de $p\text{CO}_2$ a 10 m de profundidad se muestra en la figura 7a. Los valores oscilaron entre 380 y 415 μatm , siguiendo la distribución de la salinidad. Los valores más bajos (380 μatm) se encontraron en las estaciones alejadas de la costa, particularmente del T1, donde se detectaron mínimos de salinidad, posiblemente por

influencia de agua de la corriente de California. Por otro lado, los valores más altos de $p\text{CO}_2$ (415 μatm) fueron observados en la zona media del T1, donde se detectó un máximo de salinidad (Fig. 5b). Sin embargo, en toda esa región se detectó un dominio de ASSt en los primeros 70 m de profundidad.

Con el objetivo de eliminar el efecto de la temperatura sobre los valores calculados de $p\text{CO}_2$ a partir de las mediciones de CID y AT, la $p\text{CO}_2$ fue normalizada a una temperatura constante de 28.8 °C, temperatura promedio de los dos muestreos a 10 m de profundidad (Fig. 7b). Detalles acerca de la normalización se describen en la sección de metodología. En general, los valores de $p\text{CO}_2$ normalizados para el crucero de noviembre de 2009 fueron en promedio de 10 $\mu\text{atm} \pm 6$ mayores que la $p\text{CO}_2$ sin normalizar. El mayor efecto de temperatura (incrementos de 10 a 15 μatm con respecto al $p\text{CO}_2$ calculado a temperatura *in situ*) se observó en las estaciones más oceánicas del T1 y T2. Particularmente en la estación más oceánica del T2 se observó un incremento de $\sim 20 \mu\text{atm}$. En las estaciones costeras del T1 y en todo el T2 con excepción de la estación más oceánica, el aumento fue menor a 10 μatm .

En general, la distribución superficial de CID a 10 m de profundidad para el crucero de noviembre de 2009 fue muy uniforme (Fig. 7c), con concentraciones de CID que oscilaron entre 1950 hasta 1980 $\mu\text{mol/kg}$. Los valores más altos (1980 $\mu\text{mol/kg}$) coinciden con el máximo de $p\text{CO}_2$, y se detectaron en el T1 a la altura de $\sim 107^\circ\text{W}$, donde también se detectó un máximo de salinidad (34.5). Por el contrario, bajas concentraciones de CID ($< 1960 \mu\text{mol/kg}$) fueron detectadas en zonas donde se detectó baja salinidad (34.35), como es en las estaciones alejadas de la costa y cerca de la costa en el T2. El promedio de CID a 10 m de profundidad fue de 1966 $\mu\text{mol/kg}$, con una desviación estándar de 9 $\mu\text{mol/kg}$.

Las tres variables descritas anteriormente siguen un patrón de distribución similar: con el valor máximo en la zona media del T1 y valores mínimos en las estaciones alejadas de la costa del T1 y T2. Sin embargo, la distribución del oxígeno disuelto (OD) fue opuesta (Fig. 7d). Se observó una región de bajos valores de oxígeno a 10 m de profundidad (160 – 170 $\mu\text{mol/kg}$), localizada de la zona media del T1 ($\sim 107^\circ\text{W}$, donde se detectó el máximo de $p\text{CO}_2$ y CID) hasta la costa. Por otro lado, los valores más altos ($\sim 205 \mu\text{mol/kg}$) se detectaron en la región más alejada de la costa del T1 y el T2.

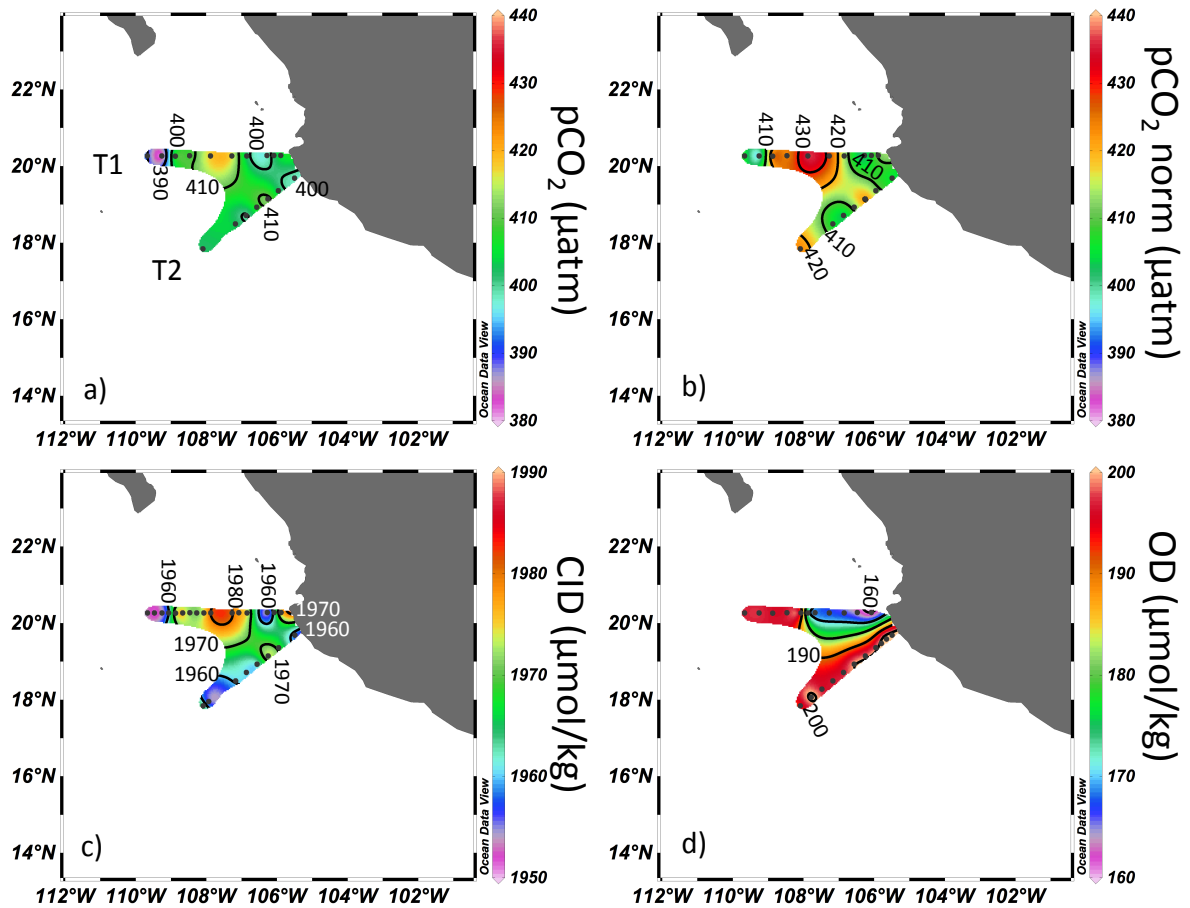


Figura 7. Distribución a 10 m de profundidad de a) presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) (μatm), b) $p\text{CO}_2$ normalizada 28.8 °C (μatm), c) carbono inorgánico disuelto ($\mu\text{mol/kg}$) y d) oxígeno disuelto ($\mu\text{mol/kg}$), para el crucero realizado en noviembre de 2009. Los contornos de oxígeno disuelto se incrementan cada 10 $\mu\text{mol/kg}$. Las abreviaturas identifican a cada transecto como transecto T1 y transecto T2.

Agosto de 2010

Al igual que en el muestreo de noviembre de 2009, en el muestreo de agosto de 2010 se observó que el $p\text{CO}_2$ y CID superficial (Fig. 8) siguieron el mismo patrón de distribución que la salinidad a esa profundidad (Fig 6b). Pero a diferencia del muestreo previo, se observó una mayor variabilidad superficial, ya que los valores más altos y más bajos de los dos cruceros fueron medidos en el muestreo de agosto de 2010.

Los valores superficiales de presión parcial de CO_2 se muestran en la figura 8a. La principal estructura que se observó fue la disminución de los valores de $p\text{CO}_2$ de norte a sur. En la zona norte del muestreo, particularmente la región oceánica del T1, se calcularon los valores más altos de $p\text{CO}_2$ ($> 450 \mu\text{atm}$), y se observó una lengüeta de alto $p\text{CO}_2$ en la zona media del muestreo, región donde se registraron altos valores de salinidad (Fig. 6b). Por otro lado, los valores más bajos ($305 \mu\text{atm}$) se encontraron en las estaciones más cercanas a la costa del T10. Esto es una diferencia de $\sim 150 \mu\text{atm}$ entre la $p\text{CO}_2$ calculada al norte y sur del muestreo.

Al remover el efecto de la temperatura y ver la distribución de $p\text{CO}_2$ normalizada a 28.8°C (Fig. 8b), se puede observar que la estructura se mantiene aunque, en general, con una disminución de $p\text{CO}_2$, donde el principal cambio fue en la región al norte del muestreo (T1 al T5). En estos transectos se observó una disminución de aproximadamente $15 \mu\text{atm}$, mientras que en la región sur del muestreo (T8 y T10) el decremento de $p\text{CO}_2$ fue de $\sim 10 \mu\text{atm}$.

La concentración superficial de CID se muestra en la figura 8c. Al igual que con el $p\text{CO}_2$, se observó un gradiente en la concentración de CID entre las estaciones del norte y sur, con una disminución de $\sim 170 \mu\text{mol/kg}$. A su vez, se observó la intrusión de agua con altos valores de CID ($1940 \mu\text{mol/kg}$) hacia el sur en la zona media del muestreo. Particularmente, la concentración más baja de CID se detectó en la región sur del muestreo y fue de $1815 \mu\text{mol/kg}$ en las estaciones más cercanas a la costa del T10. Aunque en general y en todo el T10 (regiones donde se detectó la presencia de AST) también se detectaron bajas concentraciones de CID ($< 1900 \mu\text{mol/kg}$).

La distribución espacial de oxígeno en la superficie se muestra en la figura 8d. En general, el rango de valores no fue muy amplio, ya que osciló entre 195 y $215 \mu\text{mol/kg}$, un rango menor al observado en noviembre. Sin embargo, al igual que en el muestreo

de noviembre de 2009, las concentraciones más altas (215 – 210 $\mu\text{mol/kg}$) se detectaron en la región donde se observaron los menores valores de $p\text{CO}_2$, CID y salinidad, esto es al sur del muestreo, principalmente en la región cercana a la costa. Por otro lado, los valores más bajos (~ 195 $\mu\text{mol/kg}$) se detectaron en la zona media y cercana a la costa de los transectos 1 al 8, aunque la concentración de oxígeno del transecto 8 se incrementó de la zona media a la zona costera.

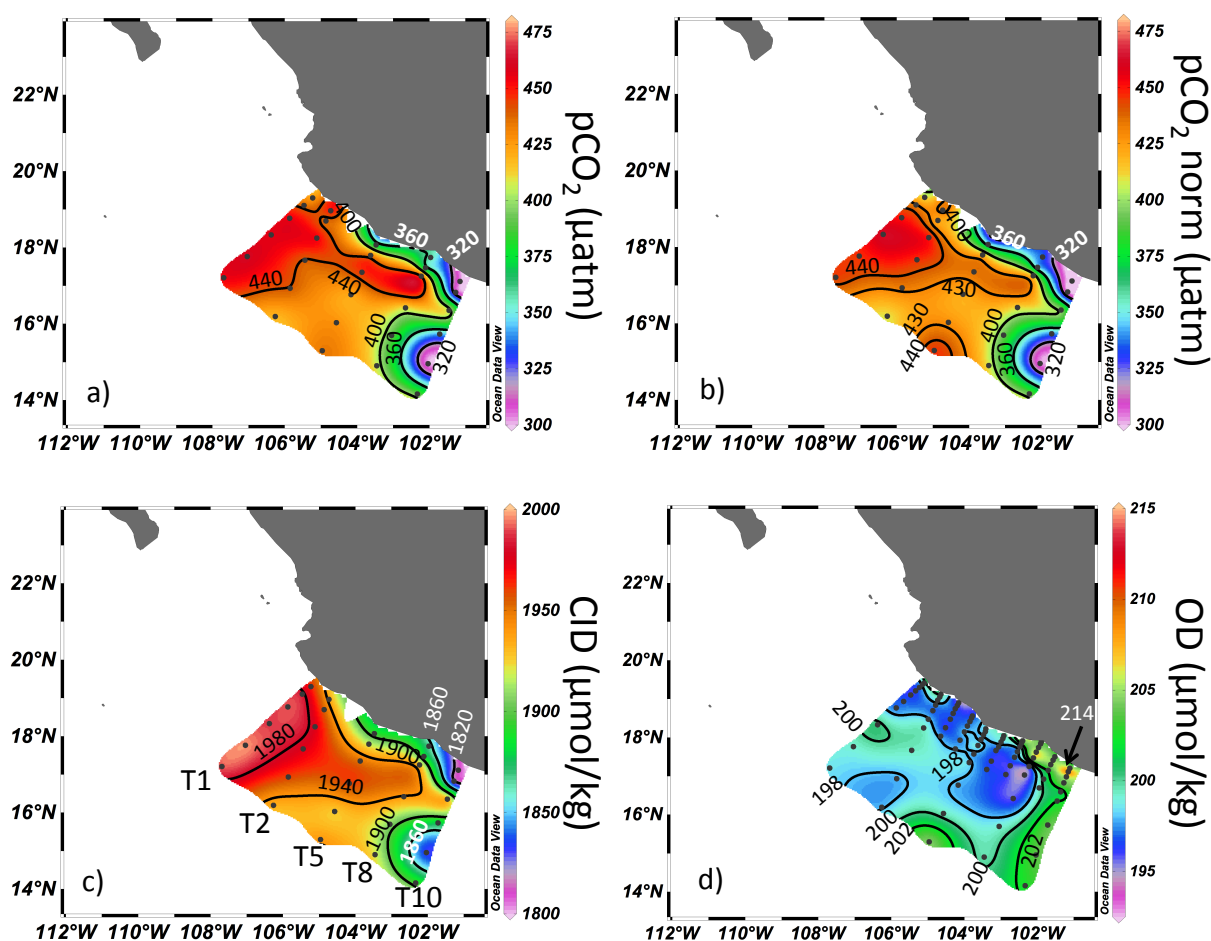


Figura 8. Distribución superficial a 10 m de profundidad de a) presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) (μatm), b) $p\text{CO}_2$ normalizada 28.8 $^{\circ}\text{C}$ (μatm), c) carbono inorgánico disuelto ($\mu\text{mol/kg}$) y d) oxígeno disuelto ($\mu\text{mol/kg}$), para el crucero realizado en agosto de 2010. Se indican los transectos realizados del transecto T1 al transecto T10. Los contornos de $p\text{CO}_2$ normalizada son cada 40 μatm , sin embargo, se añadió el contorno de 430 para indicar la lengüeta de alto $p\text{CO}_2$ asociada a la de alta salinidad.

Flujo de CO₂

En la mayor parte del área de estudio de ambos muestreos se observaron valores positivos en el flujo de CO₂ (Fig. 9), con excepción del muestreo de agosto de 2010, donde se detectaron valores negativos en la región más sureña de las costas de Michoacán y norte de Guerrero. En dicho muestreo también se observó un rango más amplio en los valores de flujos de carbono, y por tanto, el flujo más alto y el más bajo de los dos muestreos. A continuación se describe brevemente la distribución del flujo de C calculado para los dos muestreos y se señalan algunos valores utilizando dos constantes de transferencia de gas: 1) la descrita por Wanninkhof (1992) y 2) la descrita por Wanninkhof y McGillis (1999), y se hará referencia a cada una con las abreviaturas W92 y WyMc99, respectivamente.

En el muestreo de noviembre de 2009 se observaron rangos de valores entre 2.5 y -0.4 mmol C m⁻² d⁻¹, utilizando W92 (Fig. 9a) (1.5 y -0.2 con WyMc99). Sin embargo, la mayor parte de las estaciones mostraron flujos positivos, lo que sugiere que la región se comportó como una ligera fuente de CO₂ hacia la atmósfera. Los valores más altos en este muestreo se observaron en el transecto 1, aproximadamente a 200 km de la costa (~ 107 °W), así como en una estación ~ a 120 km de la costa en el transecto 2, en la región donde fueron detectados valores altos de salinidad y pCO₂, como se describió más detalladamente en la sección anterior. Los valores más bajos (-0.4 mmol C m⁻² d⁻¹ W92) fueron cercanos al equilibrio y se detectaron en la región oceánica del T1. En los dos transectos, las estaciones cercanas a la costa también se encontraron muy cercanas al equilibrio.

En el muestreo de agosto de 2010 se observó un mayor rango en el flujo de carbono en comparación con el muestreo de noviembre de 2009. Los flujos oscilaron entre 3.3 a -4.4 mmol C m⁻² d⁻¹ W92 (1.4 a -1.9 mmol C m⁻² d⁻¹ con WyMc99). Los valores más altos (de 2.7 a 3.3 mmol C m⁻² d⁻¹ W92) se encontraron en la región norte del área de muestreo, así como en la región oceánica del T5. Por otro lado, en la mayor parte de los dos transectos más sureños (T8 y T10) y en las estaciones más costeras se detectaron valores negativos o cercanos al equilibrio, siendo los más negativos las estaciones oceánicas del transecto 10, con valores entre -3.8 y -4.4 mmol C m⁻² d⁻¹ W92 (- 1.5 y -1.9 mmol C m⁻² d⁻¹ con W y Mc99).

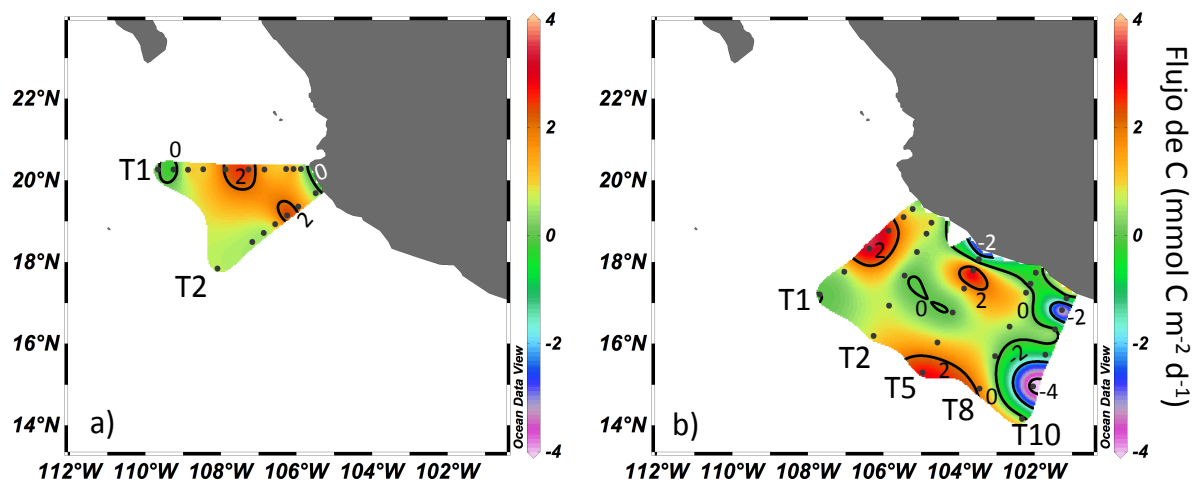


Figura 9. Distribución superficial del flujo de carbono ($\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) para a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010, calculado utilizando la constante de transferencia de gas de Wanninkhof 1992. Los valores menores a cero (tonos verdes a púrpuras) indican que esa región se puede comportar como sumidero de carbono.

DISCUSIÓN

Distribución de masas de agua

En este trabajo se detectaron tres masas de agua en los primeros 500 m de profundidad: Agua Superficial Subtropical (ASSt), Agua Superficial Tropical (AST) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). Lo anterior es consistente con lo reportado por otros autores para la región (Fiedler y Talley, 2006; Kessler, 2006; Durazo y Baumgartner, 2002). Cabe mencionar que durante el crucero de noviembre de 2009, no se detectó AST, sin embargo, los resultados del transecto P18 del World Ocean Circulation Experiment (WOCE) realizado en 1994 (Fig. 10) muestran que esta masa de agua se detectó al sur de 15 °N. Es probable que el AST no se haya detectado en el muestreo de noviembre debido que el muestreo se limitó a la región entre ~ 21 y 17 °N.

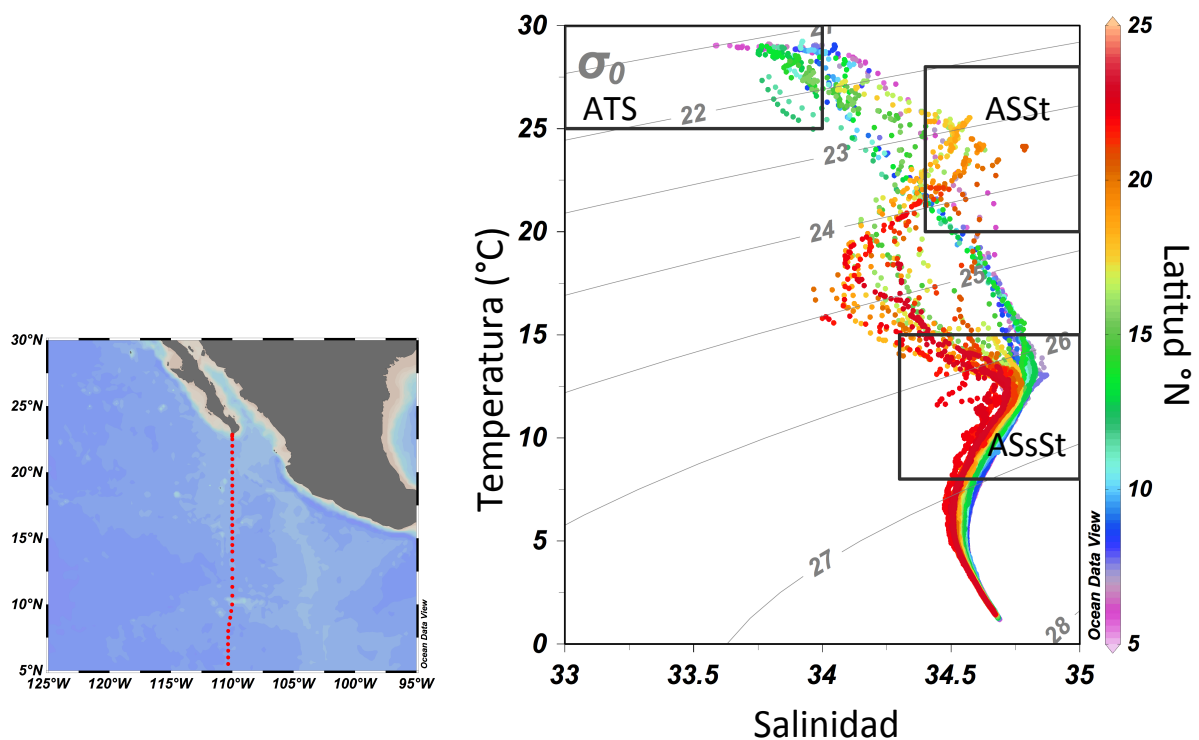


Figura 10. Diagrama T – S del transecto P18 del World Ocean Circulation Experiment, llevado a cabo en abril de 1994. Se señalan las masas de agua y la barra de color indica latitud a la cual se detectaron.

En el muestreo de noviembre, se observó una disminución de la temperatura y salinidad en las estaciones más oceánicas de los dos transectos (Fig. 5). Esto puede deberse a mezcla con agua subártica (ASA) acarreada por la Corriente de California, la cual tiene características de baja temperatura ($\sim 15^{\circ}\text{C}$) y salinidad (~ 33.5) (Lynn y Simpson, 1987; Durazo y Baumgartner, 2002; Fiedler y Talley, 2006; Kessler, 2006). La influencia de esta masa de agua pudo observarse en el límite norte del PTM como una disminución de la temperatura y salinidad del agua superficial (Fig. 5).

Por otro lado, el gradiente de salinidad observado durante el muestreo de agosto de 2010 (Fig. 6b) es producto de la confluencia de ASSt y AST, ya que se ha reportado que el AST se presenta normalmente al sur de 17°N (Fiedler y Talley, 2006). A su vez, la extensión de esta masa de agua hacia el norte puede verse favorecida por una corriente costera denominada corriente costera mexicana (CCM), la cual se ve intensificada durante el verano, acarreando características de baja salinidad y alta temperatura al área de estudio (Lavín et al., 2006). Por lo anterior, los bajos valores de salinidad (~ 33.5) pero alta temperatura ($> 29^{\circ}\text{C}$) en las estaciones al sur del muestreo de agosto de 2010 (Fig. 6) pueden asociarse a la presencia de AST, la cual se genera en el trópico, donde la precipitación es mayor a la evaporación, lo que le confiere estas características hidrológicas. La distribución de salinidad en el muestreo de agosto fue consistente con la climatología de salinidad para el mismo mes (Fig. 11).

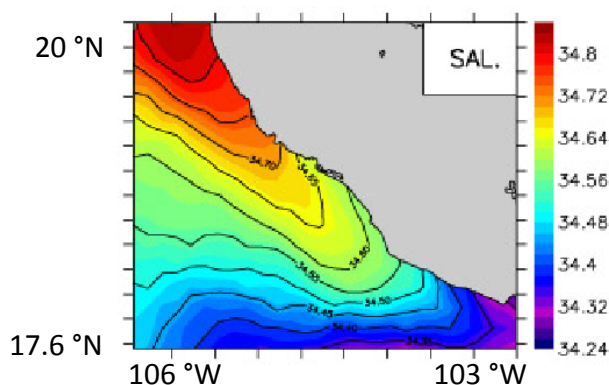


Figura 11. Climatología de salinidad superficial frente a las costas de Manzanillo, Col. para el mes de agosto. Los datos fueron tomados de datos satelitales de la región del Pacífico Tropical Mexicano, con una resolución de $9\text{ km} \times 9\text{ km}$. Imagen tomada de Oceanografía de Mares Mexicanos (OMM) (http://omm.cicese.mx/mares_09h.html).

La figura 12 muestra la imagen de altura del nivel del mar para cada crucero. Se ha reportado que estacionalmente, durante el mes de noviembre se presenta un gradiente de altura del nivel del mar de la costa al océano, con condiciones favorables para surgencia (Godínez et al. 2010), sin embargo, lo anterior no se observó en este trabajo. Es probable que la señal estacional, que domina en la costa, pudo haber sido enmascarada por la señal interanual, que domina en toda el área, ya que para el muestreo de noviembre de 2009 se presentó condición del Niño (<http://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/mei/#ElNino>), como lo muestra la anomalía positiva de temperatura del índice MEI (Fig. 13).

Por otro lado, durante el muestreo de agosto de 2010, se observó acumulación de agua en las estaciones cercanas a la costa (Fig. 12a). Lo anterior es contrastante con la condición La Niña, reportada para agosto de 2010 (Fig. 13), ya que los datos no muestran evidencia de circulación ciclónica en la región, posiblemente porque se encontraba en etapa temprana. Sin embargo, los datos de 2010 muestran principalmente la señal estacional, ya que Godínez et al. (2010) reportaron que la máxima altura del nivel del mar en esa región ocurre durante los meses de agosto y septiembre, en la región cercana a la costa.

Lo anterior se ve reflejado en el mapa de temperatura superficial (Fig. 6a), donde se observa que la temperatura se incrementa en las estaciones costeras. En esta región se detectó la máxima temperatura superficial ($\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) de los dos muestreos. Por otro lado durante el muestreo de noviembre, a pesar de que la altura del nivel del mar fue mayor a la de agosto de 2010, no se observaron temperaturas superficiales mayores a $28.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto es consistente con lo descrito por Wang y Fielder (2006) para la zona de estudio, donde se señala que uno de los máximos de temperatura en la alberca cálida del Pacífico Oriental está dado durante el mes de agosto, mientras que durante el otoño se reporta que el área de la alberca cálida es menor y con temperaturas no mayores a $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

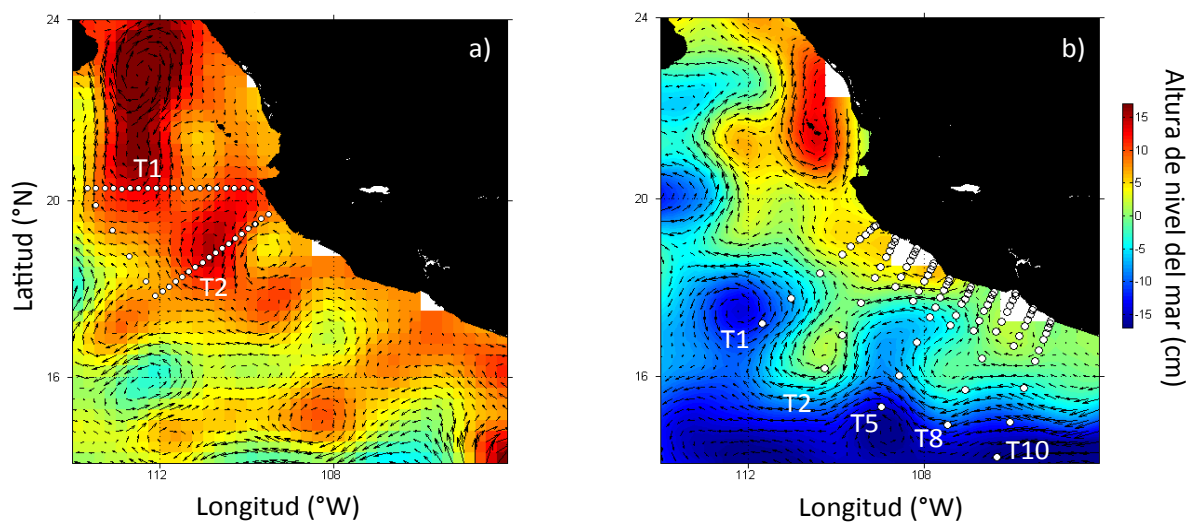


Figura 12. Altura del nivel del mar para a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. Se procesaron las imágenes de satélite correspondientes a los días en los que se llevó a cabo el crucero. Los puntos blancos indican la ubicación de las estaciones muestreadas.

