

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



ESTUDIO DE LA DINÁMICA DEL SISTEMA DEL DIÓXIDO DE CARBONO
AL NORTE DE BAJA CALIFORNIA

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

NORMA LIDIA OLIVA MÉNDEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO. ENERO DE 2018

RESUMEN

En este trabajo se estudió por primera vez el sistema del dióxido de carbono en las costas de Ensenada, Baja California, México. El área de estudio forma parte de la región sureña dentro del sistema de la corriente de California (SCC), en la cual el programa de investigaciones mexicanas de la corriente de California (IMECOCAL) lleva a cabo cruceros oceanográficos desde finales de los 90's. En este trabajo se utilizaron los datos hidrológicos de los cruceros realizados del 1998 a 2016 para reconstruir y analizar la dinámica temporal del sistema del CO_2 a lo largo de la línea 100 del programa IMECOCAL. El estudio tuvo especial enfoque en determinar la variación de la profundidad del horizonte de saturación con respecto a aragonita (HSA), y se encontró que los procesos que modulan su variabilidad son el reflejo cambios en las condiciones oceanográficas en la región. Por ejemplo, estacionalmente la HSA fluctúa en respuesta a las surgencias costeras de tal manera que cuando se presentan surgencias más intensas en primavera, la HSA puede ser tan somera como 70 m (± 26 m), en contraste con el invierno cuando las surgencias disminuyen y la HSA es más profunda (122 m ± 35 m). Así mismo, se identificó que esta señal estacional cambia año con año en respuesta a las condiciones oceanográficas presentes. Por ejemplo, condiciones de no-niño en otoño de 2008 la HSA fue de ~ 120 m, mientras que bajo condiciones de niño en 2002 la profundidad fue de ~ 180 m para la misma época. Además, durante el 2011 en invierno, se presentaron condiciones “La Niña” y la HSA se detectó a 30 m. En este escenario fuera de la BTS dominó la presencia anómala de Agua del Sub Ártico (ASA), mientras que en áreas cercanas y dentro de la BTS se observaron aguas con $\Omega_a = 1$, provenientes de la mezcla de ASA y agua ecuatorial sub superficial (AESs). Por tanto, las masas de agua que se

presentan en la región pueden modular las características biogeoquímicas que se producen en la columna de agua y que pueden reflejarse en zonas cercanas a la costa. Estos cambios en la biogeoquímica del agua asociada a eventos de surgencia pudo detectarse en el sitio Arbolitos, dónde se llevó a cabo una serie de tiempo del 2009 al 2014. En este estudio se registraron mediciones del Carbono Inorgánico Disuelto (CID) que se contrastaron con el carbono inorgánico disuelto (derivado de la presión parcial de CO_2 y alcalinidad total) de una boya oceanográfica que se localiza en la Estación Ensenada (EE) a una distancia de tres km de Arbolitos. Se detectó influencia de las surgencias costeras y variaciones de sus características como resultados de los cambios de la oceanografía de la región durante condiciones el Niño y la Niña. Se detectaron en la zona de rompiente valores de T ($<14^\circ\text{C}$), pH (<7.8), Ω_a (<2) y valores de pCO_2 ($>400 \mu\text{atm}$). En los dos sitios no se detectaron valores de Ω_a por debajo del valor de saturación “1”; sin embargo, se observaron valores de Ω_a entre 1 y 2 ($T < 15^\circ\text{C}$) en catorce eventos de surgencia, pero se desconoce si los valores son óptimos para las especies calcificadoras de la zona.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

ESTUDIO DE LA DINÁMICA DEL SISTEMA DEL DIÓXIDO DE CARBONO
AL NORTE DE BAJA CALIFORNIA

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
GRADO DE

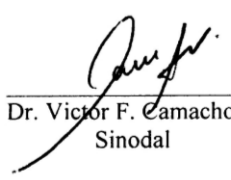
DOCTOR EN CIENCIAS

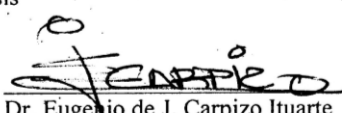
PRESENTA

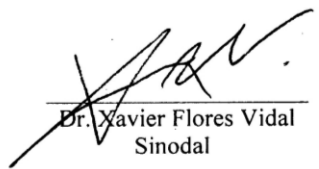
NORMA LIDIA OLIVA MÉNDEZ

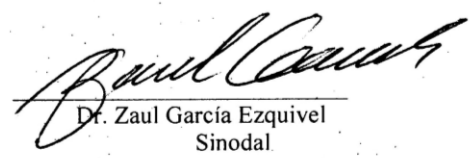
Aprobada por:


Dr. José Martín Hernández Ayón
Director de tesis


Dr. Víctor F. Camacho Ibar
Sinodal


Dr. Eugenio de J. Carpizo Ituarte
Sinodal


Dr. Xavier Flores Vidal
Sinodal


Dr. Zaul García Ezquivel
Sinodal

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente Dios por fortalecer a mi espíritu ante los cambios en la vida...por persistir antes que rendirse...por ayudarme a levantar el vuelo cada día y mantenerlo...

A mi esposo, compañero, amigo, confidente, consejero, mi fan...tu sabes que contigo esto fue posible. Nadie nos dijo como iniciaría esto...y hoy sabemos que los retos de la vida podemos enfrentarlos juntos...

A mi Sol...hija mía eres mi gran maestra contigo me gradúe para algo que nunca estudié...llegaste a mi vida en el momento preciso para enseñarme a apreciar cada instante. ¡Es admirable tu capacidad de amar, de vivir, de admirarte hasta cada detalle...eres mi luz!

¡A mis padres...por su apoyo y creer en mí a cada paso...aquí estoy a la distancia sintiendo su amor...gracias por su paciencia! ¡gran parte de lo que soy se los debo a ustedes!

A mis abuelos...ustedes me enseñaron a que el mundo no es tan pequeño y las distancias no son lejanas...

A mis vecinos y ami@s de 4 Milpas... ¡Miguel, Maricarmen, Julie, Charlie...no tengo como agradecer por tanto! Su ayuda en todo momento ayudó a que esto fuera posible. Más gente como ustedes...eso necesita el mundo.

A mi tribu... ¡ustedes mamitas son un pilar sorprendente! Cada día con ustedes, las comidas, los cafés... ¡su apoyo fue fundamental para mantener mi motivación! ¡Que nuestra maternidad sea un motivo más para lograr nuestras metas!

A mi director Dr. Martín Hernández Ayón...no tengo palabras para describir tu dedicación, tu apoyo, tu infinita paciencia...gracias por creer en mí con todo y mis errores, por escucharme y tolerarme en momentos difíciles...usted siempre será uno de mis grandes ejemplos como científico y como persona.

A mis sinodales Dr. Victor Camacho, Dr. Eugenio Carpizo, Dr. Xavier Flores, Dr. Zaúl García por sus comentarios y recomendaciones que me ayudaron a mejorar mi investigación.

Al Dr. Reginaldo Durazo por su dedicación en ayudarme a aprender Oceanografía Física, por transmitirme parte de lo que sabe...

Al Dr. Eduardo Santamaría por enseñarme que el manejo de datos va mucho más allá de un programa...porque sus clases fueron estadísticamente significativas en mi formación.

Al Dr. Orion Norzagaray, siempre estaré muy agradecida por tus comentarios, observaciones, recomendaciones...gracias por apoyarme con los muestreos, por escucharme, pero sobre todo por echarme porras en momentos decisivos...

Al grupo del CO₂ ... Jonatan, Pablo, Linda, Arturo, Ceci, Carmen, Mariana, Cheo por su apoyo en el proceso, en laboratorio, por escucharme... ¡son únic@s! les admiro y respeto...gracias por esos cafecitos que me despertaban...ustedes no lo saben, pero su comprensión con mi proceso de vida personal y profesional fue esencial para que este trabajo saliera adelante.

A mi México lindo, a su pueblo que a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) me otorgó la beca para realizar mis estudios de doctorado.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	1
Introducción	7
Objetivos.....	13
Capítulo I - El sistema de carbonatos en aguas costeras del norte de la península de Baja California en condiciones de La Niña del 2011	14
Capítulo II - Variabilidad temporal del horizonte de saturación con respecto a aragonita en la región del Pacífico de la península de Baja California, México.....	46
Capítulo III - Evaluación del estado de saturación de aragonita en las costas de Baja California, México.....	86
Conclusiones.....	129

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I.

Figura 1.1 Mapa del área de estudio, la numeración de las estaciones de muestreo se presenta en forma ascendente hacia fuera de la costa.

Figura 1.2. Valores medidos vs valores estimados de a) carbono inorgánico disuelto (CID) b) estado de saturación con respecto a aragonita (Ω_a).

Figura 1.3. Anomalías mensuales de surgencia para las coordenadas 30°N 119°O (línea gris) y anomalías del índice de oscilación de El Niño (ONI por sus siglas en inglés), para el periodo de enero de 2007 a diciembre de 2013 (línea negra).

Figura 1.4. Diagramas de temperatura y salinidad (T-S) con respecto a la profundidad, climatológicos para las estaciones 100.30 a 100.35 de la línea 100 del programa Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL) versus la climatología de 19 años.

Figura 1.5. Variación estacional de la temperatura (sección superior), estado de saturación con respecto a aragonita (Ω_a) (sección media) y carbono inorgánico disuelto (CID) (sección inferior). de los 300 m superficiales del transecto E1 ubicado en la porción sur de nuestra área de estudio.

Figura 1.6. Relación de la profundidad promedio de la profundidad límite del ASA que corresponde a la isopícnica 25.9 (kg m^{-3}) versus los valores del índice de oscilación de El Niño (ONI). Los datos corresponden a los cruceros llevados a cabo por el programa imecocal para la línea 100 durante diciembre a febrero de 1998 a 2012.

Figura 1.7. Distribución horizontal a 30 m de profundidad de salinidad (lado izquierdo) y para Ω_a (lado derecho), para los cruceros de (a) invierno, (b) primavera, (c)

verano y (d) otoño del 2011 en la región de la Bahía Todos Santos y aguas circundantes.

Figura 1.8. Distribución de $Z\Omega_a$ a 30 m de profundidad para los cruceros de (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño del 2011 en la región de la Bahía Todos Santos y aguas circundantes.

Figura 1.9. Diferencias de las variables físicas y químicas entre las estaciones internas y externas a la BTS. Las anomalías se representan con respecto al promedio de Ω_a , salinidad (S) y temperatura (T) a 30 m de profundidad.

Figura 1.10. Profundidad del horizonte de saturación con respecto a aragonita ($Z\Omega_a$) vs la profundidad de la isopícnica de 25.9 kg m^{-3} , denominada en este trabajo como límite superior del ASA (ZCC). Invierno (círculos negros rellenos), primavera (círculos negros vacíos), verano (cuadrados negros rellenos) y otoño (cuadrados negros vacíos).

Capítulo II

Figura 2.1. Área de estudio frente a Ensenada, en la península de Baja California-México.

Figura 2.2. Valores medidos versus valores estimados de carbono inorgánico disuelto (CID). Las mediciones directas del CID consideradas para esta validación se realizaron en los siguientes periodos: en mediciones realizadas sobre la línea 100, durante el crucero realizado por el North American Carbon Project (NACP) en el 2007 (círculos verdes); y en mediciones del 2007-2010 (círculos negros) y 2015-2016 realizadas en el Programa IMECOCAL (triángulos azules y rojos respectivamente).

