

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



**VARIABILIDAD ESPACIAL DEL SISTEMA DEL CO₂ EN BAHÍA DE
LOS ÁNGELES EN CONDICIONES DE VERANO**

T E S I S

que para obtener el título de

O C E A N Ó L O G A

presenta

Alicia Guadalupe Uribe López

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ABRIL, 2019.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

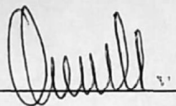
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**VARIABILIDAD ESPACIAL DEL SISTEMA DEL CO₂ EN BAHÍA DE LOS ÁNGELES EN
CONDICIONES DE VERANO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
OCEANÓLOGO

PRESENTA
ALICIA GUADALUPE URIBE LÓPEZ

APROBADA POR
Comité de Tesis



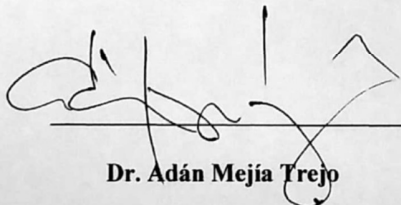
Dr. Carlos Orión Norzagaray López

Director de tesis



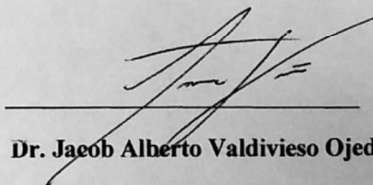
Dr. José Martín Hernández Ayón

Sinodal



Dr. Adán Mejía Trejo

Sinodal



Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda

Sinodal

Este trabajo fue financiado con el proyecto PRODEP-NPTC-2017 (No. 511-6/17-8051). Agradezco a PRODEP por la beca otorgada. Además se contó con el apoyo parcial del proyecto Fondo Sectorial SEMARNAT-CONACyT (No. 278637). También agradecemos a la Dra. Rosalía Ávalos, directora de la Reserva de la Biosfera de Bahía de los Ángeles, canales de Ballenas y de Salsipuedes (RBBLA) por el permiso otorgado para realizar las actividades. Finalmente gracias a la M.C. Erika Santacruz por apoyo en la colecta de muestras en Bahía de los Ángeles.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis papás por dejarme cruzar muchos kilómetros hacia una ciudad desconocida para todos a estudiar mi licenciatura. Además de eso, por apoyarme en todas las decisiones que tomé a lo largo de estos 4 años y medio, acertadas y erradas. Por los buenos y malos momentos. Muchas gracias por volverse incondicionales. ¡Los amo!

Gracias a Carlitos, el otro miembro del dúo dinámico, por escucharme, apoyarme y sobre todo por siempre estar ahí. Gracias por invitarme a los taquitos. Sigamos creciendo y adoptando gatos (y/o perros) juntos. ¡Te amo!

Agradezco infinitamente al Dr. José Martín Hernández Ayón, por ser mi tutor desde mi primer semestre de universidad (allá por 2014 cuando sólo lo visité para conocerlo y no regresé en un tiempo) y guiarme, escucharme cuando tuve dudas existenciales y acogerme como parte de su laboratorio.

Muchísimas gracias al Dr. Carlos Orión Norzagaray López, mi director de tesis y sensei, porque sin conocerme me dio la oportunidad de trabajar y aprender con él y siempre demuestra que es un gran investigador y un gran amigo.

Agradezco a mi comité de tesis conformado por el Dr. Carlos Orión Norzagaray López, Dr. José Martín Hernández Ayón, Dr. Adán Mejía Trejo y Dr. Alberto Jacob Valdivieso Ojeda por sus acertados comentarios.

Como parte de mi formación académica agradezco al Dr. José Leonardo Castillo Géniz, por brindarme la oportunidad de colaborar en su proyecto durante 3 años de mucho aprendizaje y muchos tiburones, ojalá colaboremos en un futuro cercano. También a Carlos Padilla por su proactividad y sus chistes malos.

Al CO₂ team de la UABC: Jonatan, Norma, Gaby, Mariana, Linda, Arturo, Carmen, Pablo, por enseñarme las técnicas de laboratorio, pero sobre todo por las risas y consejos. ¡Muchísimas gracias!

A mis amigos hechos en Ensenada: Carlos, Eugenia, Paola, Viñas, Valeria, Marianas, Jonatan, Anayansi, por su paciencia, sus burlas, su apoyo y momentos de diversión.

A toda la familia Escobar-Erunez por adoptarme como un miembro más y apoyarme siempre que lo necesito.

A *La Secta*: Cynthia, Diana, Karen, Paty, Karina y Paola. Espero verlas para la próxima posada.

A Yobama, que siempre está apoyándome, regañándome y burlándose de mí desde la distancia.

¡Gracias a todos los que influyeron de manera directa e indirecta durante estos 4.5 años!

DEDICATORIA

A mis papás, por apoyarme desde la distancia y siempre hacer todo lo posible por mi felicidad y formación. Los quiero.

A mis abuelitos, que se fueron mucho antes de lo que me hubiera gustado, pero nunca dudaron en que lograría mis objetivos. Los extraño.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	8
3. HIPÓTESIS	10
4. OBJETIVOS	11
4.1. Objetivo general	11
4.2. Objetivos específicos	11
5. MÉTODO	12
5.1. Área de estudio	12
5.2. Recolecta de muestras	14
5.3. Medición de $x\text{CO}_2$ en campo	15
5.4. Determinación de pH en las muestras de agua de mar	17
5.5. Determinación de las concentraciones de carbono inorgánico disuelto	18
5.6. Determinación de la alcalinidad total	19
5.7. Cálculo de variables del sistema del CO_2	20
5.8. Perfiles verticales con CTD	21
5.9. Análisis de la marea	22
5.10. Procesamiento de datos	22
6. RESULTADOS	23
6.1. Evaluación de un sistema de medición de la presión parcial del CO_2 en la zona costera	23
6.1.1. Estandarización de las concentraciones de gases	23
6.1.2. Evaluación de métodos de calibración usando gases	24
6.1.3. Contraste de mediciones de CO_2 de muestras discretas y mediciones directas en campo	29
6.2. Variabilidad espacial del sistema del CO_2 en Bahía de los Ángeles en condiciones de verano	32
6.2.1. Perfiles obtenidos con CTD	32
6.2.2. Perfiles de muestras discretas	37
6.2.3. Transecto de $p\text{CO}_2$	41
7. DISCUSIÓN	43
7.1. Calibración de un sistema de medición <i>in situ</i> de $x\text{CO}_2$ para realizar transectos en la zona costera	43
7.2. Variabilidad del sistema del CO_2 en Bahía de los Ángeles	48
7.2.1. Identificación de masas de agua en la zona de estudio	48
7.2.2. Tiempo de residencia en la zona de estudio	49
7.2.3. Contrastando valores de $p\text{CO}_2$ medidos en BLA con otros estudios	51
7.2.4. Procesos biogeoquímicos ocurriendo en BLA	53
7.3. Evaluando el uso de mediciones directas de $p\text{CO}_2$ para derivar variables del CO_2	63
7.4. BLA: ¿potencial fuente o sumidero de carbono?	64
8. CONCLUSIONES	66
9. RECOMENDACIONES	68
10. LITERATURA CITADA	69

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Transectos de variables de CO₂ en Bahía de los Ángeles, Baja California. (BLA). En A se aprecian los valores de la presión parcial del CO₂ (pCO₂) superficial por estación y mes en BLA. La línea negra discontinua señala el cero o valor en equilibrio de la presión parcial de CO_{2 gas} en entre atmósfera y la superficie del agua en esta estación. En B, se observan las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (DIC) determinadas a lo largo de transectos mensuales. Los números dentro del círculo negro indican las dos zonas reportadas para BLA. La línea roja discontinua señala las estaciones pertenecientes a cada zona. A la derecha se muestra un mapa con la localización de las estaciones de dicho trabajo. Imágenes tomadas y modificadas de Uribe-López *et al.* (2018).....8
- Figura 2.** Localización de Bahía de los Ángeles, Baja California. Se muestra además el transecto de estaciones para colecta de muestra discretas de agua de mar en superficie y fondo (puntos verdes). Los puntos rosas muestran los sitios donde se recolectaron solo muestras discretas en superficie, así como mediciones directas de pCO₂ con el sistema portátil. Las isóbatas representan la profundidad de la bahía en metros. Modificado de Carta Náutica Raster BSB. 2005. Secretaría de Marina.....12
- Figura 3.** Corrientes residuales en BLA durante invierno (A) y verano (B). En letras rojas se encuentran las siglas de sitios e islas que rodean a la bahía, en donde LG= La Gringa, IV= Isla Ventana, ICC= Isla Cabeza de Caballo, ER= El Rincón, y PR= Punta Roja. En verde se señalan los remolinos descritos por los autores. Las flechas azules indican la dirección predominante del viento. Los números en círculos negros indican las zonas caracterizadas por Uribe-López *et al.* (2018) de acuerdo con su intercambio de CO₂ océano-atmósfera mencionadas anteriormente. Mapas modificados de Amador-Buenrostro *et al.* (1991).....13

Figura 4. Esquema de un corte transversal de una embarcación menor y la distribución de la instalación de equipos, sensores y sistema de bombeo de agua de mar embarcación para la medición directa de $x\text{CO}_2$ y recolecta de muestras discretas en BLA.....16

Figura 5. Esquema indicando la dinámica de la $p\text{CO}_2$ y la interpretación del $\Delta p\text{CO}_2$. La línea negra continua señala la interfase océano-atmósfera. La flecha blanca señala la dirección del flujo considerando la presión parcial del CO_2 . Si la $p\text{CO}_2$ es menor en la atmósfera que en el océano, el flujo es positivo, representando al océano como una fuente de CO_2 hacia la atmósfera. En un escenario contrario (si la $p\text{CO}_2$ es menor en el océano) el flujo es negativo, representando un sumidero de CO_221

Figura 6. Valores de la presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$) calculada para distintos pares de variables del sistema del CO_2 en muestras discretas superficiales por estación del transecto.....31

Figura 7. Diagrama de dispersión de mediciones directas de $x\text{CO}_2$ en campo (ppm) contra valores de $p\text{CO}_2$ calculado a partir de muestras discretas (μatm) usando diversos pares de variables del sistema del CO_2 . Se muestra la línea de regresión del modelo propuesto (línea discontinua), la ecuación lineal propuesta, y el coeficiente de determinación de los datos (r^2).....32

Figura 8. Perfiles de temperatura realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada uno. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isotermas representan la temperatura de la bahía en grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$).....34

Figura 9. Transecto de perfiles de salinidad realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada perfil. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isohalinas representan la salinidad de la bahía en unidades prácticas de salinidad (UPS).....34

Figura 10. Transecto de perfiles de oxígeno disuelto realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada uno. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isolíneas representan la concentración de oxígeno disuelto de la bahía en micromoles entre kilogramo ($\mu\text{mol kg}^{-1}$).....35

Figura 11. Transecto de perfiles de fluorescencia realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada uno. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isolíneas representan la concentración de clorofila (fluorescencia) de la bahía en microgramos entre kilogramo ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)35

Figura 12. Transecto de $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ medido en muestras discretas. En verde se muestran los valores de $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ medidos en muestras superficiales y en azul los correspondientes al $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ en el fondo de cada estación. Nótese el quiebre en la escala del eje Y.....38

Figura 13. Transecto de carbono inorgánico disuelto (DIC) medido en muestras discretas. En verde se muestran los valores de DIC medidos en muestras superficiales y en azul los correspondientes al DIC en el fondo de cada estación.....39

Figura 14. Transecto de alcalinidad total (AT) medida en muestras discretas. En verde se muestran los valores de AT medidos en muestras superficiales y en azul los correspondientes al AT en el fondo de cada estación. La línea roja discontinua representa el promedio de AT encontrado durante el muestreo de agosto del 2018 ($2378 \mu\text{mol kg}^{-1}$).....40

Figura 15. Relación carbono inorgánico disuelto (DIC) vs temperatura de todas las estaciones del muestreo.....41

Figura 16. Valores de pCO_2 (μatm) medidos en el transecto en BLA. Los puntos azules representan los valores de pCO_2 calculados con el carbono inorgánico disuelto (DIC) y el pH. En rojo se aprecian la pCO_2 calculada con el pH y la alcalinidad total (AT) y, por último, en verde se muestra la pCO_2 calculada con el par DIC-AT. Las mediciones directas de pCO_2 (μatm , puntos negros) fueron calibradas usando la regresión general con los gases conocidos, además de una recalibración con los valores de pCO_2 derivados a partir de muestras discretas (DIC-AT). En relación con el $\text{pCO}_{2\text{DIC-AT}}$ los pares pH-AT y pH-DIC presentaron un desplazamiento de 105 ± 17 y $117 \pm 20 \mu\text{atm}$, respectivamente.....42

Figura 17. Datos crudos de xCO_2 medidos directamente en campo a lo largo de un transecto en BLA. Se muestran los eventos (rectángulos rosas) y los datos descartados por tener la influencia del recambio de gases (*i.e.*, purga).....47

Figura 18. Diagrama T-S para varios sitios del Golfo de California. Los valores en color rojo representan los datos obtenidos en este trabajo. En gris se muestran datos obtenidos por Castro *et al.* (2006) en la entrada al Golfo de California. En azul se presentan datos de Hernández-Ayón *et al.* (2013) para la región de las Grandes Islas. En donde ATS = Agua Tropical Superficial, AGC =

Agua del Golfo de California, ASsSt = Agua subsuperficial subtropical, AIP = Agua Intermedia del Pacífico, y APP = Agua Profunda del Pacífico, de acuerdo con la clasificación de Castro *et al.* (2006).....49

Figura 19. Utilización aparente de oxígeno (UAO) en Bahía de los Ángeles calculada con los datos de CTD del muestreo.....51

Figura 20. Valores de $\Delta p\text{CO}_2$ superficial por estación y mes en BLA tomado de Uribe-López *et al.* (2018). La línea discontinua roja señala el cero o valor en equilibrio de la presión parcial de CO_2 gas entre atmósfera y la superficie del agua en cada estación. Los recuadros y números dentro de un círculo negro señalan las estaciones que pertenecen a las dos zonas con diferente condición de $p\text{CO}_2$ en la bahía.....52

Figura 21. Transectos mensuales medidos de temperatura (A), concentración de DIC (B) y alcalinidad total (C) para cada estación en BLA durante junio, noviembre y diciembre de 2017, y enero del 2018. En A y B los recuadros rojos con círculos numerados corresponden a las zonas de la bahía identificadas en la figura 1. A la derecha se muestra un mapa con la distribución de las estaciones de dicho trabajo. Imágenes tomadas y modificadas de Uribe-López *et al.* (2018).....55

Figura 22. En A se presenta mapa donde se muestra la clorofila A (Chla_{sat} ; mg m^{-3}), los cuales son datos de satélite obtenidos de una plataforma multisensor (promedio diario, 750 m de resolución, VIIRS, NOAA) para un día posterior al muestreo (30 de agosto de 2018), en donde se ubica el transecto realizado (flecha). En B se presentan los datos de $p\text{CO}_2$ (μatm ; línea negra) medidos en campo a lo largo del transecto (flecha) y Chla-A derivada de satélite (mg m^{-3} ; línea verde). En C se muestra una sección de los perfiles de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) medidos con el CTD. En D se muestran una sección de los perfiles de fluorescencia (F-Chla ; $\mu\text{g L}^{-1}$) obtenidos con el fluorímetro del CTD. En E se presenta una sección de los perfiles de oxígeno disuelto ($\mu\text{mol kg}^{-1}$; CTD). En F se muestran los

datos de DIC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) medidos en muestras discretas. En la parte inferior izquierda se presenta un mapa de la ubicación de Bahía de los Ángeles dentro del Golfo de California (estrella roja).....59

Figura 23. Histograma de la dirección del viento en BLA durante agosto del 2018.....61

Figura 24. Rosa de vientos para BLA durante el año 2018 (izquierda) y agosto del 2018 (derecha).....62

Figura 25. Gráfico de marea y presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$; μatm) en BLA durante el periodo de muestreo. En A se muestra 24 h del nivel de marea (línea discontinua) y los valores de $p\text{CO}_2$ medidos a lo largo del transecto. En B se muestra un acercamiento a los datos durante el periodo del estudio.....63

Figura 26. Diagrama de dispersión de los valores de carbono inorgánico disuelto (DIC) calculado ($\text{DIC}_{p\text{CO}_2\text{-AT}}$) y DIC medido en las muestras discretas (DIC_{disc}). Se muestra la línea de regresión lineal.....65

Figura 27. $\Delta p\text{CO}_2$ calculado (μatm) para BLA en agosto del 2018. Se observa que la $\Delta p\text{CO}_2$ (línea azul) es positiva a lo largo de todas las estaciones, posicionándose por encima de la línea de equilibrio océano-atmósfera (línea naranja).....66

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Posición geográfica de las estaciones de muestreo y el tipo de muestreo realizado en cada estación. CTD, representa a las estaciones donde se realizaron perfiles de temperatura, conductividad, oxígeno y fluorescencia. Discretas, representa las estaciones donde se tomaron muestras discretas en superficie y fondo. Discretas (sup), representa las estaciones donde solamente se tomaron muestras superficiales. pCO_2 , representa las estaciones que formaron parte del transecto de medición *in situ* de la presión parcial del CO_215

Tabla II. Media ($\pm$ desviación estándar) y deltas de valores de xCO_2 calculados entre equipos infrarrojos para cada experimento de estandarización de gases. Se muestra el número de valores incluidos en el cálculo de la media y desviación estándar.....25

Tabla III. Datos medidos y esperados obtenidos en cada evento del transecto.....27

Tabla IV. Pendiente e intercepto de cada una de las regresiones realizadas en la calibración b usando gases estándar. En donde X corresponde a la xCO_2 medida por el sistema en campo (ppm), mientras que Y corresponde a la xCO_2 calculada con la ecuación resultante ($y = ax + b$; ppm). Se añaden las incertidumbres de cada variable y los datos obtenidos del análisis de varianza realizado.....27

Tabla V. Derivas calculadas entre eventos.....28

Tabla VI. Valores medidos y calculados de variables del sistema del CO_2 a partir de muestras discretas por estación. Se muestran temperatura, salinidad, carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (AT), pH (calculado a 25°C). Se calcularon 3 valores de pCO_2 con las parejas:

DIC-AT, DIC-pH y AT-pH. En la última columna se muestran los valores puntuales de $x\text{CO}_2$ medidos en campo. Se incluyen el promedio ($\pm$ desviación estándar). Los valores en color rosa son interpolados del valor más cercano. En azul se presentan los datos faltantes, para los cuales se usó el promedio de las otras estaciones. En amarillo se señalan los valores máximo y mínimo de cada variable.....30

Tabla VII. Estadística descriptiva de las regresiones de mediciones en campo contra muestras discretas.....31

Tabla VIII. Estadística descriptiva de la calibración final de este estudio y un estudio similar en Corea del Sur.....44

Tabla IX. Datos descartados en cada evento de calibración.....48

Tabla X. Valores reportados de temperatura, carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (AT) y presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$) del ASsSt en varias regiones en las costas occidental y oriental de la península de Baja California.....53

Tabla XI. Máximos, mínimos y la diferencia global (Delta) de temperatura, salinidad, carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (AT) y pH en las zonas identificadas (norte y sur) de Bahía de los Ángeles (BLA).....55

1. INTRODUCCIÓN

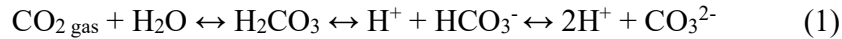
A partir de la revolución industrial, los océanos han absorbido alrededor de un tercio de las emisiones de dióxido de carbono (CO_2_{gas}) liberadas a la atmósfera por actividades antropogénicas. A pesar de que este gas representa aproximadamente sólo 0.038% de la composición de la atmósfera, el CO_2_{gas} presenta una mayor solubilidad en el agua de mar que otros gases, como el nitrógeno y el oxígeno, principales constituyentes de la atmósfera (78 y 21 por ciento, respectivamente; Álvarez-Borrego, 2007). La elevada solubilidad del CO_2_{gas} en el agua de mar, que depende en gran medida del potencial de hidrógeno (pH), la temperatura y la salinidad, promueve que este gas represente uno de los principales componentes para el medio ambiente marino.

Para estudiar el sistema del CO_2 es necesario medir por lo menos dos de las cuatro variables que lo representan, las cuales son: (1) la presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$), (2) pH, (3) alcalinidad total (AT) y por último (4) el carbono inorgánico disuelto (de aquí en adelante DIC, por sus siglas en inglés: *dissolved inorganic carbon*).

La interacción del CO_2_{gas} con el agua de mar conlleva una serie de reacciones, que inician cuando el CO_2_{gas} de la atmósfera entra en contacto con el agua de mar, en donde reacciona (ecuación 1) para formar ácido carbónico (H_2CO_3), el cual se disocia rápidamente en un ion hidrógeno (H^+) y un ion de bicarbonato (HCO_3^-). Posteriormente, el ion bicarbonato puede disociarse, dando lugar así a un segundo ion de hidrógeno y un ion carbonato (CO_3^{2-}). La dirección de estas reacciones es regulada por el pH del agua de mar.

Cuando se aumenta el aporte de CO_2_{gas} , esta serie de reacciones puede desbalancearse, dando lugar así a un aumento en la concentración del ion hidrógeno,

proceso conocido como acidificación de los océanos, lo cual da como resultado mayores concentraciones de CO_2^* ($\text{CO}_2^* = \text{CO}_{2\text{ gas}} + \text{H}_2\text{CO}_3$), H^+ y HCO_3^- , y una reducción en la concentración de ion carbonato (CO_3^{2-}), modificando así también el estado de saturación del agua de mar con respecto a calcita y aragonita (Millero, 2006; Dickson, 2007).



Como se mencionó con anteriormente, para describir el sistema del CO_2 (ecuación 1) se requiere conocer al menos dos de sus cuatro variables (*i.e.*, la presión parcial del CO_2 , el pH, la alcalinidad total y/o el carbono inorgánico disuelto). A continuación, se define cada parámetro y se enlistan las técnicas más comúnmente usadas para su cuantificación.

La $p\text{CO}_2$ (μatm) es una variable del sistema del CO_2 indica el intercambio de este gas entre el agua y la atmósfera. Comúnmente esta variable se refiere a la cuantificación de la presión ejercida por el CO_2 en un volumen de aire a una atmósfera de presión. La $p\text{CO}_2$ de agua de mar se puede evaluar mediante dos métodos: (1) la medición directa de la fracción molar del $\text{CO}_{2\text{ gas}}$ ($x\text{CO}_2$) en un volumen de agua de mar, en donde el $\text{CO}_{2\text{ gas}}$ se cuantifica al equilibrar la muestra de agua con aire o nitrógeno, la señal se recibe mediante analizadores de gases equipados con sensores infrarrojos no dispersivos (por sus siglas en inglés *NDIR*). El principio de evaluación directa de la $p\text{CO}_2$ considera la mezcla de gases ideales, donde la relación de presiones parciales es igual a la relación del número de moléculas. Es decir, la fracción molar de un gas individual en una mezcla de gas ideal puede ser expresada en términos de la presión parcial o los moles del componente. Por tanto, la presión parcial de un gas individual (*e.g.*, CO_2), puede definirse como el producto entre la fracción molar del gas y la presión total de la mezcla de gases. Considerando que

en la superficie del océano la presión es de 1 atm, la $p\text{CO}_2$ sería igual a la $x\text{CO}_2 \times 1 \text{ atm}$, esto significa que, en la superficie del océano, la $p\text{CO}_2$ y la $x\text{CO}_2$, son consideradas equivalentes.