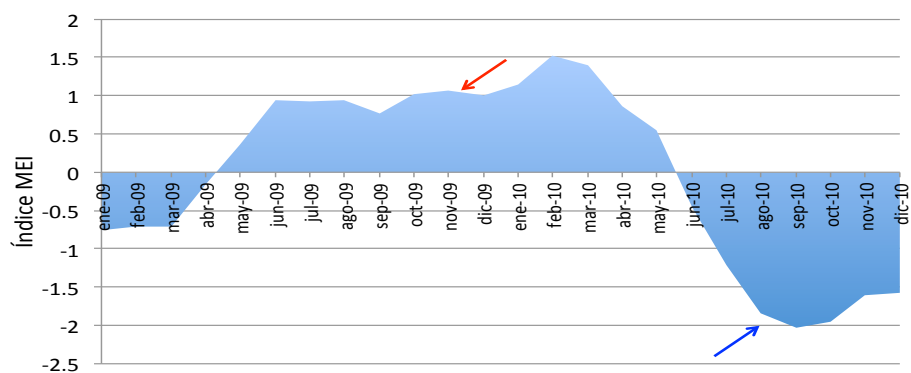


Figura 13. Índice ENSO multivariado. La flecha roja indica la fecha del muestreo de noviembre de 2009, con índice MEI positivo (El Niño), mientras que la flecha azul indica la fecha en la que se llevó a cabo el muestreo de agosto de 2010 (La Niña). Valores tomados de <http://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/mei/#ElNino>

Influencia de fenómenos interanuales y de mesoescala en la pCO₂ superficial

Como se mencionó anteriormente, la relación entre la disminución de oxígeno y el incremento de carbono es muy importante en las zonas de mínimo de oxígeno (ZMO). En el PTM, la picnoclina/oxiclina corresponde al límite superior de la ZMO y del agua subsuperficial subtropical (ASsSt) con alta concentración de carbono (Franco – Novela, 2009). Esta zona juega un papel importante en la biogeoquímica del carbono, ya que es la zona donde se remineraliza mayor cantidad de materia orgánica y se libera carbono inorgánico disuelto (CID) (Paulmier et al. 2006), generando así zonas de máximo carbono (ZMC) (Paulmier et al. 2011). En este trabajo, el ASsSt, presentó una alta concentración de CID ($2280 \pm 22 \mu\text{mol/kg}$) y altos valores de pCO₂ (1280 ± 93 ; Fig. 14), por lo que en esta sección, se analiza la posible influencia de la profundidad del límite de la ZMO en el control de la pCO₂ superficial, y por lo tanto, los flujos de carbono.

En la figura 14 se muestran los perfiles verticales de anomalía de densidad potencial (σ_θ) para los dos cruceros, así como los valores de pCO₂ observados en la columna de agua. La presencia del Niño en la región durante noviembre de 2009 (Fig. 12 y 13), mostró un incremento en la altura del nivel del mar, además de un hundimiento de la picnoclina, la cual se encontró entre 50 y 100 m de profundidad (Fig 14a). Durante este periodo, se detectó ASSt en la superficie, donde se calcularon valores superficiales de pCO₂ que oscilaron entre 418 (máximo) y 380 (mínimo) μatm .

Por otro lado, durante el muestreo de agosto de 2010, la picnoclina se encontró más somera que durante el muestreo de noviembre, por lo que valores de pCO₂ más altos se detectaron más cerca de la superficie (Fig 14b). A pesar de lo anterior, en la superficie los valores de pCO₂ oscilaron entre 300 μatm en el dominio del AST y 460 μatm donde se detectó ASSt (Fig. 8a). Adicionalmente, durante este crucero fue posible detectar un giro ciclónico y un giro anticiclónico que afectaron la profundidad de la picnoclina y los valores de pCO₂ en la superficie. Lo anterior es consistente con lo reportado por Godínez et al. (2010), donde se menciona que los fenómenos de mesoescala pueden explicar hasta 50 % de la varianza en las regiones alejadas de la costa.

El giro ciclónico se detectó en la región más oceánica del transecto 5 (T5, Fig. 12b), lo que ocasionó que la piconclina se encontrara aproximadamente 20 m más somera que en el resto de las estaciones. La influencia del giro se observó en la superficie con una disminución de temperatura de ~ 0.7 °C (Fig. 6a), además de incremento en la concentración de oxígeno (~ 20 $\mu\text{mol/kg}$), los valores de $p\text{CO}_2$ se incrementaron ~ 13 μatm , por lo que la zona se comportó como fuente de C, con un flujo de 2.8 $\text{mmol C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Fig. 9b). Por otro lado, el giro anticiclónico detectado en la zona oceánica del transecto 2 (T2, Fig. 12b), incrementó la profundidad de la termoclina ~ 20 m, sin embargo, en la superficie no se observó influencia de este proceso.

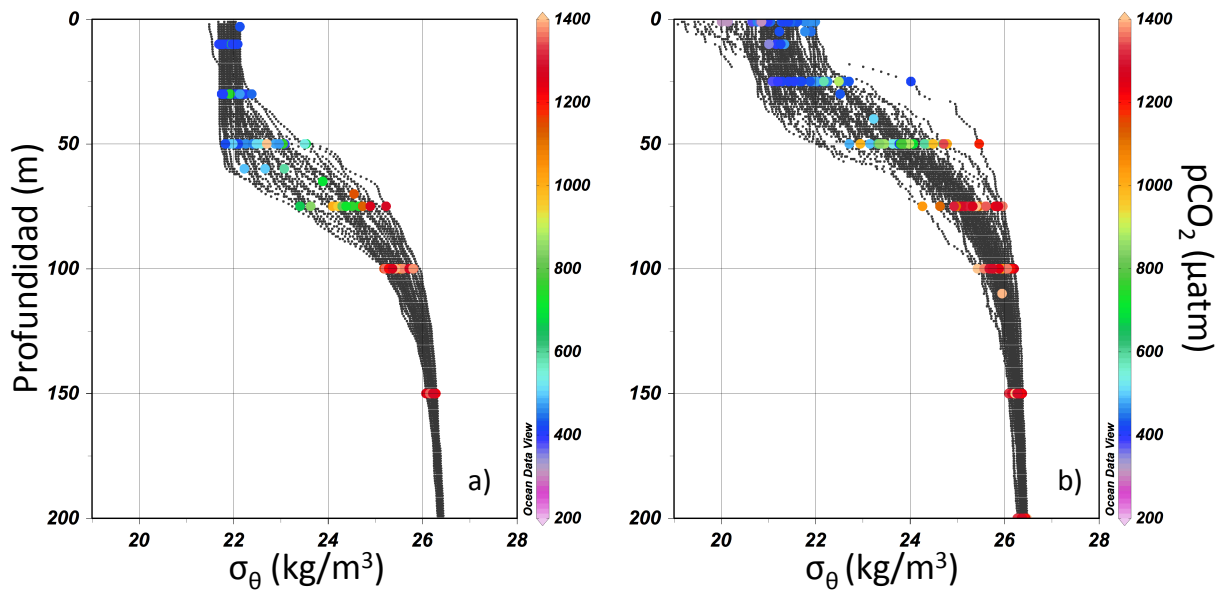


Figura 14. Perfiles de anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 de todas las estaciones del crucero de a) noviembre 2009 y b) agosto 2010. La barra de colores muestra el valor de presión parcial de CO_2 (μatm).

Para cuantificar la influencia de la ZMO en el intercambio de carbono en la superficie se analizó 1) la profundidad de la oxiclina y 2) la profundidad de la capa de mezcla en relación al $\Delta p\text{CO}_2$ superficial (Fig. 15). La profundidad de la oxiclina se definió como la profundidad a la que se encontró el máximo gradiente en la concentración de oxígeno cada 4 m en pasos de 1 m, como lo describen Maske et al. (2010) (Fig. 15a). Por otro lado, la profundidad de la capa de mezcla se definió encontrando la profundidad a la cual la densidad potencial del agua subsuperficial fue una unidad de diferencia con respecto a la densidad del agua superficial (Fig. 15b). Se utilizó la $\Delta p\text{CO}_2$ para este análisis, ya que el valor positivo o negativo de este parámetro muestra el potencial de intercambio gaseoso entre el océano y la atmósfera sin la influencia de otras variables como el viento.

Al utilizar la definición 1 se trató de eliminar el ruido que podría ser ocasionado por microambientes en la columna de agua, por lo que se tomó un gradiente mayor al de 1 m (4 m) con los perfiles de bajada del sensor. Adicionalmente se analizó la profundidad de la concentración de oxígeno de 60 $\mu\text{mol/L}$ (no se muestran datos) ya que se ha reportado que dicha concentración es letal en el 50 % de los organismos bentónicos marinos, así como también para importantes organismos pelágicos (Vaquer – Sunyer y Duarte, 2008; Gray et al. 2002).

No se observó una relación simple entre el $\Delta p\text{CO}_2$ y las profundidades de la oxiclina y capa de mezcla, ya que se calcularon valores de $\Delta p\text{CO}_2$ similares en estaciones donde la oxiclina se encontró a diferente profundidad, independientemente de la definición utilizada. Por ejemplo, se observaron valores de $\sim 50 \mu\text{atm}$ cuando la oxiclina se encontró a 30 y a 60 m de profundidad. Por otro lado, cuando la profundidad de la oxiclina fue muy somera, por ejemplo 20 m, en las estaciones más sureñas del muestreo de agosto, se observaron valores de $\Delta p\text{CO}_2$ superficial muy distintos, que oscilaron entre -87 y 46 μatm . Incluso, el valor de 46 μatm también se observó en estaciones donde la oxiclina se encontró a 60 m de profundidad. De lo anterior se deduce que en los muestreos realizados, no fue posible detectar influencia de la profundidad de la oxiclina o de la capa de mezcla, y el agua rica en carbono debajo de ésta sobre la $p\text{CO}_2$ superficial, y por ende, en el flujo de CO_2 .

Lo anterior es contrastante con lo reportado por Maske et al. (2010), quienes reportaron que cuando el límite superior de la ZMO se encontró más somero, la influencia en la $p\text{CO}_2$ superficial fue mayor, y se observaron valores de $\Delta p\text{CO}_2$ positivos (favorece el intercambio del océano a la atmósfera), mientras que en regiones donde la oxiclina se encontró más profunda el valor de $\Delta p\text{CO}_2$ fue menor. Esto es algo similar a lo observado en la región influenciada por el giro ciclónico, sin embargo, en el resto de las estaciones de este trabajo no se observó una relación simple, posiblemente porque la dinámica superficial, es decir, el consumo de carbono por fitoplancton o advección de masas de agua superficiales, dominó sobre la mezcla vertical.

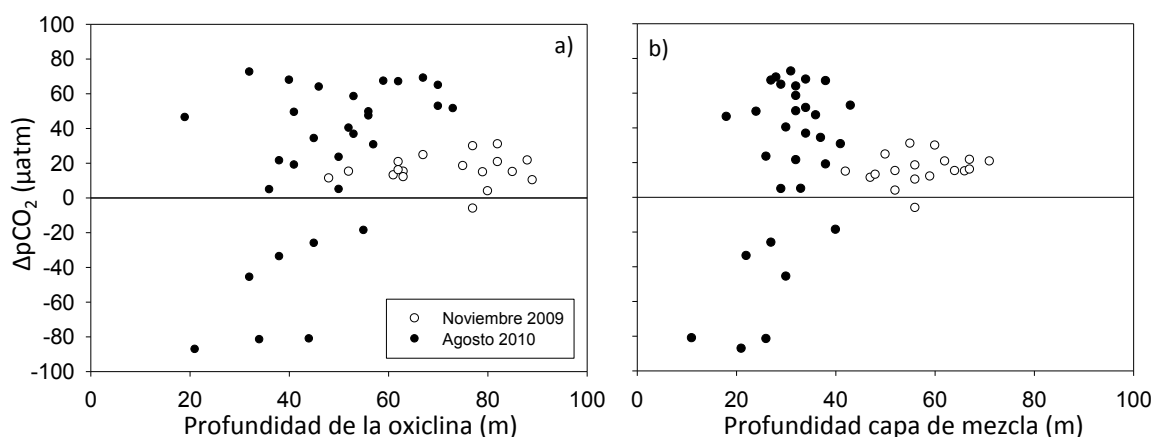


Figura 15. a) Profundidad de la oxiclina calculada como el máximo gradiente en la concentración de oxígeno entre cada 4 m de profundidad y b) profundidad de la capa de mezcla vs $\Delta p\text{CO}_2$ superficial para los dos muestreos de este trabajo. La línea negra horizontal indica equilibrio con la $p\text{CO}_2$ atmosférica de referencia (387 μatm). Los datos con $p\text{CO}_2$ menor al atmosférico pertenecen a las estaciones más sureñas del muestreo de agosto de 2010, región donde se detectó la presencia de AST.

Influencia de las masas de agua superficiales en la distribución del $p\text{CO}_2$ y CID superficial

Debido a que no se observó una clara influencia del agua subsuperficial con alta concentración de carbono inorgánico en el control de la distribución y magnitud de la $p\text{CO}_2$ superficial, se analizaron los siguientes procesos que ocurren en la primera capa de la columna de agua: influencia de temperatura en el $p\text{CO}_2$, advección de masas de agua superficiales y consumo biológico de CID.

El calentamiento del agua disminuye la solubilidad de los gases, y promueve un incremento en la $p\text{CO}_2$ (el valor de $p\text{CO}_2$ se duplica por cada incremento de 16°C de temperatura) del agua de mar (Takahashi et al., 1993). Con el fin de eliminar el efecto de la temperatura en la $p\text{CO}_2$, se normalizó este parámetro a una temperatura de 28.8°C ($p\text{CO}_{2\ 28.8^\circ\text{C}}$), que es la temperatura promedio para los dos muestreos a la profundidad de 10 m.

El valor superficial de $p\text{CO}_2$ y el valor de $p\text{CO}_2$ normalizado por temperatura en relación con la salinidad se muestra en la figura 16. Se encontró que esta variable presenta una relación lineal positiva con la salinidad, donde valores arriba del valor en equilibrio con la atmósfera se asocian al ASSt (hasta $460\ \mu\text{atm}$), mientras que en algunas estaciones bajo la influencia del AST, se encontraron valores por debajo del equilibrio con la atmósfera (menores a $387\ \mu\text{atm}$). A su vez, se observó que la influencia de la temperatura en la distribución de $p\text{CO}_2$ es mínima, ya que la variación es de $\pm 10\ \mu\text{atm}$ y los valores arriba del valor en equilibrio en el ASSt no son debido a la influencia de la temperatura. Los valores que se salen del comportamiento lineal entre las salinidades de 33.5 y 34 pertenecen a las estaciones más oceánicas del transecto 5 (T5) del crucero de agosto de 2010. En esta región se observó la presencia de un giro ciclónico (Fig. 12b) que pudiera explicar el incremento de $p\text{CO}_2$ en esa zona en particular (Fig. 8a y 8b).

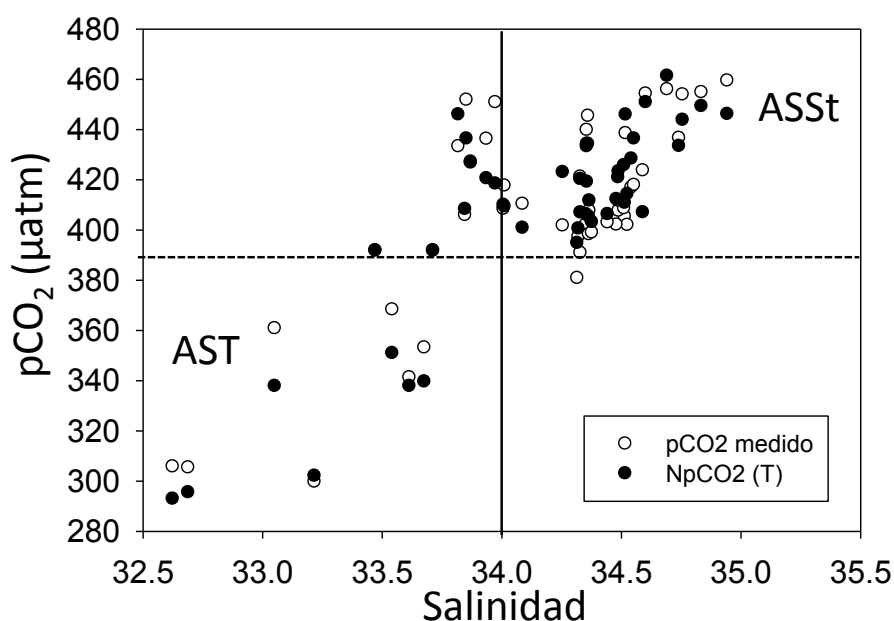


Fig 16. $p\text{CO}_2$ calculado a partir de mediciones de CID y AT versus salinidad superficial ($R^2 = 0.58$), junto con la $p\text{CO}_2$ normalizada por temperatura a 28.8°C para los dos muestreos ($R^2 = 0.70$). R^2 indica el coeficiente de determinación de la recta.

Los cambios en $p\text{CO}_2$ son consecuencia de cambios en la concentración de CID, por lo que se analizó la concentración de CID en relación con la salinidad superficial (Fig. 17). Como se observó con los valores de $p\text{CO}_2$, se encontró un gradiente con alta concentración de CID (hasta $2000\ \mu\text{mol/kg}$) en el ASSt y baja concentración (menor a $1900\ \mu\text{mol/kg}$) en el AST. Lo anterior es consistente con los datos del transecto P18 realizado en abril de 1994 (WOCE), sin embargo, en este muestreo se midieron concentraciones más bajas que en el P18, posiblemente debido a que el muestreo fue más costero, y en algunas estaciones pudo haber influencia de consumo biológico de carbono, como se discutirá posteriormente.

Para ver si el gradiente observado es debido a la advección de masas de agua superficiales, se normalizó el CID (NCID) a la salinidad promedio de 10 m de profundidad (34.29), siguiendo la metodología descrita por Friis, et al. (2003). Se puede observar que al normalizar los datos por salinidad, y eliminar el efecto de evaporación y

precipitación (dilución) el gradiente desaparece. Lo anterior sugiere que la distribución de CID y $p\text{CO}_2$ superficial está controlada en gran medida por la advección de las masas de agua superficiales, las cuales tienen distintos orígenes. El AST es una masa de agua que se origina cerca del Ecuador, en una región con alta precipitación, mientras que el ASSt se genera en el Pacífico subtropical central (Fiedler y Talley, 2006), donde la evaporación es mayor, por lo que favorece la concentración de CID. El valor promedio de CID normalizado después de remover el efecto de evapoconcentración y dilución es de $1953 \pm 11 \mu\text{mol/kg}$. Esta concentración es ligeramente menor al valor calculado de CID en equilibrio por la atmósfera ($1968 \pm 8 \mu\text{mol/kg}$), por lo que, a pesar de que la advección juega un papel importante en el control de CID superficial, hay un posible efecto biológico que contribuye a la distribución del mismo y, por lo tanto, afecta la distribución de la presión parcial de CO_2 .

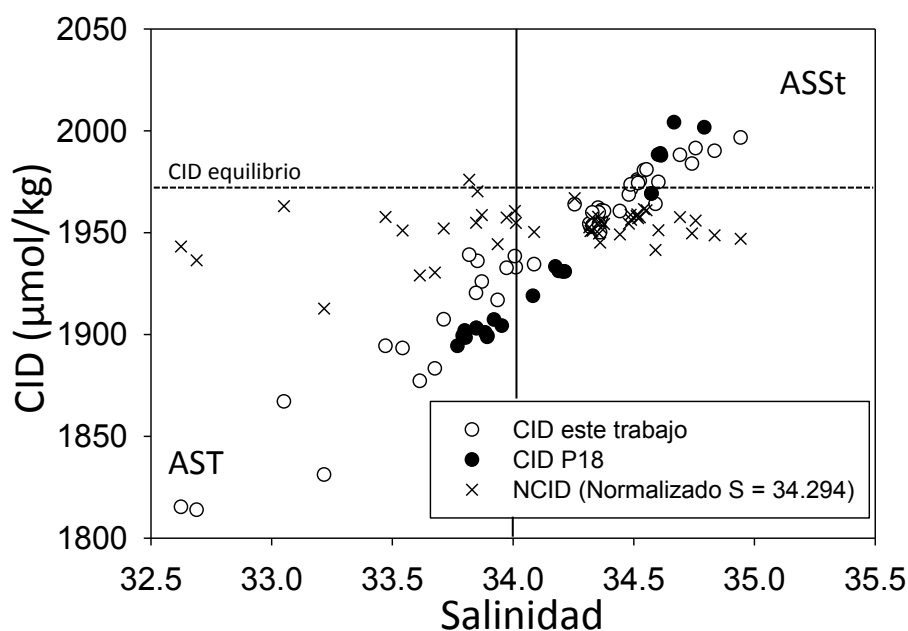


Figura 17. Carbono inorgánico disuelto superficial medido en este trabajo y en el transecto P18 del WOCE en $\mu\text{mol/kg}$. Se muestra también el CID normalizado por salinidad (NCID) versus salinidad superficial. Se indica el valor de CID que tendrían las masas de agua si se encontraran en equilibrio con la atmósfera ($1968 \pm 8 \mu\text{mol/kg}$).

Influencia de los procesos biológicos en el control de CID superficial

En las secciones anteriores se demostró que el agua subsuperficial tiene poca influencia en la distribución superficial del pCO_2 y CID, con la excepción de la influencia de un giro ciclónico en el muestreo de agosto de 2010. Por otro lado, se observó que la advección de las masas de agua superficiales y la proporción de cada una de ellas determina en gran medida la concentración de CID y el valor de pCO_2 superficial. Sin embargo, este argumento no es suficiente para explicar en su totalidad el valor de NCID por debajo del valor en equilibrio, lo cual puede ser influencia del consumo biológico de carbono.

Para observar el efecto biológico, se tomó como primera aproximación de la biomasa fitoplanctónica los valores de fluorescencia de clorofila medidos con el CTD, así como el pH medido a 25 °C, los cuales se muestran en la figura 18. Se puede observar que la fluorescencia muestra una ligera tendencia a incrementar cuando la salinidad es menor a 34, es decir, en el dominio del AST (Fig. 17a). Adicionalmente, se observó una disminución de nitrato (NO_3^-) de valores cercanos a 5 $\mu mol/L$ en el ASSt a valores en el AST de $\sim 1 \mu mol/L$. Con el fosfato (PO_4^{3-}) se observó algo similar, con concentración de $\sim 1 \mu mol/L$ en el ASSt y entre 0.5 y 0.2 $\mu mol/L$ en el AST (no se muestran datos).

La disminución en la concentración de nutrientes de una masa de agua a otra pudiera ser en parte efecto de la dilución, y del origen distinto de las masas de agua presentes. Sin embargo, también es posible que haya un efecto de consumo biológico por fotosíntesis, ya que el valor de pH medido a 25 °C es mayor para algunas estaciones del AST (> 8.1) que para el ASSt (8.1 – 8.05) (Fig. 18b). El proceso de fotosíntesis tiende a incrementar el valor de pH, añadiendo bases OH^- al agua de mar, lo que explicaría el incremento del pH en las mediciones.

En este muestreo, todos los valores medidos de pH 25 °C se encuentran por arriba del valor de pH en equilibrio con la atmósfera (8.05). Lo que indica que en el ASSt, a pesar de que la fluorescencia fue menor, la productividad biológica anterior al muestreo pudo haber incrementado el pH. Adicionalmente, en esta masa de agua hay un exceso de CID y de pCO_2 (Figs 16 y 17), por lo que es posible que la materia orgánica que dejó su huella en el pH pudiera estarse degradando e incrementando la concentración de CID y nutrientes en dicha masa de agua.

Lo anterior, junto con la fuerte asociación de la $p\text{CO}_2$ superficial con la salinidad superficial (Fig. 16), sugiere que la dinámica del CO_2 superficial está controlada por la advección horizontal de las masas de agua arriba de la termoclina/oxiclina, y no por la profundidad de esta última, la cual marca el límite superior del ASsSt con altos valores de $p\text{CO}_2$ (Fig 14). Sin embargo, este tema se retoma en el siguiente capítulo, donde se analiza la influencia del ASsSt en la profundidad de subsaturación de carbonato.

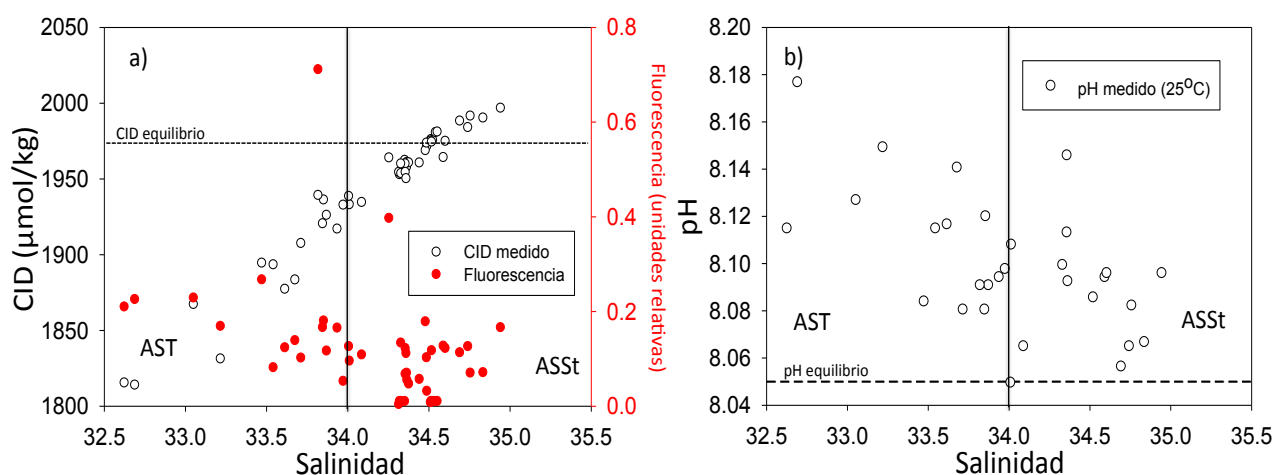


Figura 18. a) Carbono inorgánico disuelto y fluorescencia versus salinidad para el muestreo de noviembre de 2009 y agosto de 2010 y b) pH medido a 25 °C (escala de protones totales) versus salinidad para el crucero de agosto de 2010. Se muestran datos de los primeros 10 m de profundidad. Se indica el valor de CID y pH en equilibrio con la atmósfera.

Flujo de CO₂

Como se mencionó en la sección de metodología, la tasa de transferencia de gas en la interfase océano – atmósfera presenta una estrecha relación con el viento, por lo que se han propuesto varios modelos para el cálculo de dicho parámetro. En este trabajo se utilizaron los dos más comunmente aceptados y utilizados en trabajos recientes (Friederich et al. 2002; Friederich et al. 2008; Takahashi et al. 2009), estos son el propuesto por Wanninkhof (1992) que involucra una relación cuadrática con el viento, y el propuesto por Wanninkhof y McGillis (1999), en el que se propone una relación cúbica.

El cálculo del flujo de C realizado con los dos modelos se muestra en la figura 19. Se puede observar que la magnitud de los valores es más amplia cuando se utiliza W92 que cuando se utiliza WyMc99. Sin embargo, se ha reportado que sin importar la absoluta exactitud de los cálculos de flujos de CO₂, sus valores relativos y su dirección son aplicables (Friederich, et al. 2002).

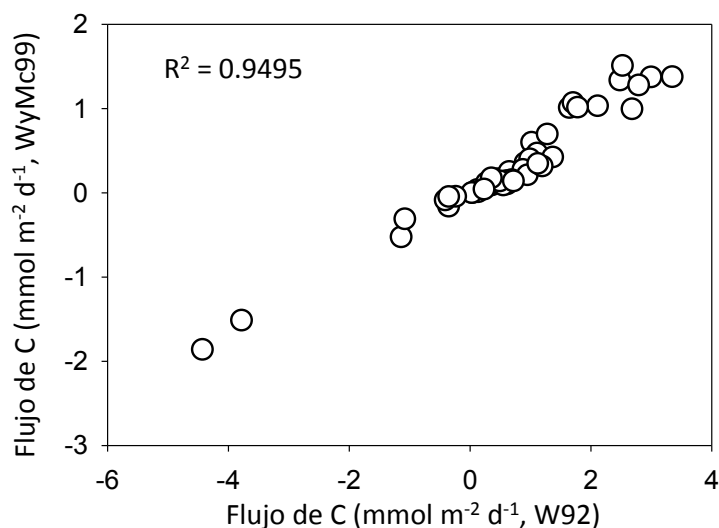


Figura 19. Flujo calculado con WyMc99 versus flujo de CO₂ calculado con W92. Nótese que los flujos calculados con W92 son aproximadamente dos veces mayores que con WyMc99. Las unidades son mmol C m⁻² d⁻¹.

En este trabajo se muestran los primeros datos de flujos de CO_2 calculados para la región costera del PTM. Se encontró que, en general, la región presenta valores muy cercanos al equilibrio, con zonas que se comportaron como ligeras fuentes (región frente a Cabo Corrientes, donde se detectó ASSt), con valores entre 2.5 y 3.3 $\text{mmol de C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ W92}$, particularmente en el transecto más norteño de los dos muestreos (T1). Mientras que, algunas regiones se comportaron como sumideros (de -3.8 a -4.4 $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ W92}$), principalmente la región al sur de Michoacán y norte de Guerrero, donde fue detectada el AST en la superficie, así como consumo biológico de carbono (Fig. 9).