Figura 2.3. Diagramas T-S con respecto a la Ω y al pH de los datos comprendidos entre 1998-2016. Las propiedades termohalinas de cada masa de agua se delimitan con rectángulos negros, y la densidad se identifica con las isopícnas en un intervalo de 22 a 28 kg m^{-3} .

Figura 2.4. Patrones estacionales de la línea 100 para el periodo 1998 a 2016; temperatura ($^{\circ}\text{C}$, panel superior) y salinidad (panel inferior), durante (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño. Las líneas rojas discontinuas representan las isopícnas de 25.9 y 26.5 kg m^{-3} que indican aproximadamente el límite de la Corriente de California y el núcleo de la Contracorriente de California (CcC). La distancia a la costa está referida a la estación 30 del transecto.

Figura 2.5. Patrones estacionales de la línea 100 para el periodo 1998 a 2016; pH (panel superior), Ω_{arag} (panel intermedio) y Carbono inorgánico disuelto (CID, panel inferior) durante (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño. Las líneas rojas discontinuas representan las isopícnas de 25.9 y 26.5 kg m^{-3} que indican aproximadamente el límite superior de la Corriente de California y el núcleo de la Contracorriente de California. La distancia a la costa está referida a la estación 30 del transecto.

Figura 2.6. Profundidad del $Z\Omega$ en las estaciones oceanográficas; (a) invierno; (b) primavera; (c) verano; (d) otoño.

Figura 2.7. Profundidad del $Z\Omega$ del periodo de mayor continuidad en los cruceros que se analizan, 2000-2016, para cada estación de muestro de la Línea 100, donde la estación 30 es la más costera y la 60 la más oceánica.

Figura 2.8. Relación entre el ONI y el HSA para cada estación del año y en cada muestreo realizado. Los círculos negros denotan valores de ONI negativos y los círculos vacíos valores positivos.

Figura 2.9. Condiciones que se presentan en la columna de agua durante otoño de 2002 y 2011. El contraste incluye; en el panel superior las anomalías estandarizadas con respecto observaciones del periodo de estudio realizadas en otoño para Ω_a (a,b) y para salinidad (e,f); panel inferior la distribución en la de Ω_a (a,b) y para salinidad (e,f). Las líneas rojas discontinuas representan las isopicnas de 25.9 y 26.5 kg m^{-3} que indican aproximadamente el límite superior de la Corriente de California y el núcleo de la Contracorriente de California. La distancia a la costa está referida a la estación 30 del transecto.

Figura 2.10. Diagramas de T-S son respecto a Ω_a (a) y a la profundidad (b), para las estaciones costeras 30-35 de los muestreos 2002 y 2011. Las líneas negras continuas indican la climatología para los otoños del periodo de 1998 a 2016 y las líneas discontinuas representan ± 1 DE con respecto al promedio climatológico.

Figura 2.11. Anomalías estandarizadas con respecto a la estación del año a la que corresponde cada uno de los cruceros realizados en julio de 2014, septiembre de 2015, enero de 2016 y abril de 2016. Panel superior temperatura, panel intermedio salinidad, panel inferior aragonita. Las líneas rojas discontinuas representan las isopicnas de 25.9 y 26.5 kg m^{-3} que indican aproximadamente el límite superior de la Corriente de California y el núcleo de la Contracorriente de California. La distancia a la costa está referida a la estación 30 del transecto.

Figura 2.12. Distribución espacial de cada uno de los cruceros realizados en julio de 2014, septiembre de 2015, enero de 2016 y abril de 2016. Panel superior temperatura, panel intermedio salinidad, panel inferior aragonita. Las líneas rojas discontinuas representan las isopícnas de 25.9 y 26.5 kg m^{-3} que indican aproximadamente el límite superior de la Corriente de California y el núcleo de la Contracorriente de California. La distancia a la costa está referida a la estación 30 del transecto.

Figura 2.13. Relación de la Z Ω con vs la profundidad del límite superior de la Corriente (ZCC) de California. Los colores representan la estación de muestreo sobre la Línea 100 frente a Ensenada.

Capítulo III

Figura 3.1. Área de estudio en la que se ubican el sitio intermareal Arbolitos y la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada.

Figura 3.2. Validación entre los datos medidos (Arbolitos) vs los datos estimados (boya).

Figura 3.3. Señal estacional para; (a) temperatura, (b) pCO₂, (c) Ω_a y (d) pH. La línea gris continua indica el promedio, la línea discontinua -1 DE desde el promedio y la línea negra continua +1 DE desde el promedio.

Figura 3.4. Series de tiempo para el período de noviembre de 2009 a noviembre 2014 de la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada y la señal estacional (línea continua) de; (a) Temperatura, (b) pH, (c) Ω_a y (d) pCO₂. La línea discontinua -1 DE desde el promedio y la línea negra continua +1 DE desde el promedio.

Figura 3.5. Anomalías estandarizadas para la señal estacional de la velocidad del viento (línea continua círculos vacíos), para el punto más cercano al área de estudio con los que cuenta la base de datos de Seawinds de la NOAA (latitud 31.75, longitud -116.75), y Anomalías estandarizadas para la señal estacional del gradiente de temperatura entre la estación 100.30 y la Estación Ensenada (línea continua círculos negros).

Figura 3.6. Contraste entre muestras quincenales de la boya y de Arbolitos: (a) Temperatura, (b) CID y (c) aragonita.

Figura 3.7. Características de temperatura y $p\text{CO}_2$ del desarrollo del evento de surgencia tres (a y b) y trece (c y d). Los puntos rojos indican el muestreo que se realizó en Arbolitos.

Figura 3.8. Eventos de surgencia, valores y variación que se registraron en la boya y en Arbolitos para: (a) Ω_a , (b) $p\text{CO}_2$, (C) CID y (d) pH. Las líneas que atraviesan indican los valores para $\Omega_a = 1$ donde $\text{CID} \sim 2180 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $\text{pH} \sim 7.7$ y en el caso de la $p\text{CO}_2$ la línea indica el valor al equilibrio ($400 \mu\text{atm}$).

Figura 3.9. Relación entre el ONI vs pH (a) y $p\text{CO}_2$ (b). Los números que acompañan a cada símbolo, identifican al número de evento de surgencia.

Introducción

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas natural presente en la atmósfera terrestre. Es la principal fuente de carbono para la vida y modula el balance de calor de la tierra, así como el equilibrio del carbonato de calcio (CaCO_3) en los océanos (Orr *et al.*, 2005). Debido a la quema de combustibles fósiles y la deforestación, la concentración de CO_2 en la atmósfera se ha incrementado en ~40% por encima de los valores preindustriales, generando un desbalance de CO_2 entre la atmósfera y el océano (Doney *et al.*, 2009; Feely *et al.*, 2008, 2012; <http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/>). La concentración de CO_2 atmosférico ($[\text{CO}_2]$ atm) actualmente es ~406.7 ppm (<http://co2now.org/>), el mayor registro en los últimos 650 mil años, y se espera que continúe en aumento, generando cambios significativos en el clima al final de este siglo (Fabry *et al.*, 2008; Feely *et al.*, 2008).

Cerca del 24% del CO_2 antropogénico es absorbido por el océano (<http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/>), el cual se estima que captura ~24 millones de toneladas por día (Orr *et al.*, 2005). Por tanto, su disolución en el agua de mar contribuye en disminuir su impacto como gas de efecto invernadero, amortiguando el calentamiento global (Feely *et al.*, 2008). Sin embargo, esta absorción del CO_2 causa un descenso en el pH y la concentración del ión carbonato $[\text{CO}_3^{2-}]$ en el agua de mar (Orr *et al.*, 2005). Este proceso se denomina acidificación y cuando ocurre, la concentración de las especies que conforman el carbono inorgánico disuelto (CID) cambia, aumentando la concentración del ión bicarbonato (HCO_3^-) y disminuyendo la concentración del ión carbonato (CO_3^{2-}) (Feely *et al.*, 2004). La disminución en la concentración de iones carbonato reduce la tasa de calcificación e inhibe la formación

de esqueletos y estructuras carbonatadas en organismos como corales y bivalvos (Fabry *et al.*, 2008; Doney *et al.*, 2009).

En la actualidad, el tema de la acidificación del océano es muy importante por la magnitud del cambio y la rapidez con que este ocurre. La tasa actual de disminución del pH es diez veces más rápida que en cualquier otro momento de los últimos 50 millones de años, excediendo la capacidad del océano para restaurar el pH oceánico y la química del carbonato (Sabine *et al.*, 2008). La rapidez con que se dan los cambios ofrece menos tiempo a los organismos marinos, para adaptarse, evolucionar o ajustarse de alguna manera a las nuevas condiciones (Sabine *et al.*, 2008). En todo caso, la importancia y los efectos que tiene el CO₂ en el futuro de las especies marinas apenas comienza a comprenderse.

La absorción de CO₂ atmosférico por el océano ocurre a través de una serie de reacciones químicas. Estas reacciones comienzan cuando el CO₂ reacciona con el agua de mar y se convierte en ácido carbónico (H₂CO₃), el cuál rápidamente se disocia en un ión hidrógeno (H⁺) y bicarbonato (HCO₃⁻) (Feely *et al.*, 2008). Los iones hidrógeno, pueden reaccionar con el carbonato (CO₃²⁻) y formar bicarbonato [HCO₃⁻] (Dickson *et al.*, 2003; Sabine *et al.*, 2004, 2008). dicho conjunto de especies químicas derivadas del CO₂ ([H₂CO₃], [HCO₃⁻] y [CO₃²⁻]) y sus variables asociadas (pH, alcalinidad total, pCO₂, y carbono inorgánico disuelto) se les denomina como el sistema del CO₂.

Por otro lado, en estudios recientes se ha reportado que las surgencias transportan agua subsaturada con respecto a aragonita hacia la plataforma continental, desde las costas de Canadá, hasta Baja California México (Sabine *et al.*, 2008). Particularmente en las costas de Washington, EUA donde se observó que las larvas del

osti3n *Crassostrea gigas* morían o tardaban más tiempo para pasar de una talla de 120 μm a una de 150 μm , cuando aguas de surgencia con $\Omega\text{a} < 1$ llegaban hasta los sitios ostrícolas de la regi3n (Barton *et al.*, 2012).

En las costas de Baja California, se ha reportado que en el sitio Arbolitos es posible detectar la seál eventos de surgencia que transportan aguas con valores cercanos al límite de Ωa (1.4) (Oliva-Méndez *en prep.*). Sin embargo, a lo largo de Baja California existen sitios donde se realiza ostricultura en los que ocurren eventos de surgencia. En este aspecto, el sector ostrícola de San Quintín y Rinc3n de Ballenas ha reportado mortalidad de larvas del osti3n *Crassostrea gigas*, así como tambi3n relatan el lento desarrollo de la semilla del osti3n (Comunicaci3n Personal, HG Sea Foods - MaxMar; Ostricultores de Baja California A.C). Sin embargo, a la fecha se desconocen las razones por las cuales ocurren estos eventos, de ahí la importancia de realizar estudios referentes al monitoreo de la acidificaci3n del océano en las costas de Baja California dado que este podría ser una parte del problema.