El segundo método (2) evalúa la $p\text{CO}_2$ indirectamente midiendo dos de los cuatro parámetros del sistema de los carbonatos en muestras discretas, para posteriormente calcular la $p\text{CO}_2$ mediante la ecuación planteada por Hernández-Ayón (2000):

$$p\text{CO}_2 = [\text{CO}_2^*]/K_0 \quad (2)$$

Tal que el término CO_2^* es la suma de las concentraciones del CO_2 gas y el ácido carbónico (H_2CO_3), y K_0 es el coeficiente de solubilidad del CO_2 en el agua de mar. Para esta última opción, los parámetros usados frecuentemente son el pH, la alcalinidad total y/o el carbono inorgánico disuelto.

Por su parte, el DIC puede ser medido por coulometría o sensores infrarrojos, y es definido como la suma de las concentraciones de todas las especies químicas del CO_2 (expresado en $\mu\text{mol kg}^{-1}$), como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

Para la cual el término $[\text{CO}_2^*]$ es la suma de las concentraciones del CO_2 gas y H_2CO_3 , $[\text{HCO}_3^-]$ representa a los iones bicarbonato, y $[\text{CO}_3^{2-}]$ a los iones carbonato.

La AT se puede definir como la suma de las concentraciones de cada base multiplicada por su capacidad de aceptar protones, es decir:

$$\text{Alcalinidad total (AT)} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + n[\text{bases orgánicas}] \quad (4)$$

En donde el término $[\text{OH}^-]$ incluye al hidróxido (OH^-) unido al Mg^{2+} , el $[\text{HCO}_3^-]$ representa a los iones bicarbonato y $[\text{CO}_3^{2-}]$ a los iones carbonato. Además, aparecen las concentraciones de fosfatos y silicatos. Con respecto a esto último, en general, en el agua de mar superficial las concentraciones de fosfatos, silicatos, sulfuros y bases orgánicas se encuentran en el orden de $\mu\text{mol kg}^{-1}$, por lo que su contribución a la alcalinidad total es mínima y puede asumirse que la AT estará principalmente en función de los carbonatos, los boratos y los hidroxilos (Hernández-Ayón *et al.*, 1999; Millero, 2006).

Por último, el pH es definido como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones hidrógeno ($[\text{H}^+]$) presentes en una solución (ecuación 5), y se puede determinar utilizando diferentes técnicas, como: (1) la técnica espectrofotométrica descrita por Clayton y Byrne (1993), (2) por potenciometría (Dickson *et al.*, 2007), o bien, (3) indirectamente, ya que puede ser derivado a partir de dos de las cuatro variables del sistema del CO_2 .

$$pH = -\log[H^+] \quad (5)$$

Como se mencionó anteriormente, el sistema del CO_2 tiene una fuerte influencia en el medio marino (Millero, 2006), y el comportamiento de algunos de sus elementos o parámetros responde tanto a variables fisicoquímicas como biológicas. En este sentido, variaciones en la $p\text{CO}_2$ (*i.e.*, cuantificación del CO_2 gas presente en el agua de mar) en un lugar determinado promueven flujos en la interfase océano-atmósfera, en donde la dirección y magnitud del flujo de CO_2 va a ser controlada por diferentes procesos (Takahashi *et al.*, 1993), entre los cuales se encuentran: (1) el transporte de agua subsuperficial con alto contenido de carbono inorgánico (*e.g.*, surgencias, giros ciclónicos, etc.), (2) la velocidad del viento, que controla la magnitud del flujo, y por último, (3) procesos biológicos, los cuales modifican la $p\text{CO}_2$ del agua de mar, en donde se

incluyen el consumo biológico por organismos productores (remoción de CO₂), y la degradación de la materia orgánica (adición de CO₂).

El sistema del CO₂ del agua de mar tiene forzantes a escala global como resultado del aumento de emisiones de CO₂ por actividades antropogénicas (*i.e.*, calentamiento y acidificación). Actualmente la superficie de los océanos ha disminuido en aproximadamente 0.1 unidades de pH, lo cual significa que son 30% más ácidos con relación a valores de pH de hace 250 años (Hoegh-Guldberg *et al.*, 2014). Recientemente se ha observado que, en la capa superficial del océano, la pCO₂ está aumentando a la misma velocidad que el CO₂ atmosférico (Doney, 2010). Por otro lado, se ha observado que particularmente las aguas costeras presentan variaciones diurnas y estacionales en el pH y la pCO₂, como consecuencia, resulta probable que por la influencia antropogénica sobre el ciclo del CO₂ se presente una amplificación en esta variabilidad, es decir, que las variaciones estacionales y diurnas de las aguas costeras sea aún más pronunciadas (Shaw *et al.*, 2013).

A pesar de la gran cantidad de estudios que abordan la problemática ambiental de la influencia antropogénica sobre el sistema del CO₂ en aguas costera superficiales (Doney, 2010; Shaw *et al.*, 2013; Hoegh-Guldberg *et al.*, 2014), aún resulta necesario estudiar las condiciones actuales de las variables que integran el sistema del CO₂ en aguas costeras. Para esto se propone tomar ambientes costeros relativamente prístinos como referencia, con el fin poder interpretar las variaciones del sistema del CO₂ en estos ambientes , y eventualmente pronosticar cómo se modificarían.

La región central del Golfo de California, en la costa de la península de Baja California, es una de las regiones de México considerada como relativamente poco influenciadas por la actividad antropogénica.

Bahía de los Ángeles (BLA) es considerada un laboratorio natural para estudios acerca de la influencia de la acidificación del océano en organismos marinos (Uribe *et al.*, 2018). Además, presenta características particulares, como la presencia de procesos de surgencias costeras, debido principalmente a una fuerte mezcla inducida por vientos, amplios ciclos de marea y su comunicación con el Golfo de California donde suceden muchos procesos de mezcla por los cambios batimétricos y la presencia de islas. BLA es una bahía relativamente somera (entre 15 y 50 m; Barnard y Grady, 1968; Carta Náutica Raster BSB, 2005) que se encuentra en comunicación con el Canal de Ballenas (CB), en la Región de las Grandes Islas del Golfo de California, donde se presentan profundidades de hasta 2000 m. La intensa mezcla vertical en esta región, sumada a su topografía, promueven la formación de lo que se puede describir como una surgencia constante debido al transporte vertical de agua subsuperficial hacia la superficie del océano, con características de baja temperatura (14.3 ± 0.4 °C ; Hernández-Ayón *et al.*, 2013), elevadas concentraciones de nutrientes, alto contenido de carbono inorgánico disuelto (hasta 2300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$; Hernández-Ayón *et al.*, 2013), y bajo pH (alrededor de 7.7 unidades de pH; Martínez-Díaz de León *et al.*, 2006; Hernández-Ayón *et al.*, 2007b; Hernández-Ayón *et al.*, 2013).

Por otra parte, BLA es una zona importante desde un punto de vista ambiental y social. Con respecto a su importancia ambiental resalta la presencia de una gran diversidad de especies de cetáceos (Heckel *et al.*, 2008), aves (Anderson y Palacios, 2008) y la

presencia estacional del tiburón ballena (*Rhincodon typus*) para alimentarse (Hernández-Nava, 2011). La presencia del tiburón ballena ha dado lugar a una fuerte derrama económica en la región, lo cual es evidencia tangible del impacto social que tiene este ecosistema. Como consecuencia, BLA ha experimentado durante los últimos años un incremento en la actividad antropogénica. La presencia y perduración de estos importantes bienes ambientales da lugar a bastantes interrogantes sobre como la influencia antropogénica podría afectar al sistema del CO₂, y cuáles serían sus posibles efectos en cascada en el ecosistema. Por estas razones resulta imprescindible determinar la dinámica del sistema de CO₂ en este tipo de ambientes costeros relativamente prístinos. La mayoría de los estudios sobre el sistema de carbono en México han sido enfocados en regiones oceánicas (Takahashi *et al.*, 1993; Hernández-Ayón *et al.*, 2013; Franco-Novela *et al.*, 2014; Chapa-Balcorta *et al.*, 2015), y en menor medida en la zona costera, en donde la variabilidad es considerablemente mayor. Por ejemplo, para la zona costera frente a Ensenada, Baja California, la cual es una región caracterizada por eventos de surgencias estacionales inducidos por el esfuerzo del viento, se han reportado “pulsos” de pCO₂ tan elevados como 863 µatm, los cuales tienen una duración de hasta 17 días (Oliva-Méndez, 2012). Por otro lado, en la bahía de San Quintín, Baja California, se han registrado pulsos de pCO₂ tan altos como 700 µatm debido a la entrada de agua de surgencia enriquecida con CO₂ (Ávila-López *et al.*, 2016).

2. ANTECEDENTES

En un estudio realizado por Uribe-López y colaboradores (2018) entre junio 2017 y enero de 2018 en BLA determinaron dos zonas dentro de la bahía, que fueron caracterizadas por su comportamiento en el intercambio de CO₂ océano-atmósfera, (1) una zona con condiciones homogéneas en la columna de agua, influenciada por agua del CB, y que actúa como una potencial fuente de CO₂ hacia la atmósfera (estaciones 1 a la 3 en la Figura 1), y (2) otra zona donde se presentan florecimientos algales, los cuales modifican considerablemente el sistema del carbono (estaciones de la 7 a la 9 en la Figura 1; Uribe-López *et al.*, 2018).

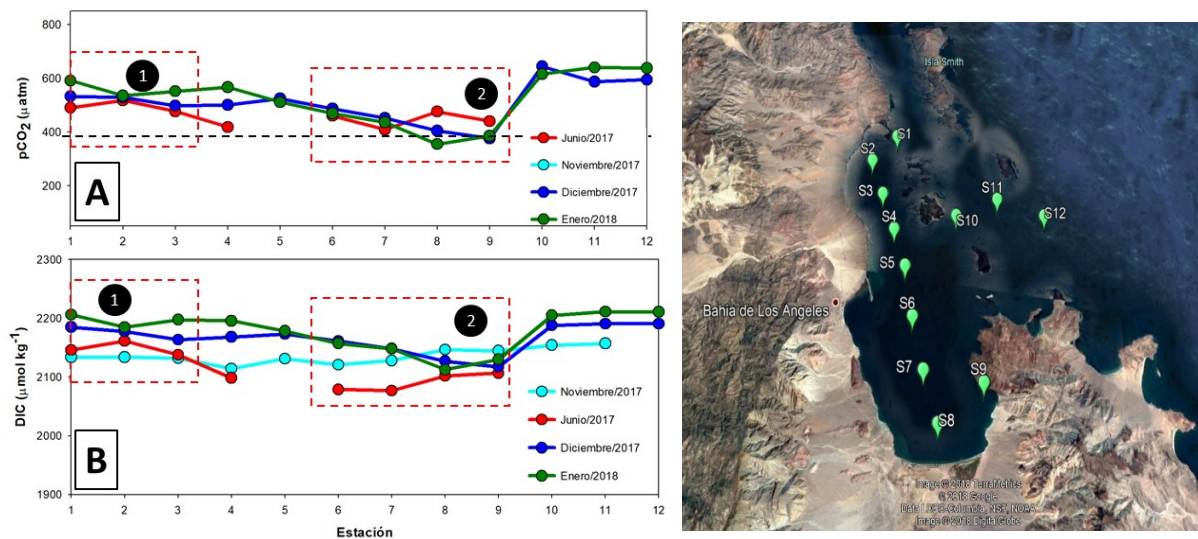


Figura 1. Transectos de variables de CO₂ en Bahía de los Ángeles, Baja California. (BLA). En A se aprecian los valores de la presión parcial del CO₂ (pCO₂) superficial por estación y mes en BLA. La línea negra discontinua señala el cero o valor en equilibrio de la presión parcial de CO₂ gas en entre atmósfera y la superficie del agua en esta estación. En B, se observan las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (DIC) determinadas a lo largo de transectos mensuales. Los números dentro del círculo negro indican las dos zonas reportadas para BLA. La línea roja discontinua señala las estaciones pertenecientes a cada zona. A la derecha se muestra un mapa con la localización de las estaciones de dicho trabajo. Imágenes tomadas y modificadas de Uribe-López *et al.* (2018).

La zonación propuesta por Uribe-López y colaboradores (2018) sugiere que BLA presenta un marcado gradiente espacial con respecto al sistema del CO₂, particularmente con respecto a la pCO₂. Este gradiente probablemente es controlado, durante varios meses del año, por la dinámica oceanográfica del Canal de Ballenas. En el CB se genera una surgencia de agua subsuperficial por efecto de mareas (Bray, 1988; Amador-Buenrostro *et al.*, 1991; Delgadillo *et al.*, 1997), la cual acarrea agua enriquecida con nutrientes y elementos del carbono a la superficie (Hernández-Ayón *et al.*, 2013).

Si bien se han publicado estudios que han descrito la dinámica del CO₂ y los procesos que la controlan en la zona costera de ciertas regiones de México (Oliva-Méndez, 2012; Chapa-Balcorta *et al.*, 2015; Ávila-López *et al.*, 2016; Norzagaray *et al.*, 2017), estos estudios siguen siendo escasos, especialmente en ambientes considerados prístinos. Es por esto que en este trabajo se eligió a BLA como caso de estudio, considerando dos propósitos importantes: (1) valorar el desempeño de un equipo para medir directamente la xCO₂ (fracción molar del CO₂) del agua de mar, y (2) describir los procesos locales que controlan la pCO₂ a lo largo de un transecto durante condiciones de verano. Generar esta información es relevante para el conocimiento del sistema del CO₂, ya que aquí se evaluará el uso de mediciones directas de xCO₂ en zonas costeras, así como aportar datos relevantes y de calidad sobre el sistema del CO₂ para BLA, región costera poco estudiada con respecto al sistema de los carbonatos y que es influenciada por procesos de surgencias, la cual, a su vez, pudiera estar actuando como fuente de CO₂ hacia la atmósfera estacionalmente.

3. HIPÓTESIS

Para este trabajo se plantearon dos hipótesis:

Con respecto a la evaluación del desempeño de un analizador de gases portátil, al ser un proceso metodológico, los datos obtenidos con el sistema de $x\text{CO}_2$ podrían necesitar de un proceso de calibración, para lo cual se contrastarán dos aproximaciones: (1) la calibración mediante la medición de gases con valores de CO_2 conocidos, y (2) calibración con valores de CO_2 derivados de muestras discretas (*i.e.*, utilizando ecuaciones del sistema del CO_2 con el software CO2SYS versión 2.1).

Con respecto a la cuantificación de la variabilidad del sistema del carbono en BLA (Figura 2), esta es una zona muy dinámica debido a su conexión con el CB y es influenciada por la mezcla vertical debida a mareas y viento, que acarrean a la superficie agua fría enriquecida con nutrientes y con alto contenido de DIC. Se espera entonces que el agua de surgencia enriquecida con DIC contenga valores elevados de presión parcial del CO_2 gas. Si la $p\text{CO}_2$ del agua en superficie, promovida por las surgencias, es mayor a la $p\text{CO}_2$ atmosférica se favorecería un flujo desde el océano a la atmósfera (similar a la zona 1 en la Figura 1: fuente). Por otro lado, si el CO_2 que es aportado por la surgencia 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 de CO_2 de la atmósfera al océano (similar a la zona 2 en la Figura 1: sumidero; Pennington *et al.*, 2006). Tomando en consideración que en BLA se presenta un parche potencialmente permanente de fitoplancton en la zona sur de la bahía y que la zona norte es influenciada por las condiciones oceánicas del CB, se espera que la zona norte de BLA, presente valores altos de $p\text{CO}_2$, comportándose como posible fuente de CO_2 hacia la atmósfera, mientras que la zona sur, influida por la presencia continua de fitoplancton, actuaría como potencial sumidero de carbono.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

- Evaluar la variabilidad espacial del sistema del CO₂ en BLA, una zona influenciada por surgencias.

4.2. Objetivos específicos

- Evaluar la precisión y exactitud de un analizador de gases portátil para realizar mediciones directas de xCO₂ en un transecto en BLA.
- Cuantificar la variabilidad del sistema del carbono en BLA en condiciones de verano.
- Caracterizar espacialmente el área de BLA como posible fuente o sumidero de carbono usando las mediciones de pCO₂ *in situ*.

5. MÉTODO

5.1. Área de estudio

BLA está ubicada en la Región de las Grandes Islas en el Golfo de California (GC). Se encuentra limitada al norte por Punta La Gringa ($29^{\circ}2'N$, $113^{\circ}33'W$; Figura 2), al sur por Punta Roja ($28^{\circ}57'N$, $113^{\circ}29'W$), al oeste por la península de Baja California, y al este por diez islas que la separan del CB. BLA cuenta con una orientación noroeste-sureste y mide aproximadamente 16 km de largo por 6.4 km en su parte más ancha (Amador-Buenrostro *et al.*, 1991). La batimetría de la bahía indica que se conforma por una pendiente suave con profundidades entre 15 y 50 m (Barnard y Grady, 1968; Carta Náutica Raster BSB, 2005).

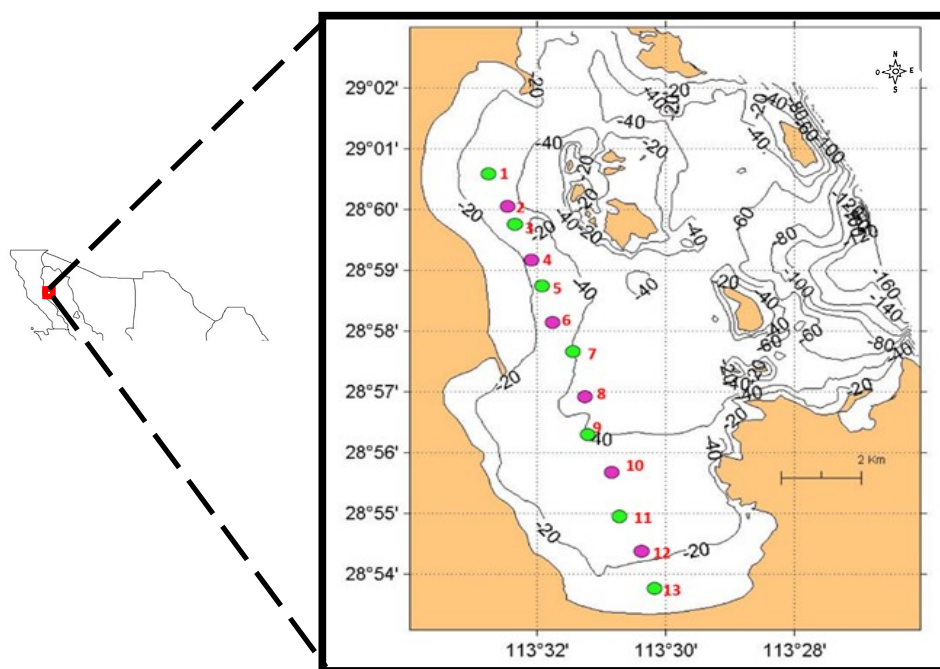


Figura 2. Localización de Bahía de los Ángeles, Baja California. Se muestra además el transecto de estaciones para colecta de muestra discreta de agua de mar en superficie y fondo (puntos verdes). Los puntos rosas muestran los sitios donde se recolectaron solo muestras discretas en superficie, así como mediciones directas de pCO_2 con el sistema portátil. Las isóbatas representan la profundidad de la bahía en metros. Modificado de Carta Náutica Raster BSB. 2005. Secretaría de Marina.

El factor dominante en la dinámica del sistema del CO₂ en la Región de las Grandes Islas del GC es la mezcla vertical debida a mareas y viento (Hidalgo-González *et al.*, 1997), proceso que acarrea agua de fondo a la superficie; dicha agua presenta elevadas concentraciones de nutrientes, alto contenido de DIC y baja temperatura (alrededor de 2300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y 14.3 ± 0.4 °C, respectivamente; Hernández-Ayón *et al.*, 2013). A pesar de la protección de las islas, BLA está ampliamente comunicada con el CB. De acuerdo con Amador-Buenrostro y colaboradores (1991) las corrientes residuales de marea en BLA son del orden de 3 cm s^{-1} . Por otro lado, las corrientes inducidas por el viento alcanzan hasta 25 cm s^{-1} en algunas áreas. El modelo realizado por estos autores muestra dos escenarios de circulación local estacionalmente: (1) un escenario donde la circulación es influenciada por el viento durante el invierno, y (2) un escenario sin la influencia del viento en verano (Figura 3).

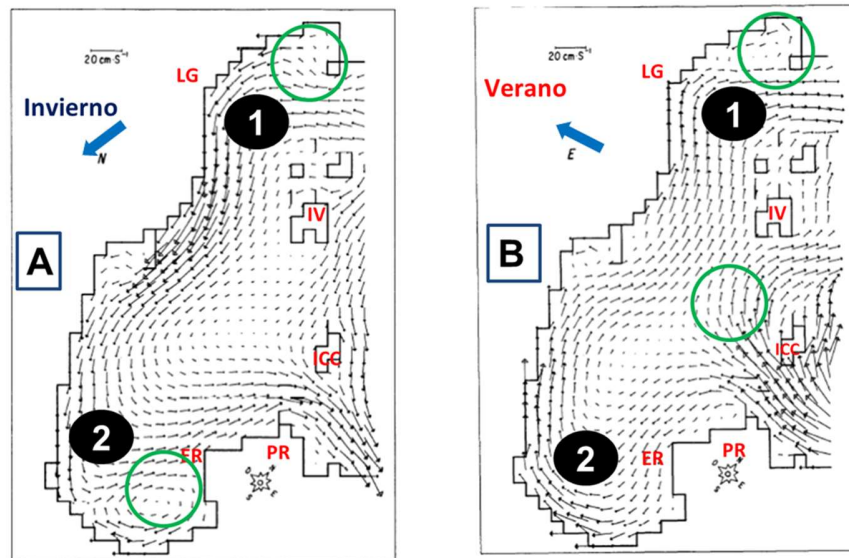


Figura 3. Corrientes residuales en BLA durante invierno (A) y verano (B). En letras rojas se encuentran las siglas de sitios e islas que rodean a la bahía, en donde LG= La Gringa, IV= Isla Ventana, ICC= Isla Cabeza de Caballo, ER= El Rincón, y PR= Punta Roja. En verde se señalan los remolinos descritos por los autores. Las flechas azules indican la dirección predominante del viento. Los números en círculos negros indican las zonas caracterizadas por Uribe-López *et al.* (2018) de acuerdo con su intercambio de CO₂ océano-atmósfera mencionadas anteriormente. Mapas modificados de Amador-Buenrostro *et al.* (1991).

5.2. Recolecta de muestras

Con el fin de evaluar el desempeño (*i.e.*, la precisión y exactitud) de un equipo portátil para medir la $x\text{CO}_2$ directamente en campo, así como para contrastar estos resultados con la variabilidad espacio-temporal del sistema del CO_2 en BLA, se realizó un muestreo a lo largo de la bahía el 29 de agosto de 2018, durante el cual se realizaron dos actividades: (1) recolección de muestras discretas para medir variables del sistema del carbono (*i.e.*, AT, DIC, pH) con el propósito de determinar la $p\text{CO}_2$, y simultáneamente, (2) realizar mediciones directas de la $x\text{CO}_2$ de la superficie del mar con un sistema de medición portátil.