En este muestreo, la advección de las masas de agua jugó un papel muy importante en la definición de una región como fuente o sumidero, ya que la influencia del AST, la cual presentó bajo contenido de carbono (Figs. 16 y 17), favoreció un $\Delta p\text{CO}_2$ negativo, el cual es el factor que determina la dirección del flujo, en este caso negativo (de la atmósfera al océano).

El papel del viento también es importante, ya que en conjunto con la magnitud de $\Delta p\text{CO}_2$ define la magnitud del flujo. En este caso, el viento más fuerte se observó durante el muestreo de noviembre de 2009, con un promedio de 5 m/s. Sin embargo, el valor de $\Delta p\text{CO}_2$ fue bajo (Fig. 20a), aunque mayor a cero, con un promedio del muestreo de 16 μatm , por lo que la magnitud del flujo tampoco fue muy alta (Fig. 20c). Por otro lado, el viento promedio para el muestreo de agosto de 2010 fue de 3 m/s, sin embargo los valores de $\Delta p\text{CO}_2$ fueron altos (hasta 70 μatm). En el transecto más sureño se observaron valores negativos de $\Delta p\text{CO}_2$ de hasta -80 μatm , y se midieron vientos de ~ 4 m/s, lo cual favoreció el intercambio gaseoso. Como se puede ver en la figura 20c y 20d, no se observó un gradiente costa – océano definido, sino que la presencia de las masas de agua superficiales y su contenido de carbono, así como la magnitud del viento registrada definieron la dirección y magnitud del flujo de CO_2 .

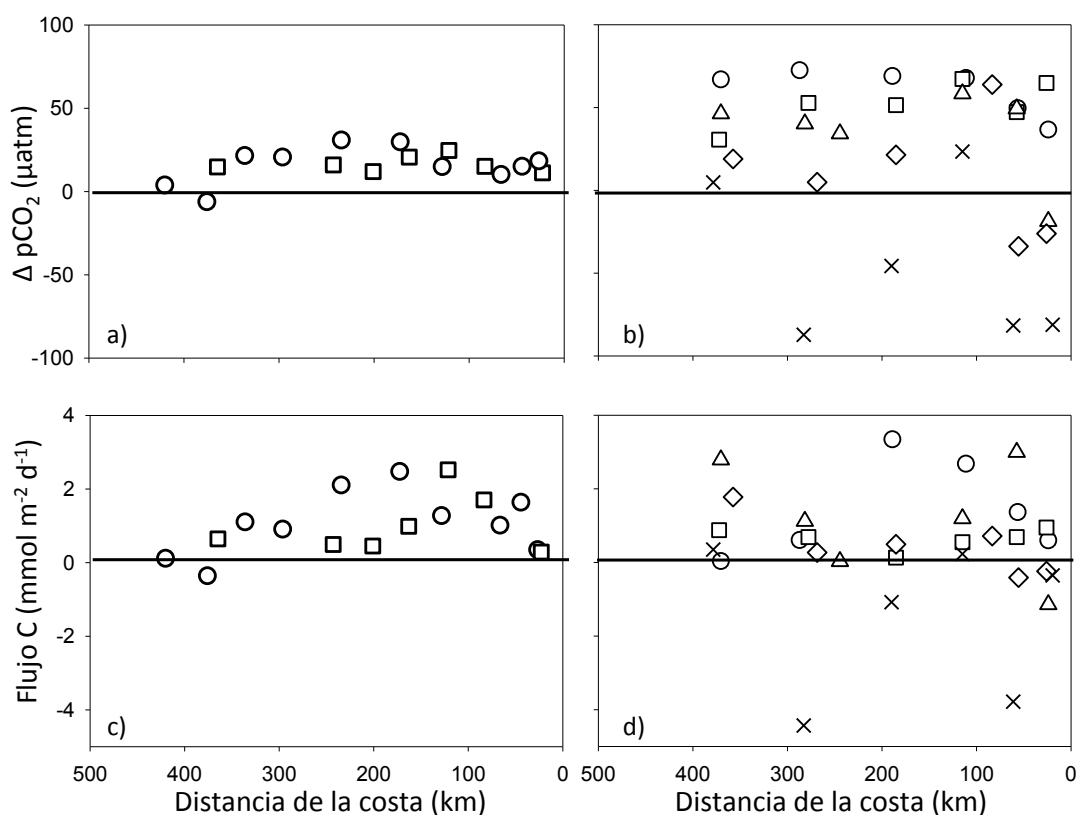


Figura 20. Distribución a lo largo de la costa de a) y b) ΔpCO_2 para noviembre de 2009 (izquierda) y agosto de 2010 (derecha), y c) y d) Flujo de CO_2 ($mmol\ C\ m^{-2}\ d^{-1}\ W92$) vs distancia de la costa calculado para los dos muestreos. Datos por arriba de la línea horizontal de 0 μatm o $mmol\ C\ m^{-2}\ d^{-1}$ indican fuente de CO_2 hacia la atmósfera, mientras que debajo de esta indica sumidero. Círculos T1, cuadrado T2, triángulo T3, rombo T4, cruces T5.

En general, el área de estudio presentó valores más cercanos a los observados en el océano abierto ($-1.08\ mmol\ C\ m^{-2}\ día^{-1}$; Chavez, 2007) que a los registrados en otra ZMO (Tabla II). Comparando los flujos de carbono calculados en este trabajo con la ZMO frente a Perú, se puede observar que son regiones con dinámica muy distinta. Mediciones realizadas en la ZMO del norte de la corriente de Humboldt frente a Perú reportan valores de hasta $18.8\ mmol\ C\ m^{-2}\ día^{-1}\ W92$ (Friederich et al. 2008), los cuales son 4 veces más altos a los calculados para este trabajo. La diferencia puede deberse

principalmente a que la ZMO de la corriente de Humboldt se caracteriza porque fenómenos de surgencia transportan agua subsuperficial cargada de carbono a la superficie. Mientras que en este trabajo se observó el fenómeno opuesto, lo que involucró una acumulación de agua superficial con bajo contenido de carbono en la costa, tal como se muestra en la imagen de altimetría para el crucero de agosto (Fig. 12b).

Finalmente, el PTM es una región fuertemente estratificada, donde el agua subsuperficial rica en carbono tiene poca influencia en el control del flujo superficial. Por otro lado, la dinámica superficial de advección de masas de agua, y productividad de las mismas le dan las características de fuente (ASSt) o sumidero (AST) de carbono.

Tabla II. Flujo de CO₂ calculado en otras zonas de mínimo de oxígeno, una zona de coral, la región frente a Baja California (26 °N) que se localiza al norte del PTM y el flujo calculado para este trabajo. Los flujos se encuentran en mmol C m⁻² d⁻¹. Los trabajos a los que se hace referencia utilizaron la constante de transferencia de gas de Wanninkhoff (1992). *El flujo calculado para el océano abierto está basado en 1.75 millones de mediciones de pCO₂, donde se excluyeron las zonas costeras, así como mediciones realizadas en el Pacífico Ecuatorial (10 °N – 10 °S) durante periodos de El Niño.

Región	Flujo (mmol C m ⁻¹ d ⁻¹)	Referencia
Baja California 26 °N (feb – mayo)	-2.7	Hernández – Ayón <i>et al.</i> 2010
Océano abierto*	-1.08	Chavez <i>et al.</i> 2007
Bermuda, EUA (zona de coral)	3.3 ± 4.6	Bates <i>et al.</i> 2001
ZMO Perú (no surgencia)	6.9	Friederich <i>et al.</i> 2008
Baja California 26 °N (julio – nov)	8.3	Hernández – Ayón <i>et al.</i> 2010
ZMO Perú (promedio anual)	14.2 ± 9.8	Friederich <i>et al.</i> 2008
ZMO Perú (surgencia, máximo)	27.8	Friederich <i>et al.</i> 2008
ZMO Mar de Arabia, surgencia (máximo)	119.0	Kortzinger <i>et al.</i> 1997
ZMO Pacífico Mexicano (mínimo)	-4.4	Este trabajo
ZMO Pacífico Mexicano (máximo)	3.3	Este trabajo

CONCLUSIONES

1.- En el área de estudio se encontró un dominio de Agua Superficial Subtropical en la primera capa de la columna de agua (0 – 70 m). En noviembre de 2009 se detectó frente al estado de Jalisco y en el muestreo de agosto de 2010 se observó en la superficie frente a los estados de Colima y norte de Michoacán, en la región sur se encontró debajo del AST. Esta masa de agua presentó en promedio los valores más altos de CID ($2050 \pm 71 \mu\text{mol/kg}$) y pCO_2 ($593 \pm 233 \mu\text{atm}$) en la superficie, por lo que la región donde se detectó esta masa de agua se comportó como una ligera fuente de carbono (máximo $3.3 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) hacia la atmósfera, aunque con valores muy cercanos al equilibrio con la atmósfera.

2.- El AST, la cual se detectó en el muestreo de agosto de 2010 frente al estado de Guerrero y sur de Michoacán (45% de las estaciones muestreadas), se comportó como sumidero de carbono debido a la baja concentración de CID ($1905 \pm 28 \mu\text{mol/kg}$) y bajo valor de pCO_2 ($391 \pm 42 \mu\text{atm}$). Es posible que en algunas estaciones el consumo de carbono por productividad orgánica primaria haya favorecido la disminución de la concentración de CID, incrementando los valores de pH 25 °C hasta 0.2 unidades arriba del valor en equilibrio con la atmósfera.

3.- Contrario a lo observado en otras zonas de mínimo de oxígeno (Norte de la corriente de Humboldt, Mar de Arabia), no se encontró influencia del agua subsuperficial de la zona de mínimo de oxígeno con alta concentración de CID ($2282 \pm 28 \mu\text{mol/kg}$) en el valor de CID y pCO_2 superficial, excepto en una estación influenciada por un giro ciclónico que acarreó agua subsuperficial a la superficie.

4.- Por lo anterior, se concluye que el principal factor físico que controla el valor y distribución de pCO_2 superficial, y por lo tanto el flujo de CO_2 en la interfase océano – atmósfera, del Pacífico Tropical Mexicano es la advección y proporción de las masas de agua superficiales presentes. Sin embargo, el ASsSt, con alta concentración de CID ($> 2250 \mu\text{mol/kg}$) pudiera tener influencia en la superficie durante fenómenos de mesoescala o eventos de surgencia.

CAPÍTULO 2.- Subsaturación de carbonato en la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano

RESUMEN

Recientemente se ha sugerido que la profundidad a la cual las partículas de carbonato de calcio (CaCO_3) comienzan a disolverse (profundidad de subsaturación de carbonato) se ha hecho más somera, con una disminución de $\sim 1 - 2$ m/año. La disminución del estado de saturación del CaCO_3 tiene consecuencias negativas en la calcificación, desarrollo y metabolismo de los organismos que construyen esqueletos de este mineral en cualquiera de sus formas (aragonita o calcita). Algunos de estos organismos se encuentran en la base de la cadena trófica, y otros son comercialmente importantes. En el Pacífico Tropical Mexicano (PTM), la profundidad de subsaturación de aragonita es naturalmente muy somera (70 – 100 m), y se encuentra acoplada con el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno (ZMO) presente en la región, donde se alcanzan condiciones subóxicas ($< 20 \mu\text{mol/kg}$) en los primeros 100 m de profundidad. Se ha reportado que la profundidad de estas características se encuentra regulada por la profundidad de la masa de agua subsuperficial subtropical (ASsSt). Sin embargo, existe poca información de la influencia de las masas de agua superficiales en la profundidad y características químicas (tales como concentración de oxígeno) de la profundidad de subsaturación de aragonita. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es determinar la profundidad de subsaturación de aragonita en la ZMO del PTM así como su relación con el límite superior de la ZMO y las masas de agua superficiales en las temporadas de verano (agosto) y otoño tardío (noviembre). Para ello, se realizó un crucero en cada temporada, donde se colectaron muestras discretas de carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT). A partir de estas dos variables se calculó el valor de omega aragonita y calcita. Adicionalmente se obtuvieron perfiles de temperatura, conductividad, oxígeno y presión. Los resultados mostraron que la profundidad de aragonita se encontró muy somera (70 – 100 m), y estrechamente asociada al límite superior de la ZMO ($20 \mu\text{mol/kg}$). Además, estas dos características se encontraron en la profundidad de la isopícnica de 25 kg/m^3 , la cual caracteriza el límite superior del ASsSt. Por ello, la variación en la profundidad de esta masa de agua (giros ciclónicos o surgencia) implicó cambios en la profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la ZMO del PTM. Particularmente, durante el muestreo de noviembre se registró influencia del fenómeno del Niño, donde se observó un mayor volumen de agua superficial, el cual favoreció que tanto el límite superior del ASsSt y la profundidad de subsaturación se encontraran más profundas. Por otro lado, durante el muestreo de agosto, frente a las costas de Guerrero, se detectó una región influenciada por agua superficial tropical (AST), donde la profundidad de subsaturación de aragonita se encontró ligeramente más profunda que el límite superior de la ZMO, posiblemente debido al consumo de carbono detectado en la superficie y a los altos valores de omega aragonita (3.64 ± 0.24 en promedio) que presentó el AST.

INTRODUCCIÓN

La quema de combustibles fósiles por actividad humana ha incrementado la concentración de CO_2 en la atmósfera hasta 100 μatm desde el inicio de la revolución industrial. De este incremento, el océano ha absorbido aproximadamente el 30 %, lo que ha ocasionado cambios en la distribución y concentración de las variables del ciclo del carbono oceánico (Sabine *et al.* 2004). Lo anterior ha despertado un gran interés en el estudio del sistema del carbono en el océano, dada su importancia como regulador del CO_2 atmosférico.

Las variables que definen el sistema del carbono en el océano son cuatro: el carbono inorgánico disuelto ($\text{CID} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$), alcalinidad total ($\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \text{bases menores}$), potencial hidrógeno ($\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$) y presión parcial de CO_2 (pCO_2). Para definir el sistema del CO_2 oceánico se requiere conocer dos variables a partir de las cuales es posible calcular las otras dos. Las variables más comunmente utilizadas son el CID y AT, por ser conservativas con respecto a cambios de estado tales como salinidad, temperatura y presión (Sarmiento y Gruber, 2005).

Los principales procesos que afectan la concentración de CID, además de la adición y evaporación de agua dulce son: remoción (adición) por fotosíntesis (respiración de materia orgánica) e intercambio gaseoso con la atmósfera. Así como, la precipitación biológica de minerales de carbonato de calcio (CaCO_3) en aguas someras, principalmente en la forma de aragonita y calcita. En aguas profundas la disolución de dichos minerales tiene una particular importancia en el control de la concentración de la AT (Sarmiento y Gruber, 2006).

Particularmente, el incremento de CID favorece la disminución del pH. Con un bajo pH, la proporción de las especies de carbono que conforman el CID cambia, ya que ocurre un incremento en la concentración del ión bicarbonato (HCO_3^-), mientras que la concentración del ión carbonato (CO_3^{2-}) disminuye.

Se considera que la disminución en la concentración de CO_3^{2-} debido al bajo pH no es favorable para los organismos marinos que forman estructuras de CaCO_3 , los cuales requieren incorporar el ión CO_3^{2-} para formar sus esqueletos y conchas en la forma de aragonita o calcita. Estos organismos pueden verse afectados con una reducción en la

tasa de calcificación o un incremento en la disolución de esqueletos y otras actividades metabólicas como consumo de oxígeno y reproducción (Kleypas et al. 1999; Kleypas et al. 2006, Maas, et al. 2012). Lo anterior puede ocurrir en especies que se encuentran tanto en la base de la cadena trófica: plancton calcáreo como cocolitofóridos y pterópodos (Maas et al. 2012), así como macrobentónicos comercialmente importantes tales como mejillones, ostiones, corales, entre otros, por lo que puede reflejarse en una disminución de pesquerías y pérdidas económicas importantes (Barton et al. 2012).

El grado al cual los organismos calcificadores son afectados por la disminución del ión CO_3^{2-} , depende en gran medida del estado de saturación de CaCO_3 (omega aragonita (Ω_{arag}) u omega calcita (Ω_{cal})), el cual es producto de las concentraciones de calcio (Ca^{2+}) y CO_3^{2-} dividido entre la constante del producto de solubilidad (Kps), ya sea para aragonita o calcita:

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{arag}} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / \text{Kps}_{\text{arag}} \\ \Omega_{\text{cal}} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / \text{Kps}_{\text{cal}}\end{aligned}$$

La profundidad a partir de la cual las partículas de carbonato comienzan a disolverse, y los organismos pueden verse potencialmente estresados fisiológicamente, es llamada profundidad de (sub)saturación de carbonato, y se expresa como un valor de Ω aragonita o calcita de 1. Esta profundidad es mucho más somera para aragonita que para calcita, ya que la primera es más soluble en agua de mar. Adicionalmente, se ha reportado que la profundidad de subsaturación de carbonato en los océanos del mundo se está haciendo más somera, debido al rápido incremento de CO_2 antropogénico en la atmósfera, y a su posterior absorción por el océano (Feely et al., 2004).

En las márgenes orientales de los océanos, particularmente en la Zona de Mínimo de Oxígeno (ZMO) del Pacífico Tropical Mexicano (PTM), la profundidad de subsaturación es naturalmente muy somera (Feely *et al.*, 2004), y se ha observado que coincide con el límite superior de la ZMO que se encuentra en dicha región (Franco – Novela, 2009). Adicionalmente, al igual que con la disminución en la profundidad de subsaturación, se ha sugerido que las ZMO se están expandiendo en la columna de agua, ocupando un mayor volumen (Stramma et al., 2008), por lo que las comunidades marinas que habitan en las ZMO del PTM podrían verse expuestas no solo a agua con baja

concentración de pH y carbonato, sino también a bajas concentraciones de oxígeno, lo que las volvería doblemente vulnerables.

Con el objetivo de incrementar el conocimiento acerca de los procesos que controlan las variables del sistema del carbono oceánico, así como la profundidad de subsaturación de aragonita y su relación con la ZMO del PTM, en este trabajo se analizaron dos conjuntos de datos colectados en dos temporadas distintas: noviembre de 2009 (otoño tardío) y agosto de 2010 (verano).

ANTECEDENTES

Los estudios relacionados con la profundidad de subsaturación de carbonato en el Pacífico Mexicano son escasos. Entre 1991 y 1996 se realizaron una serie de muestreos (World Ocean Circulation Experiment WOCE/ Joint Global Ocean Flux Study JGOFS) donde se colectó información acerca de las variables del sistema del CO₂ (CID, AT, pH y pCO₂), y se realizaron cálculos de omega aragonita y calcita. Con esta información se calculó que la profundidad de subsaturación de aragonita en la columna de agua del Pacífico Oriental es de ~ 250 m (Feely et al., 2002). Sin embargo, estos muestreos fueron realizados en regiones oceánicas, alejadas de la costa, por lo que la profundidad de subsaturación de aragonita calculada es resultado de una extrapolación, y puede no ser válida para la zona costera.

En las costas del Pacífico Norte, Feely et al. (2008) encontraron que, debido al incremento en la quema de combustibles fósiles a partir de la revolución industrial, agua subsaturada con respecto a aragonita y con bajo pH (< 7.75), se detectó en la plataforma continental durante periodos de surgencia, lo cual se proyectaba que ocurriría hasta dentro de 50 años.

Particularmente, en la región oceánica de la ZMO del PTM existe un transecto que se realizó cerca de la región oceánica del área de estudio de este trabajo. Este es el transecto P18 del WOCE, el cual se localiza sobre el meridiano 110 °W y cuya información fue colectada en abril de 1994, y se repitió en diciembre de 2007. En dichos muestreos se encontró que la profundidad de subsaturación de aragonita está a ~ 100 m de profundidad (Feely et al. 2012, en prensa). Las bases de datos de estos

cruceros se encuentran disponibles en la página web de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA): http://cdiac.ornl.gov/oceans/woce_p18n.html.

En el trabajo realizado por Franco – Novela (2009) se colectaron muestras costeras de la región norte de la ZMO del PTM, cerca de Los Cabos, B. C. S. En dicho muestreo, la profundidad de subsaturación de aragonita se encontró entre 70 m y 100 m de profundidad. Además, se observó que la profundidad de subsaturación de aragonita coincidió con el límite superior del Agua Subsuperficial Subtropical presente en la región, así como con la oxiclina y termoclina, por lo que se concluyó que la profundidad de subsaturación de aragonita está controlada, entre otras cosas, por la profundidad del límite superior del ASsSt presente en la columna de agua.

Se ha sugerido que si el volumen de agua con baja concentración de oxígeno, carbonato disuelto, y pH se expande y se hace más somera, los organismos que habitan en la primera capa de la columna de agua pudieran verse afectados por una disminución de su hábitat. Mientras que los organismos que naturalmente habitan o migran a la ZMO porían verse favorecidos (Maas et al. 2012). Sin embargo, la influencia de las masas de agua superficiales en la profundidad de subsaturación de aragonita no ha sido estudiada.

En el PTM, además del ASsSt debajo de la termoclina, se pueden encontrar dos masas de agua superficiales, estas son: agua superficial tropical (AST) y agua superficial subtropical (ASSt). La primera se origina cerca del Ecuador, donde la precipitación es mayor a la evaporación, por lo que se caracteriza con baja salinidad (< 34) y nutrientes ($\text{PO}_4^{3-} < 0.4 \mu\text{mol/kg}$; $\text{NO}_3^- < 0.5 \mu\text{mol/kg}$), aunque la concentración de CID no ha sido determinada. Por otro lado, el ASSt se genera en el Pacífico subtropical central donde la evaporación es mayor (Fiedler y Talley, 2006), lo cual puede favorecer un incremento en la concentración de CID ($\sim 2060 \mu\text{mol/kg}$; Franco – Novela, 2009).

Adicionalmente, en la región se desconoce el impacto que los fenómenos costeros, tales como, giros y surgencias, pudieran tener en la química del agua, y por ende, en los organismos. Por lo anterior, este trabajo pretende analizar algunos de estos procesos y su influencia en la profundidad de subsaturación de aragonita. Esto con la finalidad de generar una línea base de investigación sobre la cual pueda trabajarse

posteriormente, dados los cambios que se esperan en la concentración de oxígeno, carbonato y pH debido a la actividad antropogénica.

HIPÓTESIS

Estudios previos muestran que en el PTM, la profundidad de subsaturación de aragonita está principalmente influenciada por el Agua Subsuperficial Subtropical con alta concentración de carbono inorgánico disuelto y bajo pH. Sin embargo, adicional a la variación del ASsSt, se espera que la circulación de las masas de agua superficiales influyan en la profundidad de subsaturación de tal manera que:

1. La presencia de Agua Superficial Tropical con baja salinidad, presentará menor contenido de carbono, lo que favorecerá que la profundidad de subsaturación de aragonita se encuentre más profunda.
2. La presencia de Agua Superficial Subtropical con mayor contenido de carbono que el AST causará que la profundidad de subsaturación de aragonita se encuentre más somera.

OBJETIVOS

- 1.- Determinar la concentración y distribución de carbono inorgánico disuelto y alcalinidad total en la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano.
- 2.- Calcular el valor de omega aragonita y calcita para las masas de agua detectadas en la zona de estudio.
- 3.- Determinar la profundidad de subsaturación de carbonato (aragonita y calcita) en la zona de mínimo de oxígeno del PTM en las temporadas de noviembre de 2009 y agosto de 2010.
- 4.- Establecer los procesos que pueden afectar la profundidad de subsaturación de aragonita, tanto físicos (surgencia, giros, fenómenos interanuales e intrusión de masas de agua), como biológicos (consumo y producción de carbono inorgánico disuelto).
- 5.- Caracterizar la isolínea de subsaturación de aragonita con la concentración de carbono inorgánico disuelto, alcalinidad total, oxígeno, valores de pCO_2 y anomalía de densidad potencial (σ_θ), así como su relación con el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano.

METODOLOGÍA

En este trabajo se presentan datos de carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT), así como valores de saturación de carbonato (Ω_{arag} y Ω_{cal}) colectados en dos muestreos realizados en la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano (Fig. 1). Detalles acerca de la colecta de muestras y medición de CID y AT, así como de la medición de otras variables hidrográficas (temperatura, salinidad, oxígeno y nutrientes) se muestran en la sección de metodología del capítulo 1.

Procesamiento de datos.

El valor de UAO se define de la siguiente manera:

$$\text{UAO} = [\text{O}_2]_{\text{sat}} - [\text{O}_2]$$

Donde $[\text{O}_2]_{\text{sat}}$ es la concentración de oxígeno que tenía esa masa de agua la última vez que estuvo en contacto con la superficie, es decir, la concentración de oxígeno preformada. Ese valor se calculó y graficó utilizando el programa Ocean Data View versión 4.4.2 (Schlitzer, 2012), el cual sigue la metodología descrita por Weiss (1970). El término $[\text{O}_2]$ es la concentración de oxígeno medido *in situ*.

El valor de omega aragonita y calcita fue estimado con el programa CO2Sys.xls (Lewis y Wallace, 1998). Para el cálculo se utilizaron las mediciones discretas de CID y AT, con una exactitud de ± 0.05 y ± 0.08 unidades para omega aragonita y calcita respectivamente. Se utilizaron las constantes de disociación de Mehrbach et al (1973) revisadas por Dickson y Millero (1987). La concentración de calcio (Ca^{2+}) se consideró conservativa y se calculó a partir de la salinidad.

La profundidad de la capa de mezcla se definió para cada estación como la profundidad a la cual la diferencia entre la anomalía de densidad potencial en la columna de agua (σ_θ) y la superficial era igual a 1 kg/m^3 .

Modelo para calcular AT superficial

Se calculó la AT superficial para los muestreos a partir de las mediciones de temperatura y salinidad de cada crucero, utilizando las ecuaciones 1 y 2 descritas por Lee *et al.* (2006), para las regiones de los subtrópicos y surgencia Ecuatorial de la cuenca del Pacífico, respectivamente. La ecuación 1 es válida para datos de temperatura mayores a 20 °C, y salinidades entre 31 y 38, así como para datos localizados entre 30 °S y 30 °N. La ecuación 2 es válida para longitudes entre 75 °W y 110 °W, y latitudes entre 20 °N y 20 °S, así como para 110 °W y 140 °W y las latitudes de 10 °N y 10 °S, con temperatura mayor a 18 °C y salinidades entre 31 y 36.5. El error cuadrático medio para las ecuaciones 1 y 2 es de ± 8.6 y 7.5, respectivamente. Los datos colectados en este trabajo se encuentran en la frontera de los límites sugeridos para cada región (trópicos y surgencia ecuatorial), por lo que se utilizaron las dos por separado para asegurar la validez de cada una. Las diferencias entre la AT medida y la calculada con cada una de estas ecuaciones para los muestreos realizados se presentan en la última sección de este capítulo.

Ecuación 1:

$$AT (\mu\text{mol/kg}) = 2305 + 58.66(\text{SSS} - 35) + 2.32(\text{SSS} - 35)^2 - 1.41(\text{SST} - 20) + 0.040(\text{SST} - 20)^2$$

Ecuación 2:

$$AT (\mu\text{mol/kg}) = 2305 + 58.66(\text{SSS} - 35) + 2.32(\text{SSS} - 35)^2 - 1.41(\text{SST} - 20) + 0.040(\text{SST} - 20)^2$$

Donde SSS es la salinidad superficial medida y SST es la temperatura superficial medida.

Adicionalmente se desarrollaron dos modelos para predecir AT a partir de datos costeros obtenidos de los cruceros presentados, cada modelo fue desarrollado con un set de datos correspondiente a un crucero y fue validado con la AT medida del otro crucero. Por ejemplo, el modelo desarrollado con los datos de noviembre de 2009 se validó con los datos de agosto de 2010. Cada uno se obtuvo a través de una regresión lineal múltiple con datos de temperatura, salinidad y AT medidos en los primeros 15 m de profundidad.

Modelo obtenido con datos de noviembre de 2009:

$$AT (\mu\text{mol/kg}) = 387 + 56(\text{SSS}) - 2(\text{SST})$$

Con un error estándar de la estimación de ± 4.6 para AT.

Modelo obtenido con datos de agosto de 2010:

$$AT (\mu\text{mol/kg}) = 106 + 60(\text{SSS}) + 3(\text{SST})$$

Con un error estándar de la estimación de $\pm 8.9 \mu\text{mol/kg}$.

RESULTADOS

Distribución horizontal de carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT)

La concentración más baja de carbono inorgánico disuelto (CID) y alcalinidad total (AT) se encontró en la superficie (Figs. 7c, 8c y 21), y se incrementó drásticamente en la haloclina y pycnoclina.

La concentración de CID en los primeros 25 m de la columna de agua osciló entre 1810 y 2090 $\mu\text{mol/kg}$ para los dos muestreos (7c y 8c), mientras que el rango de AT se encontró entre 2170 y 2310 $\mu\text{mol/kg}$ (Fig. 21). Al igual que con el CID, las concentraciones más bajas de AT (2170 $\mu\text{mol/kg}$) se detectaron en la región sur del muestreo de agosto de 2010 (Fig. 21b). Como se mencionó en el capítulo anterior, en la superficie, la fuerte asociación de estas variables con la salinidad y densidad (Fig. 21c), indicó que la advección de masas de agua superficiales juega un papel importante en el control de la distribución superficial de las variables del carbono.