El CID y pH en la columna de agua

En la superficie del océano el pH suele tener valores ~ 8.1). Procesos como la p3rdida de CO_2 hacia la atm3sfera por degasificaci3n o el consumo de CO_2 por fotosíntesis, pueden aumentar el pH en la superficie. Debajo de la termoclina la concentraci3n de CID tiende a aumentar, debido a la disminuci3n de la actividad fotosint3tica y al aumento de los procesos de remineralizaci3n de materia orgánica y disoluci3n del CaCO_3 . A medida que aumenta el CID, disminuye el pH hasta valores de 7.8 –7.6, aunque en aguas de baja salinidad o en condiciones anaer3bicas puede

alcanzar valores de 7.5 o menos, pues las bacterias usan el oxígeno de los sulfatos para respirar y producen ácido sulfhídrico (Sabine *et al.*, 2004; Emerson y Hedges, 2008).

La concentración de carbono inorgánico aumenta con la profundidad, sin embargo, existen variaciones de la concentración de CID que están asociadas a la estructura termohalina y la circulación oceánica y de mesoescala, así como a surgencias costeras (Fassbender *et al.*, 2011). Los cambios en la química de carbonato pueden afectar las tasas de calcificación biológica, así como los procesos inorgánicos de disolución (Feely *et al.*, 2004).

Las Surgencias Costeras y el sistema del CO₂

Una surgencia es un proceso físico en el que los vientos mueven las aguas superficiales lejos de la costa, provocando el ascenso de aguas profundas para reemplazar el agua superficial alejada. En las costas del Pacífico el agua que asciende suele ser más fría, más salada, rica en nutrientes y CID, pero pobre en oxígeno (Sabine *et al.*, 2008). Las características de estos afloramientos controlan la química del carbonato en aguas costeras y superficiales, ya que las aguas que ascienden desde capas sub superficiales transportan agua con mayor pCO₂ y menor pH hacia la superficie (Feely 2002; Feely *et al.*, 2008).

Sin embargo, el incremento de CO₂ en el océano, ha provocado el ascenso de los horizontes de saturación de aragonita, y este puede ser transportado a la superficie por las surgencias costeras (Feely, 2002; Feely *et al.*, 2012a). De acuerdo a los estudios llevados a cabo por Feely (2002) y Feely *et al.* (2012), se ha demostrado que el horizonte de saturación de aragonita para el océano Pacífico Norte es cada vez más somero debido a la absorción de CO₂ de origen antropogénico. Estos autores estiman que la velocidad

de migración del horizonte de Ω_a hacia aguas menos profundas fluctúa entre 1 y 2 m año⁻¹, y que, en el caso de las costas del Pacífico Norte, dicho horizonte de saturación ha migrado a una profundidad tal que actualmente las surgencias pueden transportar agua subsaturada a la plataforma continental. Para las costas de Baja California, se registró que estas aguas provenientes de surgencia costeras tienen valores de $\Omega_a < 1$ y pH de 7.8 (Feely *et al.*, 2008).

Efectos de la acidificación del océano en las costas Este del Pacífico

Un ejemplo del efecto de la acidificación fue lo que ocurrió en la pesquería del ostión *Crassostrea gigas*, durante 2005 a 2009 en EUA. Se reportó que varios de los principales criaderos comerciales de larvas de ostión del Pacífico Noroeste, experimentaron un desastroso fracaso en su producción, pues millones de larvas de ostión murieron de manera misteriosa. Los ostricultores de Whiskey Creek en la Bahía Netarts, Oregón (el principal proveedor de larvas de ostión de los productores de ostiones independientes del estado de Washington), informó que las larvas se disolvían en sus tanques. El colapso en la producción no solo interrumpió los suministros de semillas para granjas de ostiones en toda la costa, sino que constituyó la primera pérdida documentada de productores y consumidores de mariscos debido al rápido aumento de la acidez del océano (<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/SummaryPages/1201016.html>). La razón de dicha pérdida en el sector ostrícola se documentó, al efectuarse un estudio acerca de la química del agua de los cultivos del ostión *Crassostrea gigas*. En éste, se observó que durante eventos de surgencia las larvas de ostión con tamaños de entre 120 a 150 μm , presentaron de poco a nulo desarrollo, cuando el Ω_a fue igual o cercano a 1 (Barton *et al.*, 2012). Actualmente, el sector ostrícola de Washington trabaja en

conjunto con científicos y políticos para desplegar instrumentos de monitoreo de variables físico-químicas en las instalaciones ostrícolas, en áreas de engorda y en granjas. De esta forma, prevén la entrada de agua de surgencia con valores de $\Omega_a < 1$ en áreas de fijación o donde se tienen a los organismos juveniles (los más susceptibles). Además, han desarrollado diseños para proteger a las larvas del agua potencialmente corrosiva al CaCO_3 , y continúan con experimentos para caracterizar las respuestas biológicas de las especies locales a la acidificación de los océanos y los factores de estrés asociados. De esta forma pretenden mejorar la capacidad de predicción a largo plazo del estado de la química del carbono y el pH en las aguas marinas (Sabine *et al.*, 2008).

Justificación

En un estudio realizado por Feely *et al.* (2008), reportaron valores de pH de hasta 7.6 cerca de la superficie en las costas del Pacífico nororiental producto del transporte por surgencias, y que dichos valores se detectaron desde Canadá hasta el sur de la Península de Baja California en México. Lo relevante de este hallazgo fue que los valores presentaron diferencias de hasta 0.5 unidades de pH con respecto al pH de aguas superficiales, y que dichos valores fueron la primera evidencia de la presencia de aguas “corrosivas” no solo en Canadá y EUA, sino también en las costas mexicanas. En Baja California, México, existen sitios en los que las surgencias promueven que aguas subsuperficiales sean transportadas a menor profundidad. Por tal motivo, en estos sitios y durante temporada de surgencias podrían encontrarse aguas con $\Omega_a \sim 1$.

Objetivos

General

Documentar la variación temporal de los procesos que controlan la variabilidad del sistema del CO₂ en las aguas frente a las costas de Baja California, México, así como caracterizar temporalmente las condiciones físico-químicas de las aguas costeras localizadas frente a la parte norte de la Península de Baja California, México, con el fin de identificar los procesos más importantes que afectan las variables relacionadas con el ciclo del carbono en ésta zona costera.

Objetivos particulares

- 1.- Caracterizar las condiciones del sistema del CO₂ y ubicar la profundidad del horizonte de Ω_a y su variación en los últimos 19 años frente a las costas de Baja California, México donde ocurren surgencias.
- 2.- Conocer la variación espacial y temporal de las variables del sistema el CO₂ (pH, CID, AT) y Ω_a durante cuatro cruceros llevados a cabo durante condiciones de La Niña de 2011 en la Bahía de Todos Santos, y aguas circundantes.
- 3.- Identificar la presencia y duración de aguas con $\Omega_a \sim 1$ en el sitio conocido como Arbolitos durante el periodo de 2009 a 2014.

Capítulo I - El sistema de carbonatos en aguas costeras del norte de la península de Baja California en condiciones de La Niña del 2011

Trabajo sometido a la revista de Ciencias Marinas

Resumen

En el Pacífico Norte se presentan variaciones de la profundidad de las isopícnas durante eventos interanuales que influyen en las características biogeoquímicas de la columna de agua y en la profundidad del horizonte de saturación con respecto a aragonita ($Z\Omega_a$). En este trabajo se demostró que la variación de la $Z\Omega_a$ en la Bahía de Todos Santos (BTS) y aguas adyacentes es resultado de la intensidad de las condiciones interanuales y de las masas de agua que se presentan en la región. Para el identificar la $Z\Omega_a$ se estimó el Ω_a con un modelo reconstructivo utilizando datos hidrológicos (temperatura, salinidad, densidad y oxígeno disuelto) provenientes de cuatro cruceros. Las estimaciones se validaron con mediciones directas de carbono inorgánico disuelto (CID) y Ω_a . Nuestros resultados muestran la presencia y dominio de agua del subártico (ASA) anómalamente fría y poco salina en los primeros 200 m. Además, a inicio del 2011 se documentó un ascenso de las isopícnas en dirección a la costa, que resultó en que la $Z\Omega_a$ se encontrara a ~30 m en la zona más cercana a la costa. Esto fue diferente para la región más oceánica donde la $Z\Omega_a$ se encontró ~ 150 m. Por tanto, en el área de estudio se identificaron dos zonas: (a) una afuera de la BTS en la que dominó el ASA y que se definió por anomalías negativas de salinidad y positivas de Ω_a y temperatura; (b) otra dentro de la BTS con anomalías negativas de temperatura y de Ω_a y anomalías positivas de salinidad. Estas diferencias se atribuyeron a que fuera de la BTS, dominó la presencia de ASA, mientras que en áreas cercanas y dentro de la BTS se observaron aguas con $\Omega_a = 1$, proveniente de la mezcla de ASA y agua ecuatorial sub superficial (AESs). Estas condiciones podrían influir en el desarrollo óptimo de estadíos larvales de organismos calcificadores de la zona.

Introducción

La absorción de dióxido de carbono (CO_2) de origen antropogénico en la superficie del océano desde la revolución industrial, ha generado una disminución del pH aproximadamente de 0.1 unidades (Feely *et al.*, 2008). La pérdida de la capacidad del océano de amortiguar cambios drásticos en el pH es compensada por la disolución de minerales carbonatados (Archer *et al.*, 1998; Ilyina y Zeebe, 2012). El carbonato más abundante, el carbonato de calcio (CaCO_3), es precipitado por organismos calcificadores, en forma de calcita o aragonita. Las concentraciones de estos minerales, son estimadas mediante el estado de saturación (Ω), debido a la carencia de técnicas que nos permitan medir directamente su concentración en el agua de mar. Este parámetro es una relación entre el producto de las concentraciones de calcio (Ca^{2+}) y del ion carbonato (CO_3^{2-}), dividido por el producto de solubilidad (K_{ps}):

$$\Omega_{\text{aragonita}} (\Omega_a) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{ps_{\text{aragonita}}}$$

$$\Omega_{\text{calcita}} (\Omega_{ca}) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{ps_{\text{calcita}}}$$

En regiones donde Ω_a ó Ω_{ca} son >1 se favorece la formación de estructuras carbonatadas (conchas y exoesqueletos), pero si son <1 puede ocurrir disolución. El límite entre ambas condiciones, dónde Ω_a ó $\Omega_{ca} = 1$ se conoce como horizonte de saturación (Feely *et al.* 2008). La aragonita es 50% más soluble que la calcita (Doney *et al.*, 2009), de hecho en el norte del Océano Pacífico la profundidad del horizonte de saturación de aragonita ($Z\Omega_a$) es más somera (50-100 m) comparada con la calcita (~ 500 m) (Feely *et al.* 2004). Sin embargo, el incremento de CO_2 en el océano ha provocado un ascenso de la $Z\Omega_a$. En este escenario, el agua con $\Omega_a < 1$ puede ser transportada con mayor frecuencia y volumen hacia la superficie por el forzamiento de las surgencias costeras y generar condiciones no óptimas para los organismos calcificadores (Feely *et al.* 2008).