Para la recolecta de muestras discretas, se definieron 13 estaciones distribuidas longitudinalmente de norte a sur (Figura 2), de las cuales, en 6 de esas estaciones se recolectaron muestras discretas solamente de la superficie del mar (Figura 2; símbolos color rosa; Tabla I). Mientras que, en las 7 estaciones restantes, además de la recolección de muestras discretas en superficie, se recolectaron muestras discretas de agua de mar de fondo (a aproximadamente 25 m), con la ayuda de una botella Niskin (Figura 2; símbolos color verde; Tabla I). Las muestras recolectadas fueron fijadas inmediatamente siguiendo el protocolo propuesto por Dickson y colaboradores (2007). Además, a cada muestra se le midió la temperatura *in situ* usando un termómetro digital (4600, YSI Measurement specialties; ± 0.01 °C).

Tabla I. Posición geográfica de las estaciones de muestreo y el tipo de muestreo realizado en cada estación. CTD, representa a las estaciones donde se realizaron perfiles de temperatura, conductividad, oxígeno y fluorescencia. Discretas, representa las estaciones donde se tomaron muestras discretas en superficie y fondo. Discretas (sup), representa las estaciones donde solamente se tomaron muestras superficiales. pCO₂, representa las estaciones que formaron parte del transecto de medición *in situ* de la presión parcial del CO₂.

Estación	Latitud	Longitud	Tipo de muestreo			
			CTD	Discretas	pCO ₂	Discretas (sup)
1	29.010	-113.546	×	×	×	
2	29.001	-113.541			×	
3	28.996	-113.539		×	×	×
4	28.986	-113.535			×	
5	28.979	-113.532		×	×	×
6	28.969	-113.529			×	
7	28.961	-113.524	×	×	×	
8	28.949	-113.521			×	
9	28.938	-113.520	×	×	×	
10	28.928	-113.514			×	
11	28.916	-113.512	×	×	×	
12	28.906	-113.506			×	
13	28.896	-113.503	×	×	×	

5.3. Medición de xCO₂ en campo

Para realizar mediciones de xCO₂ directas en campo (ppm), se instaló en una embarcación menor (*i.e.*, panga) un sistema de bombeo de agua conectado a un equilibrador, la embarcación viajaba a una velocidad aproximada de 2 nudos a lo largo de un transecto previamente definido (Figura 2). Para conocer la ubicación y tiempo exacto de la embarcación se utilizó un GPS. Para medir la xCO₂ se usó un equipo infrarrojo *NDRI* (LICOR de aquí en adelante; LI-840A; Figura 4), el cual mide con una frecuencia de dos segundos. El LICOR estaba conectado a una bomba de aire que recambiaba el aire del

equilibrador, dicho aire tenía la señal de $x\text{CO}_2$ presente en el agua de mar. En este equipo se usaron como estándar: (1) aire con un valor de $x\text{CO}_2$ conocido, en este caso se usó un tanque de aire comprimido (450 ppm) y (2) aire libre de CO_2 (0 ppm), que era aire de la atmósfera pasado por un filtro de cal sodada para remover totalmente el CO_2 . El sistema de medición de $x\text{CO}_2$ (bombas de aire y LICOR) era controlado por un software hecho a la medida (*Monterey Bay Aquarium Research Institute*), el cual realizaba mediciones de los gases estándar cada hora, a manera de control de calidad.

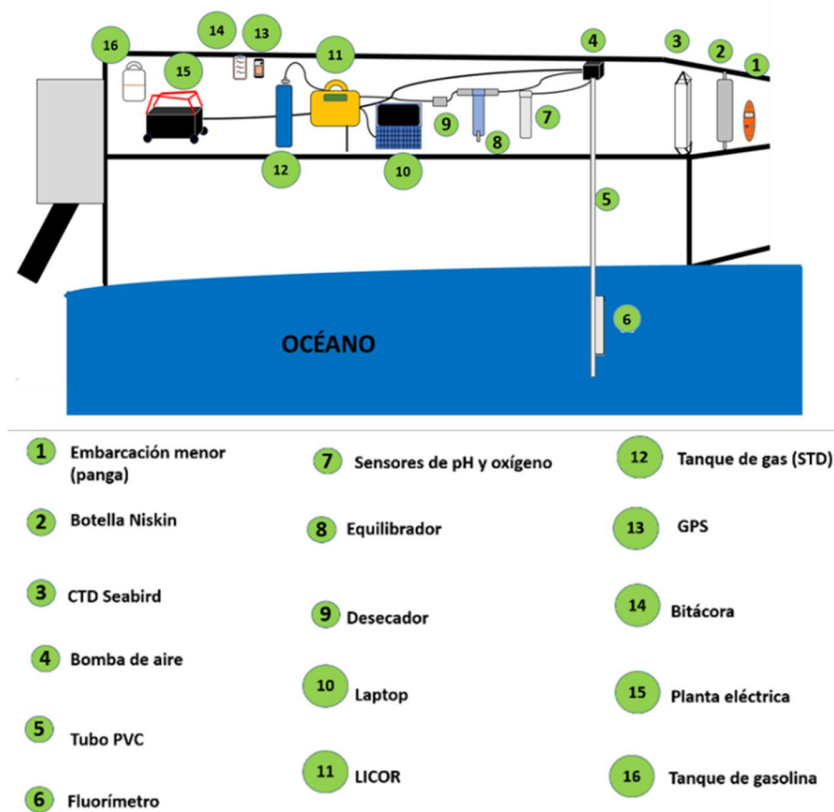


Figura 4. Esquema de un corte transversal de una embarcación menor y la distribución de la instalación de equipos, sensores y sistema de bombeo de agua de mar embarcación para la medición directa de $x\text{CO}_2$ y recolecta de muestras discretas en BLA.

5.4. Determinación de pH en las muestras de agua de mar

El análisis de pH se realizó siguiendo el proceso descrito por Clayton y Byrne (1993). Para lo cual se utilizó un espectrofotómetro (USB 4000; Ocean Optics), el cual tiene una lámpara de tungsteno, y se usó el software de OceanView® para operar el espectrofotómetro. Posterior al acondicionamiento del espectrofotómetro, se calculó la exactitud y precisión utilizando como material de referencia un estándar TRIS de agua de mar (T32; 6/7/2017) fabricado por el laboratorio del Dr. Andrew Dickson en *Scripps Institution of Oceanography*. Es necesario que las mediciones se encuentren dentro de un intervalo de ± 0.0001 del valor medido al realizar la referencia. El procedimiento para medir muestras se basa en que la muestra sea medida a 25°C, para lo cual se usó un baño maría. Posteriormente, una alícuota de 50 mL fue transferida a una celda de vidrio cilíndrica de 10 centímetros de longitud. Después de tapar y limpiar la celda, se ingresó al espectrofotómetro para calcular la absorbancia de fondo del sistema de mediciones, es decir, el valor inicial que sirvió como blanco. Después, se adicionaron 5 μL del indicador meta-crisol púrpura (mCP) 10 mM, con los cuales se midió la absorbancia en tres longitudes de onda (434, 578 y 740 nm). Enseguida se le adicionaron otros 5 μL de mCP y se midió la absorbancia en las mismas longitudes de onda. Simultáneamente, se registraba la temperatura de la muestra antes de analizar la muestra. Para calcular el pH de las muestras se requería de la temperatura (en grados Kelvin) y salinidad, así como los datos extraídos de las absorbancias de cada adición de mCP. El pH fue calculado con un algoritmo para cada concentración de indicador. Por último, se promediaron los valores obtenidos en cada adición (5 y 10 μL) para conseguir el pH final de la muestra en escala de protones totales. Los datos se procesaron mediante las ecuaciones propuestas por Liu y colaboradores (2011).

5.5. Determinación de las concentraciones de carbono inorgánico disuelto

Las mediciones de carbono inorgánico disuelto se realizaron mediante el método coulométrico descrito por Johnson y colaboradores (1987), usando un coulómetro (CM5014, UIC). Este sistema requiere de dos soluciones (catódica y anódica) para promover la reacción de absorción del $\text{CO}_{2\text{gas}}$, el cual fue extraído de la muestra mediante la adición de una solución de ácido fosfórico al 8%.

El procedimiento inicia tomando una alícuota de 50 mL de una muestra discreta con una jeringa de plástico, la cual es pesada con una balanza analítica (Classic Plus, Mettler Toledo; ± 0.0001 g). Después, la alícuota se colocó en una celda de cristal hermética, en donde reaccionó con el ácido fosfórico con el fin de convertir los carbonatos y bicarbonatos a dióxido de carbono gas. La celda donde se lleva a cabo la acidificación utiliza gas nitrógeno como acarreador, con un flujo de 102 mL por minuto que transporta el $\text{CO}_{2\text{gas}}$ extraído de la muestra hacia otra celda en el coulómetro, la cual contiene la solución catódica. Cuando el $\text{CO}_{2\text{gas}}$ reacciona con la solución catódica, se forma un complejo en la celda de cristal localizada entre una fuente de luz y un fotodetector que registra cambios en la transmitancia (%T) cuando se realiza la titulación. En el interior de la celda se encuentra una membrana porosa que la separa en dos partes (medias celdas): (1) una parte con un electrodo de platino (cátodo) inmerso en una solución catódica (que actúa como indicador coulométrico de pH cambiando de color) y (2) una segunda parte con un electrodo de plata (ánodo) inmerso en una solución anódica. Cuando el $\text{CO}_{2\text{gas}}$ pasa de la celda de extracción a la celda con la solución catódica, reacciona formando ácido carbámico, que hace que el color indicador (azul claro) de la solución se desvanezca.

Conforme el %T se incrementa, se activa una corriente que se registra por el coulómetro en forma de conteos por minuto. Al ocurrir esto, ambos electrodos comienzan

a liberar bases OH⁻, neutralizando la solución y regresando el %T a su valor original. Posteriormente, la corriente se detiene y se registra el número de conteos por minuto que fueron necesarios para neutralizar la solución. Finalmente, en una base de datos (*e.g.*, Excel) se calculó la concentración de CO₂ de la muestra utilizando la siguiente fórmula:

$$DIC = (\text{Conteos} - \text{BLANCO} * T) / (\text{Factor} * m) \quad (6)$$

En donde, *Conteos* es el número final de conteos dados por el coulómetro, *B_{BLANCO}* es el número final de conteos al realizar un blanco (prueba de calidad realizada utilizando solamente ácido y el gas acarreador), *T* el tiempo de la titulación (minutos), *Factor* es el factor usado para calcular la concentración, y finalmente, *M* corresponde a la masa de la muestra (gramos).

Previo al análisis de las muestras, el equipo fue acondicionado con agua de mar. Para calcular la exactitud y precisión del equipo se usó material de referencia con valores del sistema del CO₂ conocidos. Este material de referencia (*i.e.*, subestándar) fue empacado y medido en el laboratorio de Oceanografía Química del Instituto de Investigaciones Oceanológicas el 26 de septiembre del 2018. El subestándar permitió asegurar una precisión y exactitud de $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

5.6. Determinación de la alcalinidad total

La alcalinidad total fue medida por titulación en una celda abierta usando la técnica de Hernández-Ayón y colaboradores (1999), con una precisión y exactitud de $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Todo es controlado mediante un programa de Visual Basic®. Para esto, el equipo es acondicionado mediante inyecciones de agua de mar filtrada (aproximadamente 5 adiciones). Después del acondicionamiento, se calculó la exactitud y precisión al medir usando el material de referencia del laboratorio (*i.e.*, subestándar). Para el análisis del DIC, se extrajo una alícuota de 50 mL de la muestra discreta con una jeringa de plástico, la cual se pesó con una balanza analítica (Classic Plus, Mettler Toledo; $\pm 0.0001 \text{ g}$). La muestra se inyectó a una celda de cristal abierta, la cual es mantenida a 20°C mediante un termocirculador, y con la ayuda de un agitador magnético. Con un dosificador de uso universal (865 Dosimat plus; Metrohm) se añadió ácido clorhídrico ($\text{HCl} \sim 0.1 \text{ N}$ con fuerza iónica 0.7) para promover la protonación de carbonatos a bicarbonatos (*i.e.*, titular la muestra). Después de la acidificación, se agregó aire libre de CO_2 a un flujo de 100 mL por minuto para promover la liberación del CO_2 producido. Después de aproximadamente 5 minutos, mediante un *script* de Matlab®, se realizó el cálculo para conocer la concentración de AT ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) de cada muestra usando como variables la masa de la muestra y la temperatura del ácido al iniciar la titulación.

5.7. Cálculo de variables del sistema del CO₂

Se calculó la presión parcial de CO₂ (pCO₂) de cada muestra discreta usando combinaciones de los valores medidos de DIC, AT y pH, además de la profundidad (*i.e.*, 0 metros), salinidad y temperatura. Para los cálculos se usó el software CO2SYS (Lewis y Wallace, 1998). Posteriormente, se calculó la diferencia de pCO₂ entre el aire y el agua ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2 \text{ agua} - p\text{CO}_2 \text{ atmósfera}$) para evaluar si la superficie del mar en BLA actúa potencialmente como fuente o sumidero de carbono (Figura 5). Para el valor de pCO₂ de la atmósfera se consideró un valor de 408.2 ppm registrado para el mes de agosto de 2018, obtenido del Observatorio de Mauna Loa (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>). Los valores positivos del $\Delta p\text{CO}_2$ indican que puede presentarse un flujo de CO₂ del océano a la atmósfera, mientras que valores negativos indican un potencial flujo atmósfera - océano (Figura 5).

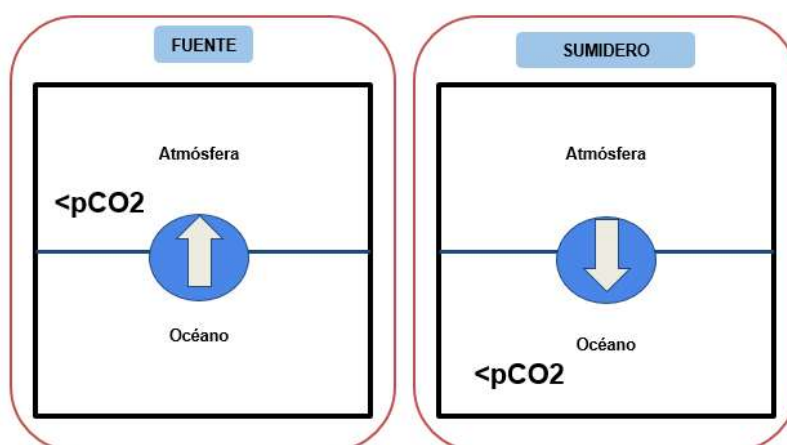


Figura 5. Esquema indicando la dinámica de la pCO₂ y la interpretación del $\Delta p\text{CO}_2$. La línea negra continua señala la interfase océano-atmósfera. La flecha blanca señala la dirección del flujo considerando la presión parcial del CO₂. Si la pCO₂ es menor en la atmósfera que en el océano, el flujo es positivo, representando al océano como una fuente de CO₂ hacia la atmósfera. En un escenario contrario (si la pCO₂ es menor en el océano) el flujo es negativo, representando un sumidero de CO₂.

5.8. Perfiles verticales con CTD

En 5 de las estaciones se realizaron perfiles de temperatura, conductividad (salinidad) y presión con un CTD autónomo (SBE25plus, SBE, WA). El CTD medía a una tasa de 16 Hz, y en este estudio fue desplegado hasta un máximo de 35 m. El CTD tenía anexo un sensor de oxígeno disuelto (OD; sensor de membrana; SBE 43, SBE; $\pm 2\%$ de saturación) el cual no fue calibrado previo al transecto. Sin embargo, se consideró que las mediciones de OD fueron de buena calidad usando la calibración de fábrica debido a que el sensor de oxígeno disuelto dio resultados coherentes con la variabilidad espacial de BLA.

Además, el CTD contaba con un fluorímetro (SeaOWL UV-A, WetLabs), el cual arrojaba valores de clorofila A (F-Chla; $\mu\text{g L}^{-1}$). A pesar de que este sensor tampoco fue calibrado previo al estudio, se consideró que la fluorescencia es una variable proxy de la clorofila a. Por tanto, para fines meramente descriptivos del trabajo, se presentarán en estas unidades, tomando con precaución el hacer inferencias sobre producción primaria.

5.9. Análisis de la marea

Para verificar si el ciclo de mareas fue un factor de variabilidad en los parámetros del sistema del CO_2 medidos durante el transecto, o si ocasionó el recambio de agua de mar, se realizó la predicción de la altura de la marea (mm). Para esto se utilizó el software MAR V1.0 (CICESE, 2015) para hacer predicciones del ciclo de marea cada 30 minutos para el día 29 de agosto de 2018, usando como referencia el nivel medio de mar.

5.10. Procesamiento de datos

Se calcularon las medias, desviaciones estándar, y valores mínimo-máximo de los datos de las series de tiempo de la $x\text{CO}_2$ (medición directa), así como de las mediciones discretas de variables del sistema del CO_2 (medición indirecta). Se evaluó la normalidad de los datos visualmente por medio de histogramas de frecuencia.

Con el fin de evaluar el desempeño (*i.e.*, precisión y exactitud) del sistema de $x\text{CO}_2$ portátil (LICOR) para la zona costera, se llevaron a cabo regresiones lineales simples entre las mediciones directas de $x\text{CO}_2$ obtenidas con el equipo LICOR 840-A (variable independiente) y las mediciones indirectas de $p\text{CO}_2$ y $x\text{CO}_2$ obtenidas de muestras discretas (calculadas a partir de AT, DIC, pH, profundidad, salinidad y temperatura; variable dependiente). Se consideró significancia estadística cuando $p < 0.05$.

6. RESULTADOS

Los resultados presentados a continuación se dividen en dos secciones. En una primera sección se evaluará un sistema de medición de la presión parcial del CO₂, mencionando los procesos de calibración posteriores al transecto realizado en BLA, así como los valores de pCO₂ obtenidos de las muestras discretas mediante el software CO2SYS. En una segunda sección se presentan los resultados de la variabilidad espacial del sistema del CO₂ en la bahía durante el transecto, lo cual pudiera reflejar las condiciones de BLA para verano.

6.1. Evaluación de un sistema de medición de la presión parcial del CO₂ en la zona costera

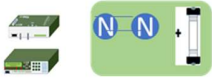
6.1.1. Estandarización de las concentraciones de gases

Como primer paso después de realizar el transecto a lo largo de las 13 estaciones de BLA, se realizó una estandarización de los valores de los gases utilizados en campo.

Para esto se realizaron 5 experimentos de medición simultánea de xCO₂ (ppm) utilizando dos analizadores de infrarrojo: (1) un sistema de medición infrarrojo LICOR usado en el laboratorio (LICOR 7000; LICOR), y (2) un sistema infrarrojo usado en el sistema de medición portátil de xCO₂ (LICOR 840-A; LICOR). Los experimentos consistieron en medir: (a) gas nitrógeno directo (N₂), es decir, sin alguna sustancia que atrape vapor de agua (*i.e.*, desecador de perclorato de magnesio), (b) N₂ con desecador, (c) gas estándar (*i.e.* aire comprimido con un valor de xCO₂ conocido), (d) gas estándar con desecador, y (e) gas estándar medido sólo desde el sistema de medición de xCO₂.

En la tabla II se muestra la estadística descriptiva y la diferencia entre las medias de cada equipo LICOR (*delta*) en los diferentes experimentos de estandarización de gases. De estos, se seleccionaron los experimentos que simulaban las condiciones de campo (experimentos *c* y *e*) y se realizó un cálculo de desplazamiento (de aquí en adelante *offset*) general para los datos del transecto, que fue de 147 ppm (*i.e.*, 479 ppm - 332 ppm = 147 ppm). Posteriormente, agregándose el *offset* individual del experimento *c*, obteniendo finalmente un desplazamiento de datos de 167 ppm.

Tabla II. Media ($\pm$ desviación estándar) y deltas de valores de xCO₂ calculados entre equipos infrarrojos para cada experimento de estandarización de gases. Se muestra el número de valores incluidos en el cálculo de la media y desviación estándar.

Experimento	LI840-A (ppm)	LI7000 (ppm)	Delta
1) 	-4.15 ± 0.09 (n= 643)	17.73 ± 0.89 (n= 643)	21.88
2) 	-3.72 ± 0.07 (n= 502)	19.86 ± 0.39 (n= 502)	23.59
3) 	478.81 ± 1.58 (n= 489)	499.29 ± 0.85 (n= 489)	20.49
4) 	476.56 ± 0.32 (n= 551)	496.16 ± 3.27 (n= 551)	19.61
5) 	331.72 ± 1.28 (n= 618)	-	-

6.1.2. Evaluación de métodos de calibración usando gases

Durante el transecto, se realizaron 4 eventos de calibración interna del sistema de medición de $x\text{CO}_2$. Un evento consistía en la medición de tres gases: (1) aire de la atmósfera, (2) un valor de cero (*i.e.*, aire de la atmosfera libre de CO_2 usando un filtro con cal sodada) y (3) el valor del gas estándar. Para el caso de las mediciones del aire de la atmósfera y el valor de cero, se usó un disecador para remover el vapor de agua. Estos eventos se repetían cada hora automáticamente (frecuencia predeterminada en el software del fabricante, MBARI). Para la calibración se consideraron solo aquellas mediciones de gases con valores de CO_2 conocidos, esto es, la medición del valor cero y del gas estándar (0 y 475 ppm, respectivamente).

En total, se evaluaron cuatro métodos de calibración usando estos valores conocidos, en donde se compararon los datos medidos contra los observados mediante una regresión lineal: (a) una regresión global de los cuatro eventos; (b) regresiones entre eventos de calibración interna usando gases; (c) el *offset* calculado en el apartado previo, y (d) el *offset* más la deriva entre cada uno de los eventos (*delta* entre valores estándar medidos en cada episodio).

Para la regresión global (calibración a), se compararon 8 datos de valores medidos contra 8 valores esperados, (Tabla III), con lo cual se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 1.483 x (\pm 0.003) + 2.23 (\pm 0.71); p < 0.05, n = 8 \quad (7)$$

En donde x es el dato crudo medido por el sistema portátil para medir $x\text{CO}_2$. La regresión presentó un coeficiente de correlación (r) de 0.99, un coeficiente de determinación (r^2) del mismo valor, y valores $p < 0.05$ para el intercepto, pendiente y modelo de regresión, por lo cual se consideró estadísticamente significativa.

Tabla III. Datos medidos y esperados obtenidos en cada *evento* del transecto.

Evento	xCO ₂ observada	pCO ₂ esperada
	ppm	μatm
1	-1.99	0
2	-1.56	0
3	-1.31	0
4	-1.15	0
1	320.45	475
2	319.06	475
3	318.07	475
4	317.43	475

En la regresión por episodios (calibración *b*) se realizaron tres regresiones, una para los eventos 1 y 2, otra para el 2 y 3 y finalmente otra para los eventos 3 y 4. Los valores obtenidos para la pendiente e intercepción de cada regresión se muestran en la Tabla IV. Este tipo de calibración funcionó bien para los datos presentes dentro de los cuatro eventos de calibración, pero excluye a los valores previos y posteriores a dichos eventos, dejando fuera del ajuste a las estaciones 1-3 y 11-13 (Figura 2). Además, los datos usados para cada regresión no se consideran suficientes para realizar una regresión.

La calibración *c* usando gases estándar fue descrita en la parte anterior (Sección 6.1.1), y fue el resultado de los experimentos de comparación entre mediciones de los gases estándar contrastando entre dos equipos distintos de equipos infrarrojos (LICOR, modelos 7000 vs. 840-A). Dichos experimentos dieron un resultado de 167 ppm, valor que debería ser añadido a los valores crudos obtenidos en campo.