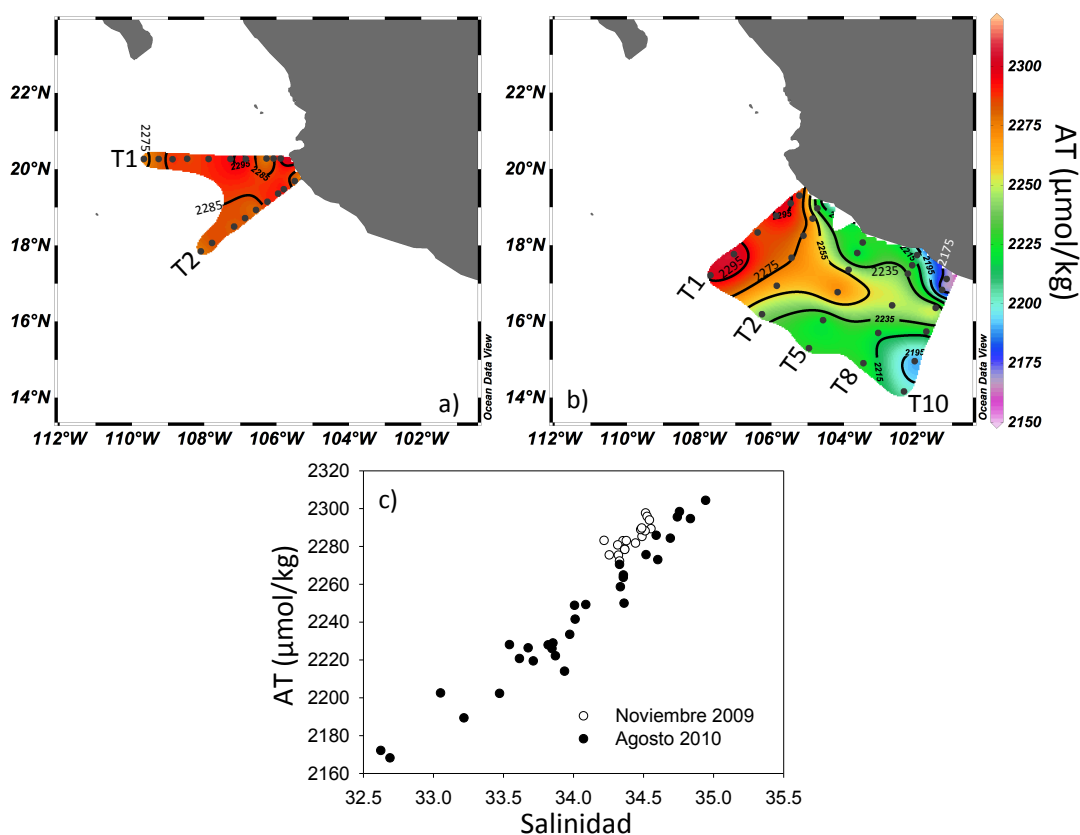


Figura 21. Distribución superficial de alcalinidad total (AT) en $\mu\text{mol/kg}$ para a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. Se indican los transectos principales. En c) se muestra la relación entre AT y salinidad de los primeros 10 m de profundidad para los dos muestreos ($R^2 = 0.90$).

Distribución vertical de salinidad, CID, AT y utilización aparente de oxígeno (UAO)

En general, la distribución vertical de CID y AT fue muy similar a la de salinidad, sigma theta y utilización aparente de oxígeno (UAO). En los dos muestreos la concentración de CID se incrementó a $\sim 2250 \mu\text{mol/kg}$, en los primeros 100 m (Figs. 22 – 26), aunque la máxima concentración fue de $2370 \mu\text{mol/kg}$ y se encontró entre 1000 y 1500 m de profundidad (no se muestran datos), en el Agua intermedia del Pacífico (AIP). Por debajo del AIP, la concentración de CID presentó una tendencia a disminuir en el Agua Profunda del Pacífico (APP) a 2000 m, aunque es necesario resaltar que únicamente se contó con una medición a dicha profundidad.

Por otro lado, a partir de 100 m, los valores subsuperficiales de AT se incrementaron gradualmente con la profundidad. Es decir, la concentración de AT aumentó de $\sim 2290 \mu\text{mol/kg}$, hasta $2425 \mu\text{mol/kg}$ en la medición más profunda (APP a 2000 m de profundidad). En la tabla III se muestra un resumen de los valores promedio de CID, AT y pCO_2 para cada masa de agua en los primeros 500 m de la columna de agua. Debido a que los cambios más drásticos se observaron en los primeros 200 m, se hará especial énfasis en esta zona de la columna de agua.

Tabla III. Valores promedio y desviación estándar de AT, CID y pCO₂ para las masas de agua detectadas en los muestreos realizados en este trabajo. Para el muestreo de noviembre de 2010 se consideraron los primeros 500 m de la columna de agua, para el de agosto los primeros 200 m de la columna de agua, por lo que en el muestreo de agosto no se consideró la totalidad del volumen que abarca la masa de agua.

Masa Agua	Muestreo	AT (μmol/kg)	CID (μmol/kg)	pCO ₂ (μatm)	num datos
AST	nov-09	-	-	-	-
	ago-10	2222 ± 13	1906 ± 29	391 ± 42	14
ASSt	nov-09	2287 ± 3	2035 ± 72	562 ± 252	28
	ago-10	2279 ± 13	2065 ± 67	622 ± 214	30
ASsSt	nov-09	2304 ± 9	2268 ± 21	1289 ± 67	51
	ago-10	2289 ± 12	2252 ± 22	1334 ± 180	117

Noviembre de 2009

Como se mencionó en el capítulo 1, las masas de agua detectadas en el muestreo de noviembre de 2009 fueron dos: Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt) (Fig. 4a). En general, la distribución de CID, AT y UAO fue muy similar a la de salinidad y la anomalía de densidad potencial (sigma theta, σ_θ), y por consecuencia, a las masas de agua presentes. En la figuras 22 y 23 se muestran los límites de dichas masas de agua, así como la distribución vertical de salinidad, CID, AT, UAO y, σ_θ de los transectos 1 y 2.

Adicionalmente, se observó agua con menor salinidad (< 34.3) que podría asociarse a influencia de la corriente de California (CC): entre 60 y 100 m en el T1 (Fig. 22a), y en las estaciones más alejadas de la costa del T2 (Fig. 23a). Lo anterior se vió reflejado en concentraciones más bajas de CID (< 1970 μmol/kg) pero principalmente de AT (2280 μmol/kg; Fig. 22c y 23c) con respecto a las estaciones adyacentes, y se observó en los mapas de distribución superficial (Fig. 7c y 21a).

El ASSt se detectó en los primeros 70 m, asociada a la isopícnica de ~ 22 kg/m³ en el límite superior, y entre 23 y 24 kg/m³ en el límite inferior. La concentración de CID en esta masa de agua fue menor a 2050 μmol/kg, mientras que los valores de AT se

encontraron entre 2280 y 2290 $\mu\text{mol/kg}$. Las características químicas promedio de cada masa de agua se muestran en la tabla III.

Por otro lado, excepto en la región influenciada por la CC, el límite superior del ASsSt se encontró entre 70 y 100 m a la profundidad de la isopicna de 25 kg/m^3 , en la base de la picnoclina y carbonclina (Figs 22b y 23b). Por lo anterior, a menos que se indique lo contrario, se hará referencia al límite superior del ASsSt y a la isopicna de 25 kg/m^3 indistintamente. La concentración de CID medida en el límite superior del ASsSt fue de $\sim 2200 \mu\text{mol/kg}$ y de UAO muy cercano a $200 \mu\text{mol/kg}$, estas concentraciones se incrementaron con la profundidad. El valor de AT fue más variable, con un rango entre 2280 y 2290 $\mu\text{mol/kg}$ en el límite superior del ASsSt. La importancia de esta masa de agua radica en que, como se verá más adelante, la isopicna de 25 kg/m^3 y el límite superior del ASsSt se encontraron muy próximos a la profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno en el PTM.

En los dos transectos del muestreo de 2009 se detectó un ligero levantamiento de ~ 25 m en los contornos de todas las variables. Por ejemplo, agua de salinidad 34.6 y CID 2250 $\mu\text{mol/kg}$, se encontró a ~ 100 m de profundidad a 360 Km de la costa, pero a 15 Km de la costa se observaron a ~ 75 m de profundidad (Fig. 23a y 23c). No se observó una influencia evidente del levantamiento costero de las isolíneas de CID y AT en la superficie, como se puede ver en los mapas superficiales de dichas variables (Fig. 7c y 21a).

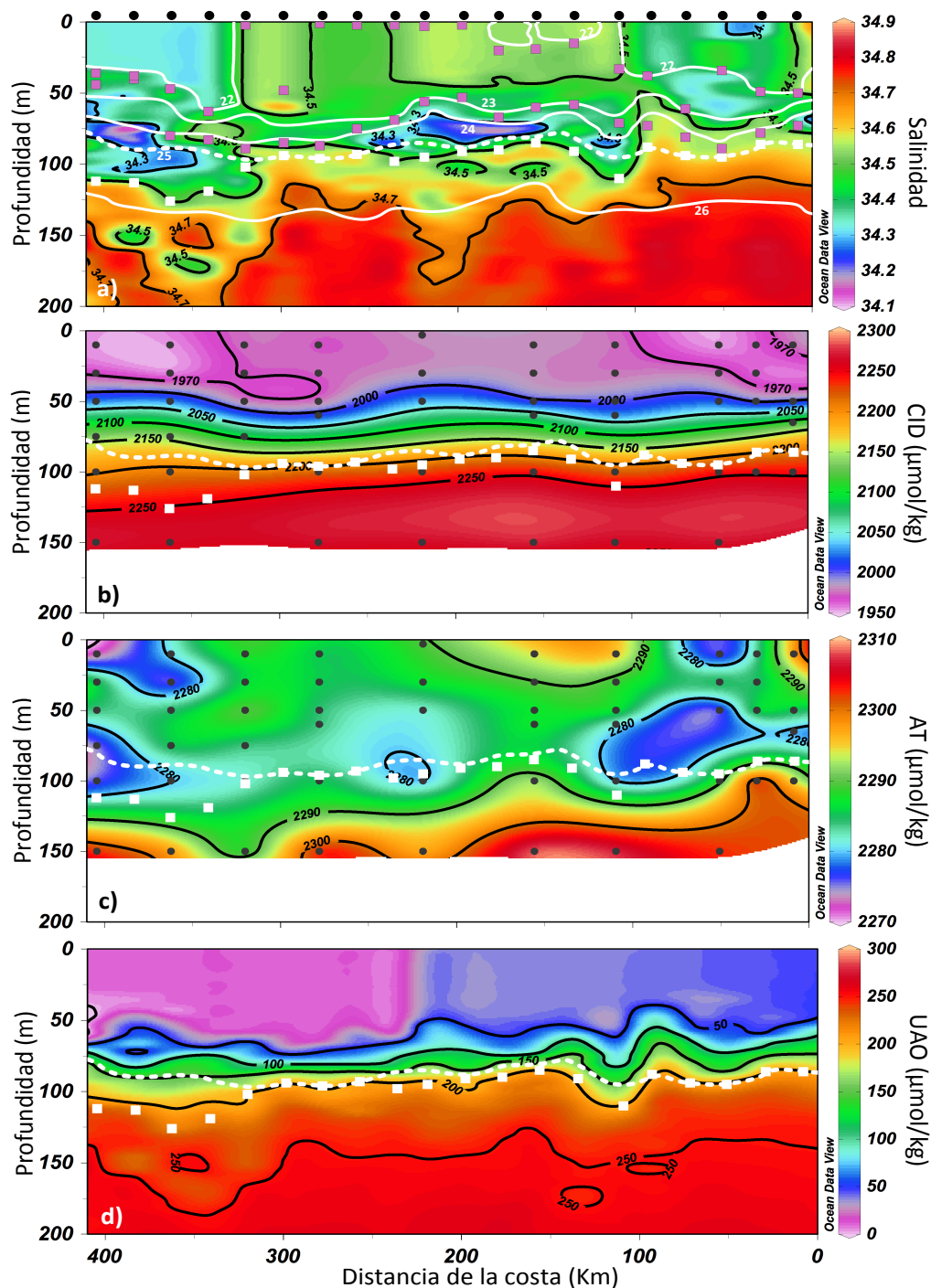


Figura 22. Transecto 1, Noviembre 2009. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (σ_{θ}) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopícnica de 25 kg/m^3 . Los recuadros rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993).

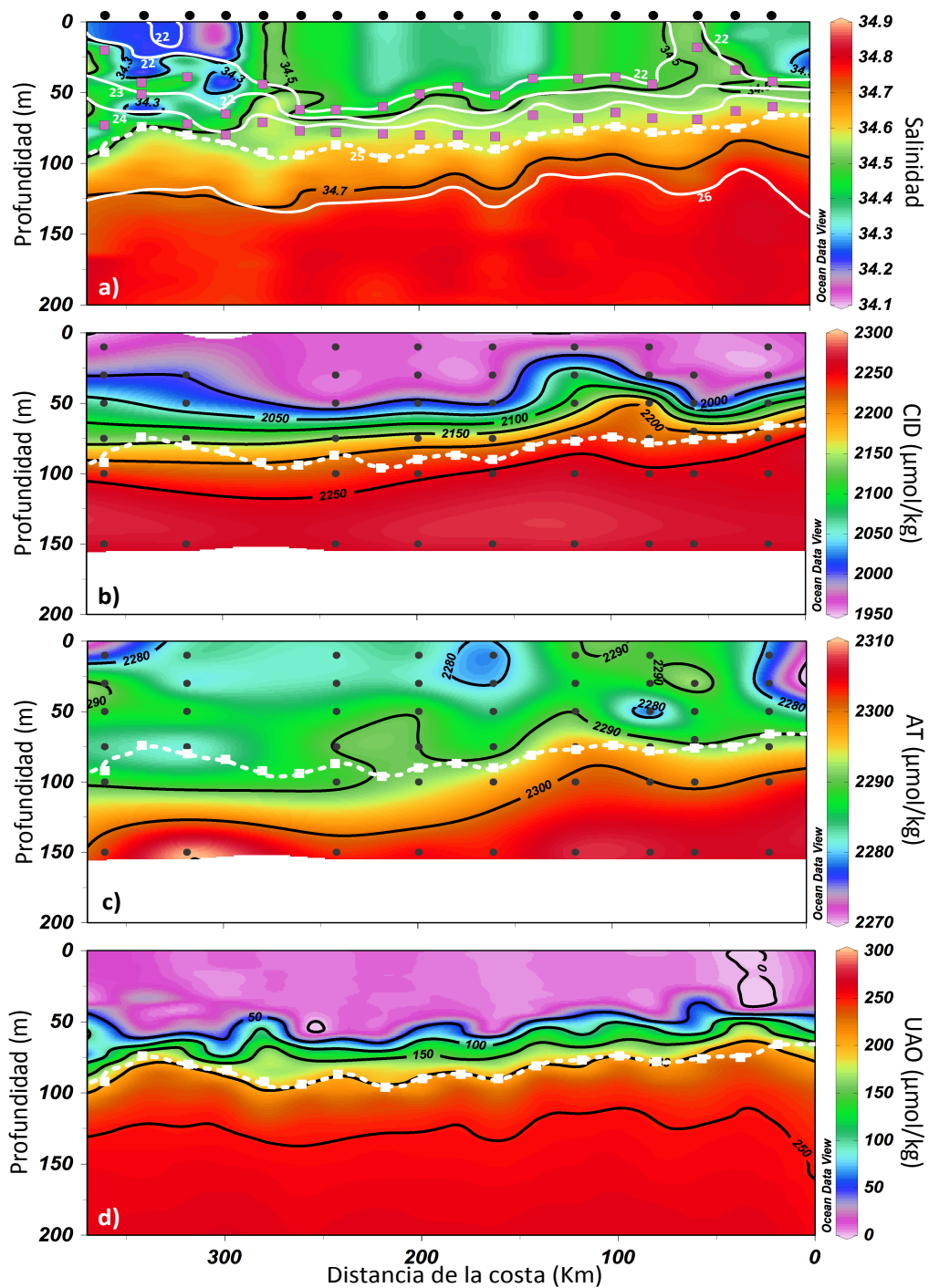


Figura 23. Transecto 2, noviembre 2009. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (sigma theta, σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopícnica de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993).

Agosto de 2010

En la figuras 24 a 26 se muestra la distribución vertical de los primeros 200 m de salinidad, CID, AT, UAO y sigma theta (σ_θ), de los transectos 1, 5 y 10 del muestreo de agosto de 2010. Al igual que en el muestreo de noviembre de 2009, se observó una alta relación de la distribución de las variables del carbono (CID y AT) con el campo de densidad y las masas de agua presentes.

En general, en todos los transectos el ASSt se detectó en los primeros 70 m, asociada a las isopícnas de 22 a 24 kg/m³. Además, a diferencia del muestreo de noviembre de 2009, en agosto se observó la presencia de Agua Superficial Tropical (AST) a partir del T5 hacia el sur (Figs. 25 y 26). El AST se asoció a valores de σ_θ menores de 22 kg/m³, por lo que en la columna de agua se encontró arriba del ASSt. En las dos masas de agua superficiales, se midieron concentraciones de CID y AT muy bajas con respecto al agua subsuperficial (Tabla III). Debajo de estas dos masas de agua se encontró el ASsSt cuyo límite superior, al igual que en noviembre de 2009, se asoció a la isopícnica de 25 kg/m³, el cual se encontró más profundo en el T1 al norte (70 m, Fig. 24) que en T10 al sur del muestreo (~ 50 m, Fig. 26).

En general, el límite superior del ASsSt se detectó ~ 20 m más somero que en el muestreo de noviembre de 2009. Sin embargo, sus características hidrográficas fueron muy similares, ya que se asoció dicha profundidad con un valor de salinidad de 34.5 – 34.6 (Figs. 24a y 25a), similar al valor de noviembre de 2009, aunque en el T10 fue ligeramente mayor (34.7; Fig. 26a). El valor de CID para la isopícnica de 25 kg/m³ fue de 2200 $\mu\text{mol/kg}$, excepto en las estaciones más oceánicas y más costeras del T5 (Fig. 25b) donde dicha isolínea mostró un comportamiento distinto a la densidad. En lo que respecta a AT y UAO, se asociaron distintas concentraciones a la isopícnica de 25 kg/m³ (límite superior del ASsSt), sin embargo, estas fueron muy similares entre el muestreo de noviembre y el de agosto. Para AT se observaron valores que oscilaron entre 2270 y 2280 $\mu\text{mol/kg}$ (Figs. 25c y 26c), mientras que para UAO el valor de σ_θ de 25 kg/m³ se asoció a una concentración de ~ 200 $\mu\text{mol/kg}$ tanto para agosto de 2010 (Figs. 24d, 25d y 26d), como para noviembre de 2009 (Fig. 22d y 23d).

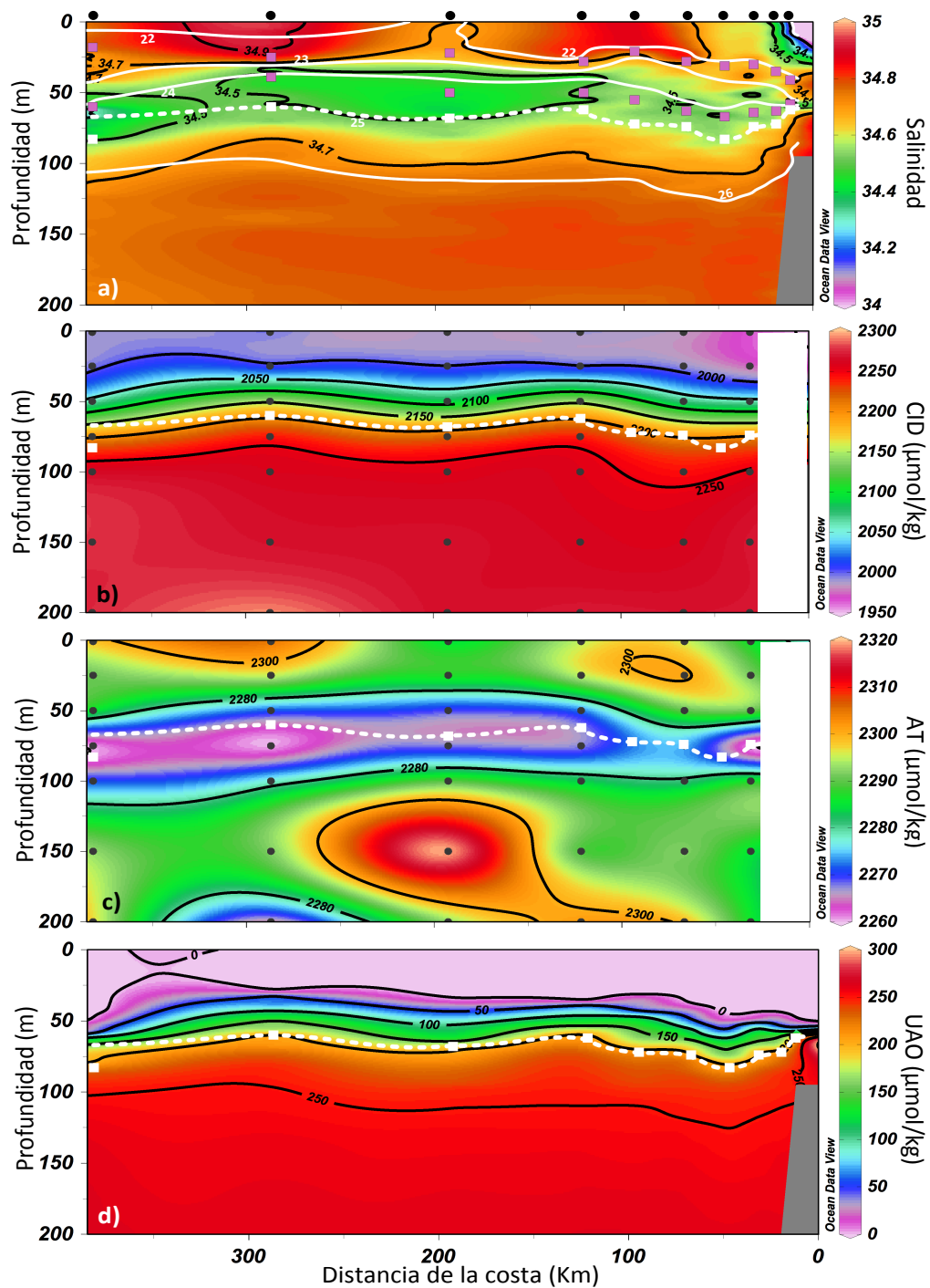


Figura 24. Transecto 1, agosto 2010. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (sigma theta, σ_{θ}) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopica de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993).

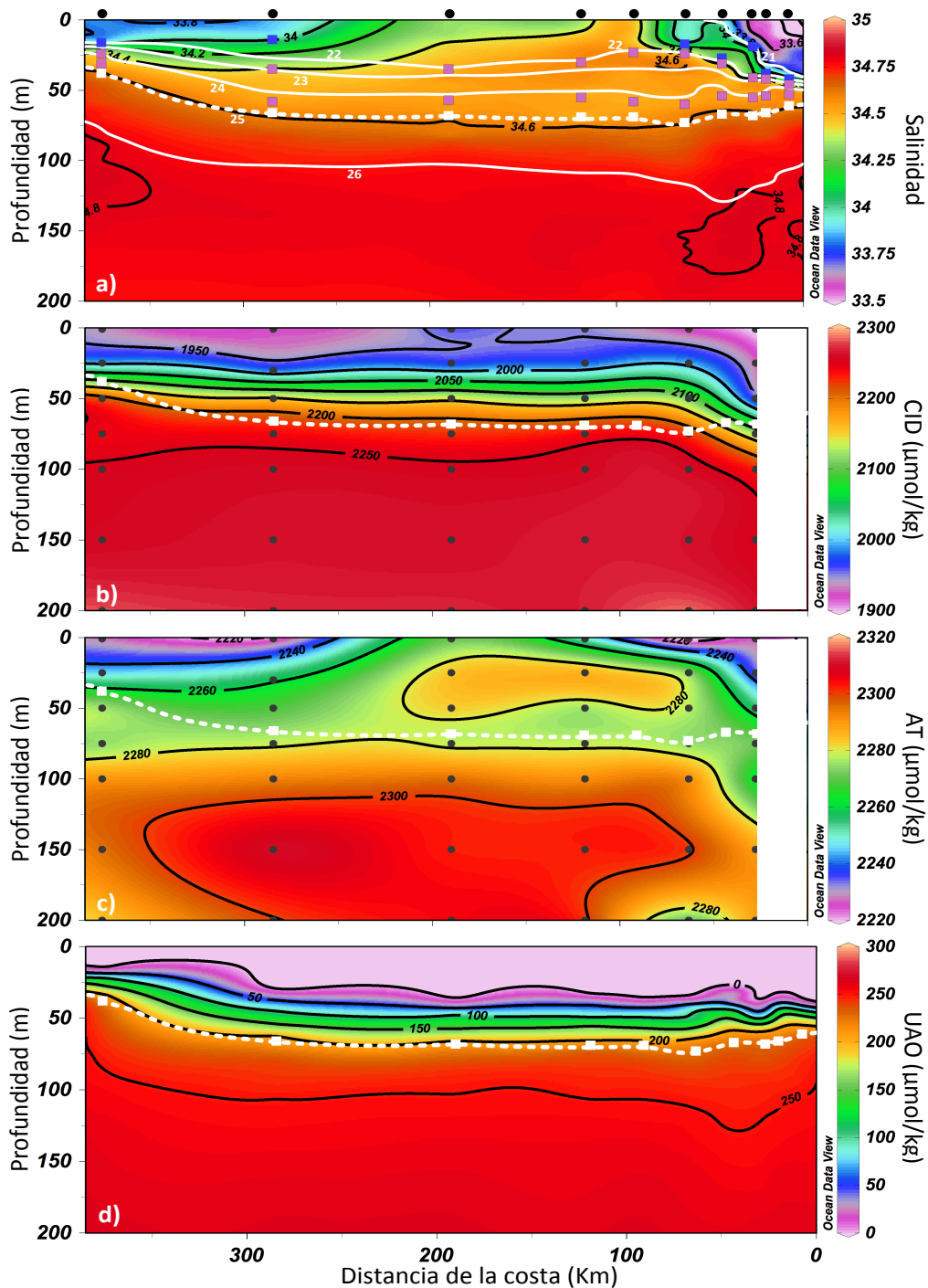


Figura 25. Transecto 5, agosto 2010. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopícnica de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993).

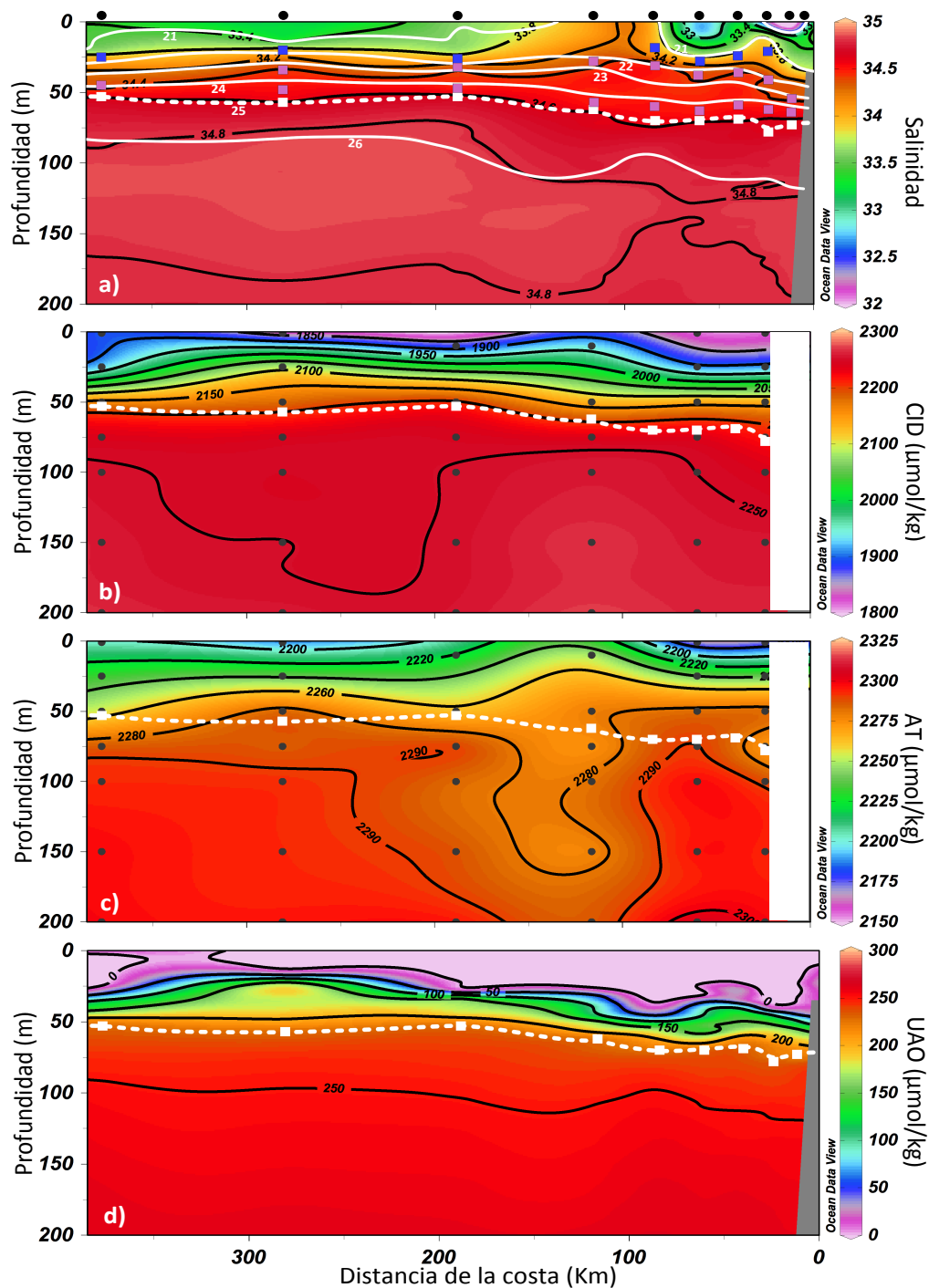


Figura 26. Transecto 10, agosto 2010. Distribución vertical de a) salinidad, b) CID ($\mu\text{mol/kg}$), c) AT ($\mu\text{mol/kg}$) y d) utilización aparente de oxígeno (UAO) en $\mu\text{mol/kg}$. Los contornos blancos indican la anomalía de densidad potencial (σ_θ) en kg/m^3 . La línea blanca punteada señala la isopícnica de 25 kg/m^3 . Las marcas rosas en a) indican los límites del agua superficial subtropical (ASSt). Los recuadros blancos corresponden al límite superior del ASsSt según la clasificación de masas de agua de Torres – Orozco (1993).