Los eventos de surgencias en el sistema de la corriente de California (SCC) son modulados por variaciones interanuales y entre décadas, de patrones de viento y circulación superficial del océano que cambian la distribución de las masas de agua (Chhak y Di Lorenzo 2007). El resultado de estas variaciones es el transporte de masas de agua más profundas, desde ~ 250 hasta 50 m de profundidad (Chhak y Di Lorenzo 2007). En particular, Feely *et al.*, (2008) reportaron para la temporada de surgencias en primavera – verano en las costas de Baja California, que la $Z_{\Omega a}$ oscilaba entre 50 a 70 m con un pH de ~7.7. Más cercano a la costa (aprox. 3km) Linacre *et al.*, (2010a) muestrearon cerca de la Bahía de Todos Santos (BTS) en la estación de monitoreo costero conocida como “Estación Ensenada” en condiciones de La Niña 2007 y 2008. Los autores detectaron durante primavera – verano, pulsos de agua con alto contenido de carbono inorgánico disuelto (CID) ($2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$), que se presentaron a diferente profundidad cada año (~100 m y ~50 m respectivamente). Esta observación sugiere que la química del CO_2 en la columna de agua es modulada por la influencia de las condiciones de La Niña. Sin embargo, estos son los únicos estudios del sistema de los carbonatos más cercanos a la Bahía de Todos Santos (BTS).

En la primavera del 2010 se identificó el desarrollo de anomalías de temperatura negativas hasta de 2 grados por debajo del promedio que se mantuvieron hasta el invierno del 2010 e inicio del 2011 (Bjorkstedt *et al.*, 2011). Estas características se atribuyeron a la condición La Niña que se caracterizó por la intrusión de un mayor volumen aguas de origen subártico a la corriente de California (CC) (Bjorkstedt *et al.*, 2011). Además, Jacox *et al.* (2016) identificaron el ascenso de la isopícna de 26 kg m^{-3} en la línea 90 de los cruceros realizados por California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations (CalCOFI) durante 2010 – 2011. Los autores señalan que esta isopícna se asocia con una

profundidad a la que se encuentra la nutriclina, y eventos de surgencias costeras provocan aún más su ascenso hacia la costa (Lynn *et al.*, 2003).

Cambios en las condiciones oceanográficas podrían modular cambios del sistema del CO₂ en el SCC. Estudios recientes sobre la variación en la profundidad de la isopícnica de 26.0 kg m⁻³ para la línea 90 de CalCOFI, detectaron que a inicio del 2010 ocurrió un hundimiento de esta isopícnica y que posteriormente ocurrió un ascenso conforme las condiciones de La Niña se fueron desarrollando (Jacox *et al.*, 2016). Sin embargo, hasta ese entonces no se habían generado estudios en los que se reportaran efectos en el sistema del CO₂ en estaciones de CalCOFI. Juranek *et al.*, (2009) mencionaron que para detectar con una mayor precisión las condiciones de acidificación de los océanos (AO) dentro del SCC a lo largo del tiempo es necesario contar con observaciones lo más continuas posibles de variables del sistema del CO₂. Alin *et al.*, (2012) generaron una serie de ecuaciones empíricas que permiten reconstruir la estacionalidad, y tendencia a largo plazo de posibles efectos de la AO en las aguas costeras SCC incluyendo la parte norte de las costas de Baja California. La importancia de la generación de esta información, es que permite detectar escenarios de la AO con base en la reconstrucción de variables del sistema del CO₂, lo que permite su estudio en zonas costeras en particular en áreas donde se practica la acuicultura. En este trabajo se aplicó el modelo reconstructivo de Alin *et al.* (2012) en datos hidrográficos para estimar el pH, CID y Ω_a con el objetivo de identificar los factores que modularon la profundidad del horizonte de saturación durante La Niña del 2011 en la Bahía de Todos Santos (BTS) y zonas aledañas.

Área de estudio

La Bahía de Todos Santos (BTS), Baja California, México (31.85°N y 116.75°W) es una bahía con un área de $\sim 180 \text{ km}^2$ y con profundidad promedio de 40 m (Fig. 1.1). Se comunica con el Océano Pacífico a través de dos entradas: la entrada norte, la cual tiene como referencia la Punta San Miguel (PSM) y las Islas de Todos Santos (ITS) con $\sim 10 \text{ km}$ de ancho y una profundidad de $\sim 30 \text{ m}$; la entrada sur entre Punta Banda (PB) y la ITS de $\sim 4 \text{ km}$ y con $\sim 450 \text{ m}$ de profundidad debido a un cañón submarino (Flores-Vidal *et al.*, 2015).

Flores-Vidal *et al.*, (2015) sugieren que durante períodos intensos vientos paralelos a la costa, estos promueven la formación de un flujo de agua desde fuera de la BTS que fluye hasta la parte más interna de la BTS. Además, los autores señalan, que el agua puede quedar atrapada dentro de la BTS cuando los vientos disminuyen, por lo que las características del SCC se restringen a la zona aledaña a la BTS y las propiedades físicas y biogeoquímicas del agua pueden ser diferentes dentro y fuera de la BTS. Por ejemplo, Delgadillo-Hinojosa *et al.*, (2015) detectaron en el 2008 diferencias del promedio de la temperatura superficial del mar dentro ($17.74 \pm 0.42 \text{ }^\circ\text{C}$) y fuera ($14.67 \pm 0.52 \text{ }^\circ\text{C}$) de la BTS, los autores indican que la diferencia en temperatura se debe a que el agua del SCC que entra a la BTS gana calor. Además, estas aguas del SCC ascienden hacia la costa en las regiones aledañas a la bahía, gracias a la presencia de surgencias costeras durante todo el año (Zaytsev *et al.*, 2003, Perez-Brunius, 2007).

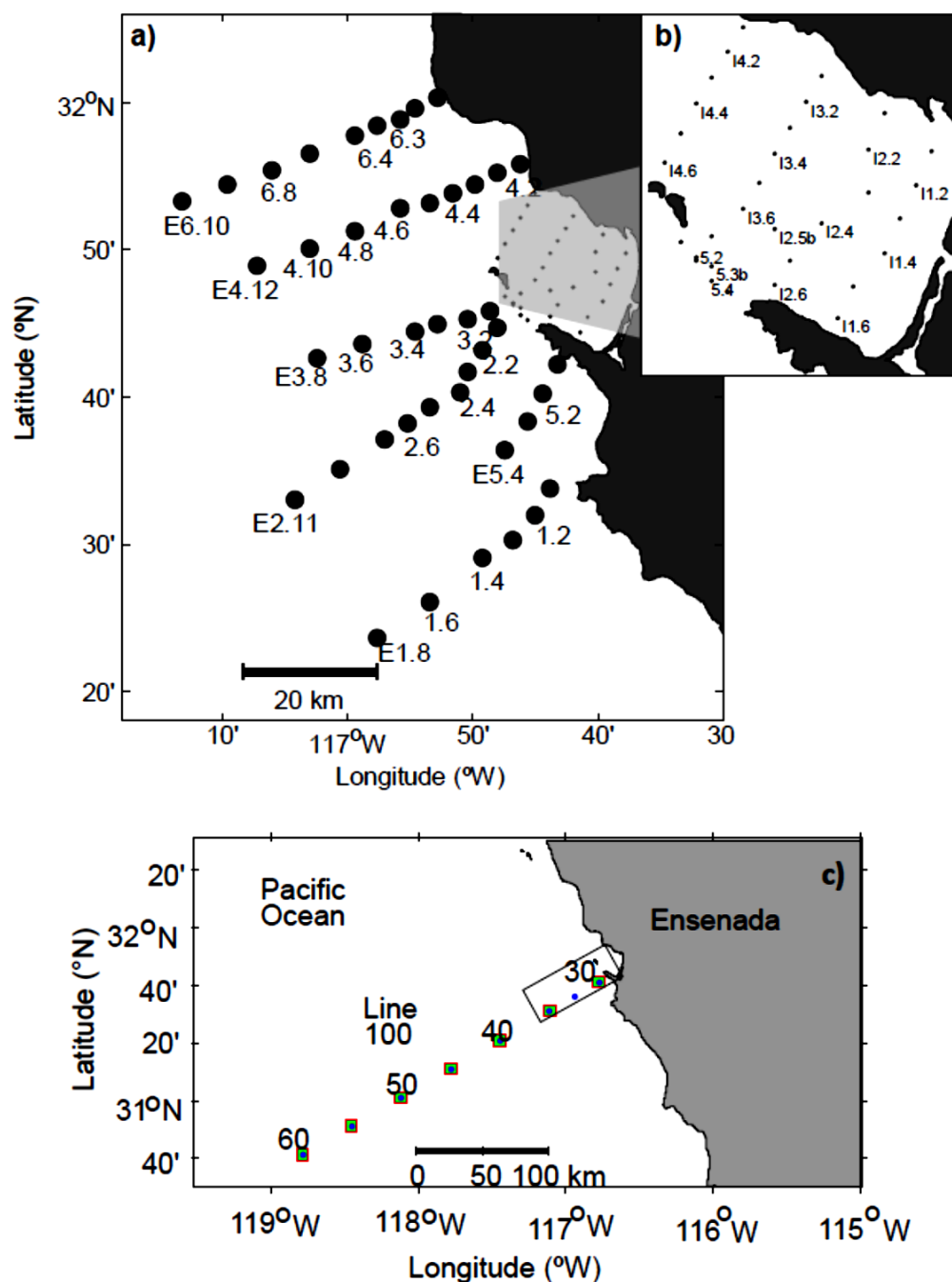


Figura 1.1 Mapa del área de estudio, la numeración de las estaciones de muestreo se presenta en forma ascendente hacia fuera de la costa. (a) Bahía de Todos Santos y áreas circundantes, el número corresponde a estaciones externas (E) e internas; (b) Bahía de Todos Santos con el número de estaciones internas (I); (c) ubicación de la línea 100 del programa IMECOCAL. Los rectángulos indican las estaciones 100.30, 100.32 y 100.35 que utilizó como climatología de referencia en este estudio.

Materiales y métodos

Diseño de muestreo

Durante el 2011 se llevaron a cabo cuatro cruceros en la BTS a bordo del B/O Francisco de Ulloa. Los muestreos se clasificaron basados en el período estacional en el que se realizaron: febrero (invierno), mayo (primavera), agosto (verano) y noviembre (otoño). En estos cruceros se realizaron mediciones de la temperatura (T), la salinidad (S) y el oxígeno disuelto (OD) mediante lances de CTD SBE 9/11 en la Bahía de Todos Santos y la zona costera aledaña (Fig. 1.1a). El muestreo en la BTS incluyó 32 estaciones internas distribuidas en cuatro transectos transversales y uno más desde la ITS a PB. El resto de las estaciones se ubicaron en cinco transectos perpendiculares a la costa en la parte externa de la bahía y, de esta manera, en cada crucero se muestrearon en promedio 74 estaciones hidrográficas (Fig. 1.1a). Para caracterizar la distribución espacial y temporal de las variables del sistema del CO₂, se colectaron muestras de agua para la determinación del Carbono Inorgánico Disuelto (CID), Alcalinidad Total (AT) a las profundidades estándar (0, 10, 20, 50, 100, 150, 200 m).

Masas de agua

Las masas de agua presentes en el área de estudio se identificaron por medio de un análisis hidrográfico de la temperatura y la salinidad usando diagramas T-S siguiendo la clasificación de Durazo y Baumgartner (2002).