Tabla IV. Pendiente e intercepto de cada una de las regresiones realizadas en la calibración *b* usando gases estándar. En donde *X* corresponde a la $x\text{CO}_2$ medida por el sistema en campo (ppm), mientras que *Y* corresponde a la $x\text{CO}_2$ calculada con la ecuación resultante ($y = ax + b$; ppm). Se añaden las incertidumbres de cada variable y los datos obtenidos del análisis de varianza realizado.

Eventos	y = ax+b		Análisis de varianza		
	Valor x (a)	Intercepción (b)	N	F	p
	xCO₂ (ppm)				
1-2	1.477 (± 0.003)	2.62 (± 0.76)	4	1.95E+05	5.12E-06
2-3	1.484 (± 0.002)	2.13 (± 0.53)	4	3.93E+05	2.55E-06
3-4	1.489 (± 0.002)	1.83 (± 0.35)	4	9.35E+05	1.07E-06
Promedio	1.483 (± 0.003)	2.19 (± 0.23)			

Para el análisis de la deriva del equipo (calibración *d*), se calcularon diferencias entre los valores del gas estándar obtenidos en cada evento (aire con valor de $p\text{CO}_2$ conocido y aire libre de CO_2), y fueron sumados a todos los valores entre dichos eventos. En la Tabla V se muestran los resultados. Dicha diferencia indica el valor que debe ser agregado al *offset* general y añadida a los datos presentes entre cada par de eventos. Sin embargo, al igual que la opción *b*, esta opción no permitiría corregir a todos aquellos datos anteriores al primer evento y posteriores al cuarto evento de calibración con gases estándar.

Tabla V. Derivas calculadas entre eventos.

Eventos	Deriva (ppm)
1-2	1.4
2-3	1.0
3-4	0.6

Finalmente, se eligió a la opción de calibración *a*, la regresión lineal general, ya que esta regresión se ajusta a un mayor número de datos (mayor tamaño de muestra), y hay

mejor relación entre las mediciones *in situ* y las previamente conocidas. Además, el número de datos incluidos del transecto es mayor con esta opción, ya que no excluye datos previos ni posteriores a los eventos de calibración con gases estándar.

Adicionalmente, con el fin de determinar el error en la medición de $x\text{CO}_2$ con el sistema portátil, los valores medidos en campo y calibrados con los gases (*i.e.*, calibración *a*; valor medido) fueron contrastados con valores calculados de $x\text{CO}_2$ de las muestras discretas (*i.e.*, valor esperado; software CO2SYS). Con estos valores se calcularon el error absoluto (promedio de la diferencia del valor medido y el valor esperado) y el error relativo ($\% \text{ error} = |\text{valor medido} - \text{valor esperado}| / (\text{valor esperado}) * 100$), para finalmente obtener un error relativo del 2.3% en la medición de la $x\text{CO}_2$ con el equipo portátil, lo cual equivale a ± 11.6 ppm ($n = 13$; Figura A.1). Cabe mencionar que en el cálculo de estos valores se incluyeron datos relativamente bajos de $x\text{CO}_2$ detectados en las muestras discretas, pero que el sistema portátil no detectó por sí mismo (recuadros rojos de incisos A, B y C en Figura A.1).

Estos datos pudieran estar reflejando procesos biológicos, los cuales serán abordados en siguientes secciones. A manera de contraste, se calculó el error de las muestras discretas ($x\text{CO}_2$ en ppm) asumiendo el error de los datos de DIC ($\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$), con lo cual se obtuvo un error de ± 7.0 ppm ($n = 13$), el cual refleja el error de fondo de las muestras discretas para este parámetro, y es un valor cercano al calculado para las mediciones de $x\text{CO}_2$ con el sistema portátil (± 7.0 vs. ± 11.6 ppm, respectivamente).

6.1.3. Contraste de mediciones de CO₂ de muestras discretas y mediciones directas en campo

Los datos de AT, pH, DIC y salinidad de las muestras superficiales recolectadas en las 13 estaciones incluidas en el transecto fueron usados en el cálculo de la pCO₂ usando distintos pares de variables del sistema del CO₂ (DIC-AT, pH-DIC y pH-AT; Figura 6). En la Tabla VI se muestran los datos obtenidos por estación, así como la media y desviación estándar de cada variable. En la figura 6 se puede observar que la pCO₂ muestra un patrón similar entre estaciones, con excepción del par DIC-AT en las estaciones 1 y 7, donde la pCO₂ resulta mayor y menor, respectivamente. Además, se presentó un desplazamiento (*i.e.*, diferencia en pCO₂ calculada) de los pares pH-AT y pH-DIC de 105 (± 17) y 117 (± 20) μatm , respectivamente, a lo largo de las 13 estaciones.

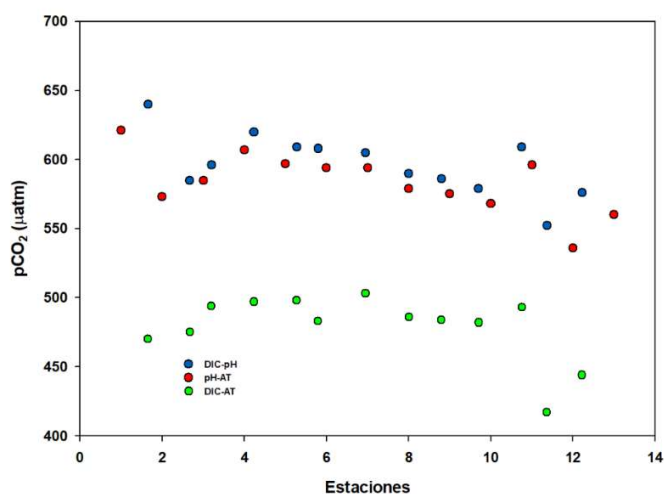


Figura 6. Valores de la presión parcial del CO₂ (pCO₂) calculada para distintos pares de variables del sistema del CO₂ en muestras discretas superficiales por estación del transecto.

Tabla VI. Valores medidos y calculados de variables del sistema del CO₂ a partir de muestras discretas por estación. Se muestran temperatura, salinidad, carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (AT), pH (calculado a 25°C). Se calcularon 3 valores de pCO₂ con las parejas: DIC-AT, DIC-pH y AT-pH. En la última columna se muestran los valores puntuales de xCO₂ medidos en campo. Se incluyen el promedio ($\pm$ desviación estándar). Los valores en color rosa son interpolados del valor más cercano. En azul se presentan los datos faltantes, para los cuales se usó el promedio de las otras estaciones. En amarillo se señalan los valores máximo y mínimo de cada variable.

Estación	Temperatura (°C)	Salinidad (PSU)	CID (μmol kg-1)	pH (25°C)	AT (μmol kg-1)	pCO ₂ DIC-AT (μatm)	pCO ₂ DIC-pH (μatm)	pCO ₂ pH-AT (μatm)	xCO ₂ medido (ppm)
1	27.8	35.34	2075	7.924	2379	470	621	640	510
2	27.8	35.35	2077	7.957	2379	475	573	585	510
3	27.8	35.35	2086	7.951	2380	494	585	596	513
4	27.8	35.35	2084	7.935	2376	497	607	620	524
5	27.8	35.35	2083	7.942	2374	498	597	609	515
6	28.5	35.35	2073	7.953	2377	483	594	608	521
7	28.5	35.36	2080	7.955	2376	503	594	605	515
8	29.2	35.38	2070	7.974	2379	486	579	590	504
9	28.9	35.41	2072	7.972	2380	484	575	586	505
10	29.2	35.37	2064	7.980	2374	482	568	579	502
11	29.2	35.36	2074	7.963	2380	493	596	609	508
12	28.0	35.34	2053	7.983	2387	417	536	552	502
13	29.1	35.36	2055	7.982	2384	444	560	576	495
Promedio	28.4	35.4	2073	7.959	2379	479	584	596	510
Desviación estándar	0.6	0.0	10.2	0.019	3.7	24.0	21.9	22.3	8.1

Con el fin de contrastar ambas mediciones de CO₂ gas (mediciones discretas vs. mediciones directas en campo), se realizaron regresiones entre la pCO₂ calculada con cada par de variables del CO₂, y los valores medidos en campo después de la calibración (xCO₂; Tabla VII; Figura 6). Aunque las regresiones son significativas ($p < 0.05$), los valores p del intercepto resultan mayores a 0.05 (Tabla VII) por tanto, no resultan significativos y estadísticamente se consideran cero.

Tabla VII. Estadística descriptiva de las regresiones de mediciones en campo contra muestras discretas.

Pendiente	Intercepto	r^2	r	Valor P de la regresión	Valor P del intercepto	Valor P de la pendiente	F
1.85	-470.6	0.340	0.630	0.021	0.208	0.021	7.29
1.90	-384.7	0.450	0.700	0.007	0.217	0.007	10.85
1.86	-354.6	0.410	0.680	0.011	0.278	0.011	9.38

Posteriormente, se graficaron las tres regresiones (Figura 7), para comparar el ajuste en el gráfico. Tomando en cuenta la dispersión de los datos en la gráfica 7, se puede concluir que los datos medidos en campo resultan muy similares a los calculados con muestras discretas de DIC-AT. De acuerdo con lo que indica la gráfica 7, la pareja pH-AT resulta la mejor opción, debido a que el modelo lineal propuesto se ajusta a un mayor número de datos.

Sin embargo, considerando el gráfico, los valores de $p\text{CO}_2$ obtenidos con la pareja DIC-AT se asemejan más a los datos de campo, además de que no presenta el desplazamiento de 105 y 117 μatm antes mencionado ($p\text{CO}_2$ calculado con pares pH-AT y pH-DIC, respectivamente).

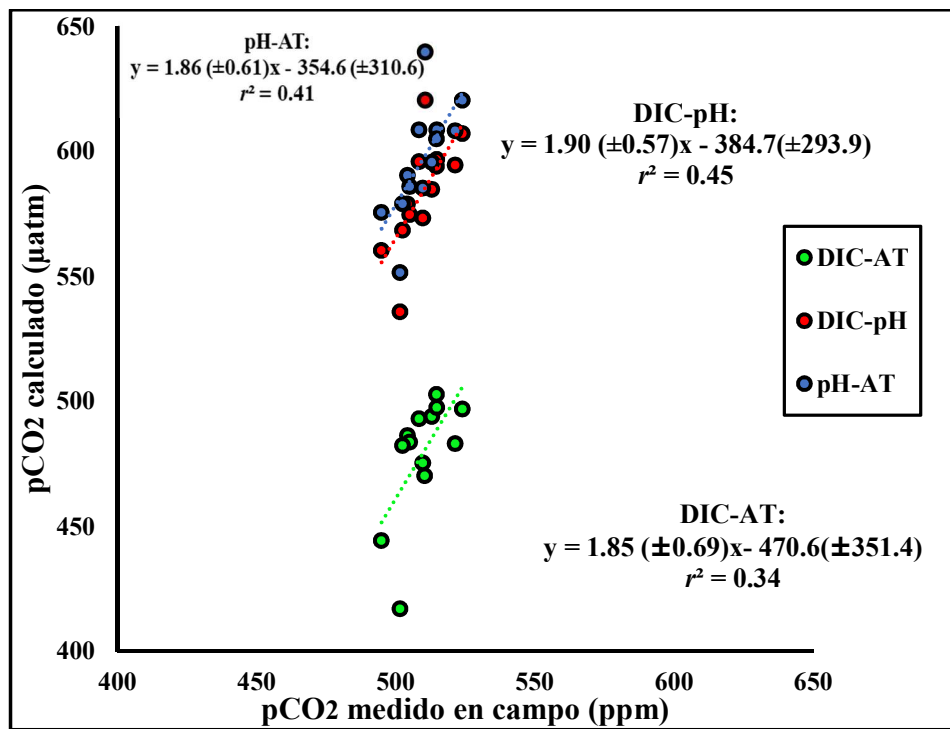


Figura 7. Diagrama de dispersión de mediciones directas de $x\text{CO}_2$ en campo (ppm) contra valores de $p\text{CO}_2$ calculado a partir de muestras discretas (μatm) usando diversos pares de variables del sistema del CO_2 . Se muestra la línea de regresión del modelo propuesto (línea discontinua), la ecuación lineal propuesta, y el coeficiente de determinación de los datos (r^2).

6.2. Variabilidad espacial del sistema del CO₂ en Bahía de los Ángeles en condiciones de verano

Para esta sección, los resultados obtenidos con el CTD y muestras discretas serán presentados por las siguientes zonas: (1) al norte con valores altos de DIC, baja temperatura y una columna homogénea (Uribe-López *et al.*, 2018), dicha zona se encuentra representada por la estación 1 del transecto, (2) una zona de transición entre la zona oceánica y el área más sureña dentro de la bahía, la cual será mencionada como zona central. Por último, (3) la tercera zona localizada al sur de la bahía, y será representada por las estaciones 11 y 13, las cuales presentaron temperaturas mayores (hasta 29 °C), valores de fluorescencia mayores (hasta 3 $\mu\text{g kg}^{-1}$), y valores altos de oxígeno disuelto ($\geq 160 \mu\text{mol kg}^{-1}$), características que se asociaron al parche fitoplanctónico característico presente en la zona.

6.2.1. Perfiles obtenidos con CTD

Con respecto a la cobertura espacial del transecto, la zona norte es representada solamente por la estación 1 debido a que los perfiles de las estaciones 3 y 5 no pudieron ser realizados. La zona central es representada por las estaciones 7 y 9 y la zona sur considera los perfiles de las estaciones 11 y 13.

En la zona norte, la salinidad se mantuvo constante en la columna de agua, con un valor de 35.35 ± 0.03 UPS. La temperatura fue homogénea en la columna, con una ligera disminución al aumentar la profundidad. Presenta un máximo de 27.75°C y un mínimo de 26.2°C . La estación 1 al norte de BLA se encuentra conectada con el CB, lo que explicaría que el agua sea de menor temperatura comparada con la de las otras estaciones más sureñas. El oxígeno disuelto presenta un máximo en superficie de $180 \mu\text{mol kg}^{-1}$, y un intervalo de valores pequeño, desde 180 hasta $140 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Finalmente, la fluorescencia presenta el máximo cercano a los 5 metros, con un valor de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de F-Chla, donde se observa la formación de un “parche” entre los 3 y 7 m, con los valores máximos de clorofila de la estación. Este parche se atribuyó a la entrada de agua oceánica del CB rica en fitoplancton (Figuras 8 a la 11).

La zona central de BLA fue caracterizada por Uribe y colaboradores (2018), como un sitio de transición entre las condiciones oceánicas (norte) y la zona del parche fitoplanctónico (sur), y en este trabajo representa las estaciones 7 y 9 del muestreo de agosto del 2018.

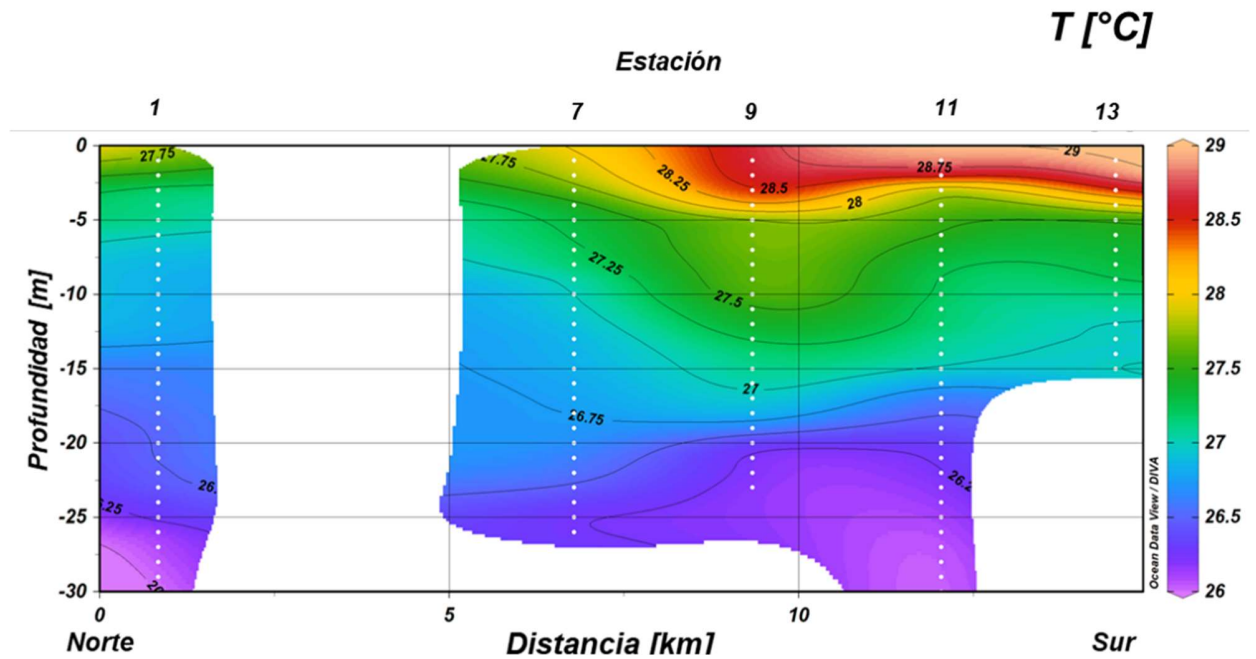


Figura 8. Perfiles de temperatura realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada uno. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isotermas representan la temperatura de la bahía en grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$).

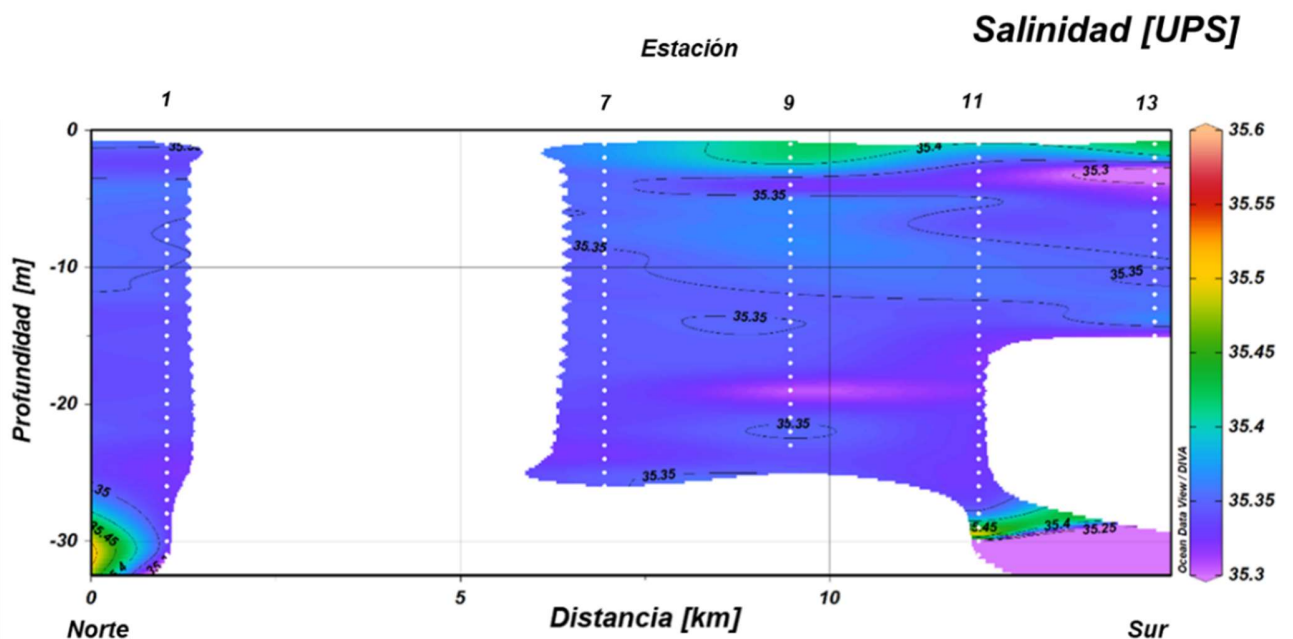


Figura 9. Transecto de perfiles de salinidad realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada perfil. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isohalinas representan la salinidad de la bahía en unidades prácticas de salinidad (UPS).

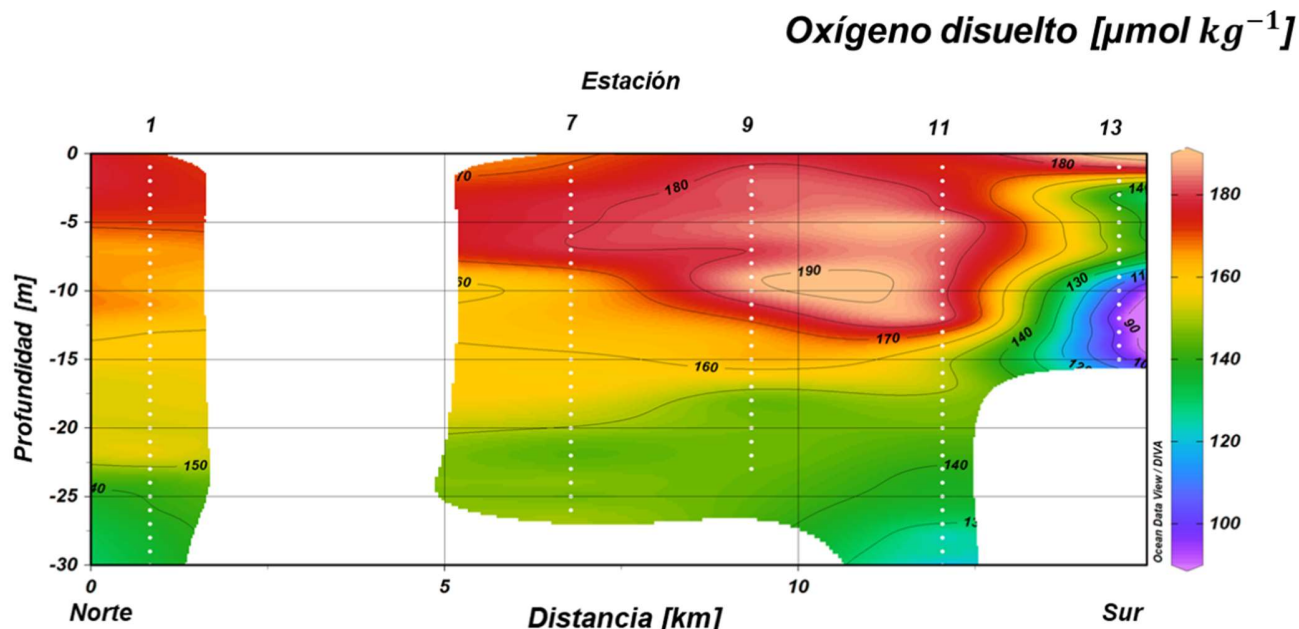


Figura 10. Transecto de perfiles de oxígeno disuelto realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada uno. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isolíneas representan la concentración de oxígeno disuelto de la bahía en micromoles entre kilogramo ($\mu\text{mol kg}^{-1}$).

En esta zona, la salinidad se mantiene constante en la columna de agua, con 35.35 ± 0.02 UPS. La temperatura superficial es mayor que en la zona norte, con 27.9 °C, y gran parte de la columna presentó temperaturas entre los 26.5 y 27 °C, con un promedio de 27.1 ± 0.6 °C. El perfil de OD es similar a la zona norte, con una relación inversamente proporcional a la profundidad. Es en esta zona donde comenzaba un parche de elevadas concentraciones de OD que se mantiene hacia el sur hasta después de la estación 12.