Particularmente, en el transecto 1 se observó un mínimo subsuperficial de salinidad (< 34.6), entre ~ 50 y 100 m de profundidad (Fig. 24a). En este mínimo salino se detectó un mínimo de AT, con concentraciones entre 2260 y $2270 \mu\text{mol/kg}$ (Fig. 24c), esto es 10 a $20 \mu\text{mol/kg}$ menor al agua adyacente. Para CID o UAO no se observó una disminución en la concentración, sino que esta se incrementó gradualmente con la profundidad en las dos variables.

A partir del transecto 5 hacia el sur, se detectó la presencia de AST en la superficie con menor salinidad (< 34) y menor concentración de CID ($< 1950 \mu\text{mol/kg}$) y AT ($< 2240 \mu\text{mol/kg}$). Particularmente en el T5 (Fig. 25), el AST se detectó en la región más costera (de 0 a 70 km de la costa) y en la zona más oceánica (a partir de ~ 280 km de la costa). A su vez, como se describió en el capítulo 1, en la estación más oceánica (E42; 370 Km de la costa) se observó la influencia de un giro ciclónico, el cual ocasionó un levantamiento de agua subsuperficial. Por lo anterior, el límite superior del ASsSt, y en general las isohalinas, isopicnas e isolíneas de UAO se encontraron hasta 20 m más someras en dicha estación (Estación 42) que en las estaciones adyacentes. La influencia del giro se observó solo en las isolíneas arriba de 100 m de profundidad, y su efecto en la superficie fue de una menor temperatura y menor valor de pCO_2 , entre otras variables, así como un menor valor superficial de omega aragonita y calcita, los cuales serán descritos en la siguiente sección.

En el T10 fue posible detectar AST y ASsSt en la primera capa de la columna de agua (Fig. 26). A pesar de la presencia de dos masas de agua en la superficie, el límite superior del ASsSt se encontró más somero que en el resto de los transectos ($50 - 70$ m). Justo debajo del límite del ASsSt, se detectó un máximo de salinidad entre 100 y 180 m aproximadamente, con valores entre 34.80 y 34.84 (Fig. 26a). Este máximo se presentó en los perfiles de todas las estaciones muestreadas, sin embargo, el del T10 presentó las mayores salinidades y fue más somero que en el resto de los transectos, por lo que fue posible detectarlo en los primeros 200 m. Opuesto a lo esperado, el máximo subsuperficial de salinidad no se vio acompañado con máximos de CID y AT. Por el contrario, en ciertas regiones del transecto 10 (~ 110 y 350 km de la costa), se midieron bajas concentraciones de AT ($2280 \mu\text{mol/kg}$) y CID ($2250 \mu\text{mol/kg}$) respectivamente, con respecto a la misma profundidad en otros transectos. Por

ejemplo, las concentraciones mencionadas se detectaron a ~ 150 m de profundidad en el T10, mientras que en el T1, más al norte, se detectaron más someras a 100 m de profundidad.

En la zona costera del T5, así como en el T8 y T10 se detectó un hundimiento de las isolíneas de CID y AT en los primeros 60 km de la costa, a diferencia de noviembre de 2009, donde se observó un levantamiento de los contornos. La influencia del hundimiento en agosto de 2010 se observó hasta ~ 150 m en los tres transectos más sureños (T5, T8 y T10). Lo anterior ocasionó que a 115 km de la costa, agua de 100 m de profundidad con valor de CID de 2250 $\mu\text{mol/Kg}$ y AT de 2290 $\mu\text{mol/kg}$, a 25 km de la costa se encontrara a aproximadamente 125 y 150 m, respectivamente. Dicho hundimiento se detectó en la misma región donde se presentó el AST y se observó acumulación de agua cálida y una mayor altura de nivel del mar (Fig. 12b), por lo que posiblemente sea efecto de un hundimiento costero de masas de agua (downwelling en inglés), ya que las isopícnas también se encontraron más profundas en la zona costera con respecto a las estaciones más oceánicas.

Sin embargo, particularmente para el T5, el hundimiento de los contornos cerca de la costa fue poco evidente para σ_θ y UAO, donde además se observó un desacoplamiento entre las isopícnas y las isolíneas de CID y AT. Es decir, las isolíneas de CID y AT se encontraron ~ 40 m más profundas, mientras que las isopícnas no (Fig. 25b y 25c), por lo que en esa zona del T5 el límite superior del ASsSt no coincidió con la concentración de CID de 2200 $\mu\text{mol/kg}$.

Distribución de omega aragonita y calcita

Masas de agua del PTM

Los principales minerales de carbonato de calcio (CaCO_3) en el océano son la aragonita y la calcita. En esta sección se describen los valores de omega aragonita (Ω_{arag}) y omega calcita (Ω_{cal}) calculados a partir de los datos de CID y AT, tanto en la superficie como en la vertical, así como la profundidad a partir de la cual, termodinámicamente se favorece su disolución. Esta profundidad es llamada profundidad de saturación de aragonita o calcita y corresponde al valor de omega aragonita/calcita igual a 1 ($\Omega_{\text{arag}} = 1$).

Como se mencionó anteriormente, las tres masas de agua detectadas en los primeros 500 m de profundidad (Fig. 27) fueron: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). En las masas de agua superficiales, es decir, arriba de 70 m (AST y ASSt), el valor de omega aragonita y calcita fue ~ 1 unidad mayor para el AST que para el ASSt (Fig. 27b; Tabla IV). Con un valor de omega aragonita de 3.64 ± 0.24 en el AST, mientras que en el ASSt fue de 2.70 ± 0.76 en promedio para los dos muestreos. Particularmente, el AST se detectó únicamente en el muestreo de agosto de 2010, en la región sur, como se observa en la figura 28 de distribución superficial, con los altos valores de omega aragonita y calcita en la zona costera del T5, T8 y todo el T10.

Para el ASsSt ($\sim$ a partir de 70 m; Figs. 22 – 26), los valores de omega aragonita y calcita fueron similares en el muestreo de noviembre y agosto (Tabla IV). En esta masa de agua, el valor promedio de omega aragonita fue menor a 1 (0.86), y la mayor parte del volumen del ASsSt se encontró completamente subsaturada con respecto a aragonita. Por otro lado, en esa masa de agua los valores de omega calcita fueron muy cercanos a 1 (1.34), pero no alcanzó el valor de subsaturación (Tabla IV). Por lo anterior, en este trabajo se presentarán resultados tanto de Ω_{arag} como de Ω_{cal} , sin embargo, se hará especial énfasis en el primero, ya que la profundidad de subsaturación de Ω_{arag} fue ~ 400 m más somera que la de calcita.

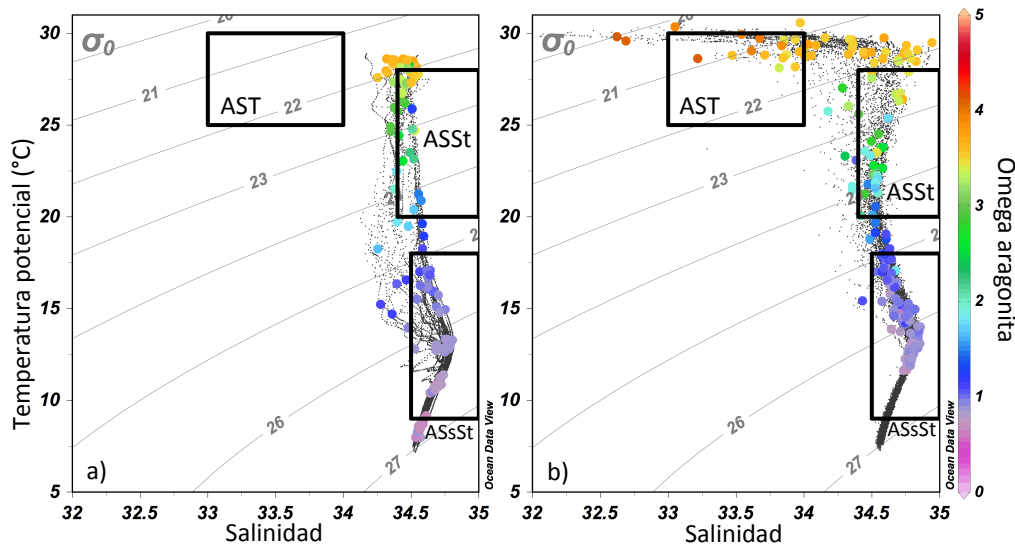


Figura 27. Diagrama T – S de los primeros 500 m para los muestreos realizados en a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. La barra de color muestra el valor de omega aragonita. Los acrónimos son: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt) y Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). Se utilizó el criterio de temperatura y salinidad para cada masa de agua descrito por Torres – Orozco (1993).

Tabla IV. Valores promedio de aragonita y calcita para las masas de agua detectadas en los muestreos de noviembre de 2009 y agosto de 2010. En el crucero de agosto de 2010, las muestras discretas de CID y AT fueron tomadas únicamente en los primeros 200 m de profundidad, por lo que no alcanzaron a cubrir la totalidad del volumen que alcanza la masa de agua ASsSt, aun así, el promedio de aragonita y calcita fue muy similar al de noviembre de 2009, sin embargo el valor calculada para el crucero de agosto debe considerarse con precaución. El AST se detectó solamente en el muestreo de agosto de 2010.

Masa Agua	Muestreo	Aragonita	Calcita	num datos
AST	nov-09	n	n	n
	ago-10	3.64 ± 0.24	5.47 ± 0.36	14
ASSt	nov-09	2.92 ± 0.75	4.42 ± 1.11	28
	ago-10	2.49 ± 0.72	3.79 ± 1.07	30
	Promedio	2.70 ± 0.76	4.09 ± 1.13	58
ASsSt	nov-09	0.84 ± 0.11	1.31 ± 0.16	51
	ago-10	0.87 ± 0.14	1.35 ± 0.22	117
	Promedio	0.86 ± 0.13	1.34 ± 0.20	170

Distribución superficial de omega aragonita y omega calcita

La distribución superficial de omega aragonita (Ω_{arag}) y calcita (Ω_{cal}) se muestra en la figura 28. Se puede observar que la estructura superficial de estas dos variables es muy similar a la de AT (Fig. 21), CID (Fig. 7c y 8c) y salinidad (Fig. 5b y 6b). Los máximos valores se registraron en la region más sureña del muestreo de agosto de 2010 (T10), así como en la zona costera del T5 y T8, asociados a las estaciones donde se detectó AST.

La distribución superficial de Ω_{arag} muestra que la máxima variabilidad se detectó en el muestreo de agosto de 2010 (Fig. 28b), así como el valor superficial máximo y mínimo de los dos muestreos, esto es 4.11 (dominio AST) y 3.33 (al norte, dominio ASSt), respectivamente. Durante el muestreo de noviembre de 2009 los valores superficiales de Ω_{arag} no fueron tan variables y el mínimo y máximo fue de 3.54 y 3.73, respectivamente (Fig. 28a).

Se puede observar en la figura 28b, que la distribución superficial de omega aragonita para el muestreo de agosto de 2010 fue muy parecida a la de salinidad (Fig. 6b), ya que se detectó una zona de bajo Ω_{arag} (< 3.5) al centro del muestreo, con características de mayor salinidad (> 34), lo que sugiere que estos valores pueden asociarse a la masa de agua ASSt (Fig. 27b). Por el contrario, los valores más altos de Ω_{arag} se asociaron con el AST de baja salinidad, detectada en los transectos más sureños del muestreo de agosto de 2010.

Algo similar a lo encontrado para omega aragonita ocurrió con los valores superficiales de omega calcita (Fig. 28c y 28d). Los valores más altos fueron de ~ 6.1 , y se detectaron en la region sur del muestreo de agosto de 2010 (T10 y zona costera de T5 y T8), mientras que los valores más bajos (~ 5) se encontraron en la region más norteña y oceánica del T1, T2 y T5 del muestreo de agosto. Los valores de omega calcita para noviembre de 2009 fueron muy similares en los dos transectos (5.3 – 5.6) y también se asociaron a ASSt. Estos fueron ligeramente más altos a los observados en la región norte del muestreo de agosto de 2010, donde también se detectó ASSt.

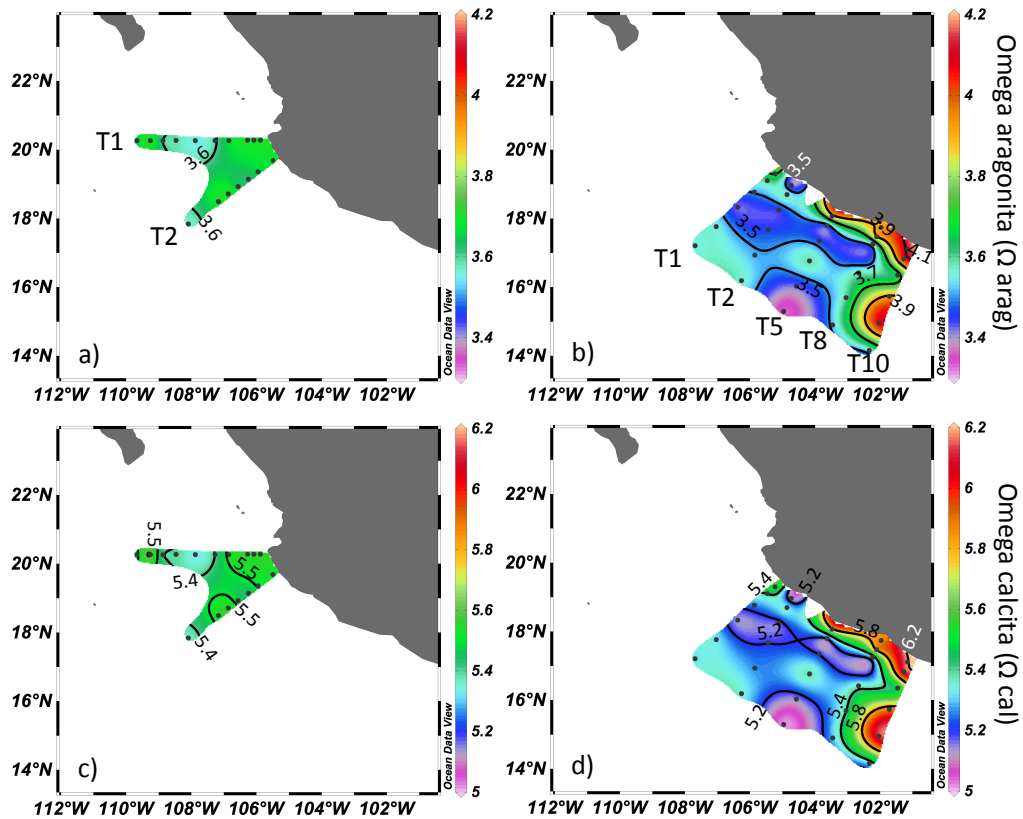


Figura 28. Distribución superficial de omega aragonita (a y b, paneles superiores) y calcita (c y d, paneles inferiores). Los paneles de la izquierda muestran el crucero de noviembre de 2009 y los de la derecha la campaña de agosto de 2010.

Profundidad de subsaturación de omega aragonita y omega calcita

En la vertical, a pesar del amplio rango de valores superficiales de Ω_{arag} (Fig. 28), en la mayoría de las estaciones de los dos muestreos, los valores disminuyeron a menos de 1 en los primeros 100 m de profundidad, incluso, en algunas zonas se detectaron valores de subsaturación a menos de 75 m, principalmente en agosto de 2010. Adicionalmente, la profundidad de saturación de aragonita ($\Omega_{\text{arag}} = 1$) se encontró ~ 30 m más somera en agosto de 2010 que en noviembre de 2009 (Fig. 29).

En el muestreo de noviembre de 2009 el valor de saturación de aragonita se observó entre 80 y 140 m de profundidad (Fig. 29a). En las estaciones cercanas a la costa del transecto T2 de dicho muestreo, se encontró la profundidad de subsaturación más

somera del muestreo de noviembre (~ 90 m). Por otro lado, el valor de Ω_{arag} igual a 1 se encontró a una mayor profundidad (entre 100 y 140 m) en las estaciones más oceánicas, tanto del T2 como del T1, con un máximo local en la región oceánica del T2. A 150 m de profundidad todas las estaciones se encontraron completamente subsaturadas con respecto a aragonita (Fig. 29c), con un valor de Ω_{arag} promedio de 0.85 ± 0.02 a dicha profundidad.

En el muestreo de agosto de 2010, la profundidad de subsaturación de aragonita fue más somera (Fig. 29b), ya que osciló entre 50 y 95 m. Lo anterior implica que, a diferencia del crucero de noviembre, en agosto no se detectaron valores de aragonita mayores 1 por debajo de 100 m de profundidad, como se puede ver en los perfiles verticales de los dos muestreos (Fig. 29c y 29d). En agosto de 2010, las profundidades de subsaturación más someras (< 70 m) se detectaron en la zona oceánica de la región sur (T5, T8 y T10), así como en la zona norte, a todo lo largo del T1. Mientras que la profundidad de Ω_{arag} igual a 1 se encontró más profunda (> 90 m) en la zona costera y en la región más oceánica del T2.

Adicionalmente, se observó que para los dos muestreos, algunos máximos o mínimos en la profundidad de subsaturación de omega aragonita pueden asociarse a influencia de estructuras de mesoescala, cuya presencia se muestra en la figura de altimetría del capítulo 1 (Fig. 12). Por ejemplo, en el giro ciclónico detectado en la estación más oceánica del T5 de agosto de 2010 (E42) se observó una profundidad de subsaturación más somera, asociada a la influencia de un giro ciclónico, mientras que en la región más oceánica del T2 se detectó un giro anticiclónico que tuvo el efecto contrario y la profundidad de subsaturación se encontró más profunda.

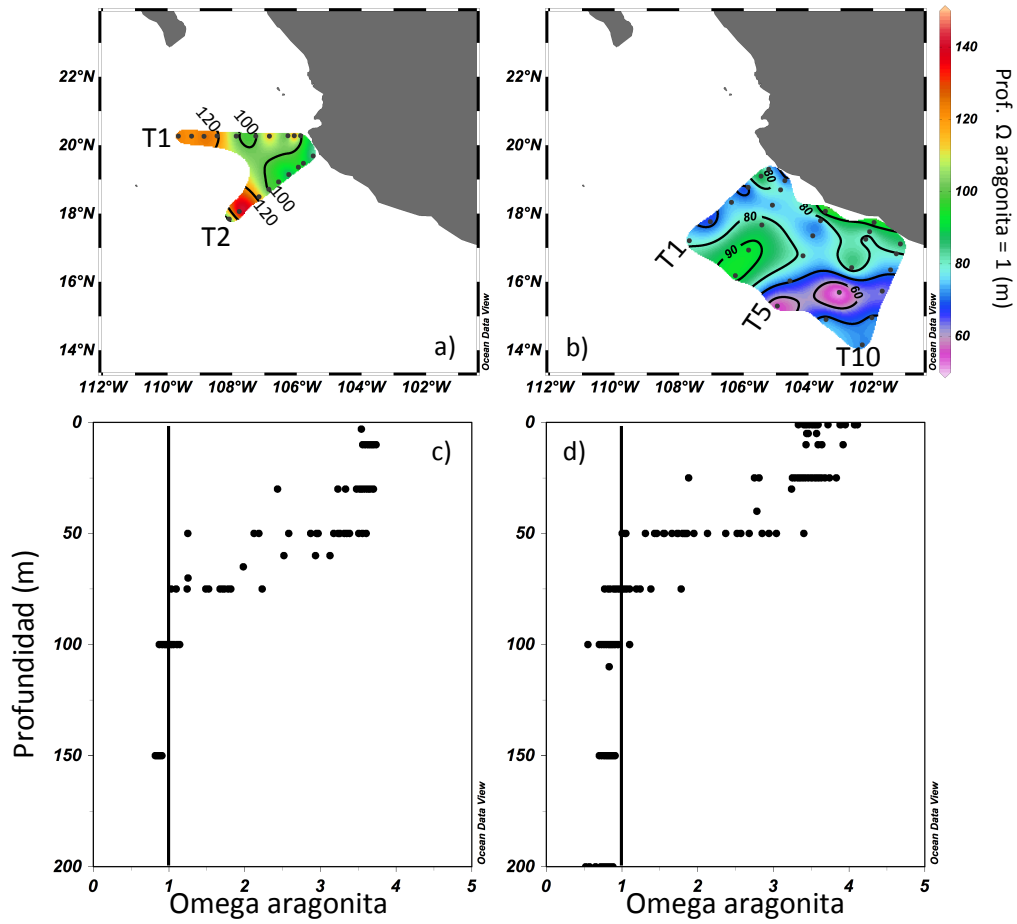


Figura 29. Profundidad de subsaturación de omega aragonita (m) y perfiles verticales para el muestreo de a) noviembre de 2009 y b) agosto de 2010. En las figuras c y d la línea vertical indica el valor de omega aragonita igual a 1.

Como se mencionó anteriormente, la profundidad de saturación de omega calcita ($\Omega_{cal} = 1$) fue mayor a la de aragonita, y se detectó en promedio a 495 ± 50 m, con un máximo de 580 m y mínimo de 427 m. Esto es ~ 400 m más profunda que la profundidad de saturación de omega aragonita. Lo anterior se observó únicamente con el muestreo de noviembre de 2009, ya que en agosto de 2010, los perfiles de las muestras discretas se realizaron únicamente hasta 200 m, por lo que no fue posible registrar la profundidad de subsaturación de calcita en ese muestreo.

En el muestreo de noviembre de 2009, el valor de omega calcita menor a 1 se encontró a partir de ~ 425 m (Fig. 30), en las estaciones localizadas en la zona oceánica del T1

(a la altura de 109 °N) y la parte media del T2, en la longitud de 106 °N. Por otro lado, el valor de saturación de omega calcita más profundo (> 500 m) se encontró en las estaciones más costeras y más oceánicas de los dos transectos. Es importante señalar que, por lo menos en el muestreo de noviembre de 2009, las estaciones donde el agua subsaturada con respecto a calcita se encontró más somera (zona oceánica del T1 y parte media del T2), no coincidieron con las estaciones donde la profundidad de subsaturación de aragonita fue más somera (zona costera T1 y T2). Lo anterior sugiere que la profundidad de subsaturación de cada mineral de carbonato de calcio la controlan procesos distintos, sin embargo, ese tema no se abordará en este trabajo.

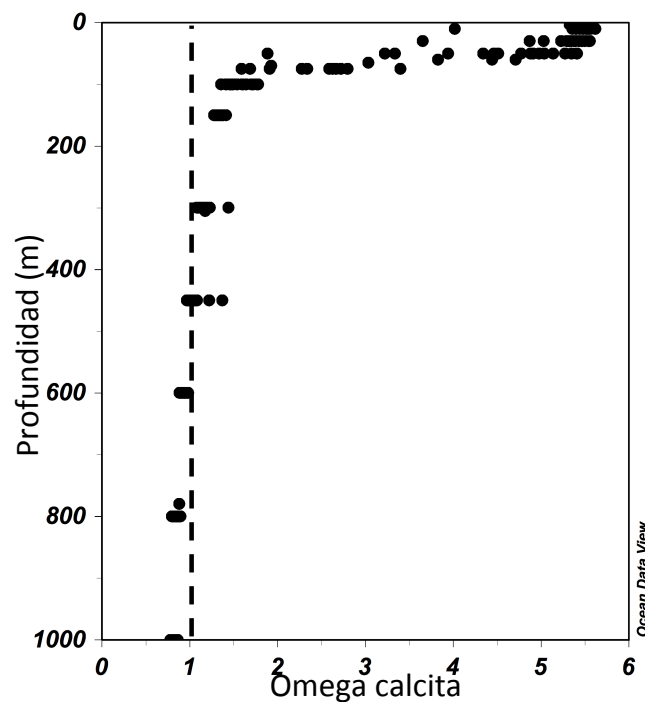


Figura 30. Perfiles verticales de omega calcita del muestreo de noviembre de 2009. La línea vertical indica el valor de saturación (Ω calcita = 1).

Características de la profundidad de subsaturación de aragonita

Al igual que con el CID y AT, se observó que la distribución de los valores de omega aragonita y las isopícnas fueron muy similares (Figs. 31 y 32). Particularmente, se observó que en la pícnoclina los valores de omega aragonita disminuyeron rápidamente de 3 a 1, mientras que los valores de sigma theta se incrementaron de ~ 22 a 25 kg/m^3 . Particularmente, la isolínea de subsaturación de aragonita ($\Omega_{\text{arag}} = 1$) se asoció con el límite inferior de la pícnoclina y el límite superior del ASsSt, es decir, con valores de σ_θ entre 25 y de 25.5 kg/m^3 . Por lo anterior, en la mayoría de los casos, un levantamiento o hundimiento de dichas superficies de densidad se tradujo como un levantamiento/hundimiento de la isolínea de subsaturación.

Por ejemplo, en el muestreo de noviembre de 2009 (Fig. 31) la isolínea de subsaturación se encontró más somera cerca de la costa, asociada a un levantamiento de las isopícnas y del límite superior del ASsSt. Lo anterior también se observó en la estación oceánica ($\sim 380 \text{ Km}$) influenciada por el giro ciclónico (E42; Fig. 32b) en agosto de 2010. Debido a que estos cambios en la profundidad de subsaturación se asociaron a cambios en la profundidad del límite superior del ASsSt, las características químicas a la profundidad de subsaturación se mantuvieron similares, a pesar de encontrarse a diferente profundidad en algunas estaciones o entre los muestreos.

Se observaron dos regiones donde la isolínea de subsaturación de aragonita no se asoció con la isopícnica de 25 kg/m^3 ni con el límite superior del ASsSt, por lo que las características químicas a la profundidad de subsaturación fueron distintas. Estas zonas son las estaciones oceánicas del T1 de noviembre de 2009 (Fig. 31a), y en la zona costera del T5 de agosto de 2010 (Fig. 32b).

Las características químicas a la profundidad de subsaturación se encuentran resumidas en la tabla V. Para caracterizar la isolínea de subsaturación, se consideraron los valores medidos de las estaciones en las que se encontró un rango de omega aragonita entre 0.95 y 1.05. 26 estaciones de 49 cumplieron con este criterio, dado que en las demás se midieron valores más altos o más bajos.

Tabla V. Características hidrológicas y químicas a la profundidad de subsaturación de aragonita para los dos muestreos, así como el promedio de ambos. Para el cálculo del promedio se consideró el total de datos de los dos muestreos.

Muestreo	Prof. subsaturación aragonita	T (°C)	Salinidad	σ_θ (kg/m ³)	CID (μmol/kg)	AT (μmol/kg)	pH <i>in situ</i>	pCO ₂ (μatm)	Oxígeno (μmol/kg)	num. datos
nov-09	107 ± 15	16.40 ± 56	34.587 ± 0.087	25.35 ± 0.13	2235 ± 9	2290 ± 8	7.59 ± 0.02	1251 ± 56	32 ± 21	8
ago-10	77 ± 11	17.28 ± 1.94	34.610 ± 0.099	25.19 ± 0.56	2222 ± 13	2275 ± 10	7.57 ± 0.03	1304 ± 122	19 ± 25	18
Promedio	88 ± 20	17.01 ± 1.68	34.603 ± 0.094	25.24 ± 0.48	2226 ± 13	2279 ± 12	7.58 ± 0.03	1288 ± 108	23 ± 24	26

La profundidad de subsaturación de aragonita ($\Omega_{\text{arag}} = 1 \pm 0.05$) promedio fue más somera en el muestreo de agosto de 2010, sin embargo, la mayor parte de las características físicas y químicas fueron similares entre los dos muestreos, con excepción de algunas variables. Por ejemplo, la temperatura promedio del muestreo de noviembre de 2009 fue ligeramente más baja que en agosto de 2010, así como la salinidad. Mientras que el valor de σ_θ promedio fue más alto en noviembre de 2009 (25.35 ± 0.13 kg/m³) que en agosto de 2010 (25.19 ± 0.56 kg/m³), aunque la primera presentó menor variación.

Por otro lado, en la profundidad de saturación de aragonita las variables del sistema del carbono (CID, AT y pH *in situ*) fueron muy similares entre los dos muestreos y mostraron poca variación (desviación estándar de 13 μmol/kg para CID, 12 μmol/kg para AT y 0.03 unidades de pH). En general, en la isolínea de subsaturación se midió una concentración de CID de ~ 2220 μmol/kg, y de AT de ~ 2280 μmol/kg. La concentración de oxígeno a esa profundidad también fue similar entre los dos muestreos, y se observaron valores muy bajos, menores a 30 μmol/kg (~ 0.7 ml/L) con mínimos de ~ 5 μmol/kg (0.1 ml/L), principalmente en la región sur del muestreo de agosto de 2010.