Análisis de CID y AT

Para los análisis de CID se utilizó el sistema coulométrico descrito por Johnson et al. (1987). La AT se evaluó mediante el procedimiento potenciométrico descrito por Hernández-Ayón et al. (1999). En ambos análisis se efectuaron calibraciones con material de referencia certificado para CO₂ en agua de mar y se obtuvo una exactitud de $\pm 3 \mu\text{mol}$ y un error de 1.5%. Para los cálculos del estado de saturación de aragonita (Ω_a) se utilizó

el programa CO2Sys.xls (Lewis y Wallace, 1998), considerando la pareja CID-AT, la temperatura, salinidad, presión y las constantes de disociación de Mehrbach *et al.*, (1973).

Modelo empírico de reconstrucción del Omega Aragonita

En el presente estudio se utilizaron las relaciones empíricas propuestas por Alin *et al.*, (2012), para estimar pH, Ω_a y CID. Estas relaciones empíricas son las siguientes:

$$\Omega_a^{est} = \alpha_0 + \alpha_1(T - T_r) + \alpha_2(O_2 - O_{2r}) + \alpha_3[(T - T_r)x(O_2 - O_{2r})]$$

$$pH^{est} = \alpha_0 + \alpha_1(T - T_r) + \alpha_2(O_2 - O_{2r}) + \alpha_3[(T - T_r)x(O_2 - O_{2r})]$$

$$DIC^{est} = \alpha_0 + \alpha_1(\sigma_\theta - \sigma_r) + \alpha_2(O_2 - O_{2r}) + \alpha_3[(\sigma_\theta - \sigma_{\theta r})x(O_2 - O_{2r})]$$

Según sea el caso estos modelos de regresión múltiple utilizan las variables hidrográficas de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y la anomalía de densidad potencial [T (°C), S (gr/kg), O₂ (μmol kg⁻¹), y σ_θ (kg m⁻³). De acuerdo con Alin *et al.*, (2012), los subíndices r indican valores de referencia y todos los coeficientes α se calculan para cada modelo. Las estimaciones permiten conocer el estado promedio de las variables del sistema del CO₂ en aguas entre 15 a 500 m de profundidad, en cualquier periodo comprendido entre 1997-2017. Las ecuaciones pueden aplicarse en sitios con un limitado número de observaciones de las variables del carbono, mismas que posteriormente sirven para la calibración del modelo.

En nuestro trabajo estimaciones de CID y AT en laboratorio permitieron realizar la validación de esta metodología para las aguas de la BTS. Las estimaciones de CID y Ω_a con las relaciones empíricas fueron muy similares a las medidas durante otros cruceros (CID: $r_{pearson} = 0.95$, $n=182$, $\alpha = 0.05$, $r_{crítico}=0.139$; Ω_a : $r_{pearson} = 0.93$, $n=151$, $\alpha = 0.05$, $r_{crítico}=0.197$), así lo muestra el pareo de datos medidos y estimados en su contraste 1 a 1 (e.g. Santamaria-del-Ángel *et al.* 2010) (Fig. 1.2). De acuerdo Alin *et al.*, (2012) la

aplicación de las relaciones empíricas es válida para la porción de agua entre 15 y 300 m de profundidad.

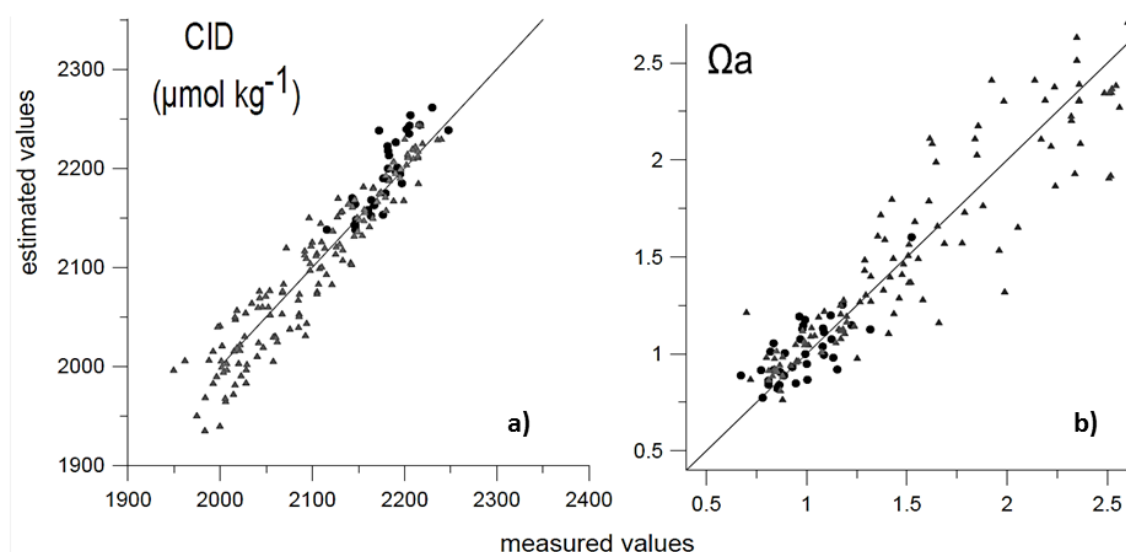


Figura 1.2. Valores medidos vs valores estimados de a) carbono inorgánico disuelto (CID) y b) estado de saturación con respecto a aragonita (Ω_a). Estos valores (triángulos grises) corresponden a los muestreos del crucero de mayo de 2007 colectados frente a las costas de Baja California del proyecto norteamericano del carbono (NACP por sus siglas en inglés), y la de los valores de los cruceros (círculos negros) que se estudian en este trabajo en la Bahía de Todos Santos durante el 2011.

Condiciones oceanográficas de la región

La línea 100 del programa de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL) es la sección más cercana al área de estudio del presente trabajo, la cual cuenta con datos hidrográficos desde 1997 a 2016 (Fig. 1.1b). Por esta razón, las climatologías de las mediciones de T y S de las estaciones más costeras de esta línea (100.30, 100.32 y 100.35) se utilizaron como referencia de las condiciones oceanográficas que se presentan en nuestra región de estudio.

Las fechas de muestreo del presente trabajo coinciden con la presencia de la condición

La Niña

(http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears_1971

[-2000_climo.shtml](#)). El índice de oscilación de El Niño (ONI, por sus siglas en inglés), que corresponde a anomalías de temperatura superficial del mar, presentó valores negativos de -0.5 a -1.5 (Fig. 1.3). En este análisis, se incluyó también el índice de surgencia mensual de los últimos 7 años (<https://www.pfeg.noaa.gov/products/PFELData/upwell/monthly/upanoms.mon>), como anomalías estandarizadas para contrastarlas con el ONI. Se detectó que durante episodios con anomalías negativas del ONI (-0.5 a -1.5), se presentaron anomalías positivas de surgencias hasta 1.5 ($\sim 50 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ por 100 m de línea de costa). Sin embargo, el episodio del 2011 que presenta en este trabajo no presentó valores como los que se observaron por ejemplo en La Niña del 2008. Estos registraron anomalías de ONI hasta -1.5 y anomalías del índice de surgencia de hasta 3 ($\sim 100 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ por 100 m de línea de costa). Además, para evaluar si los cambios físicos ocurridos en el 2011 se debieron a la influencia de la condición La Niña, se estimó la relación entre la profundidad del límite del agua del subártico (ZCC) definida por la isopicna de 25.9 kg m^{-3} , con el valor del ONI correspondiente a cada crucero. Este análisis se realizó para los inviernos (entre diciembre y febrero) de 1998 a 2012, para las estaciones 100.30, 100.32 y 100.35 del programa IMECOCAL. Además, se ubicó la profundidad que corresponde al núcleo de la contracorriente (ZCcC) tomando como referencia la isopicna 26.5 kg m^{-3} . Estas isopícnas se eligieron con base en los límites de temperatura y salinidad que se detectaron en la climatología de las masas de agua de los diagramas TS que se generaron.

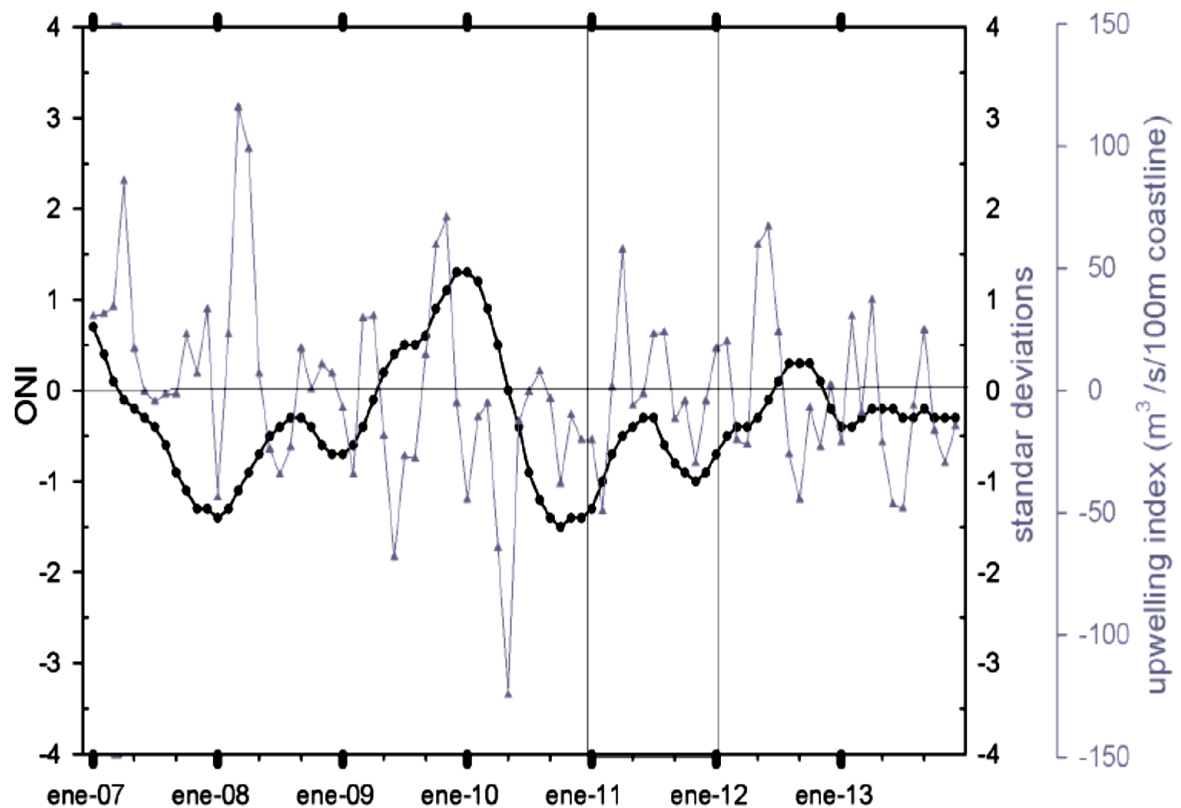


Figura 1.3. Anomalías mensuales de surgencia para las coordenadas 30°N 119°O (línea gris) y anomalías del índice de oscilación de El Niño (ONI por sus siglas en inglés), para el periodo de enero de 2007 a diciembre de 2013 (línea negra). Las líneas verticales muestran el periodo en el cual se realizaron los cruceros en la BTS. Los datos se obtuvieron de <https://www.pfeg.noaa.gov/products/PFELData/upwell/monthly/upanoms.mon> para el índice de surgencia, y de http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears_1971-2000_climo.shtml) para el ONI

Resultados

Condiciones climatológicas vs condiciones en el 2011

Los diagramas T-S para el transecto E1 de los cuatro cruceros y de las estaciones de IMECOCAL (100.30, 100.32 y 100.35), muestran la variación estacional con agua menos salina (~ 33.3) y más fría (15°C) con respecto a los valores climatológicos tomando

como referencia la isopícna de 25 kg m^{-3} de agua (Fig. 1.4). La presencia de ASA anómalamente frías y poco salina en invierno se observó hasta los 200 m de profundidad (Fig. 1.4a), en primavera hasta $\sim 100 \text{ m}$ (Fig. 1.4b) y en verano ~ 100 a 200 m (Fig. 1.4c). Mientras que tanto, para el otoño la profundidad fue más cercana a los registros climatológicos. En contraste dentro de la BTS (transecto E1) el diagrama de T-S muestra condiciones cercanas al promedio climatológico (Figs. 1.4b, 1.4d, 1.4f y 1.4g).