Al igual que en la estación 1, se observó un parche (posiblemente el antes descrito) con elevadas concentraciones de clorofila ($2.5 \mu\text{g L}^{-1}$). Al sur de esta zona, la isoterma de 27.5 °C, presente en superficie presentó un hundimiento de los 5 a los 11 m,

la cual pudiera asociarse con la entrada de agua oceánica a través de las islas (*i.e.*, Isla Cabeza de Caballo). Con respecto al oxígeno, de los 5 a los 11 m se presentó un parche con concentraciones mayores al resto de las estaciones, con un valor máximo de 190 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, cuyo inicio y parte media se ajusta al límite de un parche de valores mínimos de clorofila.

Con respecto a la zona sur de BLA, se observó una variación mínima en la salinidad, con un máximo de salinidad en el fondo (35.60 UPS). Además, en esta zona se distingue lo que podría representar la parte final del parche de máximo oxígeno antes descrito (hasta los 12 m) y máximo de clorofila (10-17 m). Esto coincide con la ubicación habitual de un parche de fitoplancton y con el hundimiento en las isotermas (27.5 y 27.3 °C).

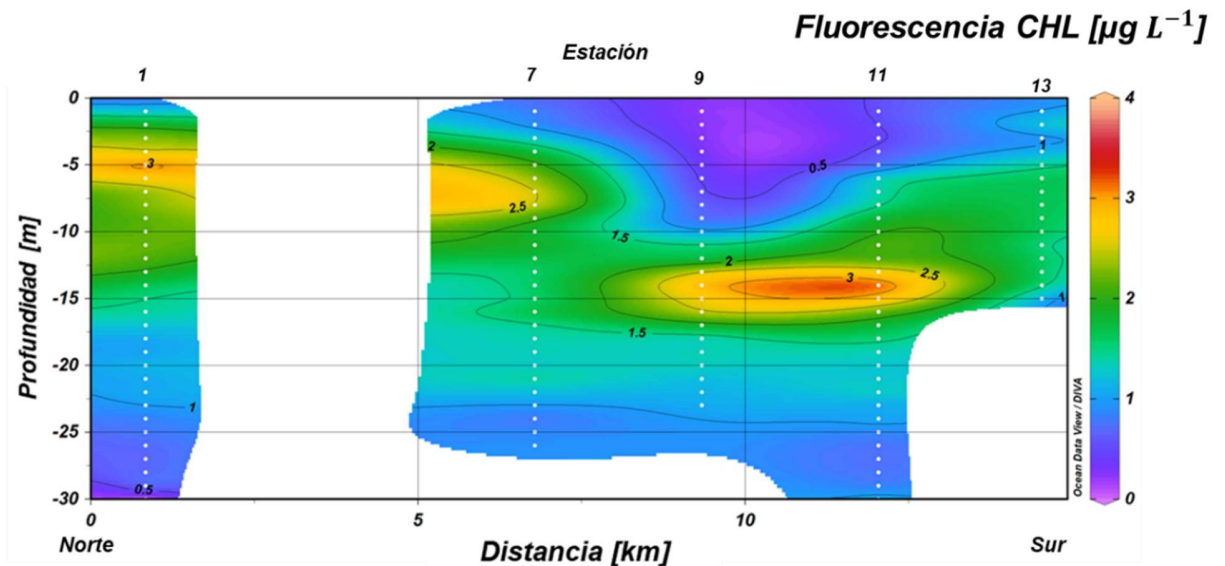


Figura 11. Transecto de perfiles de fluorescencia realizados con el CTD. En el eje X se observa la distribución de las estaciones y en el eje Y la profundidad de cada uno. Los puntos blancos representan los lances de CTD. Las isolíneas representan la concentración de clorofila (fluorescencia) de la bahía en microgramos entre kilogramo ($\mu\text{mol kg}^{-1}$).

En la parte más sureña de la bahía, que a su vez es la más somera del transecto, la salinidad se mantuvo homogénea, con un intervalo máximo de 0.05 PSU. La temperatura superficial alcanzó los 29.0 °C y disminuyó con la profundidad, presentando un gradiente vertical. El aumento en la temperatura superficial podría deberse al tiempo de residencia del agua en esta zona. Las concentraciones de OD fueron mayores en superficie ($173 \pm 13 \mu\text{mol kg}^{-1}$) y disminuyeron con la profundidad, llegando hasta $93 \mu\text{mol kg}^{-1}$ a los 12 m (Figura 10). Finalmente, la forma del perfil de fluorescencia sugería que era una continuación del parche presentado en las estaciones anteriores, con un intervalo de 0.9 a $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$.

6.2.2. Perfiles de muestras discretas

Con respecto al pH, el transecto mostró una ligera estratificación en la zona norte, la cual se fue incrementando hacia el sur; en la figura 12 se observa que en la zona correspondiente a la estación 13 se muestra el valor mínimo medido durante el transecto. En la superficie de la zona norte se presentó un valor de pH promedio de 7.942 ± 0.015 unidades (Figura 12), mientras que en el fondo se encontraron valores más bajos de pH, con un promedio de 7.880 ± 0.004 . Para la zona central, el pH en superficie fue mayor con respecto a la zona norte, con un valor promedio de 7.959 ± 0.014 unidades de pH; mientras que en el fondo se obtuvieron valores bajos, muy similares a la zona anterior, con un promedio de 7.877 ± 0.007 unidades de pH.

En la zona sur el pH superficial aumentó, llegando a 7.977 ± 0.010 unidades de pH, mientras que en el fondo se presentó un patrón interesante, una disminución en el valor de pH hasta 7.821 ± 0.089 unidades de pH. Además, en la estación más somera (15 m) de esta zona se presentó el valor mínimo global de 7.759 unidades de pH.

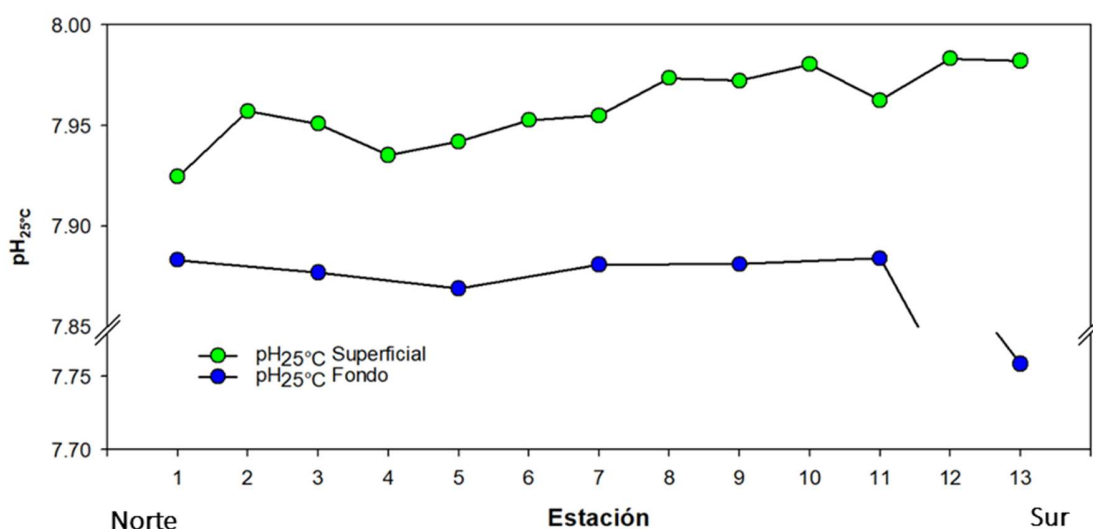


Figura 12. Transecto de pH_{25°C} medido en muestras discretas. En verde se muestran los valores de pH_{25°C} medidos en muestras superficiales y en azul los correspondientes al pH_{25°C} en el fondo de cada estación. Nótese el quiebre en la escala del eje Y.

En general, el patrón espacial y vertical del DIC (Figura 13) fue opuesto al pH, en donde se presentaron los valores superficiales más altos en las estaciones del norte y los más bajos hacia el sur. En el fondo los valores de DIC fueron mayores comparados con la superficie, y presentan un máximo en la estación 13, justo donde el pH es mínimo. En el norte, los valores de DIC superficiales fluctuaron entre 2075 y 2086 (2081 ± 5) $\mu\text{mol kg}^{-1}$, mientras que en el fondo variaron entre 2142 y 2118 (2130 ± 17) $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Para la zona central, las concentraciones de DIC superficiales presentaron un

promedio de $2076 \pm 6 \mu\text{mol kg}^{-1}$, mientras que en el fondo se encontraron valores entre los 2119 y 2127 ($2123 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Finalmente, en la zona sur se presentaron los valores más bajos en superficie, incluso más bajos que en el fondo, por lo que pueden asociarse al consumo por parte del parche permanente de fitoplancton presente en el sitio. Algo interesante para mencionar en esta zona es que los valores altos de DIC en el fondo de la estación 13 coincidieron con el mínimo del oxígeno disuelto medido con el CTD, lo que podría indicar que hay otro proceso influyendo en el sitio, además de la actividad fitoplanctónica.

Como primera aproximación se propone que la influencia de agua subterránea proveniente de afloramientos de agua dulce subterránea del acuífero Bahía de los Ángeles, ubicado al sur del poblado. Documentos de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2015) mencionan que el flujo subterráneo ocurre de sur a norte, por lo que potencialmente podría influir en la química del agua de la bahía. Los valores en superficie van desde los 2053 hasta 2074 ($2062 \pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Mientras que en el fondo se presenta un gradiente bastante pronunciado, con 2115 y 2171 ($2143 \pm 40 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

La alcalinidad total (Figura 14) mostró valores relativamente constantes, con una media global de $2378 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$. En la zona norte, la superficie del agua presentó un intervalo entre 2376 y 2380 ($2379 \pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$), mientras que en el fondo se obtuvieron valores entre 2377 y 2378 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

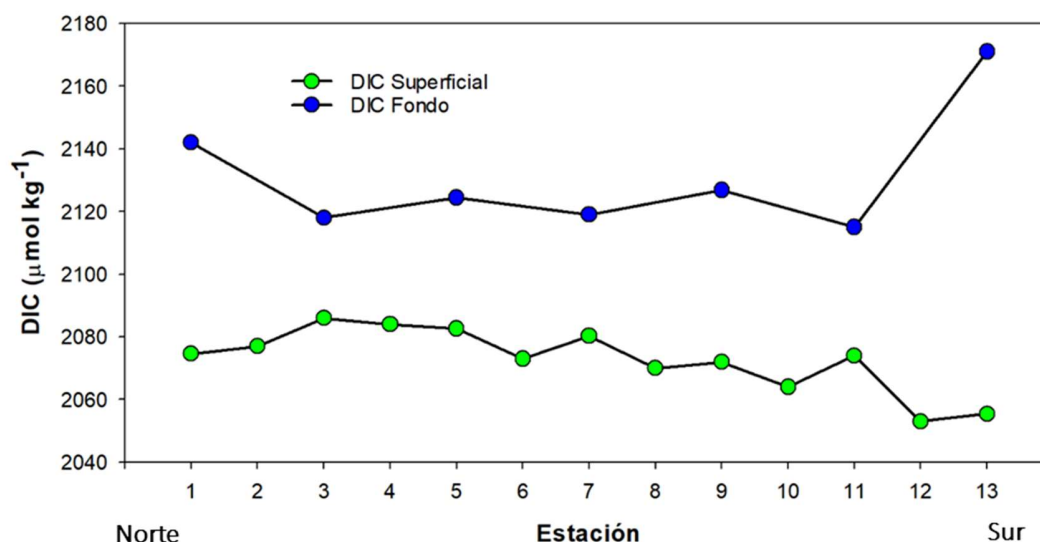


Figura 13. Transecto de carbono inorgánico disuelto (DIC) medido en muestras discretas. En verde se muestran los valores de DIC medidos en muestras superficiales y en azul los correspondientes al DIC en el fondo de cada estación.

En la zona central, los valores superficiales tuvieron un promedio de 2377 ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, oscilando entre los 2374 y 2380 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, mientras que en el fondo fluctuó entre 2370 y 2379 (2376 ± 5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). En la estación 5 se presentaron los valores mínimos en ambas profundidades, aunque no fueron considerados relevantes debido a que, un gradiente 5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ no es representativo porque tal diferencia es cercana al error de la medición de ± 3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Finalmente, en la zona sur se encontró el máximo general (2387 $\mu\text{mol kg}^{-1}$); en la superficie se encontraron valores entre 2374 y 2384 (2381 ± 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$), valores similares a los medidos en el fondo, con valores entre 2376 y 2385 (2381 ± 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$).

Adicionalmente, se realizó una correlación entre el DIC y la temperatura de las muestras discretas recolectadas durante el muestreo. Se encontró una relación negativa alta y significativa, indicando que valores altos de DIC corresponden con valores bajos de temperatura ($r^2 = 0.73$, $p \leq 0.05$, $n = 18$; Figura 15). Para la correlación se excluyó al valor de fondo en la última estación realizada.

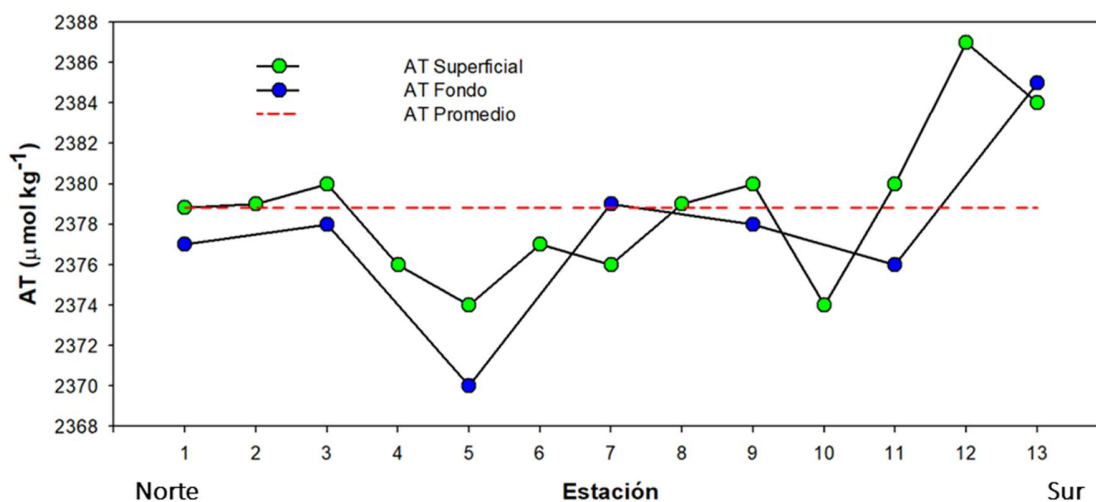


Figura 14. Transecto de alcalinidad total (AT) medida en muestras discretas. En verde se muestran los valores de AT medidos en muestras superficiales y en azul los correspondientes al AT en el fondo de cada estación. La línea roja discontinua representa el promedio de AT encontrado durante el muestreo de agosto del 2018 ($2378 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

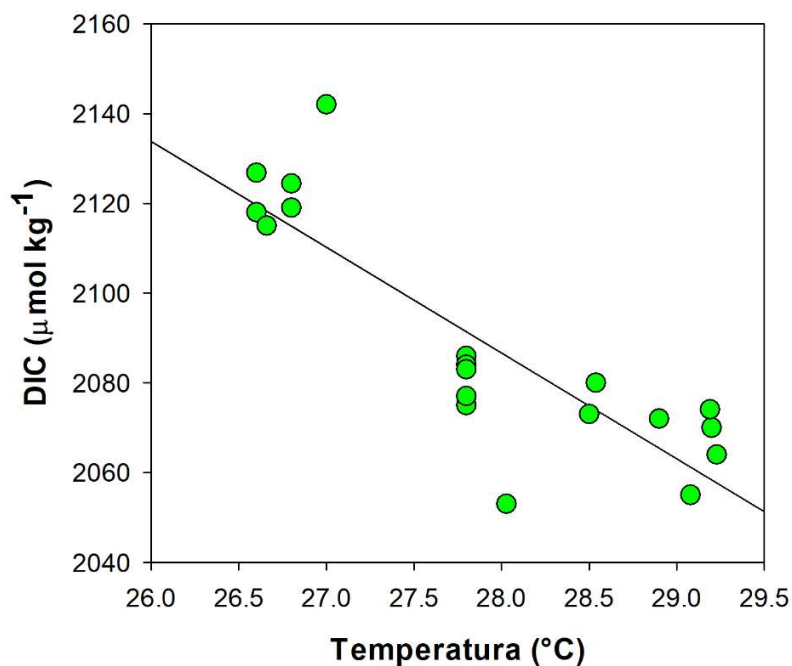


Figura 15. Relación carbono inorgánico disuelto (DIC) vs temperatura de todas las estaciones del muestreo.

6.2.3. Transecto de pCO₂

A los datos de xCO₂ medidos en campo con el sistema portátil, y que calibrados usando gases estándar considerando una regresión global (*i.e.*, calibración *a*), se les realizó una calibración final, para lo cual utilizó la ecuación obtenida del par DIC-AT ($y = 1.85 \pm 0.69x - 470.6 \pm 351.4$), para recalcular el transecto realizado *in situ* por el sistema de xCO₂. Esta calibración permitió convertir las unidades de los datos obtenidos con el sistema portátil, originalmente en ppm a μatm (*i.e.*, de xCO₂ a pCO₂, respectivamente). En la figura 16, se muestra el transecto de pCO₂ calibrado, además de los datos discretos medidos con las diferentes parejas de variables del CO₂. De manera general, durante el transecto de pCO₂ se registró un valor de pCO₂ promedio de $474 \pm 17 \mu\text{atm}$ ($n = 5897$), con valores que fluctuaron entre 443 y 525 μatm .

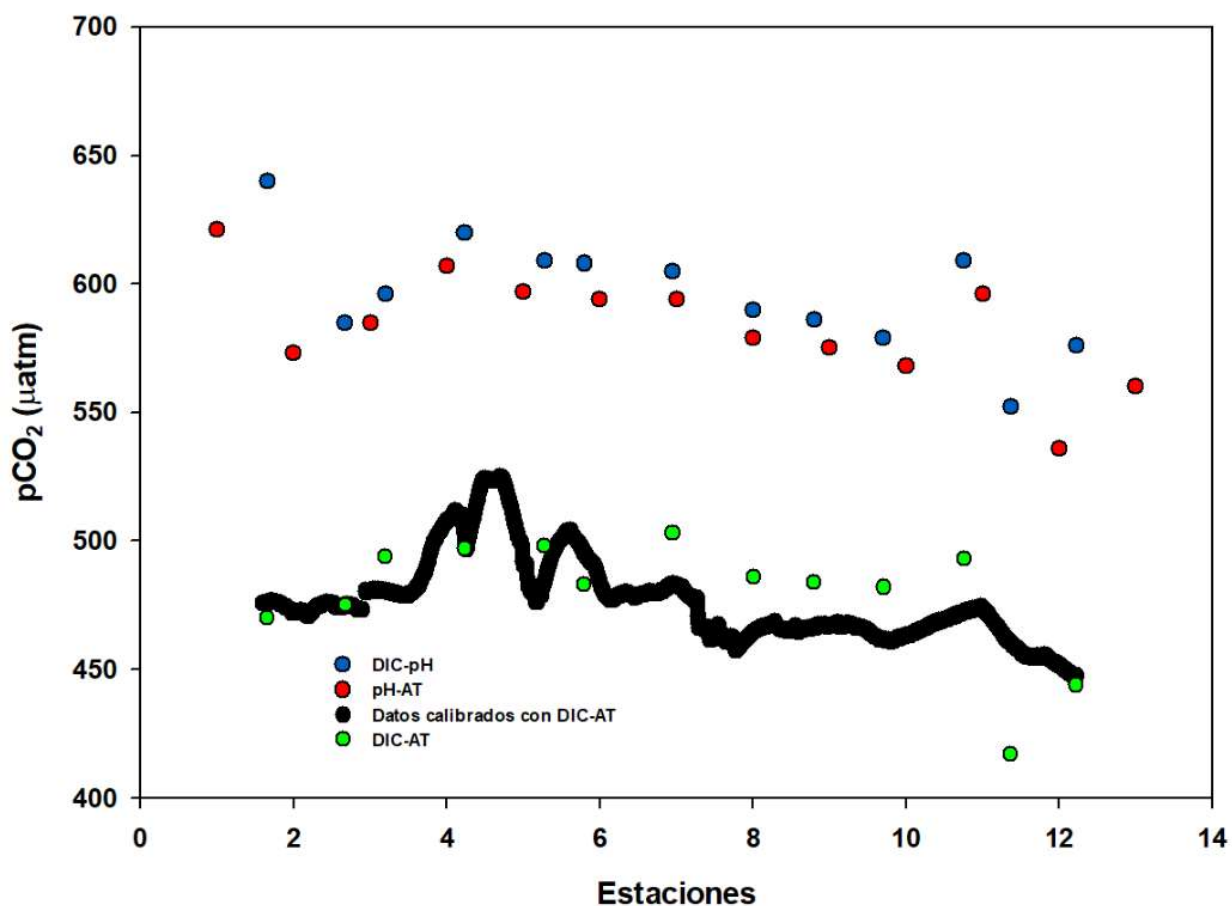


Figura 16. Valores de $p\text{CO}_2$ (μatm) medidos en el transecto en BLA. Los puntos azules representan los valores de $p\text{CO}_2$ calculados con el carbono inorgánico disuelto (DIC) y el pH. En rojo se aprecian la $p\text{CO}_2$ calculada con el pH y la alcalinidad total (AT) y, por último, en verde se muestra la $p\text{CO}_2$ calculada con el par DIC-AT. Las mediciones directas de $p\text{CO}_2$ (μatm , puntos negros) fueron calibradas usando la regresión general con los gases conocidos, además de una recalibración con los valores de $p\text{CO}_2$ derivados a partir de muestras discretas (DIC-AT). En relación con el $p\text{CO}_{2\text{DIC-AT}}$ los pares pH-AT y pH-DIC presentaron un desplazamiento de 105 ± 17 y 117 ± 20 μatm , respectivamente.

7. DISCUSIÓN

7.1. Calibración de un sistema de medición *in situ* de xCO₂ para realizar transectos en la zona costera

El equipo portátil permitió medir valores de xCO₂ a lo largo de un transecto con error de ± 11 ppm ($\pm 2.3\%$), valor cercano a la incertidumbre asociada a los valores xCO₂ calculados para las muestras discretas (considerando en su cálculo un error de ± 3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en el DIC). Los valores calculados de pCO₂ con el par DIC-AT resultaron muy similares a los medidos en campo con el sistema portátil, y fueron elegidos para realizar una segunda calibración a los datos *in situ*. En este trabajo, los datos de pCO₂ medidos *in situ* promediaron 474 ± 17 μatm , mientras que los datos calculados promediaron 479 ± 24 μatm (usando DIC y AT), 584 ± 22 μatm (usando DIC y pH) y 596 ± 22 μatm (pH-AT). Los valores de r^2 fueron 0.34 para el par DIC-AT, 0.41 usando pH-AT y 0.45 con la pareja DIC-pH. A pesar de presentar valores de r^2 mayores (*i.e.*, el coeficiente de determinación indica la proporción de los datos que se ajustan al modelo lineal propuesto), las combinaciones AT-pH y DIC-pH muestran una variación mayor, por lo cual, el utilizarlos para calcular la pCO₂ podría resultar en sobrestimaciones.

De lo anterior se podría suponer que, por lo menos para BLA, el pH bajo influye directamente sobre el cálculo de la pCO₂, por lo cual se recomienda usar la pareja DIC-AT para realizar mediciones en transectos de mediciones de xCO₂ *in situ*, las cuales servirían para una de las siguientes opciones: (a) validar la serie de tiempo de xCO₂ *in*

situ (datos calibrados usando gases estándar) con datos discretos de $p\text{CO}_2$ en diferentes momentos, o bien, (b) calibrar la serie de datos crudos de $x\text{CO}_2$ *in situ*.