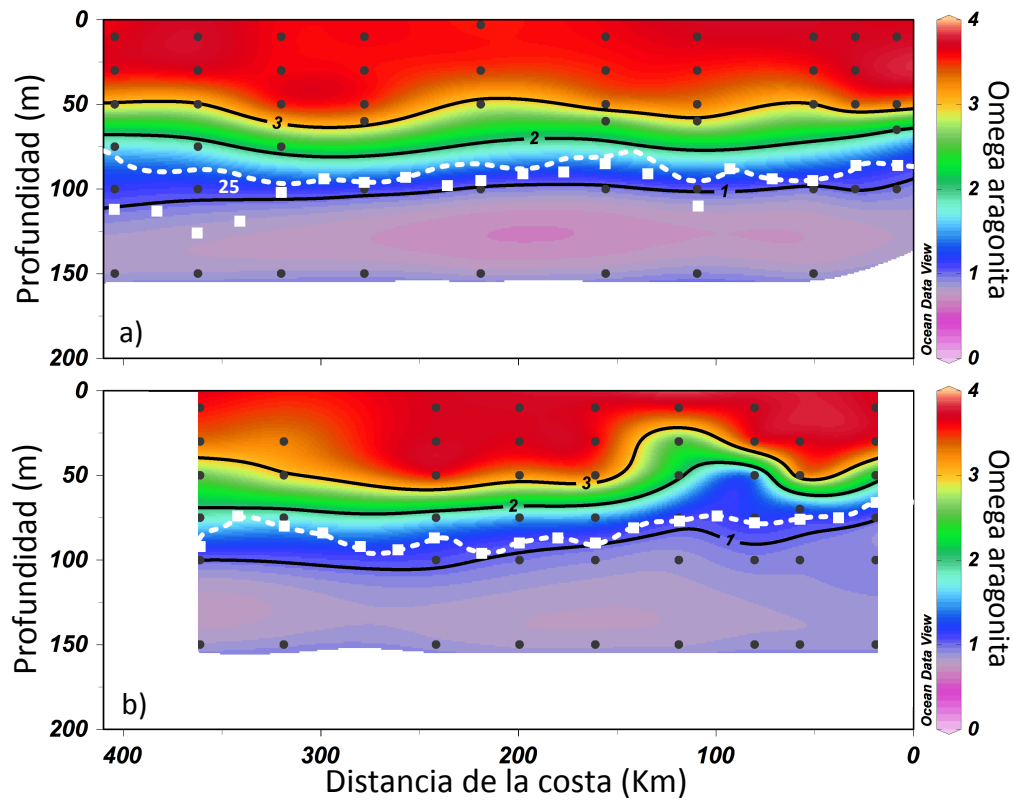


Figura 31. Distribución vertical de omega aragonita para el a) transecto 1 y b) el transecto 2, señalados en la figura 1a del crucero de noviembre de 2009. Se señala la isopícnica de 25 kg/m³ (línea punteada) así como el límite superior del ASsSt (recuadros blancos).

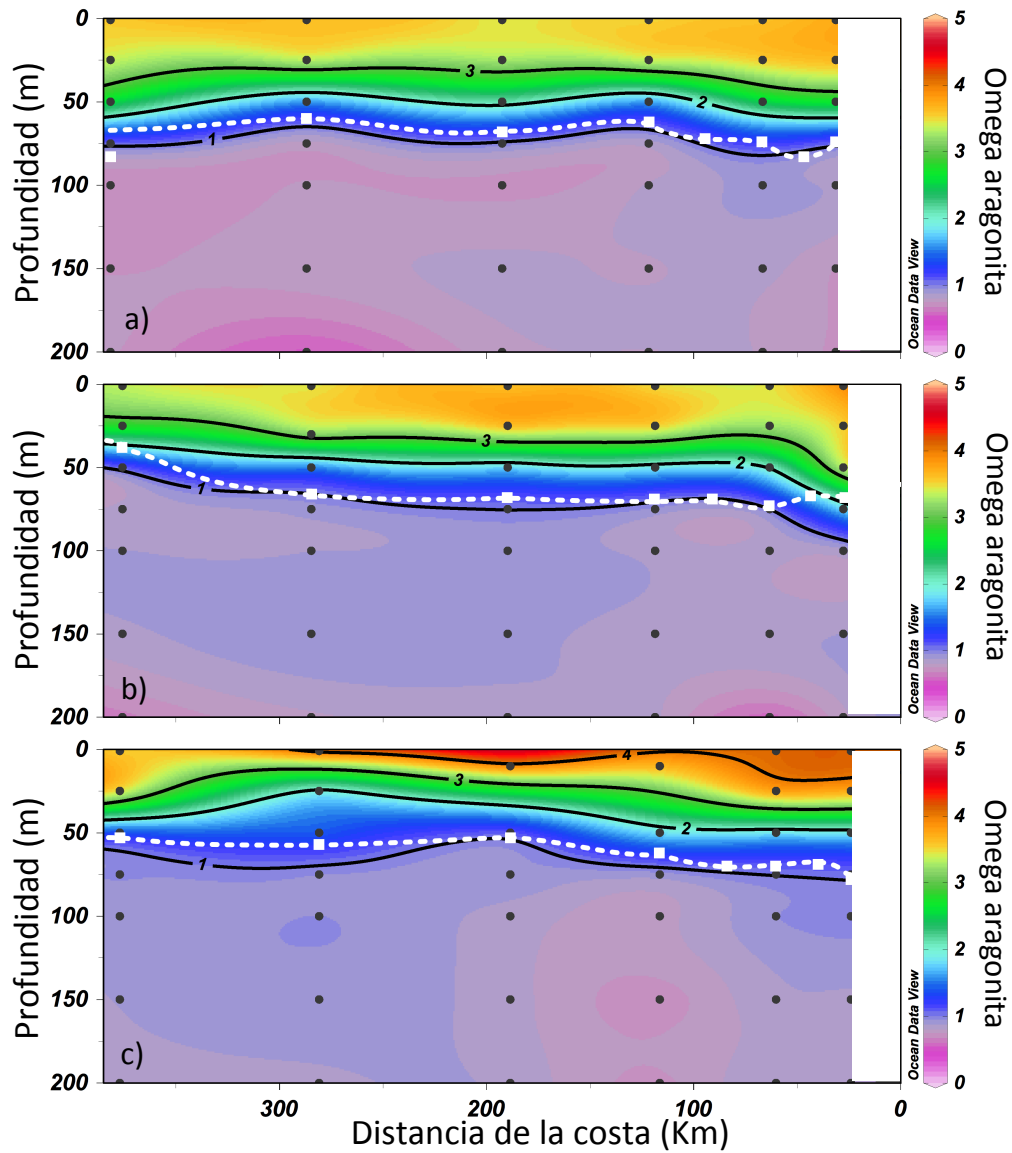


Figura 32. Distribución vertical de omega aragonita para el a) transecto 1, b) el transecto 5 y c) transecto 10, señalados en la figura 1b del crucero de agosto de 2010. Se señala la isopícnica de 25 kg/m^3 (línea punteada) así como el límite superior del ASsSt (recuadros blancos).

DISCUSIÓN

En general, en el PTM se encontró una buena relación entre las masas de agua presentes (salinidad y densidad) y la distribución de CID, AT (Figs. 21 – 26) y omega aragonita y calcita. (Figs. 31 – 32). La estrecha relación entre la distribución de la salinidad y las variables del carbono es consistente con lo descrito por otros autores (Lee et al. 2006; Sabine et al. 2002; Millero et al. 1998) para la región subtropical y tropical de los océanos. Lo anterior es debido a que los cambios en salinidad en cada masa de agua (evaporación/precipitación de agua dulce) afectan la concentración de especies químicas como el bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) y borato (B(OH)_4^-), las cuales contribuyen a incrementar/disminuir la concentración de CID y AT, por lo que estas variables cambian de manera proporcional a la salinidad.

Como consecuencia, la presencia o ausencia de cada masa de agua, así como su profundidad en la columna de agua (afectada por giros, surgencias y eventos interanuales) ocasionaron cambios en la profundidad de subsaturación de aragonita y distribución vertical de CID y AT, así como en la relación entre estas dos variables (CID/AT).

Distribución superficial de CID, AT y omega aragonita

En la superficie, altas concentraciones de CID y bajo valor de omega aragonita pueden influenciar negativamente a los organismos que habitan en esa parte de la columna de agua, ya sea alterando sus tasas metabólicas debido a la disminución de pH, o disminuyendo su capacidad de formar esqueletos de CaCO_3 , debido a la baja concentración de CO_3^{2-} (Maas et al. 2012). En este trabajo no se encontraron valores de subsaturación de carbonato (Ω aragonita o calcita ≤ 1) en la superficie, sin embargo, se discuten los posibles procesos que controlan la distribución del valor superficial de omega aragonita, ya que se ha reportado que la precipitación de CaCO_3 ha disminuido de 6 a 11 % desde la revolución industrial, y se predice que se podría incrementar a 35 % en los próximos 100 años (Kleypas et al. 1999).

En general, los valores de omega aragonita en la superficie se incrementaron de norte (3.5 – 3.7) a sur (3.9 – 4.1), como se observa en la figura 28 (sección de resultados). En la parte norte, que incluye el muestreo de noviembre de 2009 y los transectos 1, 2 y

5 del muestreo de agosto de 2010 se detectó la presencia de ASSt, con valor promedio de aragonita superficial bajo (2.5 – 2.9) y con salinidad relativamente más alta (~ 34.5) con respecto al AST. Por otro lado, el AST se detectó en la zona costera de los transectos 5 y 8, y en todo el transecto 10, con características de omega aragonita de 3.6 y salinidad de 33.7 en promedio. Adicionalmente, con excepción de algunas estaciones, se encontró una relación directa ($R^2 = 0.59$) entre el valor superficial de omega aragonita y la profundidad de la capa de mezcla (Fig. 33). Lo anterior implicó que cuando la capa de mezcla fue más amplia, también se observó un mayor valor de omega aragonita superficial.

La relación entre el CID y AT (CID/AT) determina la capacidad del océano de actuar como fuente o sumidero de CO₂ atmosférico (Siegenthaler y Sarmiento, 1993), un valor bajo favorece que la zona se comporte como sumidero, mientras que un valor alto favorece que haya una fuente de CO₂ hacia la atmósfera. En el dominio del ASSt se detectaron los valores superficiales de CID/AT más altos (Fig. 34, 0.865 – 0.870). Estos son similares a los valores encontrados en la superficie de la ZMO del mar de Arabia por otros autores, donde los vientos de monsoon acarrear agua subsuperficial con alto CID/AT (Goyet et al. 1999; Sabine et al. 2002). De las masas de agua superficiales, el ASSt fue la que presentó una concentración de CID mayor (~ 2060 $\mu\text{mol/kg}$; Tabla III), debido a la mayor salinidad que la caracteriza (Fig. 17), así como menor valor de omega aragonita (3.5 – 3.7).

Es posible que la influencia de agua subsuperficial haya tenido un efecto en el valor superficial de omega aragonita, ya que se observó una relación directa ($R^2 = 0.59$) entre este parámetro y la capa de mezcla (Fig. 33). Adicionalmente, durante el muestreo de noviembre de 2009 se presentó el fenómeno interanual del Niño (Fig. 13), lo que favoreció una capa de mezcla más profunda y una menor influencia del ASSt con bajo valor de omega aragonita (0.86 en promedio). Aún así, en la región del ASSt se detectaron altos valores de CID (1940 – 1980 $\mu\text{mol/kg}$) y pCO₂ (410 – 440 μatm ; Fig. 7 y 8) y la zona se comportó como una ligera fuente de carbono hacia la atmósfera (0 – 2 $\text{mmol C m}^{-2} \text{ día}^{-1}$; Fig. 9).

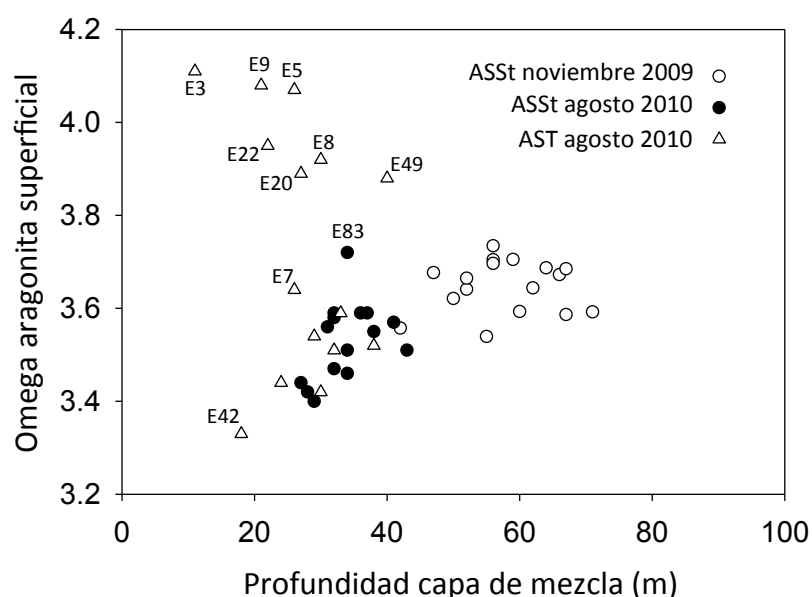


Figura 33. Omega aragonita superficial contra profundidad de capa de mezcla ($R^2 = 0.59$). Se señalan las masas de agua y las estaciones donde no se observó un comportamiento lineal entre el valor de omega aragonita superficial y la capa de mezcla. Con excepción de la E42, las estaciones señaladas fueron excluidas en el cálculo del coeficiente de determinación de la recta R^2 debido a que presentaron influencia de consumo biológico de carbono.

Los altos valores superficiales de omega aragonita con rangos entre 3.9 y 4.1 se midieron en la zona sur del muestreo de agosto de 2010 y se encontraron dentro del dominio del AST. Como se mencionó anteriormente, estas estaciones no presentaron una relación lineal entre el valor de omega aragonita superficial y la capa de mezcla, como se señala en la figura 33. Es decir, aunque la capa de mezcla y límite superior del ASsSt con bajo valor de aragonita (~ 0.86 en promedio) se encontró muy somera (Fig. 32c), no disminuyó el valor de omega aragonita superficial, sino que fue más alto (> 4) que en el ASSt.

En esta región, el consumo biológico de carbono sugerido por los altos valores de pH (> 8.1) y fluorescencia medidos (Fig. 18), favoreció una baja concentración de CID ($< 1900 \mu\text{mol/kg}$; Fig. 17) y AT ($< 2215 \mu\text{mol/kg}$; Fig. 21b). Por lo que se encontró una razón CID/AT baja (~ 0.840 ; Fig. 34), así como altos valores de omega aragonita

superficial (> 4), y valores de $\Delta p\text{CO}_2$ negativos (Fig. 15), por lo que la región se comportó como sumidero de carbono a pesar de lo somero de la capa de mezcla.

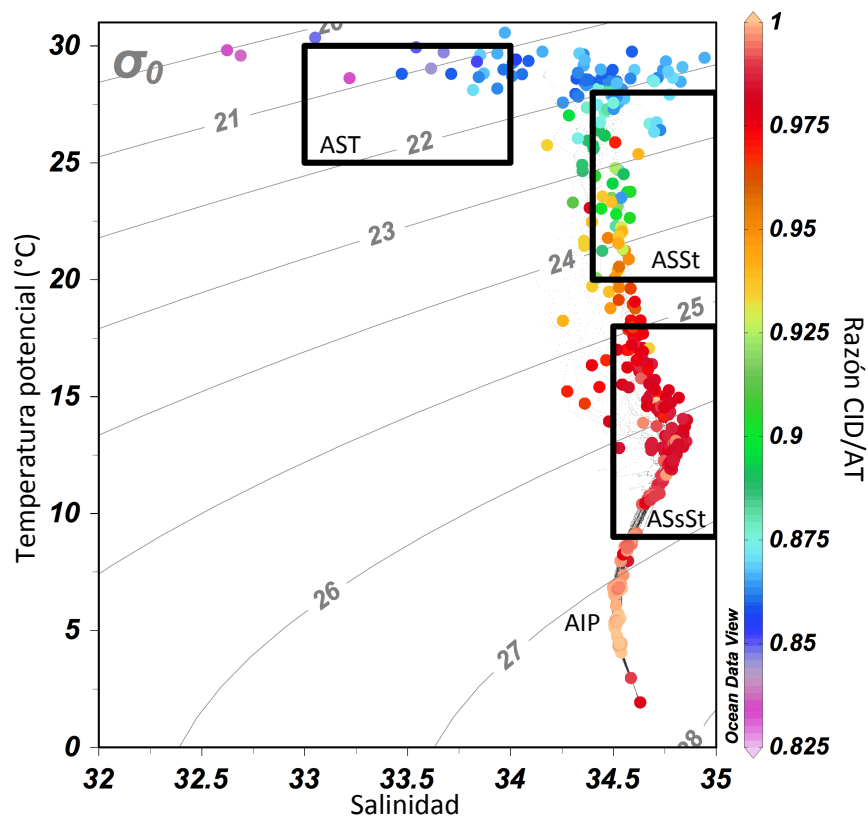


Figura 34. Diagrama T-S contra la razón CID/AT para los datos de los muestreos de noviembre de 2009 y agosto de 2010. Se indican las masas de agua de la siguiente manera: Agua Superficial Tropical (AST), Agua Superficial Subtropical (ASSt), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP) y Agua Profunda del Pacífico (APP). El criterio para definir las masas de agua se tomó de Torres – Orozco (1993).

Distribución vertical de CID y AT y profundidad de subsaturación de aragonita

Cerca de la superficie, la concentración de CID es afectada principalmente por consumo biológico e intercambio gaseoso; y en la vertical por precipitación o disolución de CaCO_3 , así como por respiración de materia orgánica. Por otro lado, el principal proceso que afecta la AT, es la precipitación/disolución de minerales de carbonato de calcio, además de la advección de masas de agua (Chen, 1990; Gruber y Sarmiento, 2005). Debido a esto, la razón CID/AT es un buen indicador de los posibles procesos biogeoquímicos que controlan la distribución de las variables del sistema del carbono en la columna de agua. Además, el incremento en el valor de CID/AT con la profundidad favorece la disolución de minerales de carbonato (tanto aragonita como calcita).

En los primeros 70 m de la columna de agua (dominio de AST y ASSt), como resultado de un mayor incremento en la concentración de CID con respecto a AT (Fig. 22 – 26), los valores de CID/AT aumentaron de 0.875 a 0.975 (Fig. 35), mientras que el valor de oxígeno y omega aragonita disminuyó de ~ 180 a $20 \mu\text{mol/kg}$ y de 3 a 1, respectivamente (Fig. 31 y 32). Esto puede sugerir que el proceso que domina en esa zona de la columna de agua es la respiración *in situ* de materia orgánica, tal como se reportó para la ZMO del mar de Arabia por Sabine et al. (2002).

Por debajo del valor de CID/AT de 0.975, el incremento en la tasa CID/AT fue menos abrupto, lo que sugiere que tanto CID como AT aumentan a la misma razón. El valor de CID/AT de 1 se detectó entre las profundidades de 800 a 1000 m, que corresponde al AIP (Fig. 34). Esto es reflejo del máximo en la concentración de CID observado a esa profundidad, a partir de la cual la concentración de esta variable aparentemente comenzó a disminuir con la profundidad. Por otro lado, la concentración de AT continuó incrementándose hasta 2000 m (observación más profunda), en el dominio del APP, lo que se reflejó en un menor valor CID/AT en dicha masa de agua.

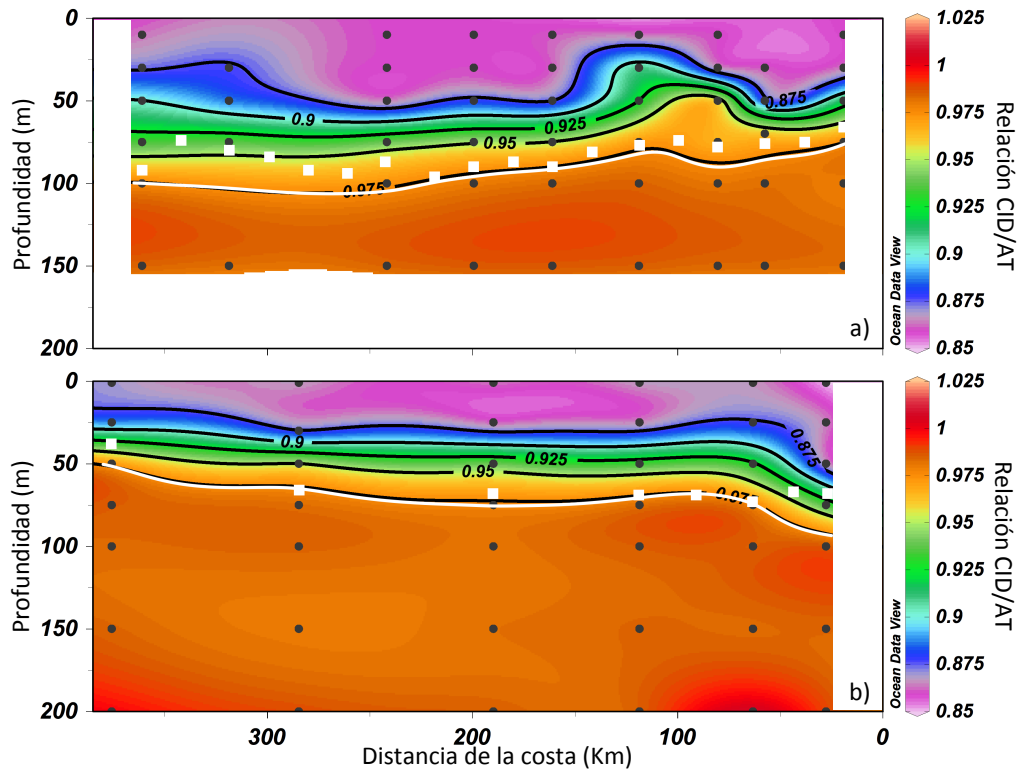


Figura 35. Secciones verticales de CID/AT perpendiculares a la costa del a) transecto 2 (T2) perpendicular a la costa del crucero de noviembre de 2009 y b) el transecto 5 (T5) del crucero de agosto de 2010. El contorno blanco señala la profundidad de subsaturación de aragonita ($\Omega_{arag} = 1$). Los transectos para cada crucero están señalados en la figura 1.

Adicionalmente, se observó una relación directa entre la concentración de CID y la UAO (Fig. 36). Si bien, no se puede hablar de razones estequiométricas debido a que también hay respiración de materia orgánica (MO) por desnitrificación (que no incrementa el valor de UAO), la tendencia muestra un importante componente de la respiración de MO en el incremento de CID con la profundidad, y por ende, en lo somero de la profundidad de subsaturación de aragonita. Lo anterior es consistente con lo reportado por Riley (1941; tomado de Fielder y Talley, 2006), quien concluyó que el 90% de la materia orgánica producida por fitoplancton es respirada en los primeros 200 m de la columna de agua. A su vez, Paulmier et al. (2006) encontraron que, para la ZMO frente a Perú, la remineralización de la materia orgánica en la oxiclina es tres

veces más intensa que en el núcleo de la ZMO, favoreciendo el mantenimiento de la misma.

Particularmente, en el PTM la profundidad de subsaturación de aragonita se asoció a un valor de CID/AT de 0.975 (Fig. 35), y fue posible observar la influencia de la disminución/aumento de la capa de mezcla por fenómenos locales de mesoescala como giros, surgencia y el hundimiento costero de agua que ocasionó un hundimiento o levantamiento del horizonte de subsaturación. Tales fenómenos se describen brevemente a continuación, como ejemplo del dominio de los fenómenos físicos en controlar la profundidad de subsaturación en algunas regiones, aunque lo somero de esta esté dado por el incremento de CID debido a la respiración de la materia orgánica.

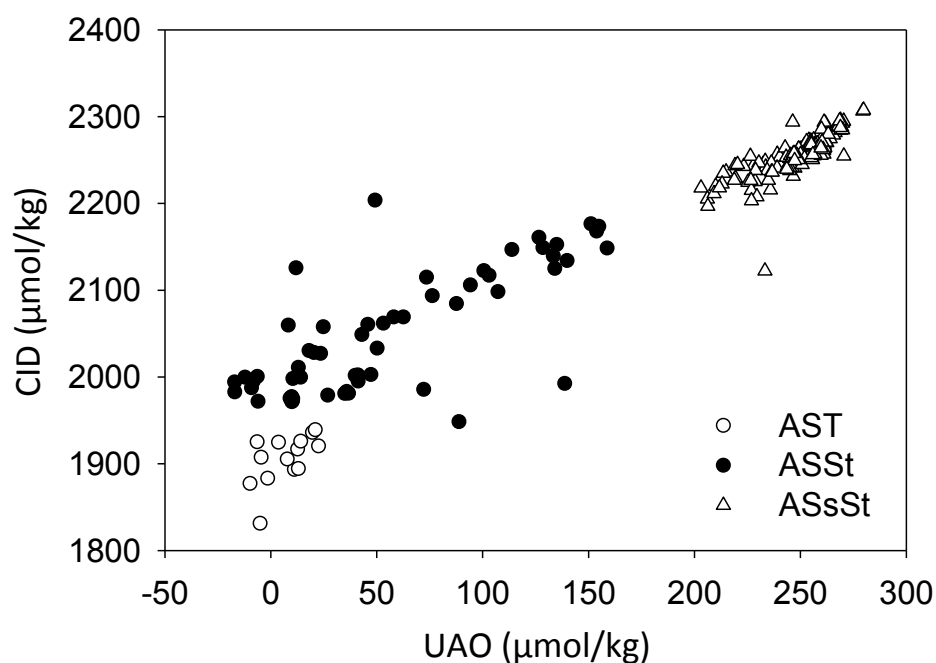


Figura 36. Carbono inorgánico disuelto ($\mu\text{mol/kg}$) contra utilización aparente de oxígeno ($\mu\text{mol/kg}$). Se señalan las diferentes masas de agua presentes durante los dos muestreos ($R^2 = 0.93$).

Como se mostró en la sección de resultados, la profundidad de saturación de aragonita fue somera (< 100 m; Fig. 29), comparada con el océano Pacífico adyacente (~ 250 m; Feely et al. 2002). En el PTM dicha profundidad se asoció con la isopicna de 25 kg/m^3 y el límite superior del ASsSt (Figs 31 y 32), por lo que los procesos de circulación que afectan la profundidad de esta masa de agua pueden tener una fuerte influencia en controlar la profundidad de subsaturación.

En la figura 37 se muestra que existe una relación directa entre la profundidad de subsaturación y la de la capa de mezcla. Es decir, un mayor volumen de agua superficial (capa de mezcla más profunda) implicó que el límite superior del ASsSt se encontrara más profundo, y por lo tanto, la profundidad de subsaturación de aragonita también. Por ejemplo, en noviembre de 2009, debido a la influencia del ENSO (Figs. 12 y 13), la capa de mezcla y la profundidad de subsaturación se encontraron ~ 30 m más profunda que en agosto de 2010. Por el contrario, en la estación influenciada por el giro ciclónico (E42, Fig. 37), tanto la capa de mezcla como la profundidad de subsaturación se encontraron más someras.

Adicionalmente, en el muestreo de noviembre de 2009 se detectó una ligera surgencia (Fig. 35a), lo que ocasionó que las isopicnas, la isolínea de subsaturación de aragonita y de 0.975 de CID/AT se elevaran de 100 a 75 m de profundidad en la zona costera frente a Cabo Corrientes. A su vez, en la estación más oceánica del T5 (~ 380 km; E42) del muestreo de agosto de 2010 (Fig. 35b) se observó la presencia de un giro ciclónico que tuvo el mismo efecto de levantamiento sobre dichos contornos. Sin embargo, en la surgencia de noviembre de 2009, no se observó influencia de agua subsuperficial en la superficie, posiblemente porque el muestreo de 2009 se llevó a cabo bajo la condición interanual de El Niño (Fig. 13), que hundió la capa de mezcla (Fig. 33), lo que evitó que agua profunda llegara a la superficie. Por otro lado, la influencia del giro detectado en la E42 del T5 de agosto de 2010 si se observó en la superficie, donde se encontró un menor valor de omega aragonita superficial (~ 3.3 , Figs. 28b y 33). En ambos casos, la surgencia y el giro ciclónico ocasionaron una disminución de la capa de mezcla, que se reflejó en una profundidad de subsaturación de aragonita más somera (Fig. 37).

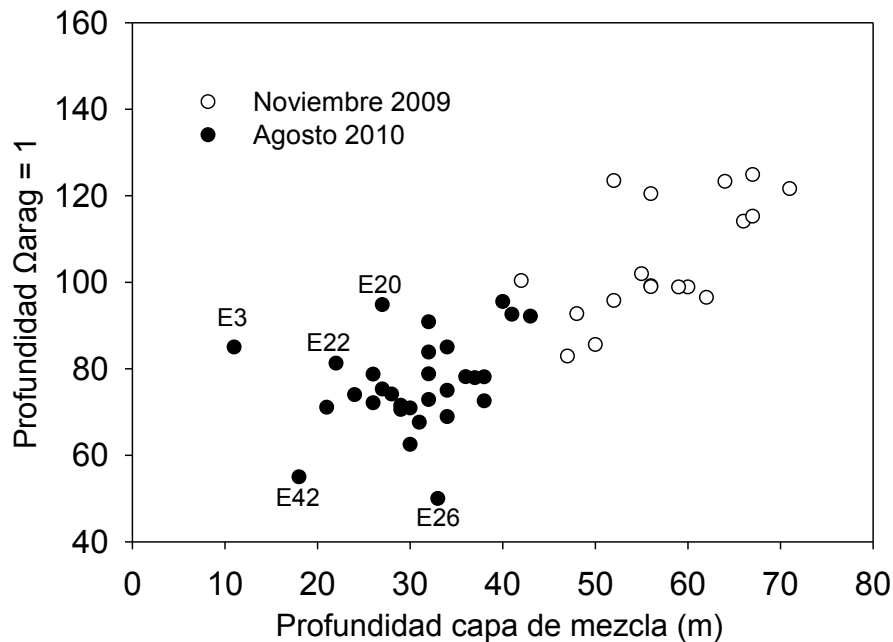


Figura 37. Profundidad de capa de mezcla contra profundidad de subsaturación de aragonita ($R^2 = 0.77$). Las estaciones señaladas no presentaron comportamiento lineal, las cuales, con excepción de la E42, fueron excluidas del cálculo de R^2 , debido a que otros procesos ajenos a la circulación afectaron la profundidad de subsaturación.