Estacionalidad de las masas de agua presentes

En cada estación del año fue diferente la profundidad a la que se encontraron las características del límite del ASA (ZCC). Por lo anterior y para poder entender mejor la distribución vertical de las masas de agua, se identificó para el transecto E1 la profundidad de la ZCC (25.9 kg m^{-3}) y la ZCCc (26.5 kg m^{-3}) en las secciones verticales de densidad ($\Theta_{\sigma} \text{ kg m}^{-3}$), Ω_a y CID ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). En estas secciones se identificó el ascenso de la ZCC hacia la costa, de 100 a $\sim 50 \text{ m}$ en invierno (Fig. 1.5). En la misma época se observó un hundimiento hacia la costa de la ZCCc de 200 a 250 m . En primavera, el ascenso de las isopícnas fue menos pronunciado que en invierno, y la ZCCc se mantuvo entre 170 y 200 m y la ZCC ascendió de 100 a $\sim 60 \text{ m}$. En el verano, la ZCCc se detectó sólo en las primeras estaciones del transecto a $\sim 300 \text{ m}$, y la ZCC se mantuvo $\sim 70 \text{ m} \pm 7 \text{ m}$. En el otoño, la ZCCc se encontró más profunda $\sim 250 \text{ m}$ y la ZCC se detectó a $\sim 125 \pm 7 \text{ m}$ del transecto.

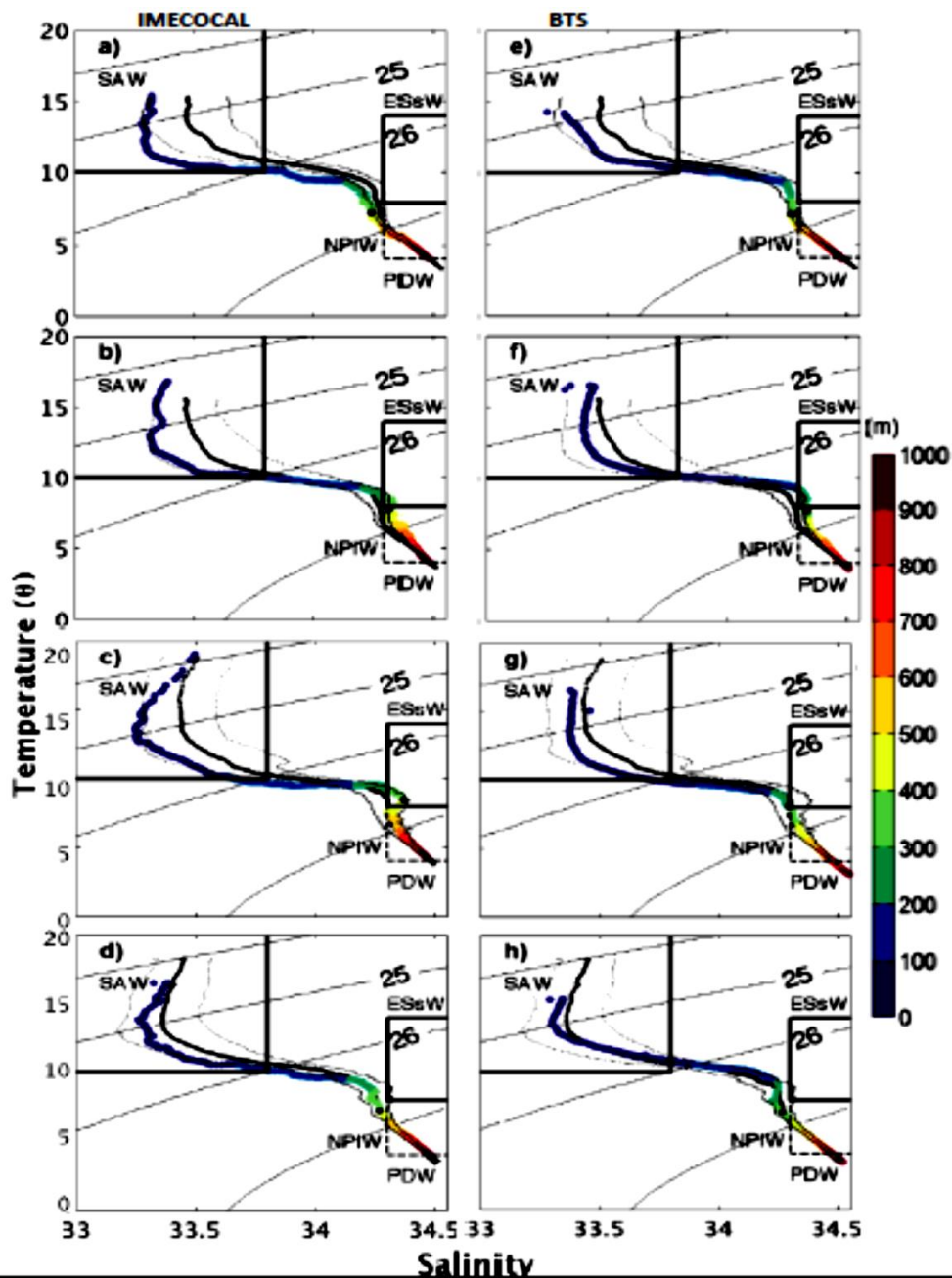


Figura 1.4. Diagramas de temperatura y salinidad (T-S) con respecto a la profundidad derivados de datos de T y S medidos durante el 2011 en las estaciones de la línea 100 del programa IMECOCAL versus la climatología de 19 años (línea negra continua) de T y S de las estaciones más costeras 100.30, 100.32 y 100.35 (Figs. 1.4a-1.4d). Y la climatología descrita anteriormente de T y S de las estaciones de IMECOCAL (Fig.1.1) *versus* los datos de la red de muestreo externa a la BTS del transecto E1 que se estudia en este trabajo (Figs. 1.4e-1.4h). La climatología incluyó su desviación estándar (líneas negras finas continua y discontinuas)

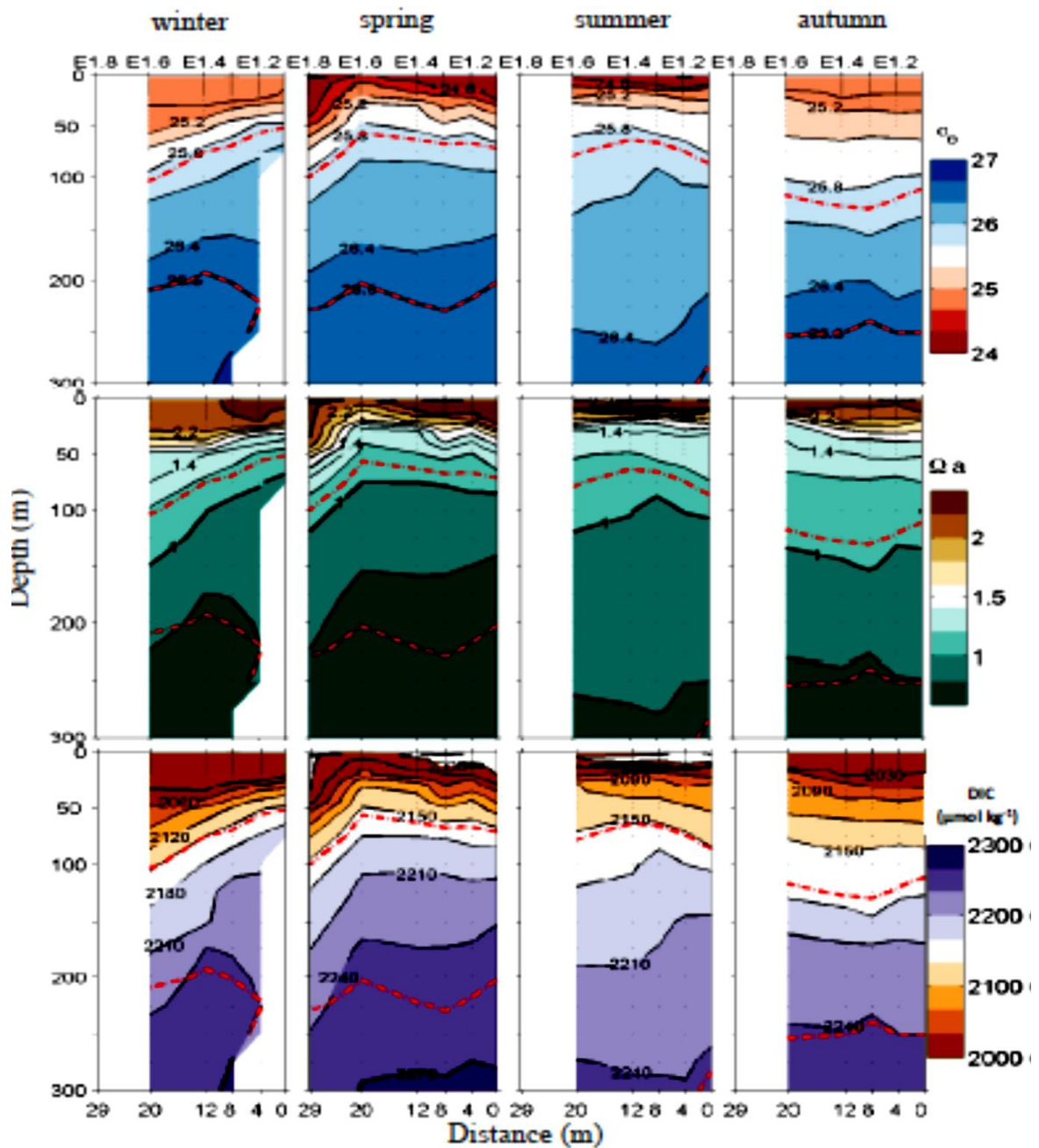


Figura 1.5. Variación estacional de la temperatura (sección superior), estado de saturación con respecto a aragonita (Ω_a) (sección media) y carbono inorgánico disuelto (CID) (sección inferior) de los 300 m superficiales del transecto E1 ubicado en la porción sur de nuestra área de estudio.