En Corea del Sur se realizó un estudio similar (Chung *et al.*, 2018) al propuesto en este estudio, en donde usaron un detector *NDIR* para medir $p\text{CO}_2$ *in situ* (Mini CO_2 , Pro Oceanus Systems). Los autores realizaron regresiones lineales para relacionar las mediciones directas con muestras discretas colectadas, las estadísticas obtenidas en dicho estudio se encuentran en la Tabla VIII. Chung y colaboradores (2018) obtuvieron intervalos mayores en sus resultados (hasta $1644 \mu\text{atm}$), lo cual atribuyeron en parte a los cambios en el pH, los cuales provocaban cambios de hasta $292 \mu\text{atm}$ cuando presentaba alteraciones de 0.1 unidades de pH. Los autores concluyen que el efecto del pH en la $p\text{CO}_2$ calculada es poco relevante cuando el pH es mayor a 8.06 unidades.

Tabla VIII. Estadística descriptiva de la calibración final de este estudio y un estudio similar en Corea del Sur.

Estadística	pCO ₂ (µatm)			Referencia
	Medido	CO ₂ SYs a	CO ₂ SYs b	CO ₂ SYs c
Mínimo	443	417	536	552
Máximo	525	503	621	640
Media	474	479	584	596
Coefficiente de determinación	-	0.34	0.45	0.41
Desviación estándar	17	24	22	22
Mínimo	145	ND	25	22
Máximo	2322	ND	1669	1646
Media	672	ND	412	388
Mediana	621	ND	253	213
Coefficiente de determinación		ND	0.733	0.724

a pCO₂ calculada con el programa CO₂SYs (Lewis y Wallace, 1998) con el par DIC-AT.

b pCO₂ calculada con el programa CO₂SYs (Lewis y Wallace, 1998) con el par DIC-pH .

c pCO₂ calculada con el programa CO₂SYs (Lewis y Wallace, 1998) con el par pH-AT.

Chung *et al.* , 2018

Por último, es importante señalar que en este trabajo se siguieron criterios específicos para realizar el transecto, los cuales deben ser considerados como recomendaciones para siguientes estudios de la $p\text{CO}_2$ *in situ*:

- **Velocidad de embarcación:** Es importante cuidar la velocidad de la embarcación utilizada para el muestreo, ya que velocidades elevadas (>2 nudos) podrían despreciar pequeños cambios en la columna de agua, y contribuir a la variabilidad del sistema. Lo anterior tiene como base que BLA ha sido previamente definida como una zona espacialmente heterogénea, debido principalmente a factores como una fuerte influencia oceánica al norte (*i.e.*, Canal de Ballenas), que se encuentra delimitada por pequeñas islas, y presenta cambios en el nivel del agua de hasta 1.5 m por efecto de mareas, y con una marcada influencia fitoplanctónica en la zona sur.
- **Fugas en el sistema de medición de $x\text{CO}_2$:** Resulta sumamente importante controlar pérdidas de gases para evitar sobrestimaciones o cambios abruptos en los datos. Todos los sistemas de medición portátil de $x\text{CO}_2$ están basados en el buen funcionamiento de un equilibrador, espacio físico donde se bombea agua de mar, la cual es irrigada/atomizada con el fin de que se equilibre su $x\text{CO}_2$ con un flujo de aire, generando un microambiente hermético con el sistema infrarrojo (*e.g.*, LICOR, Pro Oceanus, etc.). Debido a que este sistema está constituido básicamente por mangueras, tubos y conexiones, es recurrente encontrar algún escape de gases, en donde se compromete la calidad de las mediciones. Se recomienda cubrir completamente todas las uniones entre tubos con material

aislante (*e.g.*, teflón) y supervisar constantemente al sistema del equilibrador (Figura 4), con la finalidad de asegurar que el sistema no presente intercambio de aire con la atmósfera, por tanto, CO_{2 gas}.

- **Flujo de agua en sistema de xCO₂:** El sistema de xCO₂ utilizado en este trabajo está basado en un protocolo propuesto por los fabricantes del equipo, el *Monterey Bay Aquarium Research Institute* (MBARI, 2005). Dicho protocolo menciona que la bomba de agua utilizada debe mantener un flujo agua de mar a través del sistema a 1 L por minuto. En este sentido, durante el muestreo se presentaron algunos cambios en el flujo de agua que pasaba por el sistema de xCO₂, iniciando con 1.7 L por minuto y finalizando con 0.5 L por minuto. A pesar de que en un principio surgió la idea de que dichos cambios tendrían efecto fuerte en las mediciones de CO₂, esto fue descartado al observar el transecto y las muestras discretas, ya que presentaron coherencia con respecto a la zona en que se encontraban (ver Sección 6.2). Sin embargo, en algún otro sitio en donde se realice un transecto y en donde el gradiente espacial en la CO₂ no sea tan marcado como en BLA. Estos cambios ligeros en la presión del agua entrando en el equilibrador podrían modificar considerablemente las lecturas de CO₂.
- **Calibración post-evento:** En las secciones Método y Resultados se mencionó a los *eventos*, en donde cada hora el sistema de xCO₂ realizaba una calibración interna con mediciones de aire atmosférico (A; *i.e.*, aire de la atmósfera circundante al equipo bombeado hacia el LICOR), un valor de xCO₂ de cero (Z; *i.e.*, aire de la atmósfera pasado por soda lime) y un valor de xCO₂ de un gas estándar (S; *i.e.*, aire comprimido en tanque de buceo con un valor de CO₂

conocido). Es importante mencionar que después de cada *evento*, el equipo de CO₂ portátil tarda algunos segundos en purgar el gas que está midiendo en un momento determinado (*i.e.*, el cambio de A→Z→S→A), lo cual se refleja como un periodo con datos crudos poco precisos. Los fabricantes recomiendan descartar los 90 segundos siguientes a la medición del estándar (MBARI, 2005). Al graficar los datos del transecto, se observaba la “recuperación” o purga del sistema (Figura 17), valores que no deben ser considerados en el análisis, por lo cual se descartaron alrededor de 20 datos en los primeros 3 eventos y 38 después del último. Considerando que el sistema mide a una tasa de 0.5 Hz, después de los cuatro eventos se eliminaron 202 segundos (menos de cuatro minutos) que no resultan significativos, considerando las cuatro horas de duración del transecto (Tabla IX).

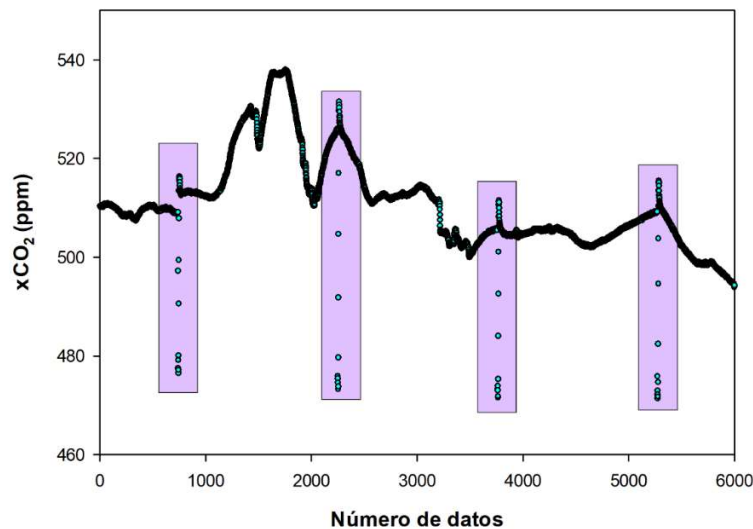


Figura 17. Datos crudos de xCO₂ medidos directamente en campo a lo largo de un transecto en BLA. Se muestran los eventos (rectángulos rosas) y los datos descartados por tener la influencia del recambio de gases (*i.e.*, purga).

Tabla IX. Datos descartados en cada evento de calibración.

Evento	n.º de datos borrados	Segundos
1	20	40
2	23	46
3	20	40
4	38	76

7.2. Variabilidad del sistema del CO₂ en Bahía de los Ángeles

7.2.1. Identificación de masas de agua en la zona de estudio

Debido a que BLA está comunicada con el CB, se espera que estén presentes dos masas de agua debido a su profundidad (máximo de 50 m). Las masas de agua consideradas son el Agua del Golfo de California (AGC) y el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), las cuales han sido previamente reportadas en la Región de las Grandes Islas (Hernández-Ayón *et al.*, 2013) . En la figura 18 se muestran los resultados de temperatura y salinidad obtenidos con el CTD, los cuales fueron comparados con los diagramas T-S de Castro y colaboradores (2006) y de Hernández-Ayón y colaboradores (2013). Los puntos rojos representan los valores del T-S determinados en los perfiles de CTD de las estaciones durante agosto de 2018.

Mediante el diagrama T-S se detectó que los valores medidos en este estudio, con valores entre los $26^{\circ}\text{C} < 29$ y $35.30 < \text{UPS} < 35.65$ indican la presencia del AGC, masa de agua que presenta un intervalo de temperatura de $12^{\circ}\text{C} < 32$ y de salinidad de 34.85 a 35.30 UPS (Torres- Orozco, 1993; Castro *et al.*, 2000; Castro *et al.*, 2006). Sobre su presencia en el transecto definido para el muestreo durante el mes de agosto, Hernández-Ayón y colaboradores (2013) mencionan que en la zona norte de la bahía es muy probable encontrar una mezcla de AGC y ASsSt (que lleva nutrientes desde zonas profundas hasta superficie). Sin embargo, los valores observados en este trabajo solamente reflejan la presencia de la AGC en BLA.

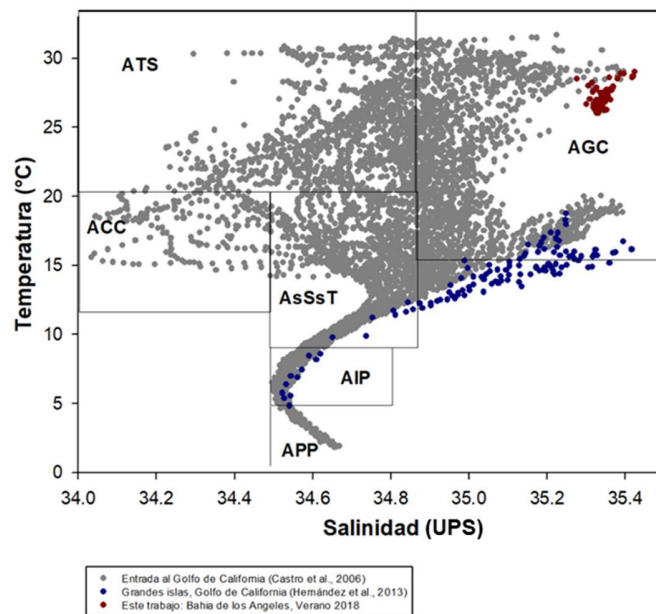


Figura 18. Diagrama T-S para varios sitios del Golfo de California. Los valores en color rojo representan los datos obtenidos en este trabajo. En gris se muestran datos obtenidos por Castro *et al.* (2006) en la entrada al Golfo de California. En azul se presentan datos de Hernández-Ayón *et al.* (2013) para la Región de las Grandes Islas. En donde ATS = Agua Tropical Superficial, AGC = Agua del Golfo de California, ASsSt = Agua subsuperficial subtropical, AIP = Agua Intermedia del Pacífico, y APP = Agua Profunda del Pacífico, de acuerdo con la clasificación de Castro *et al.* (2006).

7.2.2. Tiempo de residencia en la zona de estudio

Como refuerzo a los resultados encontrados en temperatura, se calculó la utilización aparente de oxígeno (UAO) como una herramienta más para evaluar cualitativamente el tiempo de residencia del agua en la bahía. En general, la interpretación de los valores de la UAO se basa en que altos valores en aguas superficiales indican que dicha agua tiene influencia de agua subsuperficial, la cual pudiera de ser transportada recientemente a la superficie. Por el contrario, valores bajos o incluso negativos, indicarían que el agua estuvo más tiempo en contacto con la superficie (Hernández-Ayón *et al.*, 2007b).

En la figura 19 se muestra la UAO calculado mediante el software Ocean Data View para el transecto de BLA considerando los datos obtenidos con el CTD. Con base en la figura 19, y observando las temperaturas de la figura 8, podría sugerirse que la zona sur presenta mayor tiempo de residencia. Dicha observación se evidenció en un estudio de Martínez-Díaz-De-León y colaboradores (2006), en donde reportaron la variabilidad espacial y temporal de la temperatura superficial del océano (SST) de 6 bahías ubicadas en el CB. En todos los casos, BLA se distinguió del resto al presentar la SST más elevada a lo largo del año. Los autores concluyen que, aunque las aguas en esta bahía se comuniquen libremente con el CB, el tiempo de residencia del agua es más largo que en las otras bahías consideradas. Más adelante se retomará el tema del tiempo de residencia y otros procesos encontrados en la bahía.

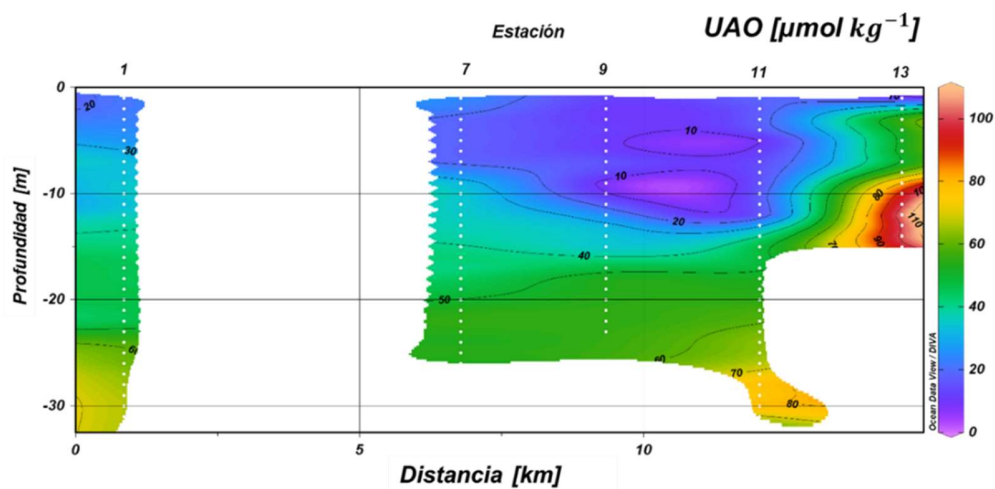


Figura 19. Utilización aparente de oxígeno (UAO) en Bahía de los Ángeles calculada con los datos de CTD del muestreo.

7.2.3. Contrastando valores de $p\text{CO}_2$ medidos en BLA con otros estudios

La zona costera frente a Ensenada se caracteriza por eventos de surgencias estacionales inducidos por el esfuerzo del viento, por lo que se reportan pulsos de $p\text{CO}_2$ tan elevados como $863 \mu\text{atm}$. Estos pulsos tienen una duración de hasta 17 días (Oliva-Méndez, 2012). Por otra parte, en la bahía de San Quintín se han registrado pulsos de $p\text{CO}_2$ tan altos como $700 \mu\text{atm}$, debido a la entrada de agua de surgencia enriquecida con CO_2 (Ávila-López *et al.*, 2016).

En un estudio realizado entre junio 2017 y enero de 2018 en BLA se reportaron dos zonas dentro de la bahía, caracterizadas por su intercambio de CO_2 océano-atmósfera como: (1) una zona con condiciones homogéneas en la columna de agua, influenciada por agua del Canal del Ballenas, y que actúa como una potencial fuente de CO_2 hacia la atmósfera (estaciones 1 a 3, Figura 20), y (2) otra zona donde se presentan

florecimientos algales, los cuales modifican considerablemente el sistema del carbono (estaciones de la 7 a 9, Figura 20; Uribe-López *et al.*, 2018).

El análisis de las masas de agua realizado en este trabajo (Figura 18) indica que, al menos durante verano, en BLA domina claramente la presencia del AGC. La segunda masa de agua que posiblemente podría estar presente en BLA es el ASsSt. Sin embargo, el análisis T-S no mostró la presencia de agua menos salada y fría (ASsSt). Aunque, para la Región de las Grandes Islas se ha reportado que la masa de agua ASsSt es la causa de valores altos de DIC en superficie, y como consecuencia con valores altos de $p\text{CO}_2$ en superficie, controlando finalmente los flujos de CO_2 en esta región.

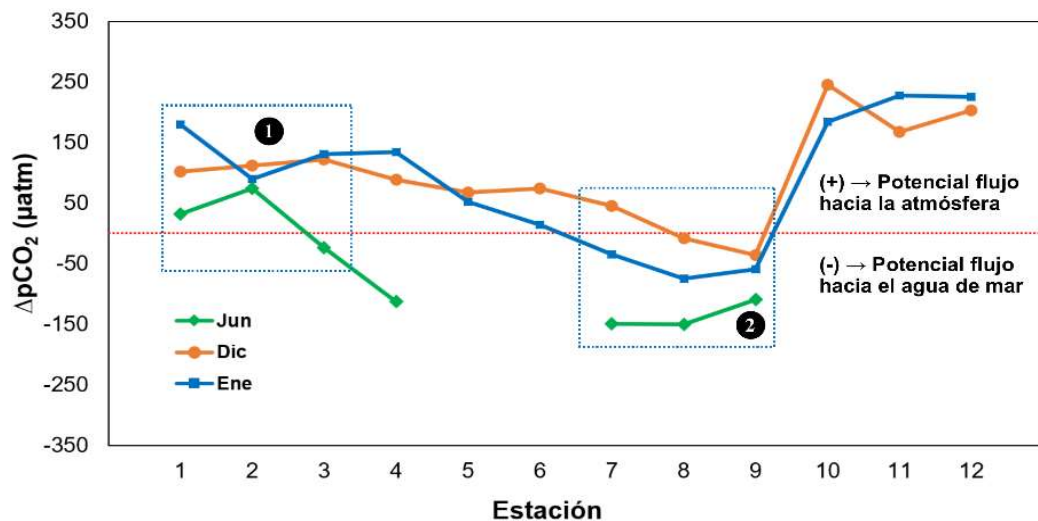


Figura 20. Valores de $\Delta p\text{CO}_2$ superficial por estación y mes en BLA tomado de Uribe-López *et al.* (2018). La línea discontinua roja señala el cero o valor en equilibrio de la presión parcial de CO_2 gas entre atmósfera y la superficie del agua en cada estación. Los recuadros y números dentro de un círculo negro señalan las estaciones que pertenecen a las dos zonas con diferente condición de $p\text{CO}_2$ en la bahía.

Para BLA, la presencia de esta masa de agua subsuperficial debe considerarse no como una dominancia en el T-S, sino como una mezcla de esta agua con AGC, mezcla vertical promovida por la dinámica física del sitio. Esta masa de agua subsuperficial ha sido mencionada en al menos diez trabajos del Océano Pacífico, donde le atribuyen como el factor principal dominando los flujos de CO₂, de los cuales, dos ellos fueron realizados en la Región de las Grandes Islas (Hernández-Ayón *et al.*, 2007a, 2007b). Con lo anterior en mente, el valor promedio de pCO₂ reportado en este trabajo (474 ± 17 μ atm) se encuentra dentro del intervalo reportado en Hernández-Ayón y colaboradores (2007a), el cual fluctuaba entre 280 a 550 μ atm. Es interesante mencionar que dicho muestreo fue realizado en septiembre de 1996 y este trabajo en agosto, por lo que la similitud en los valores podría asociarse a la época de los muestreos. En la Tabla X se muestran los valores de temperatura, profundidad, DIC, AT y pCO₂ encontrados en trabajos previos sobre la ASsSt.

Tabla X. Valores reportados de temperatura, carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (AT) y presión parcial del CO₂ (pCO₂) del ASsSt en varias regiones en las costas occidental y oriental de la península de Baja California.

Región del Pacífico	Temporalidad	Profundidad (m)	Temperatura (°C)	DIC (μ mol/kg)	AT (μ mol/kg)	pCO ₂ (μ atm)	Referencia
Boya en Ensenada, B.C.	Temporada de surgencias de 2011	0		2134	-	863	Oliva-Méndez (2012)
Boya en Ensenada, B.C.	Temporada de surgencias de 2010	0		2087	-	793	Oliva-Méndez (2012)
BLA	Verano de 2018	0	26-29	2075-2171	2378	477	Este trabajo
Pacífico mexicano central tropical	Junio de 2015	45	11.9	2269	2346	891	Trucco <i>et al.</i> (2018)
Canal de Ballenas	Marzo de 2002	50	14	2250			Hernández-Ayón <i>et al.</i> (2013)
Costa occidental B.C.	Mayo-Junio 2005	~ 80		2150	-	800	Ribas-Ribas <i>et al.</i> (2011)
Pacífico mexicano central tropical	Agosto de 2010	~ 80	14	1940–1980	-	1300	Franco <i>et al.</i> (2014)
Norte, RGI y sur del GC	Septiembre 1996	<100		2240-2000	2590-2370	550-280	Hernández-Ayón <i>et al.</i> (2007a)
Región de las Grandes Islas	Marzo 2002	<100	14.7-18	2300	-	1160	Hernández-Ayón <i>et al.</i> (2007b)
Pacífico mexicano central tropical	Noviembre de 2009	~ 120	14	1950 - 1980	-	1300	Franco <i>et al.</i> (2014)
Norte de la CC (Oregon)	Mayo-Junio 2007	200	24-27	2200	-	900	Feely <i>et al.</i> (2008)

7.2.4. Procesos biogeoquímicos ocurriendo en BLA

Con el objetivo de identificar procesos biogeoquímicos, Uribe- López y colaboradores (2018) identificaron dos zonas en BLA (Figura 21): (1) una al norte con valores elevados de DIC y baja temperatura, con valores similares de estas variables entre la superficie y el fondo, evidenciando una columna de agua homogénea, y (2) una zona al sur de la bahía en la que se midieron valores menores de DIC con respecto a la zona 1, y la concentración de DIC en superficie fue más baja que en el fondo (columna estratificada), sugiriendo que el parche de fitoplancton tiene fuerte influencia en esta zona. En este trabajo se asignaron 3 zonas a BLA, las cuales están determinadas como: norte, centro y sur. La zona norte corresponde a las estaciones 2 y 3 de Uribe-López y colaboradores (2018). La zona central representa a las estaciones 4-6. Mientras que las estaciones 7 y 8 son consideradas como zona sur. Se calcularon las diferencias (*delta*) entre la zona norte y sur para cuantificar el gradiente de temperatura, salinidad, DIC, AT y pH (Tabla XI).