Por el contrario, en la zona costera del T5, T8 y T10 (~ 70 km de la costa) se observó una capa de mezcla más amplia, debido a la acumulación de agua cálida y hundimiento de las isopícnas en la zona costera (Fig. 12b). Lo anterior ocasionó que las isolíneas de CID/AT y de la isolínea de subsaturación de aragonita se encontraran aproximadamente 25 m más profundas (Fig. 35b) que en la zona oceánica.

Algunas estaciones no siguieron el comportamiento descrito anteriormente (Fig. 37), y a pesar de que la capa de mezcla se encontró somera (< 30 m), la profundidad de subsaturación fue mayor (E3, E20 y E22, ~ 90 m) o menor (E26, ~ 50 m), por lo que no presentaron un comportamiento lineal. Esto se observó principalmente en las estaciones localizadas en la zona costera de los transectos más sureños, donde el hundimiento de la isolínea de subsaturación fue mayor que el de las isopícnas, y donde se observó la presencia de AST. En esa región se detectó una intrusión de agua con dirección al polo (Fig. 38), que podría ser influencia de la Corriente Costera Mexicana,

la cual se intensifica en verano (Lavín et al. 2006) y acarrea AST en la superficie (Fig. 26a). Como se mencionó anteriormente, esta masa de agua tiene muy bajo contenido de CID, y alto valor de omega aragonita (Tabla IV) por lo que posiblemente la mezcla con ASSt favoreció que el horizonte de subsaturación en esa región se encontrara más profundo.

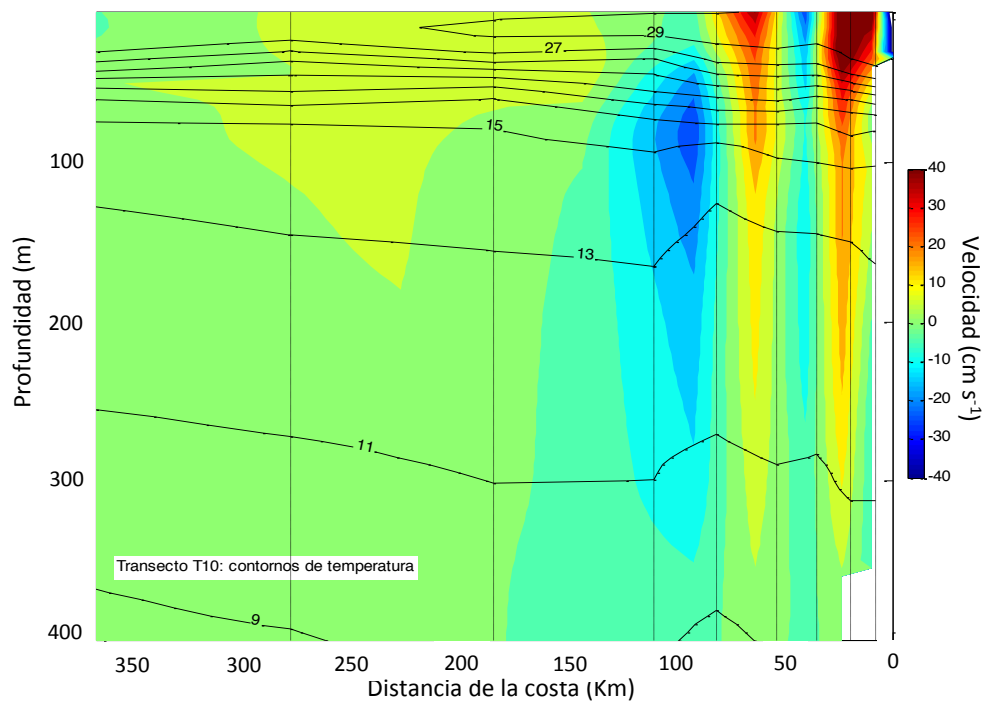


Figura 38. Velocidad geostrófica (cm s^{-1}) calculada para el transecto 10 del muestreo de agosto de 2010. El nivel de referencia es la isopícnica de 27 kg m^{-3} (Godínez et al. 2010). Los puntos en la parte superior indican la posición de la estación donde hubo lance de CTD. Los flujos positivos indican flujo hacia el polo y los negativos hacia el ecuador. En negro se muestran los contornos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno.

Se ha demostrado a partir de datos oceánicos, que la profundidad de subsaturación de aragonita se está haciendo más somera debido al incremento de CO₂ atmosférico por la quema de combustibles fósiles (Feely, et al. 2002; Sabine et al. 2002). En el Pacífico la profundidad de subsaturación de aragonita ha sido influenciada por la actividad antropogénica, es decir, se encuentra más somera con respecto a la era preindustrial, y se espera que siga elevándose (Feely et al. 2002). Adicionalmente, para las ZMO se ha demostrado que el volumen que ocupa el agua con baja concentración de oxígeno en la columna de agua está incrementándose (Stramma et al. 2008).

La expansión del volumen de agua con bajo contenido de carbonato y baja concentración de oxígeno puede tener diferentes consecuencias biológicas, ya que se traduce en aumento/disminución de hábitat para las diferentes especies que habitan las ZMO. El impacto (positivo o negativo) en organismos puede ocurrir, independientemente de si son calcificadores o no, ya que las bajas concentraciones de oxígeno y bajo pH debido al incremento de CID pueden afectar diferentes funciones metabólicas. Particularmente en una región como el área de estudio de este trabajo, donde tanto el umbral de oxígeno como el de saturación de carbonato se encuentran someros.

Por ejemplo, un estudio realizado con especies de pterópodos que habitan en el área de estudio de este trabajo, demostró que el metabolismo de las especies que naturalmente migran hacia la ZMO no se vería afectado. Por otro lado, la exposición a baja concentración de oxígeno y carbonato de otras especies (*Diacria quadridentata*) sí afectó su metabolismo y por lo tanto, pudiera afectar su distribución debido a la restricción del hábitat (Maas et al. 2012).

Para organismos bentónicos como corales, diversos estudios han demostrado que la exposición intermitente a agua con bajo valor de omega aragonita, incluso arriba del valor de saturación, puede tener efecto en la tasa de calcificación. Lo anterior tiene como consecuencia esqueletos calcáreos más débiles y susceptibles a erosión (Kleypas et al. 1999; Kleypas et al., 2006; Manzello et al. 2008), incluso en organismos adaptados a ambientes con alto CID (Manzello et al. 2008).

Se ha sugerido que en zonas costeras productivas, el fenómeno de eutrofización, pudiera tener un mayor efecto en disminuir el valor de omega aragonita que el proceso de acidificación por efecto antropogénico (Borges *et al.* 2010). Sin embargo, es importante resaltar que un acoplamiento de dichos procesos, así como de los fenómenos costeros físicos, como surgencias y giros, pudieran tener mayor efecto en la costa. Un ejemplo de lo anterior es lo documentado por Feely *et al.* (2008) para las costas de Oregon, EUA, donde el fenómeno de surgencia naturalmente acarrea agua subsaturada con respecto a aragonita a la superficie. Sin embargo, el incremento de CO₂ antropogénico en el océano a favorecido que el agua subsaturada afecte una mayor área, dado que el horizonte de saturación de aragonita está haciéndose más somero, a una tasa de 1 a 2 m por año (Feely *et al.* 2012, en prensa).

En el PTM, el horizonte de subsaturación de aragonita presentó una concentración de oxígeno promedio de 23 ± 24 $\mu\text{mol/kg}$ (Tabla V). Sin embargo, se observaron concentraciones tan variables como 50 $\mu\text{mol/kg}$ en las estaciones oceánicas del crucero de noviembre y en la zona norte del muestreo de agosto de 2010; hasta concentraciones fuera del límite de detección (< 5 $\mu\text{mol/kg}$), en los transectos más sureños de la campaña de agosto.

Algunos autores han definido la concentración de 20 $\mu\text{mol/kg}$ como el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno (Paulmier *et al.* 2008), debido a que esta corresponde a la máxima concentración donde se ha observado que ocurren ciertos procesos biogeoquímicos, tales como desnitrificación. Se han utilizado otras definiciones dependiendo el objetivo de la investigación desde 9 $\mu\text{mol/kg}$ (Cepeda – Morales *et al.* 2009), hasta 60 $\mu\text{mol/kg}$ (Stramma, *et al.* 2008), concentración a la cual se ha reportado que algunos organismos pueden resultar estresados (Vaquer – Sunyer y Duarte, 2008). En este trabajo se utilizará el criterio de 20 $\mu\text{mol/kg}$ como límite superior de la ZMO, debido a la fuerte asociación de la profundidad de subsaturación de aragonita con dicha concentración (Figs. 39 y 40).

En los transectos de noviembre de 2009 se observó que las isolíneas de omega aragonita siguieron la estructura de σ_θ (Fig. 31) y de oxígeno (Fig. 39), y que estos contornos se encontraron más someros cerca de la costa. En el T1 (Fig. 39a), entre 0 y 200 km de la costa se detectaron bajas concentraciones de oxígeno (150 – 160

$\mu\text{mol/kg}$) en la superficie con respecto a las estaciones más oceánicas, sin embargo esto no pareció tener ningún efecto en el valor de omega aragonita o calcita superficial. Como se mencionó anteriormente, en el T1 y T2 la concentración de oxígeno en la profundidad de subsaturación fue ligeramente mayor a $20 \mu\text{mol/kg}$ ($30 - 50 \mu\text{mol/kg}$) en la región oceánica (a $\sim 350 \text{ km}$ de la costa). Lo anterior debido a la influencia de la masa de agua subártica, la cual viene con mayor concentración de oxígeno y menor salinidad (Figs 22a y 23a), acarreada por la corriente de California (Lynn y Simpson, 1987).

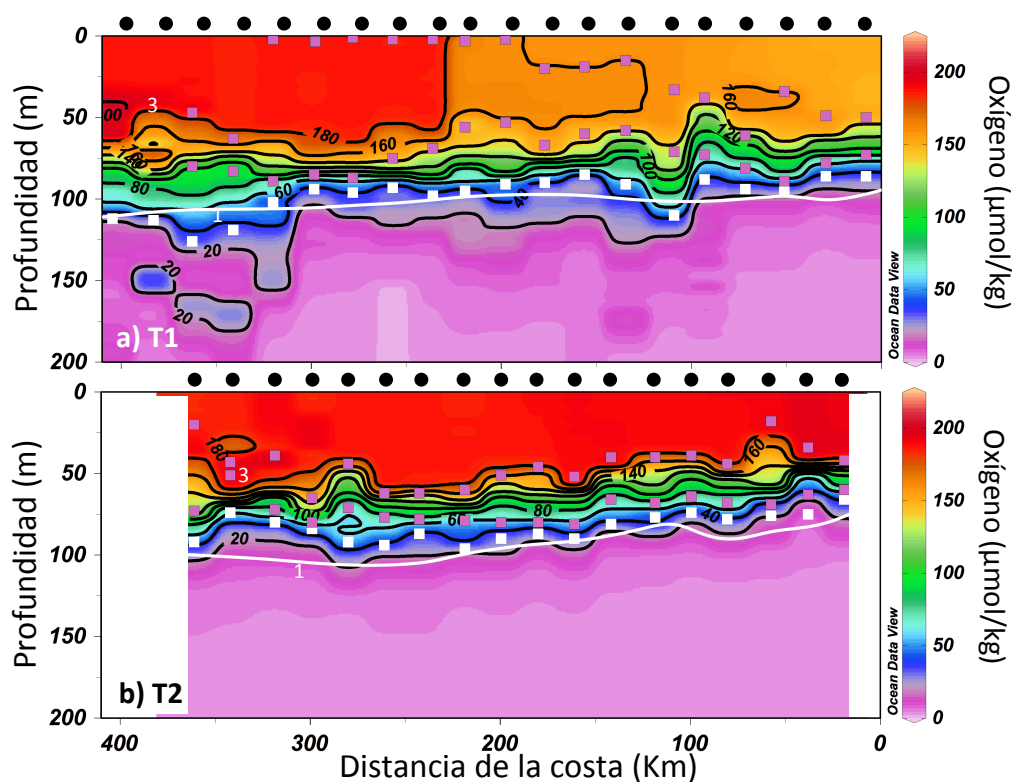


Figura 39. Secciones verticales perpendiculares a la costa del a) transecto 1 (T1) y b) transecto 2 (T2) del muestreo de noviembre de 2009. Los colores y contornos negros representan la concentración de oxígeno. La isolínea blanca representa la profundidad de subsaturación de aragonita ($\Omega_{\text{arag}} = 1$). Los recuadros rosas señalan el ASSt y los blancos el límite superior del ASSt según Torres – Orozco (1993). La ubicación espacial de los transectos se señala en la figura 1b.

Al igual que en el muestreo de noviembre de 2009, en el muestreo de agosto de 2010 la profundidad de subsaturación se asoció con el límite superior de la ZMO (20 $\mu\text{mol/kg}$; Fig. 40). Sin embargo, en la región sur de dicho muestreo, la cual estuvo influenciada por el AST (zona costera del T5, T8 y T10) la profundidad de subsaturación se encontró ~ 10 m más profunda que la concentración de 20 $\mu\text{mol/kg}$ (Fig. 40c), por lo que la concentración de oxígeno a la profundidad de subsaturación fue menor a 5 $\mu\text{mol/kg}$, por lo que se detectó un valor de omega aragonita ligeramente mayor a 1 en el límite superior de la ZMO (20 $\mu\text{mol/kg}$).

En esta región, en el límite superior de la ZMO no se observó un incremento de temperatura que pudiera ocasionar un efecto en el valor de omega aragonita a esa profundidad, por lo que se descarta tal posibilidad. Así mismo, no se detectó un aumento extraordinario en los valores de fluorescencia de clorofila, aunque sí se detectaron valores negativos de DpCO_2 superficial (Fig. 15) y pH mayores (Fig. 18) al de las estaciones más norteñas, lo que sugiere consumo biológico de carbono en la primera capa de agua. Adicionalmente, se observó un segundo máximo profundo de fluorescencia, típico de la región y que se ha reportado que está compuesto en su mayoría por la cianobacteria *Prochlorococcus* (Cepeda – Morales et al. 2009), aunque este se encontró invariablemente por debajo del límite de la ZMO y de la profundidad de subsaturación de aragonita, por lo que posiblemente no tuvo ningún efecto en las profundidades a las cuales se detectaron estas estructuras.

Por otro lado, las estaciones localizadas en la zona sur del muestreo se encontraron bajo la influencia de dos masas de agua superficiales: el AST y el ASSt, las cuales mostraron un alto valor de omega aragonita y calcita superficial (~ 4 y 6, respectivamente; Fig. 27), a pesar de que la capa de mezcla se encontró muy somera (Fig. 33). Es posible que el “hundimiento” del horizonte de subsaturación con respecto al límite superior de la ZMO en la zona sur del muestreo de agosto de 2010, sea producto de la combinación de las dos masas de agua superficiales, en las cuales se midió una baja concentración de CID y AT, reduciendo de esta manera el valor de CID/AT en la profundidad de subsaturación. A su vez, es importante señalar que en el T10, aproximadamente a 100 km de la costa, se detectó un flujo hacia el ecuador (Fig. 38). Este flujo de agua pudo haber afectado las características químicas del agua y la

razón CID/AT, ya que coincidió con una concentración de más baja AT (Fig. 26c) con respecto a las estaciones adyacentes, por lo que también pudo haber influenciado el hundimiento en la profundidad de subsaturación.

En general, se observó una estrecha relación entre el límite superior de la ZMO (20 $\mu\text{mol/kg}$), la profundidad de subsaturación de aragonita y la profundidad del ASsSt, y que estas estructuras pueden ser afectadas de igual manera por diversos fenómenos interanuales o de mesoescala. Sin embargo, también se observó que las características químicas de las masas de agua presentes en la superficie pueden favorecer un desacoplamiento, de tal manera que la profundidad de subsaturación se encuentre ligeramente más profunda (aunque siempre cercana) que el límite de la ZMO.

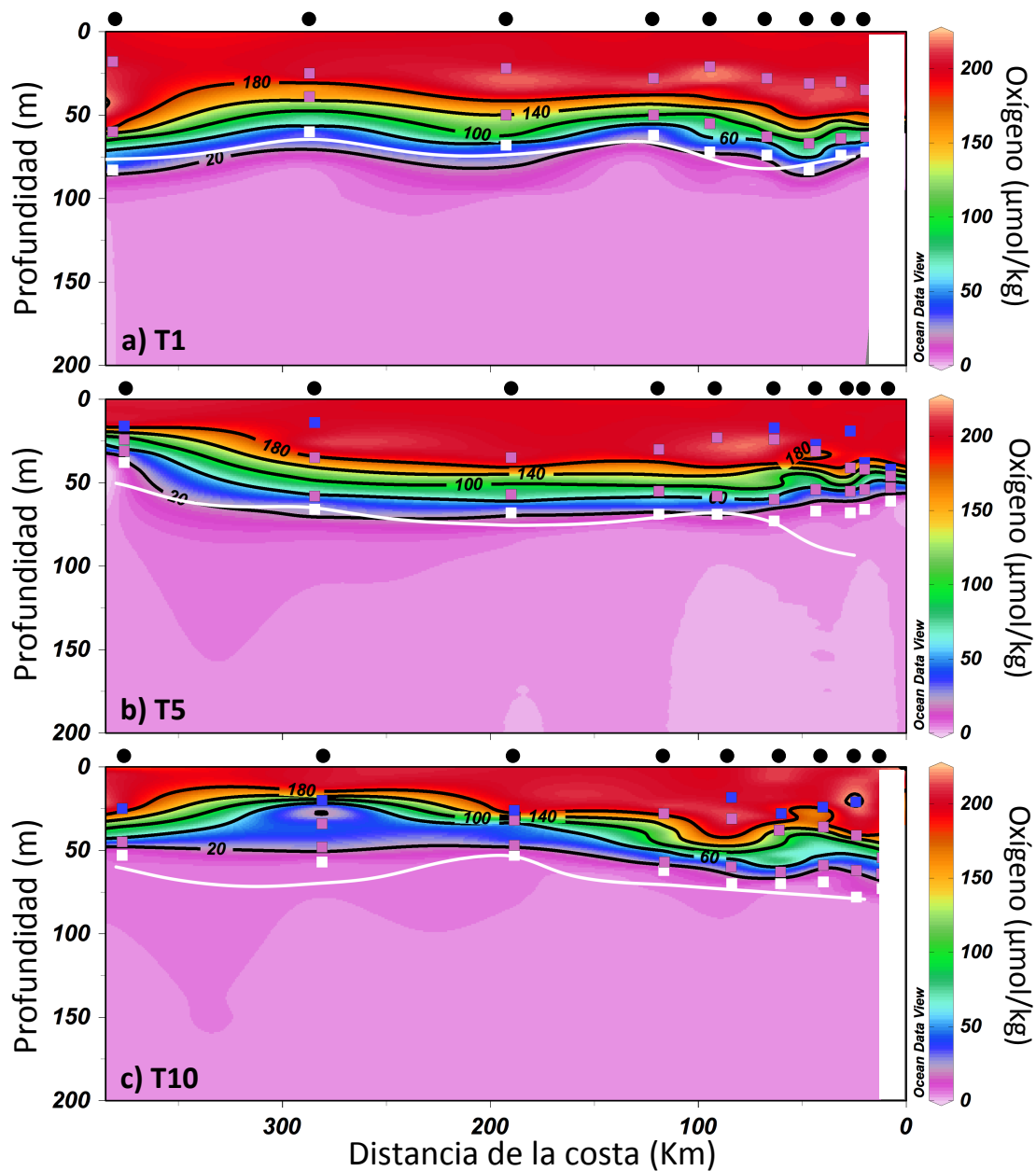


Figura 40. Secciones verticales perpendiculares a la costa del a) transecto 1 (T1), b) transecto 5 (T5) y c) transecto 10 (T10) del muestreo de agosto de 2010. Los colores y contornos negros representan la concentración de oxígeno. La isolínea blanca representa la profundidad de subsaturación de aragonita ($Q_{\text{arag}} = 1$). Los recuadros azules señalan el límite inferior del AST, los rosas el ASSt y los blancos el límite superior del ASsSt según Torres – Orozco (1993). La ubicación espacial de los transectos se señala en la figura 1b.

Disolución de partículas de carbonatadas

En la figura 41 se muestra el perfil de AT y salinidad, así como el perfil de AT normalizada a una salinidad constante y el valor de omega aragonita para el muestreo de noviembre de 2009. En dicho muestreo, se observó que entre 100 y 400 m de profundidad hay un máximo de salinidad correspondiente al ASsSt. Después de esta profundidad, el valor de salinidad comenzó a disminuir, por lo que un incremento en AT puede asociarse a la adición de CO_3^{2-} , ya sea por la disolución de partículas en hundimiento o por advección de masas de agua con alta concentración de este ión, y no por incremento en salinidad.

El efecto de la disolución de carbonato en la vertical puede observarse con un incremento en la AT normalizada por salinidad. Además, en este mismo crucero se encontró que la concentración de carbono inorgánico particulado (CIP) debajo de la profundidad de subsaturación (100 m) disminuyó ~ 60 % con respecto a la concentración superficial (Almeda – Jáuregui, 2012). Aunque también debe existir influencia de advección de agua con alta concentración de AT por adición de carbonato por disolución en su recorrido debido a la circulación termohalina. Sin embargo, para poder diferenciar estos procesos, es necesario conocer el valor de AT y AT preformada de las aguas intermedias y profundas, por lo que este tema no se abordará en este trabajo.

Debido al impacto antropogénico en el ciclo del carbono en el océano mencionado anteriormente, ha habido un creciente interés en los cambios en la distribución de las variables del ciclo del carbono. Dada la escasez de mediciones de dichas variables, particularmente antes de los años noventa, se han desarrollado modelos para calcularlas (principalmente para CID y AT) a partir temperatura y salinidad (Lee et al. 2006) y otras variables clave como oxígeno y sigma theta (Aline et al. 2012). En la siguiente sección se discute la aplicación del modelo desarrollado por Lee *et al.* (2006) con datos oceánicos para calcular la concentración de AT en la zona costera del área de estudio.

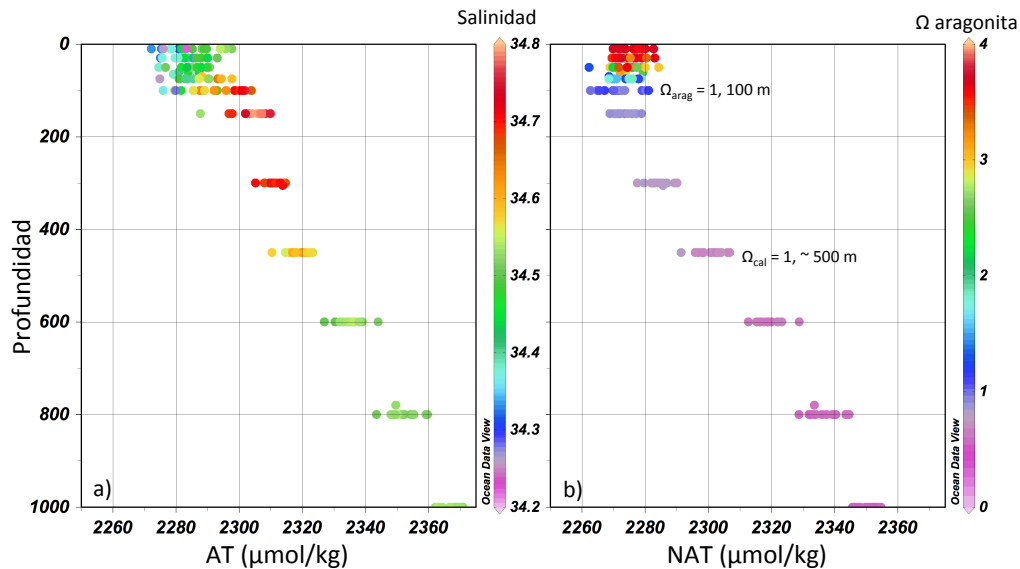


Figura 41. Perfiles de a) alcalinidad total ($\mu\text{mol/kg}$) medida en los dos cruceros y b) alcalinidad normalizada por salinidad. La barra de color en a) muestra salinidad y en b) omega aragonita. Se indica la profundidad aproximada de subsaturación de aragonita y calcita.

Modelo de predicción de alcalinidad total a partir de temperatura y salinidad

Como se demostró en las secciones anteriores, la distribución de AT superficial tiene una gran importancia en controlar que el océano se comporte como sumidero o fuente de carbono. Por lo anterior, se han emprendido esfuerzos para reconstruir y predecir la distribución de las variables del carbono, así como sus cambios en el tiempo, de manera indirecta a partir de modelos que incorporen mediciones de salinidad y temperatura.

En el océano subtropical y tropical, $\sim 80\%$ del cambio en AT superficial se asocia a cambios de salinidad, como ha sido descrito por varios autores (Millero et al 1998) y además se observó en este trabajo (figuras 5b, 6b y 21). Debido a la estrecha relación de la AT con la salinidad en la superficie del océano subtropical, Lee et al. (2006) han propuesto seis algoritmos para su predicción según la región oceánica. Dichos modelos fueron desarrollados a partir de datos oceánicos obtenidos de los muestreos globales llevados a cabo entre 1990 – 1998. Detalles acerca del desarrollo del modelo se describen en la sección de metodología.

En este trabajo se utilizaron las ecuaciones 1 y 2 propuestas por Lee et al. (2006) para evaluar su funcionamiento en la región costera de la ZMO del PTM. Según los autores, dichas ecuaciones son adecuadas para la región de los trópicos y subtrópicos (ecuación 1), y más específicamente para la región de surgencia ecuatorial del Pacífico (ecuación 2). Aquí se utilizaron los dos algoritmos con fines comparativos, ya que los datos cumplen con los requisitos para aplicar los dos modelos. En la figura 42, los paneles superiores muestran la diferencia entre la alcalinidad medida y la calculada ($\Delta AT = AT \text{ medida} - AT \text{ calculada}$) con la ecuación 1. Mientras que en los paneles inferiores muestran la ΔAT calculada con la ecuación 2.

Se puede observar que la estimación con las dos ecuaciones presentó una alta variabilidad en el ΔAT . Particularmente resalta que durante el muestreo de noviembre (Fig. 42a y 42c), el cual se realizó durante condiciones del Niño (Fig. 13), independientemente de la ecuación regional utilizada el modelo subestimó la concentración de AT, algunas veces hasta 30 $\mu\text{mol/kg}$ por debajo de la AT medida. Lo anterior es más evidente cuando se utiliza la ecuación 1, desarrollada con datos tomados de los trópicos y subtrópicos, excluyendo la zona de surgencia ecuatorial del Pacífico (Fig. 42a).

Para el periodo de agosto de 2010 el modelo 1 predijo la AT superficial dentro de un rango aceptable de valores ya que en $\sim 60\%$ de las estaciones, la diferencia entre el valor medido y el calculado se encontró dentro del error cuadrático medio ($\pm 8.6 \mu\text{mol/kg}$), y el 100 % de las estaciones se encontró con una $\Delta AT \pm 20 \mu\text{mol/kg}$ (2.3 veces el error cuadrático medio). Particularmente las mayores diferencias se encontraron en la región cercana a la costa, con una subestimación de hasta 25 $\mu\text{mol/kg}$ con la ecuación 1 y $> 40 \mu\text{mol/kg}$ con la ecuación 2. En esta zona se detectó un fenómeno de acumulación de agua cálida y hundimiento de las isopícnas (downwelling en inglés), el cual es netamente costero y no es muy bien caracterizado por el modelo desarrollado a partir de datos oceánicos.

El error analítico de AT en este trabajo fue de $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$, es decir, en la zona costera se obtuvo un ΔAT 4 veces el error analítico con la ecuación 1 y 8 veces con la ecuación 2. Esto podría resultar en un error importante en el cálculo de omega aragonita superficial de ± 0.05 y ± 0.1 unidades, para la ecuación 1 y 2, respectivamente.

Por lo anterior, se recomienda utilizar la ecuación 1 para el cálculo de AT superficial, sin embargo, los resultados en la zona costera no son bien representados por el modelo basado en datos oceánicos. En un intento por resolver esta problemática se hizo el ejercicio de calcular un modelo predictor de AT superficial a partir de los datos costeros obtenidos en el crucero de agosto de 2010. Su validez fue probada utilizando los datos de AT medidos en el crucero de noviembre de 2009 (Fig. 21a).