Estacionalidad del sistema del CO₂

Las variables del sistema del CO₂ mostraron concordancia con la distribución de las masas. Por ejemplo, en invierno cuando las isopícnas se levantaron en dirección a la costa, a ~80 m de profundidad se detectó agua con un alto contenido de CID (~2180 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y bajos valores de Ω_a (≤ 1) (Fig. 1.5). La profundidad a la que se encontró el valor límite del $\Omega_a = 1$, se utilizó como referencia para detectar el ascenso de aguas caracterizadas por tener alta concentración de CID (~2180 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Esto permitió detectar que durante el invierno la $Z\Omega_a$ ascendió en dirección a la costa desde ~150 m a ~70 m y en primavera desde 130 m hasta 80 m. La profundidad más somera de la $Z\Omega_a$ cerca de la costa se encontró en invierno, y no durante la temporada de surgencias costeras más intensas (primavera-verano). El mayor levantamiento de las isopícnas hacia la costa coincidió con la época en que la Niña fue más intensa.

Influencia de condiciones interanuales

La relación entre la ZCC y el valor del ONI mostró que valores del ONI negativos coinciden con que la ZCC se encuentra a menor profundidad (Fig. 1.6). Por ejemplo, en condiciones de La Niña para el invierno de 2010-2011 (dic-ene), el valor del ONI fue de -1.3, con una ZCC de 102.3 m. De manera opuesta, en condiciones de El Niño el invierno en enero de 1998 el ONI presentó valores de +2.1 y la ZCC de 162 m. El análisis de regresión lineal mostró que la profundidad de la ZCC se explica por cambios en el ONI en un 60% ($p < 0.01$, $n = 12$).

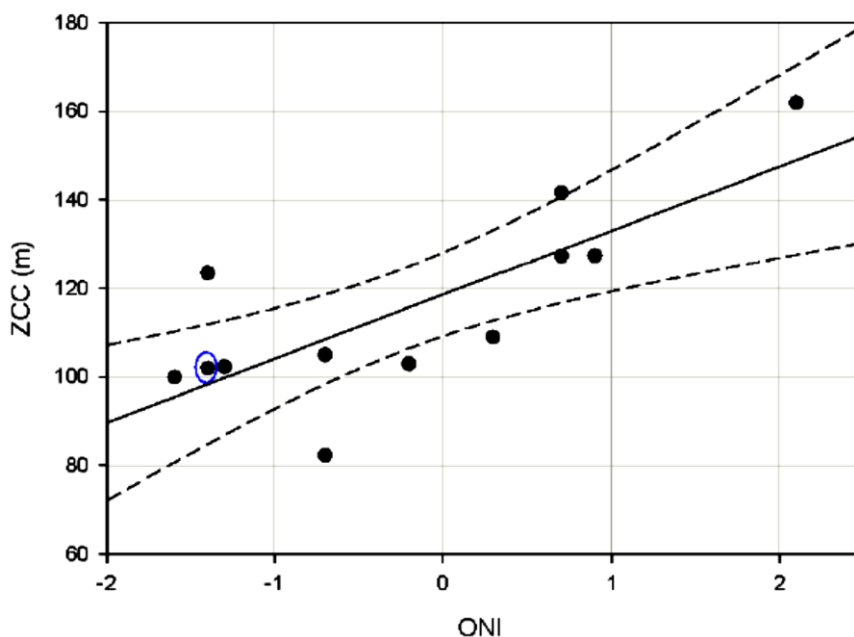


Figura 1.6. Relación de la profundidad promedio de la profundidad límite del ASA que corresponde a la isopícnica 25.9 (kg m^{-3}) versus los valores del índice de oscilación de El Niño (ONI). Los datos corresponden a los cruceros llevados a cabo por el programa imecocal para la línea 100 durante diciembre a febrero de 1998 a 2012.

Ante las condiciones observadas durante el 2011, la distribución horizontal de las variables medidas a 30 m reflejaron los efectos observados en el transecto E1 (Fig. 1.7 y 8). En la distribución horizontal de salinidad, Ω_a y $Z\Omega_a$ para cada una de las estaciones del año y se detectaron los siguientes escenarios:

En todas las estaciones del año en las estaciones internas y aledañas a la BTS se presentaron aguas salinas (>33.4) y valores de $\Omega_a < 1.6$. Sin embargo, fuera de la BTS el escenario fue lo contrario debido al dominio de ASA (principalmente en invierno). Durante el invierno, un frente norte-sur paralelo a la costa separó a las aguas del interior de la BTS de las aguas costa afuera, las cuales presentaron baja salinidad (<33.3 , Fig. 1.7a) y valores altos de Ω_a (>2.2 ; Fig. 1.7e). Por su parte, en primavera el frente de agua paralelo a la costa persistió, mostrando aguas costa afuera con características similares a las de invierno, salvo en la esquina sudoeste de la zona de estudio (Figs. 1.7b y 1.7f). Hacia el verano la distribución de agua menos salina (~ 33.3 ; Fig. 1.7c), se detectó

principalmente al noroeste de la zona de muestreo y presentó valores de $\Omega_a \sim 2.2$ (Fig. 1.7g). Durante el otoño ocurrió lo contrario a lo ocurrido en el verano, agua menos salina dominó el área de estudio, con mayor claridad desde la zona norteña del área de estudio y con una intrusión hacia el sur (Fig. 1.7d). En esta zona se detectó agua con baja salinidad (~ 33.3 ; Fig. 1.7d) y $\Omega_a \sim 2.2$ (Fig. 1.7h).

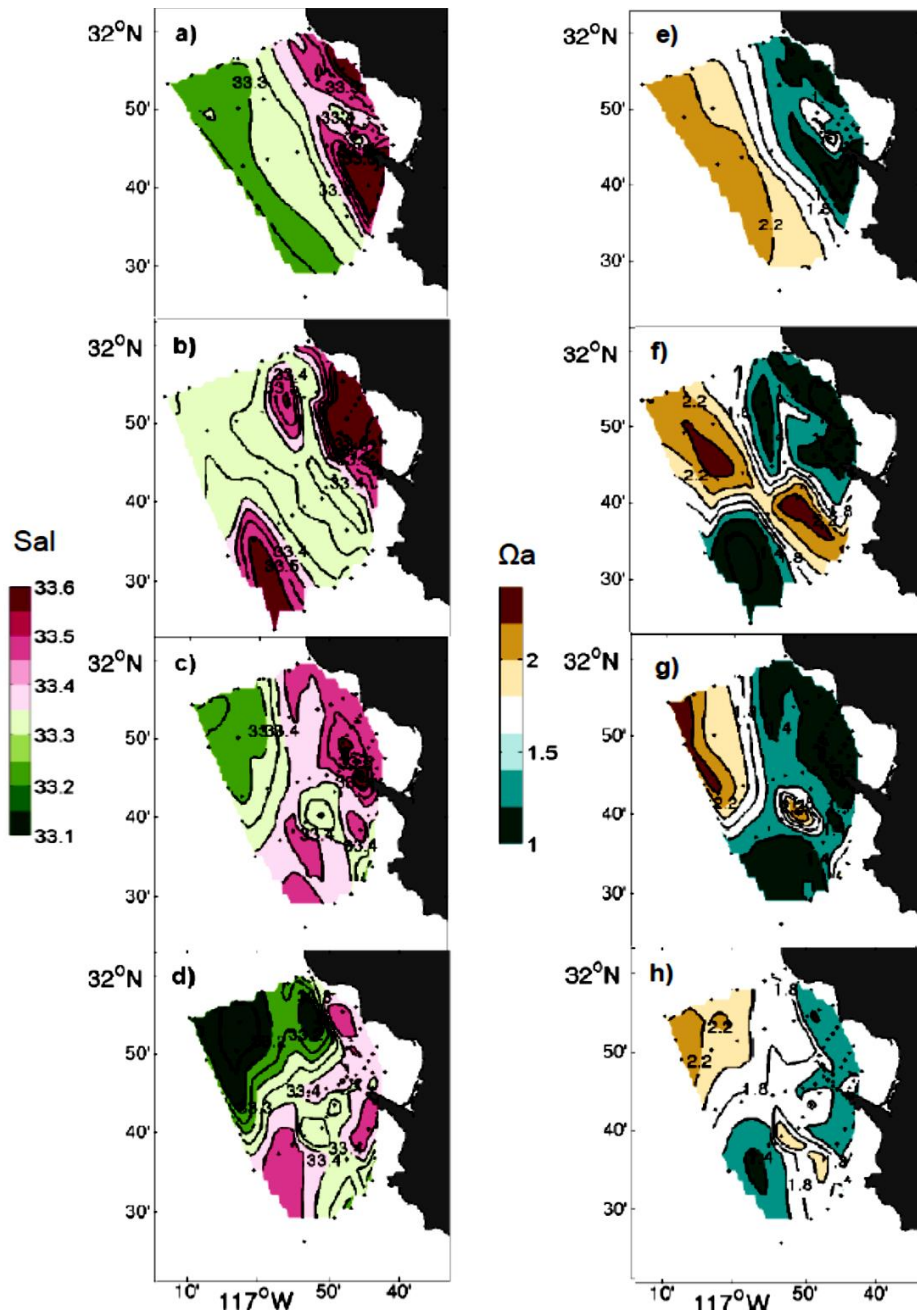


Figura 1.7. Distribución horizontal a 30 m de profundidad de salinidad (Lado izquierdo) y para Ω_a (lado derecho), para los cruceros de (a, e) invierno, (b, f) primavera, (c, g) verano y (d, h) otoño del 2011 en la región de la Bahía Todos Santos y aguas circundantes.

Variación de la Z Ω a

La Z Ω a fluctuó de forma espacial y estacional (Fig. 1. 8 a-d). En invierno la Z Ω a se encontró a menos de 60 m costa adentro del frente paralelo a la costa, y gradualmente se hizo más profunda hacia afuera de la costa hasta alcanzar valores >140 m (Fig. 1.8a). Este escenario cambió en primavera con una Z Ω a con menor profundidad en casi toda el área de estudio. Dentro de la BTS fue más somero (40m) y hacia la porción más oceánica se encontró a más de 80 m (Fig. 1.8b). Mientras que en el verano la Z Ω a fue en general más honda en la zona noroeste (>140m) y presentó un gradiente hacia el sur entre 120-100 m. Cerca de la ITS el gradiente fue menos marcado con profundidades de 60 a 80 m (Fig. 1.8c). Para el otoño la Z Ω a fue más honda (>140m) hacia al noreste y en el centro de las estaciones externas a la BTS. El gradiente de la Z Ω a cambió hacia la BTS y en la porción sureste en el área de estudio.

Variación entre el interior y el exterior de la BTS

Durante el período de estudio, se observaron diferencias en las variables físicas y químicas entre las estaciones internas y externas de la BTS. Con la finalidad de mostrar las diferencias, se estimaron anomalías con respecto al promedio de Ω a, salinidad (S) y temperatura (T) a una profundidad de 30 m, separando las estaciones tanto de fuera como las de dentro de la BTS (Fig. 1.9). En general, se observó que, dentro de la BTS las anomalías fueron negativas para temperatura y el Ω a, mientras que los valores de salinidad dentro de la bahía fueron mayores que el promedio. En las estaciones externas a la BTS, hubo mayor variabilidad de salinidad (33-34.5), pero generalmente con valores por debajo del promedio; mientras que los valores de Ω a (0.5-3) y temperatura (3-19°C) fueron mayores y con anomalías máximas de 0.5 unidades y 4 grados respectivamente. Las diferencias se atribuyeron a una menor presencia de ASA dentro de la bahía y una mayor influencia del agua ecuatorial subsuperficial (AESs) (Fig. 1.8d).