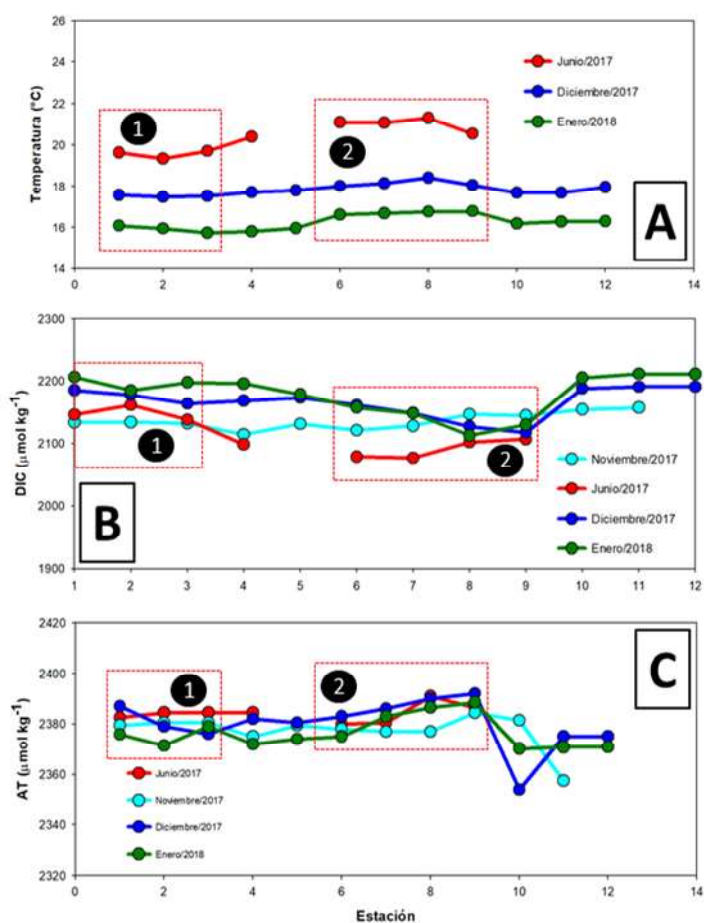


Figura 21. Transectos mensuales medidos de temperatura (A), concentración de DIC (B) y alcalinidad total (C) para cada estación en BLA durante junio, noviembre y diciembre de 2017, y enero del 2018. En A y B los recuadros rojos con círculos numerados corresponden a las zonas de la bahía identificadas en la figura 1. A la derecha se muestra un mapa con la distribución de las estaciones de dicho trabajo. Imágenes tomadas y modificadas de Uribe-López *et al.* (2018).

Tabla XI. Máximos, mínimos y la diferencia global (Delta) de temperatura, salinidad, carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (AT) y pH en las zonas identificadas (norte y sur) de Bahía de los Ángeles (BLA).

	Zona norte					Zona sur				
	Temperatura	Salinidad	DIC	AT	pH	Temperatura	Salinidad	DIC	AT	pH
Máximo	27.8	35.34	2142	2380	7.957	29.2	35.49	2115	2387	7.983
Mínimo	26.6	35.33	2075	2377	7.877	26.7	35.33	2053	2376	7.759
Delta	1.2	0.01	67	3	0.08	2.5	0.16	62	11	0.224

Con respecto al monitoreo realizado en este trabajo, las mediciones de DIC en la zona norte arrojaron un promedio de $2101 \pm 24 \mu\text{mol kg}^{-1}$, valor relativamente más alto que en la zona sur donde se observó un valor promedio de $2097 \pm 41 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ¹, valores considerablemente menores a los reportados por Uribe-López y colaboradores (2018), los cuales reportan para verano concentraciones de DIC promedio de $2114 \mu\text{mol kg}^{-1}$, con valores tan altos como $2234 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en subsuperficie. La AT se comportó relativamente constante, con una media general de $2378 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, con una ligera diferencia en la zona sur ($13 \mu\text{mol kg}^{-1}$), tendencia reportada también por Uribe-López y colaboradores (2018). Finalmente, las variaciones en pH en la zona sur resultan interesantes, debido a que mostraron un gradiente de 0.225 unidades entre superficie y fondo, y sus valores fueron inversamente proporcionales al DIC, lo cual fue atribuido a la productividad biológica de la zona. Este comportamiento contrasta con lo observado en la zona norte, en donde la columna de agua es relativamente homogénea, mostrando un intervalo de 0.08 unidades de pH entre superficie y fondo.

Los datos de fluorescencia la clorofila a (F-Chla) y datos de clorofila a de satélite obtenidos de una plataforma multisensor (Chla_{sat}; Figura 22), fueron empleados como proxy para la identificación de procesos de producción fitoplanctónica en superficie. En este sentido, la zona norte, es notable la influencia del CB considerando la Chla_{sat}, esto se aprecia en los incisos A y C de la figura 22 como agua relativamente más fría, en

¹ Es importante mencionar que la zona sur presentó un dato que podría considerarse anómalo, debido a que es considerablemente mayor al resto ($2171 \mu\text{mol kg}^{-1}$; estación 13). Considerando esto, se realizó una estandarización de los datos discretos para detectar valores anómalos ([Valor observado - Promedio]/Desviación estándar), indicando que ningún dato del estudio debe ser considerado como anómalo, por tanto, el dato medido en la estación 13 se consideró válido, y forma parte de los procesos ocurriendo en la zona.

superficie, con un relativo alto contenido de clorofila, así como una mayor producción de oxígeno disuelto, posiblemente resultado de la producción fitoplanctónica. Además, en la figura 22B se observa la relación inversa entre la $Chla_{sat}$ y la pCO_2 , presentando también valores bajos de DIC. Es apreciable también una lengüeta de agua con alta F- $Chla$ que, aunque lamentablemente no se obtuvieron los perfiles en gran parte de esa zona, es atribuida a la conexión con el CB. A pesar de que se aprecia cierto desfase entre los datos de $Chla_{sat}$, se puede observar cierta concordancia entre los datos superficiales de la clorofila medida con el CTD (F- $Chla$) y la obtenida con la plataforma multisensor (1 mg m^{-3} es equivalente a $1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), lo que confirma un decremento de concentración alrededor del kilómetro 10 del transecto.

También, alrededor del kilómetro 10, se observó un hundimiento en la columna de agua, evidenciado en los perfiles de temperatura, $Chla_{sat}$ y oxígeno disuelto, en donde la $Chla_{sat}$ superficial disminuye hasta 0.4 mg m^{-3} . Esta disminución en la clorofila superficial descarta la influencia del fitoplancton sobre el sistema del CO_2 en el agua en esta zona, lo cual sugiere que son controladas por procesos físicos. Además, en esa zona se encuentra presente el remolino previamente descrito por Amador-Buenrostro y colaboradores (1991) para verano. Dichos autores modelaron numéricamente la circulación de la superficie del mar que es forzada por el viento en BLA, mencionando al forzamiento del viento como el principal factor controlador de la circulación superficial en la bahía. Para el verano, su modelo predice que la entrada de agua fluye a través de la boca sur de la bahía, lo cual hace que la corriente se divida en dos partes (Figura 3B). Una parte de la corriente se desvía hacia el este entre Isla Cabeza de

Caballo e Isla La Ventana, y la otra sigue la línea de costa de la bahía, al oeste de la entrada sur. Esto corresponde bien con lo encontrado en este trabajo, en donde la bifurcación de estas corrientes, las cuales forman un giro anticiclónico, están generando una estructura vertical en esta zona, lo cual concuerda con lo observado en este estudio con relación con el hundimiento de las isolíneas de temperatura, F-Chla y oxígeno disuelto (Figuras 22C, 22D y 22E).

Por otro lado, en la superficie de la zona sur de BLA (*i.e.*, después del kilómetro 10 en la figura 22) se observa una buena correspondencia entre $p\text{CO}_2$, Chla_{sat} y DIC. Los valores bajos de $p\text{CO}_2$ concuerdan con una alta concentración de Chla_{sat} , así también con valores bajos de DIC. Mientras que, en el fondo, el DIC presentó valores altos, los cuales coincidieron con el mínimo del oxígeno disuelto medido (Figuras 22 E y 22 F); esto se relacionó con procesos biológicos ocurriendo en esta zona, esto es, una intensa producción en superficie, y una intensa remineralización de materia orgánica cercana al fondo de la columna de agua. Esto es, la respiración bacteriana, la cual es un factor que controla las concentraciones de oxígeno disuelto y DIC de manera inversa, por lo que pudieran ayudar a explicar el gradiente vertical en esta zona de BLA.

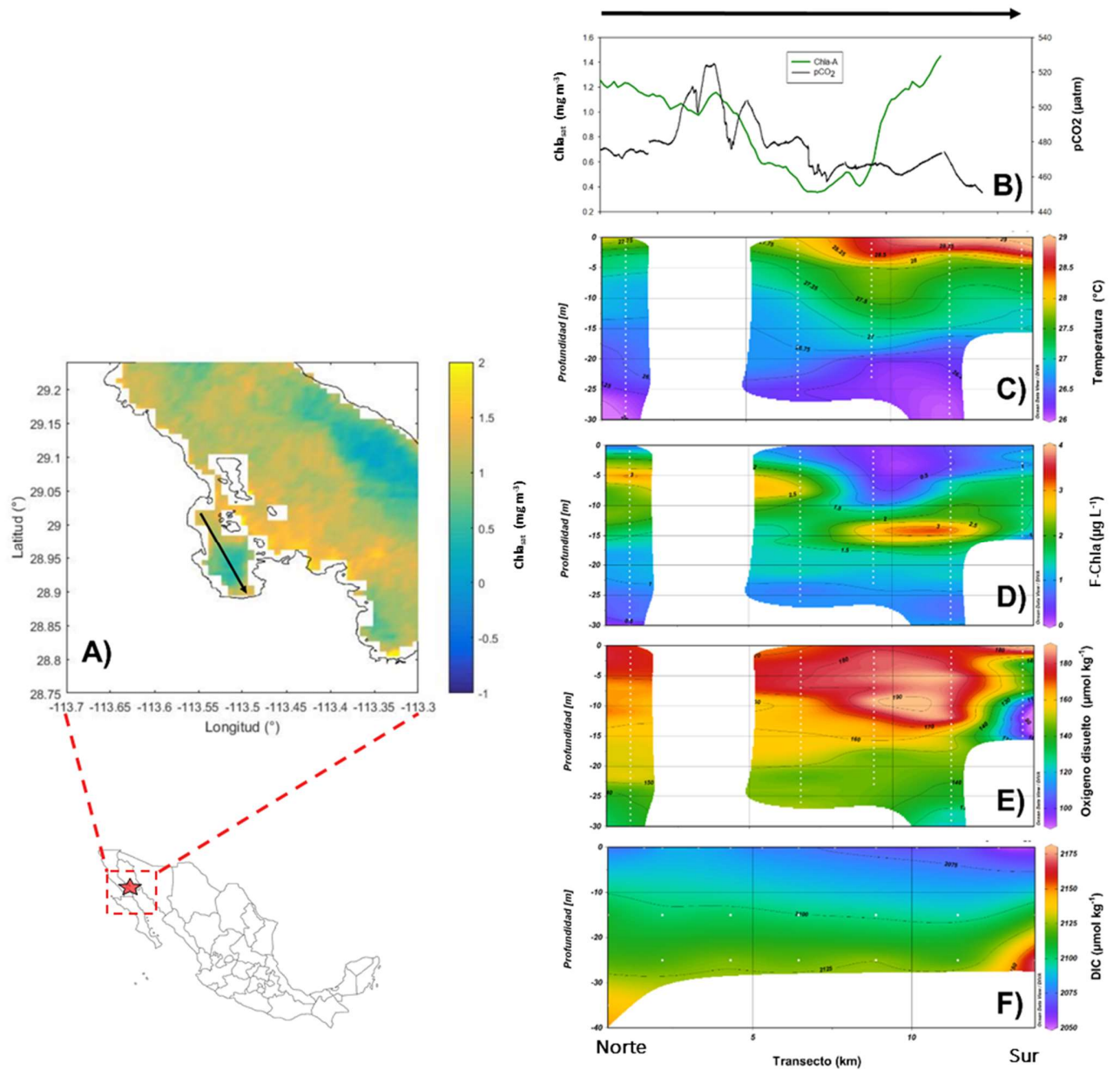


Figura 22. En A se presenta mapa donde se muestra la clorofila A (Chla_{sat}; mg m⁻³), los cuales son datos de satélite obtenidos de una plataforma multisensor (promedio diario, 750 m de resolución, VIIRS, NOAA) para un día posterior al muestreo (30 de agosto de 2018), en donde se ubica el transecto realizado (flecha). En B se presentan los datos de pCO₂ (μatm; línea negra) medidos en campo a lo largo del transecto (flecha) y Chla-A derivada de satélite (mg m⁻³; línea verde). En C se muestra una sección de los perfiles de temperatura (°C) medidos con el CTD. En D se muestran una sección de los perfiles de fluorescencia (F-Chla; μg L⁻¹) obtenidos con el fluorímetro del CTD. En E se presenta una sección de los perfiles de oxígeno disuelto (μmol kg⁻¹; CTD). En F se muestran los datos de DIC (μmol kg⁻¹) medidos en muestras discretas. En la parte inferior izquierda se presenta un mapa de la ubicación de Bahía de los Ángeles dentro del Golfo de California (estrella roja).

Torres-Beltrán y colaboradores (2012) reportaron la presencia de al menos tres tipos de actinobacterias en sedimentos, y por tanto, se puede asumir su presencia en la columna de agua de BLA: *Micronospora*, *Verrucosipora* y *Salinispora*. De acuerdo con los autores, las cepas *Micromonospora* y *Salinispora* son más abundantes en sitios alejados de la costa y de mayor profundidad donde la influencia terrígena es mínima, y el gradiente de salinidad puede variar ampliamente, por tanto, es más probable encontrarlos en la zona de BLA adyacente al CB. Sin embargo, considerando las corrientes residuales reportadas por Amador-Buenrostro y colaboradores (1991; Figura 3) para el verano, es probable que las bacterias sean transportadas a la zona sur del muestreo y se mantengan ahí debido al tiempo de residencia mencionado anteriormente. La respiración bacteriana proporciona una entrada de CO₂ al medio marino, por tanto, observando las figuras de oxígeno disuelto y DIC (Figuras 10 y 13, respectivamente) podría inferirse que en el fondo de la estación 13 el proceso dominante es la respiración bacteriana, con bajo oxígeno debido al consumo por bacterias y alto DIC excretado por las mismas, mientras que la superficie se mantiene controlada por la producción primaria.

Por otro lado, en la figura 22 se aprecia la influencia de procesos físicos del CB en los procesos biogeoquímicos de BLA. Por ejemplo, en la zona sur, donde está presente el remolino anticiclónico, la clorofila muestra valores mayores tanto en satélite como en los medidos directamente, lo cual puede ser asociado directamente con la productividad fitoplanctónica. Esta condición se refleja también en el gráfico de DIC, OD y pCO₂ (Figura 22).

En el caso de la influencia del viento, durante el verano este no fluye perpendicular a la costa (E-SE; Amador-Buenrostro *et al.*, 1991), por lo que no se debería esperar un afloramiento de agua subsuperficial en la zona oceánica más cercana a la bahía. A pesar de esto, se verificaron las condiciones de viento durante el muestreo, mediante datos obtenidos de una estación meteorológica automática (EMA) ubicada en BLA (28.9°N, 113.6°W). Durante el mes de agosto, la magnitud del viento se ubicó entre 0.1 y 14.6 m s⁻¹ con una alta variabilidad. Los vientos que interactuaron con BLA presentan velocidades promedio de aproximadamente 4.5 ± 2.7 m s⁻¹. La figura 23 muestra que, en agosto, la ocurrencia de vientos tuvo direcciones tanto del norte como del sur (histograma con distribución bimodal; Figura 23). Para una percepción visual más clara del viento se muestran rosas de viento en la figura 24, en las cuales se puede apreciar que durante agosto los vientos más intensos ($10 \leq \text{velocidad} \leq 15$ ms⁻¹) se ubican en el cuarto cuadrante, que pertenece a los vientos que provienen del suroeste. De acuerdo con la EMA, durante el muestreo (8:00 a 15:00 h) la magnitud del viento estuvo fue de 3.9 ± 2.3 ms⁻¹, y provenía del suroeste.

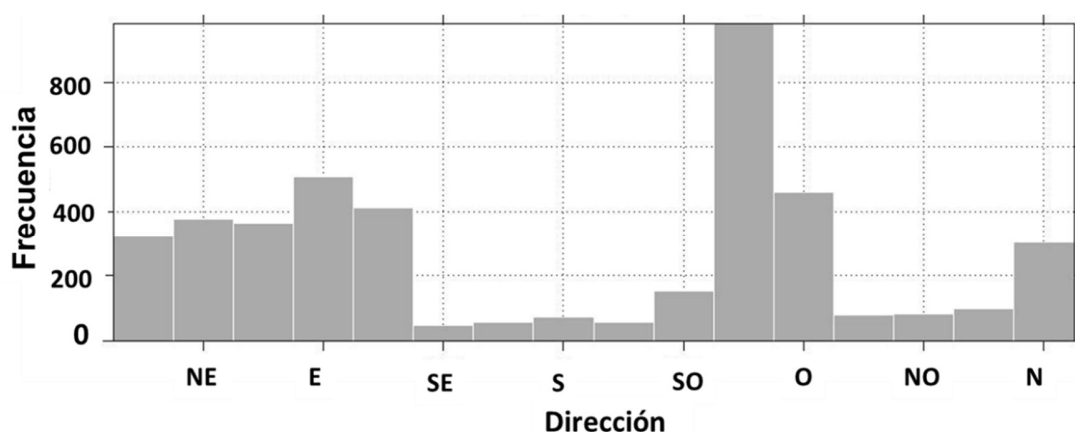


Figura 23. Histograma de la dirección del viento en BLA durante agosto del 2018.

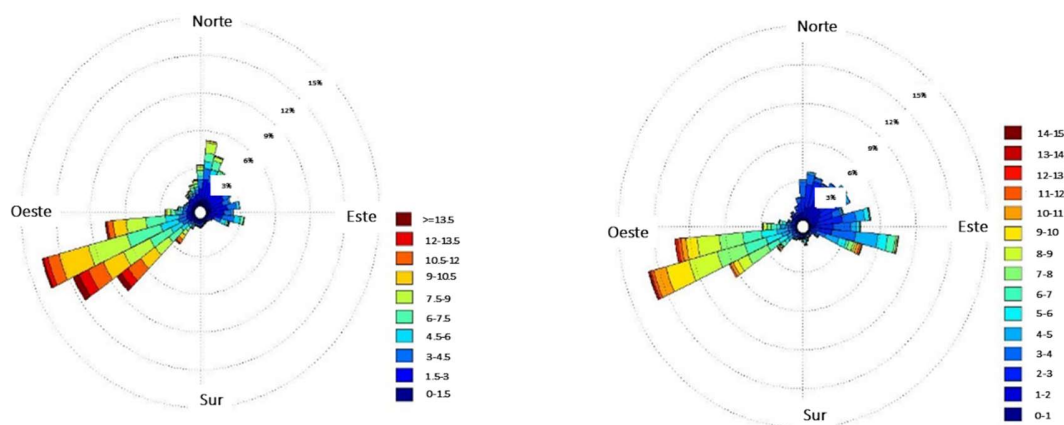


Figura 24. Rosa de vientos para BLA durante el año 2018 (izquierda) y agosto del 2018 (derecha).

En los flujos océano-atmósfera los vientos juegan un papel clave, debido a que: (1) su forzamiento se promueve el transporte horizontal, (2) promueven el intercambio de gases, (3) modifican la temperatura superficial, y además (4) influyen en la generación de eventos de surgencias. Amador-Buenrostro y colaboradores (1991) realizaron un modelo de circulación local inducida por viento en BLA, el cual mostraba que las corrientes residuales de marea se encuentran alrededor de los 3 cm s^{-1} , y que las corrientes inducidas por el viento alcanzaban hasta 25 cm s^{-1} en algunas áreas. Este no fue el caso durante la realización del transecto, que tuvo una duración de horas y durante el cual hubo presencia de ráfagas de viento. Sin embargo, debido a las magnitudes presentadas, los efectos del viento fueron considerados como bajos, es decir, su efecto no es directo en procesos diurnos sobre los parámetros del CO_2 , pero sí tiene un fuerte efecto estacional en BLA, asociado con su intensificación (relajamiento) durante el invierno (verano), lo cual promueve el patrón de circulación local antes descrito.

Para valorar el efecto de la marea en el sistema del carbono se realizó una serie de tiempo del nivel de marea y la $p\text{CO}_2$ (Figura 25). A pesar de que el máximo de $p\text{CO}_2$ coincide con el nivel más alto de marea, no se encontró un patrón evidente entre ambas variables;. Esto sugiere que la marea no es la principal responsable de la variación en el sistema del CO_2 , sino los procesos antes mencionados (*i.e.*, procesos de advección de masas de agua entre CB- BLA, tiempo de residencia, productividad fitoplanctónica, respiración bacteriana).

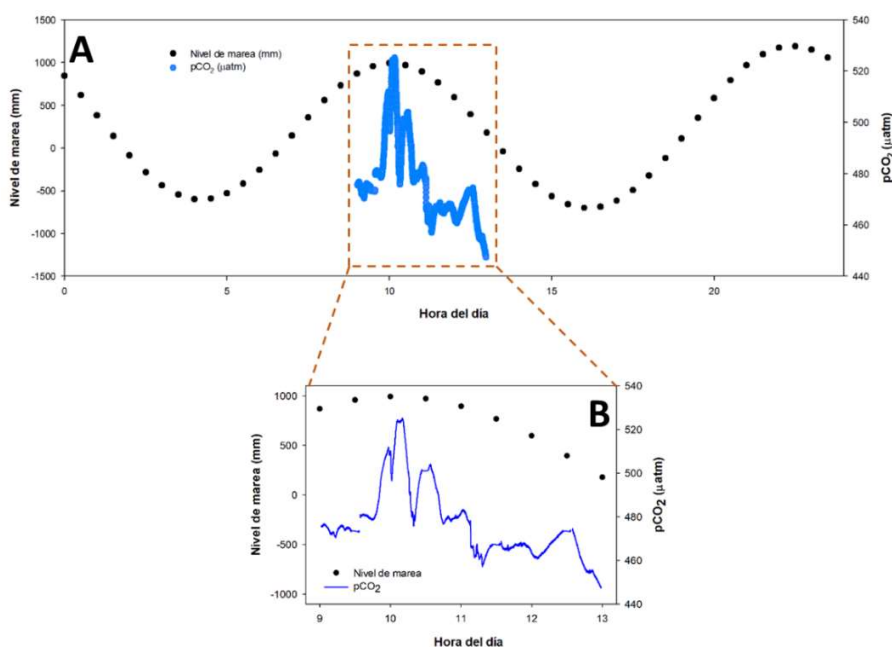


Figura 25. Gráfico de marea y presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$; μatm) en BLA durante el periodo de muestreo. En A se muestra 24 h del nivel de marea (línea discontinua) y los valores de $p\text{CO}_2$ medidos a lo largo del transecto. En B se muestra un acercamiento a los datos durante el periodo del estudio.

7.3. Evaluando el uso de mediciones directas de pCO₂ para derivar variables del CO₂

Para evaluar el posible uso de las mediciones de pCO₂ en campo en los cálculos del sistema del CO₂, se calcularon las concentraciones de DIC en superficie usando el par pCO₂ medido *in situ* y AT (ver Sección 5.6 para el uso del software CO2SYS). Para esto se tomaron algunas consideraciones: (1) se emplearon solo datos superficiales, (2) se utilizó un valor promedio de AT de 2378 µmol kg⁻¹ debido a que la variabilidad en el gradiente no fue mayor que 13 µmol kg⁻¹, y (3) con respecto a la temperatura y salinidad, se utilizó el promedio global (Tabla VI). El análisis de regresión entre los datos de DIC medido en muestras discretas y los valores derivados con el par (DIC_{pCO₂-AT} - AT) se presentan en la figura 26, en donde se observa que el modelo es significativo sin el intercepto ($p < 0.05$; $n = 13$), y finalmente se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.986 x \quad (8)$$

En donde y representa las muestras discretas, mientras que x representa el valor de DIC calculado con el par pCO₂-AT. A pesar de que los resultados son estadísticamente significativos, el control de calidad de los datos de DIC considera una precisión buena cuando esta es igual o menor a 3 µmol kg⁻¹, mientras que el intervalo promedio entre los datos medidos y calculados (pCO₂-AT) fue de 30 µmol kg⁻¹, valor diez veces mayor al convenio de precisión para mediciones de DIC (Dickson *et al.* 2007).