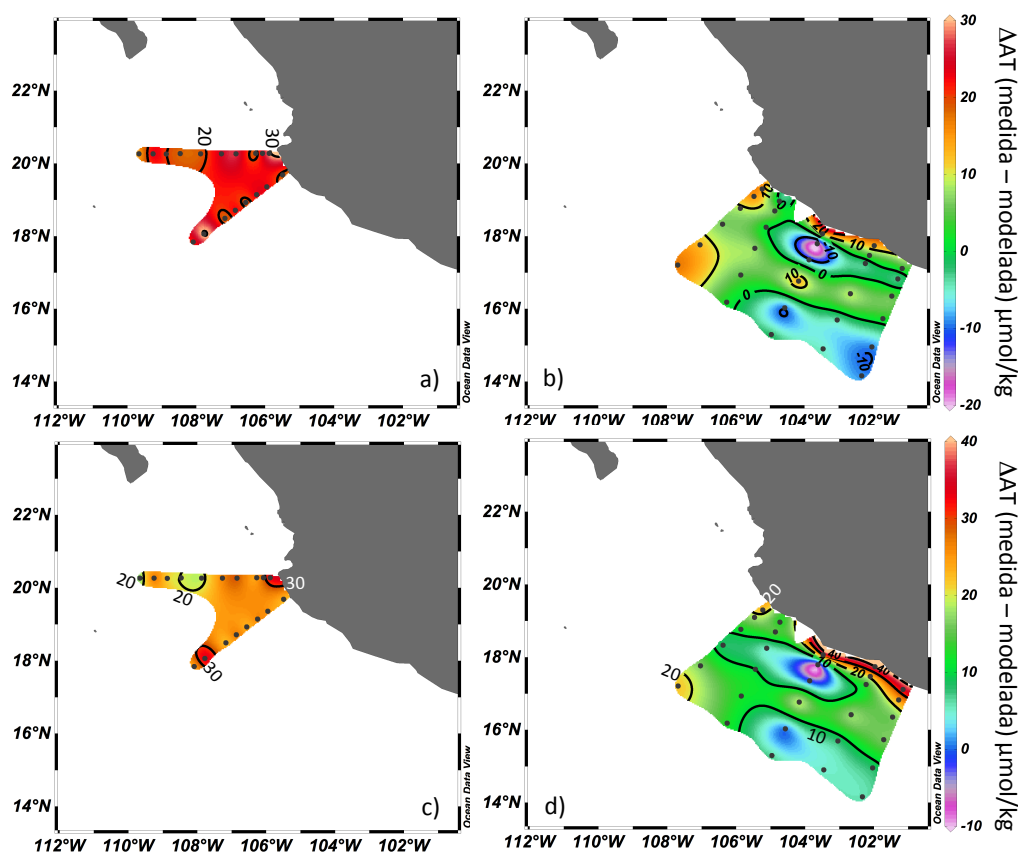


Figura 42. Diferencia entre el valor medido de AT y el estimado utilizando los algoritmos regionales (ecuaciones 1 y 2) descritos por Lee et al. 2006 ($\Delta AT = \text{valor medido} - \text{valor estimado}$) en $\mu\text{mol/kg}$. Los paneles superiores muestran la diferencias del valor estimado con la ecuación 1 y los valores medidos en a) noviembre y b) agosto. Los paneles inferiores muestran las diferencias utilizando la ecuación 2 para c) noviembre de 2009 y d) agosto de 2010.

Se utilizaron los datos de salinidad, temperatura y AT medidos en el crucero de agosto de 2010 para obtener un modelo de regresión lineal múltiple, el cual fue validado utilizando los datos medidos de AT del crucero de noviembre de 2009. Las diferencias entre la AT medida y la calculada se muestran en la figura 43a. A su vez, los datos de noviembre fueron usados para predecir los datos medidos en agosto, las diferencias se muestran en la figura 43b. Detalles del modelo se describen en la sección de metodología.

La mejor aproximación se obtuvo con el modelo desarrollado a partir de los datos medidos en noviembre aplicado a los datos de temperatura y salinidad para predecir los datos medidos en agosto de 2010 (Fig. 43b). Utilizando dicho modelo se obtuvo una sobreestimación de la concentración de AT en todas las estaciones, debido principalmente a que el algoritmo fue calculado utilizando datos provenientes de un crucero donde se presentó un evento del Niño y además, solo se observó una sola masa de agua. Es conveniente recordar que el error de medición de AT es de 5 $\mu\text{mol/kg}$, al igual que el error estándar de la estimación, por lo que diferencias por debajo de 5 pueden considerarse nulas. Aun así, el 70 % de las estaciones mostraron valores de AT estimada con una diferencia mayor a 10 $\mu\text{mol/kg}$.

Por el contrario, cuando se utilizó el modelo desarrollado con datos de agosto de 2010 se detectó una subestimación generalizada de los valores medidos en el muestreo de noviembre de 2009 (Fig. 21a). En este caso, el rango de diferencias entre los datos medidos y calculados fue de entre 15 y 35 $\mu\text{mol/kg}$ y en ninguna estación se observaron diferencias menores a 10 $\mu\text{mol/kg}$. Esto es debido a que los datos utilizados para la generación de dicho modelo no presentaron influencia del Niño, y además, incluyeron datos que consideraron la presencia del AST, cuya concentración de AT fue muy baja (Fig. 21), y es poco representativa de las condiciones del muestreo de noviembre de 2009.

Aunque los dos algoritmos utilizados en este ejercicio se desarrollaron en base a dos sets de datos costeros, ninguno logró reproducir los valores de AT medidos ni mejorar el error obtenido con la ecuación 1 de Lee et al (2006), sobre todo para los fenómenos interanuales. En noviembre de 2009 se observó un dominio del ASSt, la cual presentó un mayor valor de AT en relación a la salinidad debido a la influencia del Niño. De la

misma manera, en el PTM la señal estacional introduce hasta 60 % de la varianza en la zona costera debido a la intrusión de distintas masas de agua, en el caso de agosto de 2010 fue AST.

Por lo anterior, resalta la importancia de muestreos costeros continuos, así como la necesidad de crear algoritmos regionales costeros que describan los fenómenos oceanográficos mencionados anteriormente, tales como variaciones interanuales (El Niño, La Niña), o procesos costeros como giros, surgencias. Es decir, algoritmos que consideren la presencia o dominio de determinada masa de agua así como sus proporciones, así como otras variables clave, tales como concentración de oxígeno.

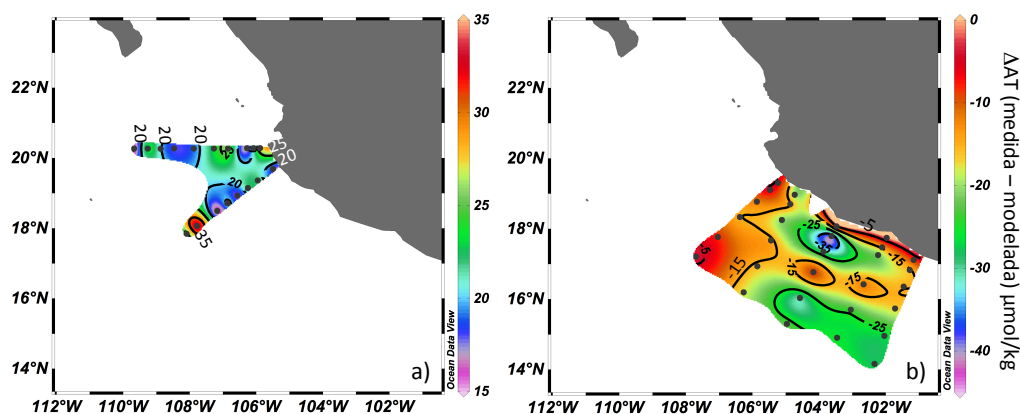


Figura 43. Comparación del valor de AT medido en cada crucero con el calculado utilizando a) el algoritmo desarrollado a partir de los datos de agosto de 2010 y b) el algoritmo desarrollado a partir de los datos medidos de noviembre de 2009.

CONCLUSIONES

1. La profundidad de subsaturación de aragonita se encontró a 100 y 70 m de profundidad en los meses de noviembre de 2009 y agosto de 2010, respectivamente. Además, se observó estrechamente ligada a la oxiclina y a un incremento en los valores de CID/AT y utilización aparente de oxígeno. Lo anterior sugiere que el mismo proceso que favorece el mantenimiento de las zonas de mínimo de oxígeno (remineralización de materia orgánica en la oxiclina), en el PTM favorece que el horizonte de subsaturación se mantenga somero.
2. Se encontró una relación directa entre el límite superior del ASsSt y la profundidad de subsaturación de aragonita. Por lo que fenómenos costeros como giros y surgencia, favorecieron que el horizonte de subsaturación de aragonita se encontrara más somero, ya que afectaron la profundidad del ASsSt y disminuyeron de la capa de mezcla. Por otro lado, el evento del Niño registrado en noviembre de 2009, incrementó el volumen de agua superficial, por lo que el ASsSt y la profundidad de subsaturación de aragonita se encontraron más profundas.
3. A su vez, se encontró una estrecha relación entre la profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno ($20 \mu\text{mol/kg}$). Sin embargo, ciertas zonas donde se detectó consumo biológico de carbono (en la región donde se detectó AST), se caracterizaron por alto valor de omega aragonita (> 4). Esto favoreció que ocurriera un desacoplamiento entre estas dos estructuras, además del límite superior del ASsSt, por lo que en el límite de la ZMO se detectaron valores de omega aragonita ligeramente mayores a 1.
4. En la superficie el valor de omega aragonita y calcita fue alto (> 3 y > 5 , respectivamente). Sin embargo, si el incremento de carbono en la atmósfera y la absorción del mismo por el océano siguen elevando el horizonte de subsaturación, fenómenos costeros como los mencionados en el párrafo anterior pudieran acarrear agua subsaturada a la superficie. Lo anterior causaría disminución en el hábitat de los organismos planctónicos y bentónicos que habitan en las primeras capas de la columna

de agua, por lo que dichos organismos quedarían expuestos a concentraciones bajas de oxígeno y carbonato disuelto, así como bajos valores de pH, por medio de eventos episódicos de mayor duración y extensión.

5. Se observó que el modelo desarrollado por Lee et al. (2006) a partir de datos oceánicos fue válido a partir de ~ 100 km de la costa. Sin embargo, su aplicación a datos costeros debe tomarse con precaución cuando se trata de predecir una AT superficial durante algún fenómeno costero como surgencia, acumulación de agua y hundimiento costero de las isopicnas (downwelling en inglés) o durante un periodo de ENSO.

6. Por lo anterior, se recomienda el desarrollo de algoritmos locales basados en datos costeros de una serie de tiempo de largo periodo, la cual considere diferentes épocas del año y el efecto del dominio de cierta masa de agua o proporciones de las masas de agua presentes, incluso las subsuperficiales. Lo anterior debido a que los datos oceánicos pueden sub/sobre estimar el efecto de los procesos costeros en la concentración de AT superficial.

CONCLUSIONES GENERALES

1.- El AST se detectó en los primeros 30 m de la columna de agua, en la zona sur del muestreo de agosto de 2010 (frente a los estados de Guerrero y sur de Michoacán). La región influenciada por esta masa de agua se comportó como sumidero de carbono (hasta $-4 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) debido a la baja concentración de CID ($1905 \pm 28 \text{ } \mu\text{mol/kg}$) y bajo valor de pCO_2 ($391 \pm 42 \text{ } \mu\text{atm}$). En algunas estaciones, el consumo biológico de carbono favoreció la disminución de la concentración de CID (mínimo de $1830 \text{ } \mu\text{mol/kg}$). Lo anterior incrementó el valor de pH medido a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ hasta 0.2 unidades arriba del valor en equilibrio con la atmósfera, mientras que el valor de omega aragonita superficial se incrementó a valores máximos de 3.9 a 4.1. En la región donde no se detectó consumo biológico de carbono el valor de omega aragonita se encontró entre 3.4 y 3.8.

2. El Agua Superficial Subtropical se encontró en la primera capa de la columna de agua (0 – 70 m), en el norte del área de estudio (estados de Jalisco, Colima y norte de Michoacán). Mientras que en la región sur (sur de Michoacán y Guerrero) se encontró por debajo del AST. Esta masa de agua presentó en promedio los valores superficiales más altos de CID ($2050 \pm 71 \text{ } \mu\text{mol/kg}$) y pCO_2 ($593 \pm 233 \text{ } \mu\text{atm}$), por lo que la región norte, donde se detectó en la superficie, se comportó como una ligera fuente de carbono (máximo $3.3 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) hacia la atmósfera. A su vez, en la región ocupada por esta masa de agua se detectó el valor de omega aragonita superficial más bajo (entre 3.3 y 3.6).

3.- El ASsSt se detectó en toda el área de estudio con alta concentración de CID ($2282 \pm 28 \text{ } \mu\text{mol/kg}$ en promedio) y con límite superior a una profundidad entre 70 (agosto 2010) y 100 m (noviembre 2009). La profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la ZMO coincidieron con la profundidad del límite superior del ASsSt. Sin embargo, contrario a lo observado en otras zonas de mínimo de oxígeno (Norte de la corriente de Humboldt, Mar de Arabia), no se encontró influencia del agua subsuperficial de la zona de mínimo de oxígeno en el valor de CID y pCO_2 superficial,

excepto en una estación influenciada por un giro ciclónico que acarreó agua subsuperficial a la superficie.

4.- Por lo anterior, se concluye que el principal factor físico que controló el valor y distribución de $p\text{CO}_2$ superficial, y por lo tanto el flujo de CO_2 en la interfase océano – atmósfera, del Pacífico Tropical Mexicano fue la advección y proporción de las masas de agua superficiales presentes. Sin embargo, el ASsSt, con alta concentración de CID ($> 2250 \mu\text{mol/kg}$) pudiera tener influencia en la superficie durante fenómenos de mesoescala o eventos de surgencia debido a lo somero de esta masa de agua.

5. La profundidad de subsaturación de aragonita se encontró a 100 (noviembre 2009) y 70 m (agosto de 2010) de profundidad, y se observó estrechamente ligada a la oxiclina y a un incremento en los valores de CID/AT y utilización aparente de oxígeno. Lo anterior sugiere que el mismo proceso que favorece el mantenimiento de las zonas de mínimo de oxígeno (remineralización de materia orgánica en la oxiclina), en el PTM favorece que el horizonte de subsaturación se mantenga somero.

6. Se encontró una relación directa entre el límite superior del ASsSt y la profundidad de subsaturación. Por lo que fenómenos costeros como giros y surgencia, que afectaron la profundidad del ASsSt y disminuyeron de la capa de mezcla, favoreció que la profundidad de subsaturación se encontrara más somera. Por otro lado, el evento del Niño registrado en noviembre de 2009, incrementó el volumen de agua superficial, por lo que el ASsSt y la profundidad de subsaturación de aragonita se encontraron más profundas.

7. A su vez, se encontró una estrecha relación entre la profundidad de subsaturación de aragonita y el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno ($20 \mu\text{mol/kg}$). Sin embargo, en ciertas zonas bajo la influencia del AST, y donde se detectó consumo biológico de carbono, se caracterizaron por alto valor de omega aragonita (> 4). Esto favoreció que ocurriera un desacoplamiento entre estas dos estructuras, además del

límite superior del ASsSt, por lo que en el límite de la ZMO se detectaron valores de omega aragonita ligeramente mayores a 1.

8. En la superficie el valor de omega aragonita y calcita fue alto (> 3 y > 5 , respectivamente). Sin embargo, si el incremento de carbono en la atmósfera y la absorción del mismo por el océano siguen elevando el horizonte de subsaturación, fenómenos costeros como los mencionados en el párrafo anterior pudieran acarrear agua subsaturada a la superficie. Lo anterior causaría disminución en el hábitat de los organismos planctónicos y bentónicos que habitan en las primeras capas de la columna de agua, por lo que dichos organismos quedarían expuestos a concentraciones bajas de oxígeno y carbonato disuelto, así como bajos valores de pH, por medio de eventos episódicos de mayor duración y extensión.

9. Se observó que el modelo desarrollado por Lee et al. (2006) a partir de datos oceánicos fue válido a partir de ~ 100 km de la costa. Sin embargo, su aplicación a datos costeros debe tomarse con precaución cuando se trata de predecir una AT superficial durante algún fenómeno costero como surgencia, acumulación de agua y hundimiento costero de las isopicnas (downwelling en inglés) o durante un periodo de ENSO.

10. Por lo anterior, se recomienda el desarrollo de algoritmos locales basados en una base de datos costeros robusta, la cual considere diferentes épocas del año y el efecto del dominio de cierta masa de agua o proporciones de las masas de agua presentes, incluso las subsuperficiales. Lo anterior debido a que los datos oceánicos pueden sub/sobre estimar el efecto de los procesos costeros en la concentración de AT superficial.

LITERATURA CITADA

- Alin, S. R., R. A. Feely, A. Dickson, J. M. Hernández – Ayón, L. W. Juranek, M. D. Ohman y R. Goericke. 2012. Robust empirical relationships for estimating the carbonate system in the southern California Current System and application to CalCOFI hydrographic cruise data (2005 – 2011). *J. Geophys. Res.* 117. C05033, doi:10.1029/2011JC007511.
- Almeda – Jáuregui C. O. 2012. Material inorgánico particulado en la zona del mínimo de oxígeno en el Pacífico Mexicano en noviembre de 2009. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California.
- Atlas, R., R. N. Hoffman, J. Ardizzone, S. M. Leidner, J. C. Jusem, D. K. Smith y D. Gombos. 2011. A cross – calibrated, multiplatform ocean surface wind velocity product for meteorological and oceanographic applications. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **92**: 157 – 174.
- Barton, A., B. Hales, G. G. Waldbusser, C. Langdon y R. A. Feely. 2012. The Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: Implications for near-term ocean acidification effects. *Limnol. Oceanogr.* **57**(3): 698 – 710.
- Bates, N. R., L. Samuels y L. Merlivat. 2001. Biogeochemical and physical factors influencing seawater $f\text{CO}_2$ and air – sea CO_2 exchange on the Bermuda coral reef. *Limnol. Oceanogr.* **46**(4): 833 – 846.
- Borges, A. V. y N. Gypens. 2010. Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than to ocean acidification. *Limnol. Oceanogr.* **55**(1): 346 – 353.
- Byrne, R. H., S. Mecking, R. A. Feely y X. Liu. 2010. Direct observations of basin – wide acidification of the North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* Vol. 37: doi:10.1029/2009GL040999
- Cepeda-Morales, J., E. Beier, G. Gaxiola-Castro, M. F. Lavín y V.M. Godínez. 2009. Effect of the oxygen minimum zone on the second chlorophyll maximum in the Eastern Tropical Pacific off Mexico. *Ciencias Marinas.* **35**(4): 389-403.
- Chavez, F. P., T. Takahashi, W. J. Cai, G. Friederich, B. Hales, R. Wanninkhof y R. A. Feely. 2007. Coastal Oceans, p. 157 – 166. *En* King, A. W., L. Dilling, G. P. Zimmerman, D. M. Fairman, R. A. Houghton, G. Marland, A. Z. Rose and T. J. Wilbanks [Eds.], *The First State of the Carbon Cycle Report (SOCCR): The North American Carbon Budget and Implications for the Global Carbon Cycle. A Report by the US Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research.* National Oceanic and Atmospheric Administration, National Climatic Data Center. Asheville, NC, USA.

- Chen, C. – T. A. 1990. Rates of calcium carbonate dissolution and organic carbon decomposition in the North Pacific Ocean. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* **46(5)**: 201 – 210.
- De La Cruz-Orozco, M. E., J. E. Valdez-Holguín, G. Gaxiola-Castro, M. Mariano-Macías y T. L. Espinosa-Carreón. 2010. Flujos de CO₂ océano – atmósfera, p. 165 – 180. *En* Gaxiola – Castro, G. y R. Durazo [eds.], *Dinámica del Ecosistema Pelágico Frente a Baja California 1997-2007*. SEMARANAT, INE, CICESE, UABC.
- Dickson, A. G., J. D. Afghan y G. C. Anderson. 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**: 185 – 197.
- Dickson, A. G. y F. J. Millero. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.* **34**: 1733–1743.
- Durazo, R. y T. R. Baumgartner. 2002. Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997 – 1999. *Prog. Oceanogr.* **54**: 7 – 31.
- Durazo, R., A. M. Ramírez – Manguilar, L. E. Miranda y L. A. Soto – Mardones. 2010. Climatología de variables hidrográficas, p. 25 – 57. *En* G. Gaxiola – Castro y R. Durazo [eds.], *Dinámica del Ecosistema Pelágico Frente a Baja California 1997-2007*. SEMARANAT, INE, CICESE, UABC.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, J. M. Hernández – Ayón, D. Ianson y B. Hales. 2008. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf, *Science*, **320**:1490 – 1492.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, F. J. Millero, M. F. Lamb, D. Greeley, J. L. Bullister, R. M. Key, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono y C. S. Wong. 2002. In situ calcium carbonate dissolution in the Pacific Ocean. *Global Biogeochem. Cycles.* **16(4)**: 1144. doi:10.1029/2002GB001866.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry and F. J. Millero, 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans, *Science*, 305:362–66.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, R. H. Byrne, F. J. Millero, A. G. Dickson, R. Wanninkhof, A. Murata, L. Miller y D. Greeley. 2012. Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean. *En prensa*.
- Fei – Xue, F., M. E. Warner, Y. Zhang, Y. Feng y D. A. Hutchins. 2007. Effectr of increased temperature and CO₂ on photosynthesis, growth, and elemental ratios in marine *Synechococcus* and *Prochlorococcus* (Cyanobacteria). *J. Phycol.* **43**: 485 – 496.

- Fiedler, P. C. y L. D. Talley. 2006. Hydrography of the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* **69**: 143 – 180.
- Franco – Novela A. C. 2009. Mediciones del sistema del carbono, oxígeno y nitratos en el Pacífico Mexicano en condiciones de verano. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California. 65 pp.
- Friederich, G. E., J. Ledesma, O. Ulloa y F. P. Chavez. 2008. Air-sea carbon dioxide fluxes in the coastal southeastern tropical Pacific. *Prog. Oceanogr.* **79**: 156 – 166.
- Friederich, G. E., P. M. Walz, M. G. Burczynski, F. P. Chavez. 2002. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997 – 1999 El Niño – La Niña event. *Prog. Oceanogr.* **54**: 185 – 203.
- Friis, K., A. Körtzinger y D. W. R. Wallace. 2003. The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. *Geophys. Res. Lett.* **30(2)**: 1085 doi: 10.1029/2002GL015898
- GLOBALVIEW-CO2: Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. CD-ROM, NOAA ESRL, Boulder, Colorado [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/co2/GLOBALVIEW], 2011.
- Godínez, V. M., E. Beier, M. F. Lavín y J. A. Kurczyn. 2010. Circulation at the entrance of the Gulf of California from satellite altimeter and hydrographic observations. *J. Geophys. Res.* **115**: C04007, doi:10.1029/2009JC005705
- Goyet, C., C. Coatanoan, G. Eischeid, T. Amaoka, K. Okuda, R. Healy y S. Tsunogai. 1999. Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater. *J. Mar. Res.* **57**: 135 – 163.
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt y K. Kremling. 1983. *Methods of Seawater Analysis*. Second edition. Ed. Verlag Chemie. Germany. pp 419.
- Gray, J. S., R. S. Wu, y Y. Y. Or. 2002. Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **238**: 249 – 279.
- Hernández – Ayón, J. M., G. Gaxiola – Castro, F. Chavez, T. Takahashi, D. Feely, C. L. Sabine, B. Hales y R. Lara – Lara. 2010. Variabilidad espacial y temporal del flujo de CO₂ océano – atmósfera, p. 197 – 208. *En* G. Gaxiola – Castro y R. Durazo [eds.], *Dinámica del Ecosistema Pelágico Frente a Baja California 1997-2007*. SEMARANAT, INE, CICESE, UABC.

- Johnson, K. M., J. M. Sieburth, P. J. L. Williams, y L. Brandstrom. 1987. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: automation and calibration. *Mar. Chem.* **21**: 117 – 133.
- Karstensen, J., L. Stramma y M. Visbeck. 2008. Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans. *Prog. Oceanogr.* **77**: 331 – 350.
- Kessler, W. S. 2006. The circulation of the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* **69**: 181 – 217.
- Kleypas, J. A., R. A. Feely, V. J. Fabry, C. Langdon, C. L. Sabine, and L. L. Robbins, 2006. Impacts of Ocean Acidification on Coral Reefs and Other Marine Calcifiers: A Guide for Future Research, report of a workshop held 18–20 April 2005, St. Petersburg, FL, sponsored by NSF, NOAA, and the U.S. Geological Survey, 88 pp.
- Kleypas, J. A., R. W. Buddemeier, D. Archer, J.-P. Gattuso, C. Langdon and B. N. Opdyke, 1999. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science*, **284**(5411): 118-120.
- Körtsinger, A., J. C. Duinker y L. Mintrop. 1997. Strong CO₂ emissions from the Arabian Sea during South – West monsoon. *Geophys. Res. Lett.* **24**: 1763 – 1766.
- Lavín, M. F., E. Beier, J. Gómez – Valdéz, V. M. Godínez, y J. García. 2006. On the summer poleward coastal current off SW México. *Geophys. Res. Lett.* **33**: L02601, doi:10.1029/2005GL024686
- Lee, K., L. T. Tong, F. J. Millero, C. L. Sabine, A. G. Dickson, C. Goyet, G. –H. Park, R. Wanninkhof, R. A. Feely y R. M. Key. 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L19605, doi:10.1029/2006GL027207.
- Lewis, E. y D. W. R. Wallace, 1998. Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U. S. Department of Energy.
- Lynn, R. J. y J. J. Simpson. 1987. The California current system: the seasonal variability of physical characteristics. *J. Geophys. Res.* **92**: 12947–12966.
- Maas, A. E., K. F. Wishner y B. A. Seibel. 2012. The metabolic response of pteropods to acidification reflects natural CO₂-exposure in oxygen minimum zones. *Biogeosciences*. **9**: 747 – 757. doi:10.5194/bg-9-747-2012.
- Magaña, V., J. A. Amador y S. Medina. 1999. The midsummer drought over Mexico and central America. *Journal of Climate*. **12**: 1577 – 1588.

- Manzello, D. P., J. A. Kleypas, D. A. Budd, C. M. Eakin, P. W. Glynn y C. Langdon. 2008. Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: possible insights into reef development in a high – CO₂ world. *PNAS*. **105(30)**: 10450-10455.
- Maske, H., R. Cajal – Medrano, A. Trasviña – Castro, A. Jiménez – Mercado, C. O. Almeda – Jauregui, G. Gaxiola – Castro y J. Ochoa. 2010. Inorganic carbon and biological oceanography above a shallow oxygen minimum in the entrance to the Gulf of California in the Mexican Pacific. *Limnol. Oceanogr.* **55**: 481 – 491.
- Mehrbach, C., C. H. Culberson, J. E. Hawley y R. M. Pytkowickz. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* **18**: 897 – 907.
- Millero, F. J., K. Lee y M. Roche. 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.* **60**: 111–130.
- Paulmier, A. y D. Ruiz-Pino. 2008. Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean, *Prog. Oceanogr.* doi:10.1016/j.pocean.2008.08.001.
- Paulmier, A., D. Ruíz – Pino y V. Garçon. 2011. CO₂ maximum in the oxygen minimum zone (OMZ). *Biogeosc.* **8**: 239 – 252.
- Paulmier, A. D. Ruiz – Pino, V. Garçon y L. Farías. 2006. Maintaining of the Eastern South Pacific Oxygen Minimum Zone (OMZ) off Chile. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L20601, doi:10.1029/2006GL026801.
- Pennington, J. T., K. L. Mahoney, V. S. Kuwahara, D. D. Kolber, R. Calienes y F. P. Chavez. 2006. Primary production in the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* **69**: 285 – 317.
- Riley, G.A., 1941. Oxygen, phosphate, and nitrate in the Atlantic Ocean. *Bulletin Bingham Oceanographic Collection* 13, 1–126.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T. H. Peng, A. Kozyr, T. Ono and A. F. Rios, 2004. The ocean sink for anthropogenic CO₂. *Science*. **305**: 367 – 371.
- Sabine, C. L., R. M. Key, R. A. Feely y D. Greeley. 2002. Inorganic carbon in the Indian ocean: distribution and dissolution processes. *Global Biogeochem. Cycles*. **16(4)**, 1067, doi:10.1029/2002GB001869.
- Salas, J. D. Gomis, A. Olivos-Ortiz y G. García-Urbe. 2006. Seasonal Hydrodynamical features on the Continental Shelf of Colima (West coast of Mexico). *Scientia Marina* **70(4)**: 719-726.

- Sarmiento, J. L. y N. Gruber. 2006. Ocean Biogeochemical Dynamics. Princeton University Press. 526 pp.
- Schlitzer, R. Ocean Data View. <http://odv.awi.de>. 2012
- Siegenthaler, U. y J. L. Sarmiento. 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*. **365**: 119 – 125.
- Stramma, L., G. C. Johnson, J. Sprintall y V. Mohrholz. 2008. Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *Science*, **320**: 655 – 658.
- Strickland, J.H.D. y T. R. Parsons. 1972. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries. Research Board of Canada Bulletin Vol. 167.
- Takahashi, T., J. Olafsson, J. G. Goddard, D. W. Chipman y S. C. Sutherland. 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Glob. Biogeochem. Cycles* **7(4)**: 843–878.
- Takahashi, T., S. C. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. A. Feely, D. W. Chipman, B. Hales, G. Friederich, F. Chavez, C. Sabine, A. Watson, D. C. E. Bakker, U. Schuster, N. Metzl, H. Yoshikawa – Inoue, M. Ishii, T. Midorikawa, Y. Nojiri, A. Körtzinger, T. Steinhoff, M. Hoppema, J. Olafsson, T. S. Arnarson, B. Tilbrook, T. Johannessen, A. Olsen, R. Bellerby, C. S. Wong, B. Delille, N. R. Bates y H. J. W. de Baar. 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea – air CO₂ flux over the global oceans. *Deep – Sea Res. II*. **56**: 554 – 577.
- Torres – Orozco, E. 1993. Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis de maestría. CICESE, Ensenada, México. 80 pp.
- Vaquer-Sunyer, R. y C. M. Duarte. 2008. Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**: 15452 - 15457.
- Wang, C. y D. B. Enfield. 2001. The tropical Western Hemisphere warm pool. *Geophys. Res. Lett.* **28**: 1635 – 1638.
- Wang, C., y P. C. Fiedler. 2006. ENSO variability and the eastern tropical Pacific: A review. *Prog. Oceanogr.* **69**: 239 – 266.
- Wanninkhof, R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* **97**: 7373 – 7382.
- Wanninkhof, R y W. R. McGillis. 1999. A cubic relationship between air – sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophys. Res. Lett.* **26(13)**: 1889 – 1892.

- Weiss, R. F. 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. Deep – Sea Res. **17(4)**: 721 – 735.
- Weiss, R. F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non – ideal gas. Mar. Chem. **2**: 203 – 215.
- Zamudio, L., H. E. Hurlburt, E. J. Metzger y C. E. Tilburg. 2007. Tropical wave – induced oceanic eddies al Cabo Corrientes and the María Islands, México. J. Geophys. Res. **112**(C05048) doi:10.1029/2006JC004018