Lo anterior sugiere que, aunque por sí solo el sistema para medir la $p\text{CO}_2$ de forma directa resultó adecuado, es necesario afinar detalles como los mencionados en la Sección 7.1. Además, resulta recomendable la recolecta de muestras discretas para tener un mayor número de puntos de referencia y así obtener un estudio más robusto.

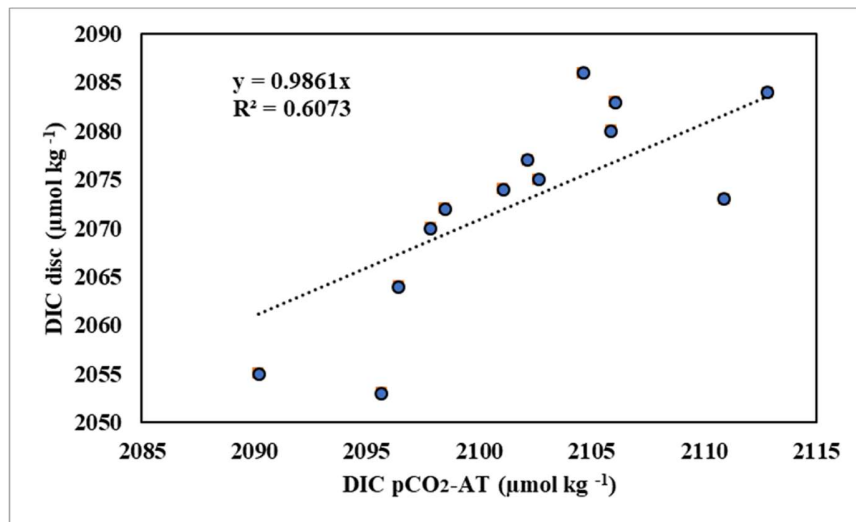


Figura 26. Diagrama de dispersión de los valores de carbono inorgánico disuelto (DIC) calculado ($\text{DIC}_{p\text{CO}_2\text{-AT}}$) y DIC medido en las muestras discretas (DIC_{disc}). Se muestra la línea de regresión lineal

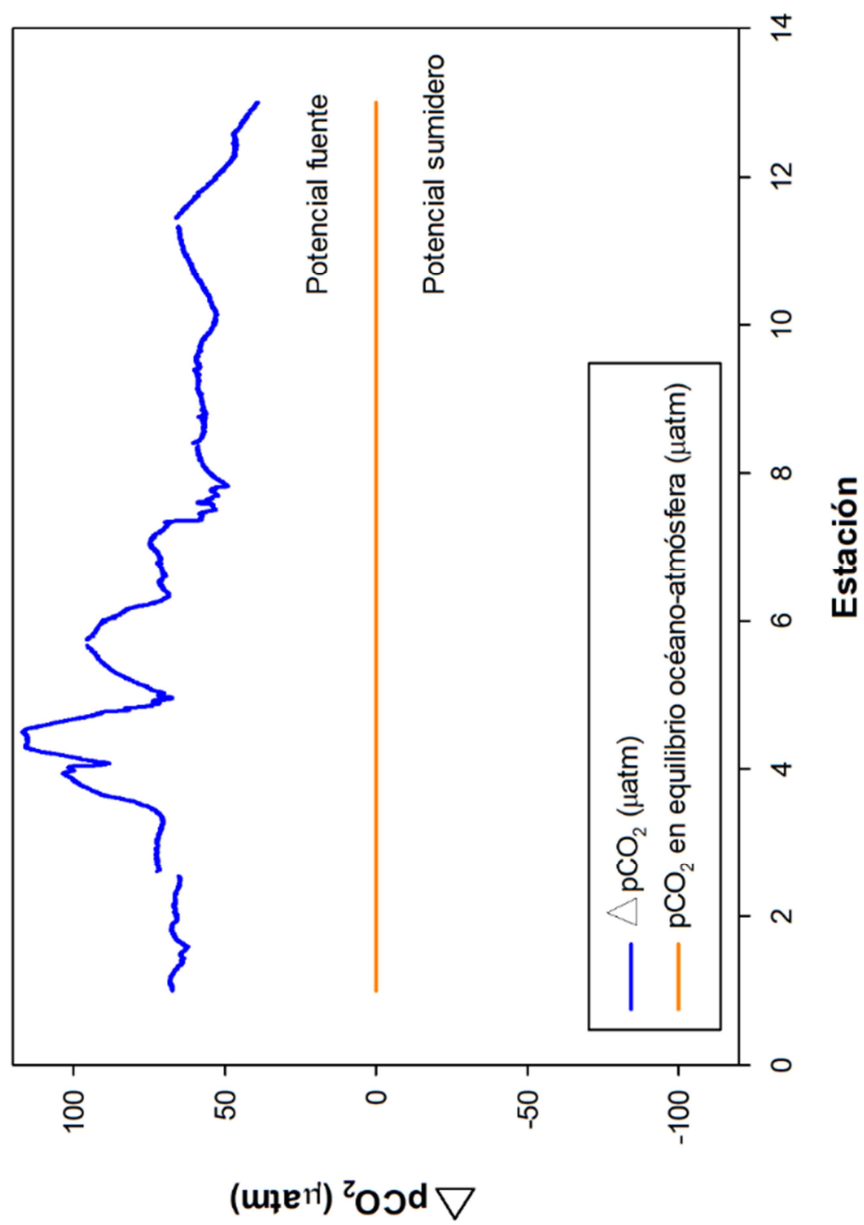
7.4. BLA: ¿potencial fuente o sumidero de carbono?

En el océano superficial, la presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$) está aumentando a la misma velocidad que el CO_2 atmosférico (Doney, 2010). Las aguas costeras muestran una variación estacional y diaria particularmente grande en el pH y la $p\text{CO}_2$ y, en consecuencia, resulta probable que estas variaciones sean amplificadas debido a los efectos antropogénicos sobre el ciclo de $p\text{CO}_2$, volviéndolas aún más pronunciadas (Shaw *et al.*, 2013).

La $p\text{CO}_2$ es la cuantificación del CO_2_{gas} presente en el agua de mar, y de acuerdo con Takahashi y colaboradores (1993), la dirección o magnitud del flujo de CO_2 en la interfaz océano-atmósfera (Figura 4) es controlada por procesos como: (1) el transporte de agua subsuperficial con alto contenido de carbono inorgánico (surgencias, giros ciclónicos, etc.), (2) la velocidad del viento, que controla la magnitud del flujo, y/o (3) el consumo biológico por fitoplancton.

BLA tiene una marcada heterogeneidad espacial, producto de una combinación entre procesos físicos y biológicos, los cuales modifican las variables del carbono. En este sentido, la zona norte BLA (estaciones 1 a 3) es influenciada por la entrada directa de agua del CB, mientras que, en la zona sur (estaciones 11 a 13), se presentó la presencia de un parche fitoplanctónico. Este marcado gradiente espacial se reflejó en el $\Delta p\text{CO}_2$ (Figura 27), en donde este estudio sugiere que, durante el mes de agosto, BLA se comportó completamente como una potencial fuente de CO_2 hacia la atmósfera, con valores de $\Delta p\text{CO}_2$ de hasta + 130 μatm en la zona norte, mientras que en la zona sur, donde se presentaron florecimientos algales, el $\Delta p\text{CO}_2$ disminuye hasta + 50 μatm , pero al ser valores positivos, es un indicador de que se comporta como una potencial fuente hacia la atmósfera.

Figura 27. $\Delta p\text{CO}_2$ calculado (μatm) para BLA en agosto del 2018. Se observa que la $\Delta p\text{CO}_2$ (línea azul) es positiva a lo largo de todas las estaciones, posicionándose por encima de la línea de equilibrio océano-atmósfera (línea naranja).



8. CONCLUSIONES

1. La evaluación del sistema portátil para la medición de la fracción molar del CO₂ permitió demostrar que los gases estándar (*i.e.*, aire comprimido y aire libre de CO₂) funcionan adecuadamente para calibrar valores medidos *in situ*, con un error de ± 11.6 ppm ($\pm 2.3\%$). Sin embargo, se recomienda evaluar diferentes aproximaciones para realizar esta calibración usando los gases, como realizar una regresión lineal para todo el muestreo (usada en este trabajo), o bien, calibración entre eventos consecutivos de medición de gases estándar.
2. Se propone una segunda calibración de los datos *in situ* usando los valores de pCO₂ de las muestras discretas. El par DIC-AT_{discreto} resultó mejor para el cálculo de la pCO₂, debido a la similitud de los resultados con los valores medidos directamente en campo con el sistema portátil de xCO₂ (validación y/o calibración). Por su parte, las combinaciones AT-pH_{discreto} y DIC-pH_{discreto} mostraron un desplazamiento (105 ± 17 y 117 ± 20 μ atm, respectivamente) respecto a los datos medidos en campo, a pesar de que presentaron altos coeficientes de correlación, pero, utilizarlos para predecir la pCO₂ podría resultar en sobrestimaciones. Esto ayudó a inferir que, al menos en BLA, el pH bajo influye directamente sobre el cálculo de la pCO₂.
3. La presencia del remolino anticiclónico de la zona sur tuvo gran influencia sobre la biogeoquímica del sitio, modificando la pCO₂, el oxígeno y la clorofila (variable proxy de la productividad fitoplanctónica).

4. Con respecto a las propiedades termohalinas del agua, durante el muestreo de agosto del 2018 (verano), se detectó la presencia del Agua del Golfo de California en Bahía de los Ángeles.
5. El viento y la marea no tuvieron un efecto evidente sobre las variables del CO₂ medidas durante el período de muestreo (*i.e.*, en un transecto de 4 h de duración). El viento no fue considerado un factor determinante para el sistema del CO₂ debido a que durante el muestreo, la magnitud no fue aparentemente significativa ($< 4 \text{ ms}^{-1}$; Amador-Buenrostro *et al.*, 1991). La influencia directa de la marea también fue descartada debido a que durante el muestreo los valores de marea no mostraron una buena correspondencia con la pCO₂.
6. La UAO y la temperatura del agua en BLA sugieren que, el agua de las zonas centro-sur de la bahía cuentan con mayor tiempo de residencia que el agua de la zona norte, lo cual tiene sentido considerando la conexión de las estaciones 1-3 con el Canal de Ballenas. Además, se localizó una condición interesante en la estación 13, donde el UAO fue positivo y cercano al 100%, esto supone que existe comunicación entre la zona sur de la bahía y el acuífero de BLA, cuyo flujo subterráneo ocurre de sur a norte.
7. Se propuso usar la pCO₂ calibrada con datos discretos (DIC-AT_{discreto}) y un valor promedio de AT_{discreta} ($2378 \pm 4 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) para calcular el DIC. A pesar de que los resultados fueron estadísticamente significativos, el control de calidad para las mediciones de DIC considera que una precisión de $\pm 3 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, pero en este caso, el intervalo promedio entre los datos medidos y calculados (pCO₂-AT_{discreto}) fue de $30 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, esto es, un valor diez veces mayor a lo esperado.

8. Se observó un $\Delta p\text{CO}_2$ de hasta 130 μatm en la zona norte, mientras que en la zona sur el $\Delta p\text{CO}_2$ disminuyó hasta 50 μatm . Los valores positivos de $\Delta p\text{CO}_2$ obtenidos sugieren que la bahía se comportó como una potencial fuente de CO_2 en condiciones de verano.

9. RECOMENDACIONES

Es importante añadir que, durante el muestreo, se tomaron bastantes consideraciones para asegurar una buena calidad de las mediciones usando el sistema portátil de medición de la CO₂, las cuales se presentan a continuación:

1. Controlar algunos aspectos técnicos de las mediciones en campo, como por ejemplo, controlar la velocidad de la embarcación, evitar fugas en el sistema portátil de medición de CO₂, mantener un flujo de agua constante, supervisar constantemente el sistema, así como el empleo de gases estándar y muestras discretas para la calibración y validación de las series de tiempo.

2. Con respecto al procesado y calibración de los datos, es recomendable ser minucioso en el procesamiento y análisis de datos con el fin de detectar datos anómalos y/o atípicos, y así evitar (sub) sobreestimaciones de las variables del sistema del carbono.

3. Con respecto al empleo de sistemas de medición portátil, se sugiere continuar con el uso del sistema portátil de medición de CO₂, y evaluar su uso en otras zonas tanto costeras como oceánicas, así como realizar protocolos prácticos para reducir la incertidumbre en la técnica de medición directa de la xCO₂.

4. Finalmente, resulta indispensable continuar con el monitoreo de Bahía de los Ángeles y zonas aledañas para comprender mejor los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en esa zona del Golfo de California. Esto permitiría conocer los efectos antropogénicos que podrían afectar este ecosistema en un futuro.

10. LITERATURA CITADA

- Álvarez-Borrego S. 2007. Principios generales del ciclo del carbono en México. En: Hernández de la Torre B., Gaxiola Castro G. (Eds.). Carbono en ecosistemas acuáticos de México. SEMARNAT, INE, CICESE.
- Amador-Buenrostro A., Serrano-Guzmán S.J., y Argote-Espinoza M.L. 1991. Modelado numérico de la circulación inducida por el viento en Bahía de Los Ángeles, B. C., México. *Ciencias Marinas*. 17(3): 39–57.
- Anderson D.W. y Palacios E. 2008. Aves Acuáticas. En: Danemann, G. y Ezcurra, E. (Eds.). Bahía de los Ángeles: recursos naturales y comunidad Línea base 2007. SEMARNAT. México.
- Ávila-López M.C., Hernández-Ayón J.M., Camacho-Ibar V.F., Bermúdez A.F., Mejía-Trejo A., Pacheco-Ruiz I., and Sandoval-Gil J. M. 2016. Air–water CO₂ fluxes and net ecosystem production changes in a Baja California coastal lagoon during the anomalous North Pacific warm condition. *Estuaries and Coasts*. 40(3): 792-806.
- Barnard J.L. and Grady J.R. 1968. A biological survey of Bahía de los Ángeles, Gulf of California, México. I. General account, Trans. San Diego Soc. Natl. Hist. 15 (6): 51-66
- Bray N.A. 1988. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 93(C5): 4993–5020.
- Castro R., Durazo R., Mascarenhas A., Collins C. and Trasviña A. 2006. Thermohaline variability and geostrophic circulation in the southern portion of the Gulf of California. *Deep-Sea Research I*. 53: 188-200.
- Castro R., Mascarenhas A., Durazo R. and Collins C. 2000. Seasonal variation of the temperature and salinity at the entrance to the Gulf of California, México. *Ciencias Marinas*. 26 (4): 561–583.
- Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). 2015. Programa desarrollado por el Departamento de Oceanografía Física. MAR V1.0. Ensenada, México. <http://predmar.cicese.mx/programa/>

- Chapa-Balcorta C., Hernández-Ayón J.M., Durazo R., Beier E., Alin S.R. and Lopez-Pérez A. 2015. Influence of post-Tehuano oceanographic processes in the dynamics of the CO₂ system in the Gulf of Tehuantepec, Mexico. *Journal of Geophysical Research-Oceans*. 120: 7752-7770.
- Chung S., Park H. and Yoo J. 2018. Variability of pCO₂ in surface waters and development of prediction model. *Science of the Total Environment*. 622–623: 1109–1117.
- Clayton T.D. and Byrne R.H. 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen results. *Deep-Sea Research*. 40(10):2115–2129.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). 2015. Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero 0226 Bahía de los Ángeles, Estado de Baja California. *Diario Oficial de la Federación*. Distrito Federal, México. 24 pp.
- Delgadillo-Hinojosa F., Gaxiola-Castro G., Segovia-Zavala J.A., Muñoz-Barbosa A. and Orozco-Borbón M.V. 1997. The Effect of Vertical Mixing on Primary Production in a Bay of the Gulf of California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 45(1): 135-148.
- Dickson A.G., Sabine C.L. and Christian J. R. 2007. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. North Pacific Marine Science Organization.
- Doney S.C. 2010. The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry. *Science*. 328(5985): 1512±6.
- Franco-Novela A.C., Hernández-Ayón J.M., Beier E., Garçon V., Maske H., Paulmier A., Färber-Lorda J., Castro-Valdez R. and Sosa-Avalos R. 2014. Air-sea CO₂ fluxes above the stratified oxygen minimum zone in the coastal region off Mexico. *Journal of Geophysical Research*. 119 (5): 2923-2937.
- Heckel, G., Ladrón de Guevara P. y Rojas-Bracho L. 2008. Ballenas y delfines. En: Danemann, G. y Ezcurra, E. (Eds.). *Bahía de los Ángeles: recursos naturales y comunidad Línea base 2007*. SEMARNAT. México.

- Hernández-Ayón J.M., Belli S. L. and Zirino A. 1999. pH, alkalinity, and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Analytica Chimica Acta*. 394:101-108.
- Hernández-Ayón J.M. 2000. Efectos de procesos físicos, químicos y biológicos sobre parámetros del sistema del CO₂ en dos regiones costeras: El Golfo de California y una región de la Antártica. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, Baja California, México. 157 pp.
- Hernández-Ayón J.M., Zirino-Weiss A., Delgadillo-Hinojosa F. y Galindo-Bect S. 2007a. Procesos de control del carbono inorgánico disuelto en el Golfo de California en condiciones de verano. Capítulo III. Procesos biogeoquímicos del carbono. En: Hernández de la Torre, B. y Gaxiola-Castro, G. (Eds.). Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Hernández-Ayón J.M., Delgadillo-Hinojosa F., Camiro-Vargas T. y López-Mariscal M. 2007b. Estudio de las variables del CO₂ en la Región de las Grandes Islas en el Golfo de California en condiciones de invierno. Capítulo IV. CO₂ en aguas costeras y lacustres. En: Hernández de la Torre, B. y Gaxiola-Castro, G. (Eds.). Carbono En Ecosistemas Acuáticos de México. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Hernández-Ayón J.M., Chapa-Balcorta C., Delgadillo-Hinojosa F., Camacho-Ibar V.F., Huerta-Díaz M.A., Santamaría-del-Ángel E., Galindo-Bect S. y Segovia-Zavala J.A. 2013. Dinámica del carbono inorgánico disuelto en la Región de las Grandes Islas del golfo de California: Influencia de las masas de agua. *Ciencias Marinas*. 39(2): 183-201.
- Hernández-Nava M.F. 2011. Zooplancton de Bahía de los Ángeles (Golfo de California) durante la temporada de arribo del tiburón ballena (*Rhincodon*

- typus*). Tesis de maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Ensenada, Baja California, México. 61 pp.
- Hidalgo-González R.M., Álvarez Borrego S., y Zirino A. 1997. Mezcla en la Región de las Grandes Islas del Golfo de California: efecto en la pCO₂ superficial. *Ciencias Marinas*. 23(3): 317-327.
- Hoegh-Guldberg O., Cai R., Poloczanska E.S., Brewer P.G., Sundby S., Hilmi K., *et al.* The Ocean. En: Barros V.R., Field C.B., Dokken D.J., Mastrandrea M.D., Mach K.J., Bilir T.E., *et al.*, (Eds). *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability Part B: Regional Aspects Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 1655-1731.
- Johnson K.M., Sieburth J.M., Williams P.J.L. and Brandstrom L. 1987. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: automation and calibration. *Marine Chemistry*. 21:117 – 133.
- Lewis E. and Wallace D.W.R. 1998. Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Martínez-Díaz-de-León A., Pacheco-Ruíz I., Delgadillo-Hinojosa F., Zertuche-González J.A., Chee-Barragán A., Blanco-Betancourt R., Guzmán-Calderón J.M. and Gálvez-Telles A. 2006. Spatial and temporal variability of the sea surface temperature in the Ballenas-Salsipuedes Channel (central Gulf of California). *Journal of Geophysical Research*. 111: 1–7.
- Martz T.R., Connery J.G., Johnson K.S. (2010). Testing the Honeywell Durafet® for seawater pH applications. *Limnology Oceanography: Methods*. 8: 172–184.
- Monterey Bay Aquarium Research Institute (MBARI). 2005. Shipboard xCO₂ Mapping System: Point Lobos System. Monterey Bay, California. 13 pp.
- Millero F.J. 2006. *Chemical Oceanography*. Third edition. CRC Press. Boca Raton, Florida. 470 pp.

- Norzagaray-López CO., Hernández-Ayón, J.M., Calderón Aguilera, L. E., Reyes-Bonilla, H., Chapa-Balcorta, C. y Ayala-Bocos, A. (2017). Aragonite saturation and pH variation in a fringing reef are strongly influenced by oceanic conditions. *Limnology and Oceanography*. 62 (6): 2375-2388.
- Oliva-Méndez N.L. 2012. Evaluación del estado de saturación de aragonita en las costas de Baja California, México. Universidad Autónoma de Baja California. Tesis de maestría. Ensenada, Baja California, México. 105 pp.
- Pennington J.T., Mahoney K.L., Kuwahara V.S., Kolber D.D., Calienes R. and Chavez F.P. 2006. Primary production in the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* 69: 285 – 317.
- Sánchez-Noguera C., Stuhldreier I., Cortés J., Jiménez C., Morales Á., Wild C., and Rixen T. (2017). Natural ocean acidification at Papagayo upwelling system (North Pacific Costa Rica): implications for reef development. *Biogeosciences*. 15: 2349–2360.
- Shaw E.C., McNeil B.I., Tilbrook B., Matear R. and Bates M.L. 2013. Anthropogenic changes to seawater buffer capacity combined with natural reef metabolism induce extreme future coral reef CO₂ conditions. *Global Change Biol.* 19: 1632-1641.
- Takahashi T., Olafsson J., Goddard J.G., Chipman D.W. and Sutherland S.C. 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Glob. Biogeochem. Cycles*. 7(4): 843–878.
- Torres-Beltrán M., Cardoso-Martínez F., Millán-Aguñaga N. y Becerril-Espinosa A. 2012. Evaluación del golfo de California como una fuente potencial de actinobacterias marinas bioactivas. *Ciencias Marinas*. 38(4): 609-624.
- Torres-Orozco, E. 1993. Análisis volumétrico de las masas de agua en el Golfo de California. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Tesis de Maestría. Ensenada, México. 80 pp.
- Uribe-López A.G., Norzagaray-López C.O., Hernández-Ayón J.M., Valdivieso-Ojeda J., Santander-Cruz J., Calderón-Aguilera L.E., Martínez-Fuentes L.,

Mejía-Trejo A. y Chapa-Balcorta C. 2018. Sistema del CO₂ en Bahía de los Ángeles (B.C.) en condiciones de verano e invierno. En: Simposio Internacional del Carbono en México.

ANEXOS

A.1

A) Fracción molar del CO_2 ($x\text{CO}_2$) calculada para muestras medidas en campo y muestras discretas. En azul se muestra la $x\text{CO}_2$ medida en campo y en negro la $x\text{CO}_2$ de muestras discretas. B) Diferencia en la $x\text{CO}_2$ entre las muestras medidas en campo y muestras discretas. C) Diagrama de dispersión de los valores de $x\text{CO}_2$ medida en campo y muestras discretas. Se muestra la línea de regresión. Los cuadros rojos señalan las estaciones donde se encontró dominancia de procesos biológicos que afectaban al sistema del CO_2 .