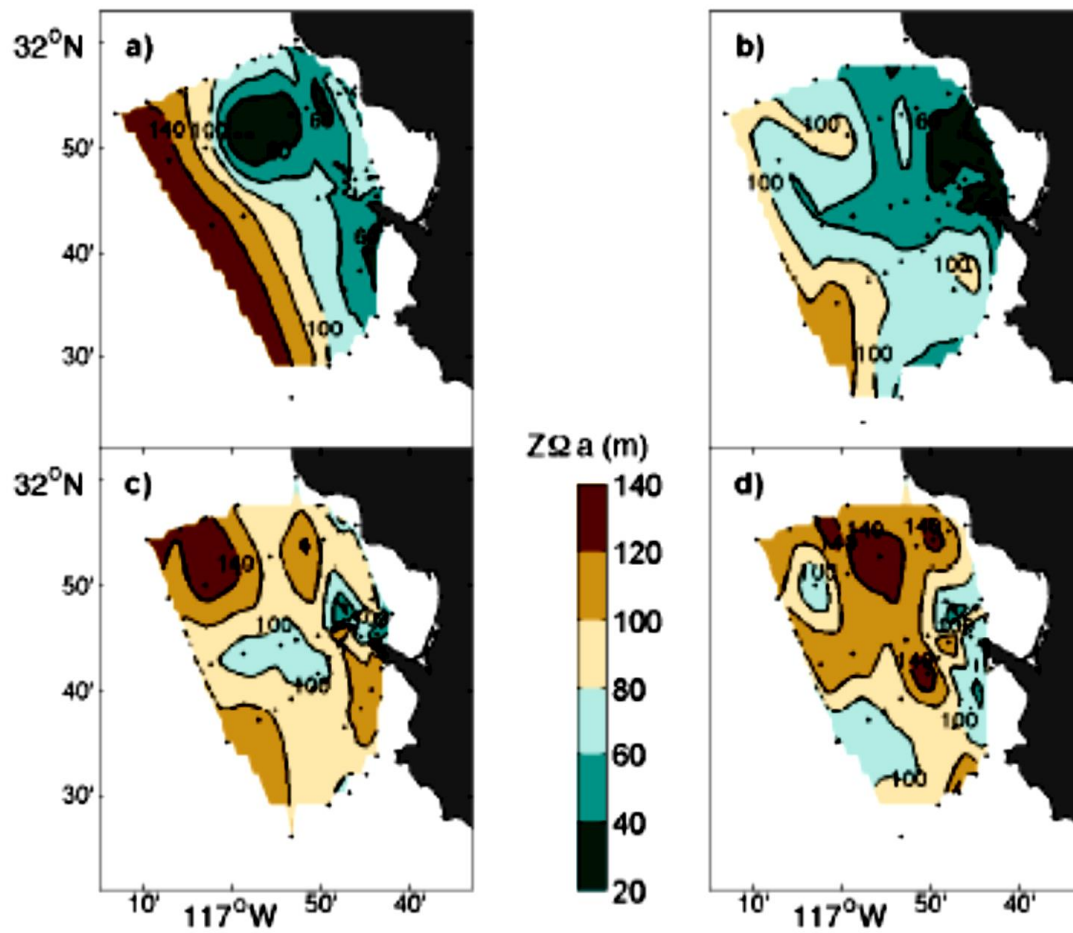


Figura 1.8. Distribución de $Z\Omega a$ a 30 m de profundidad para los cruces de (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño del 2011 en la región de la Bahía Todos Santos y aguas circundantes.

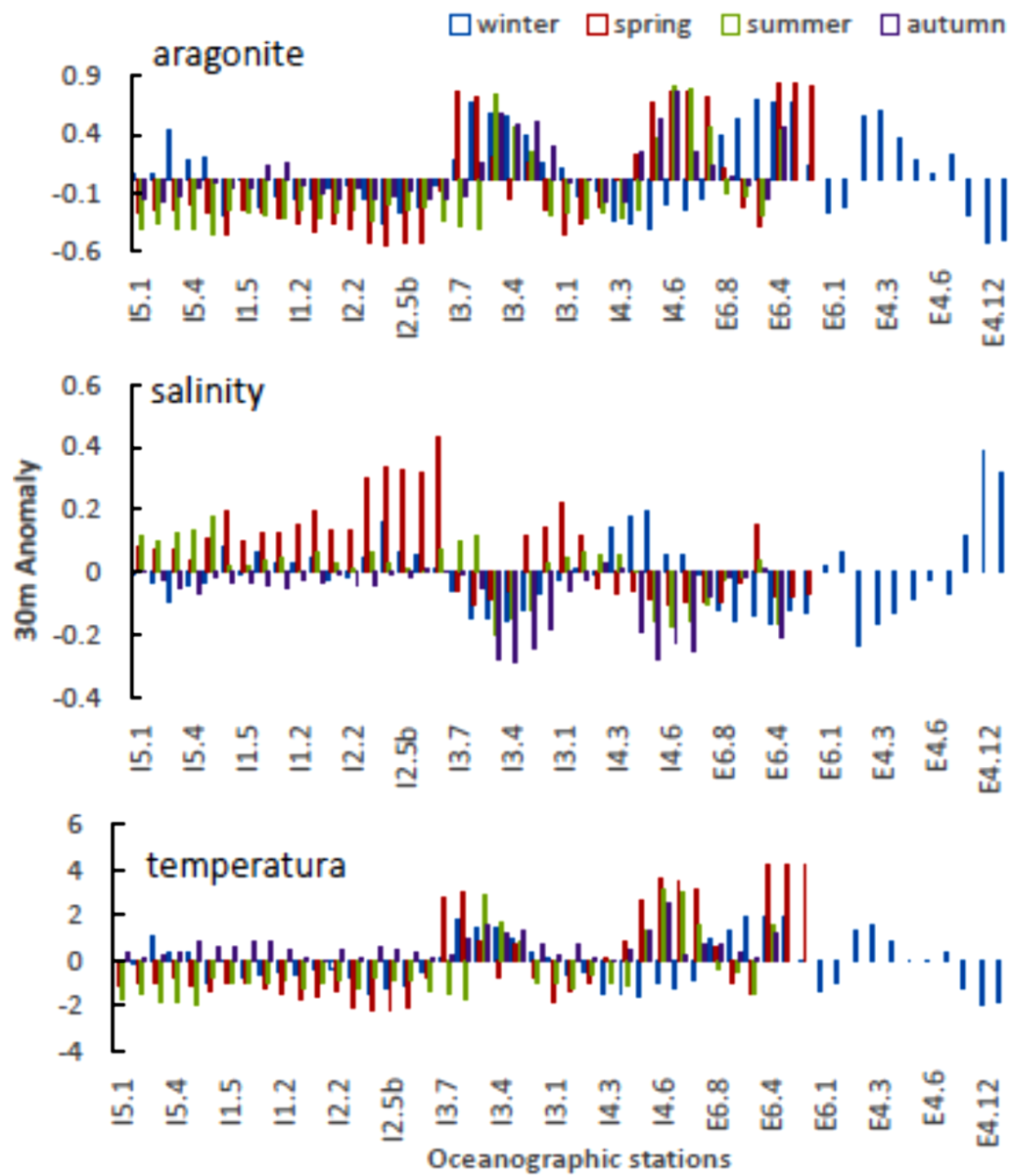


Figura 1.9. Diferencias de las variables físicas y químicas entre las estaciones internas y externas a la BTS. Las anomalías se representan con respecto al promedio de Ω_a , salinidad (S) y temperatura (T) a 30 m de profundidad.

Relación de la ZCC y la ZΩa

La condición de La Niña del 2011 fue más intensa en invierno y se reflejó en que la ZCC estaba más somera en comparación con la climatología para esta estación del año. Esto se detecta al ubicar la profundidad del límite de la CC y contrastarlo con la ZΩa. Ambas presentaron mayor similitud durante invierno ($r_{\text{pearson}} = 0.78$, $n=42$, $\alpha 0.05$, $r_{\text{crítico}}=0.312$), primavera ($r_{\text{pearson}} = 0.70$ $n=52$, $\alpha 0.05$, $r_{\text{crítico}}=0.279$) y verano ($r_{\text{pearson}} = 0.78$ $n=49$, $\alpha 0.05$, $r_{\text{crítico}}=0.319$), que en otoño ($r_{\text{pearson}} = 0.54$ $n=46$, $\alpha 0.05$, $r_{\text{crítico}}=0.294$) (Fig. 1.10).

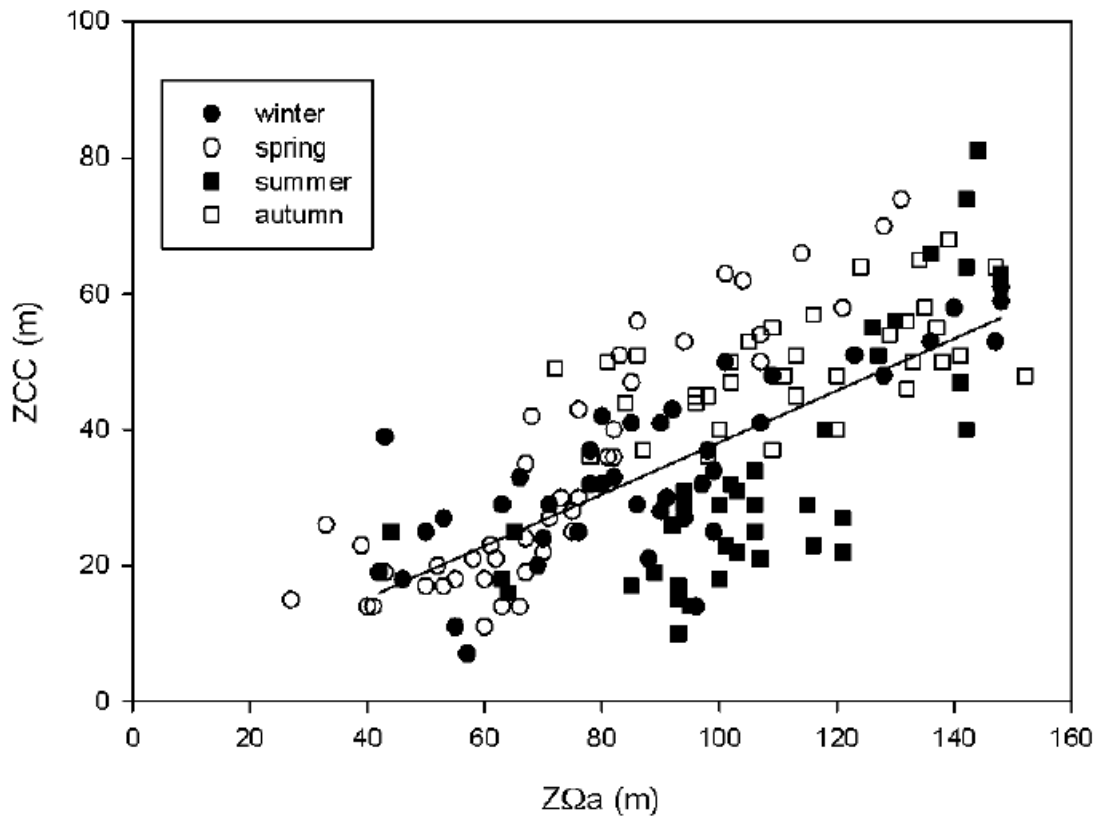


Figura 1.10. Profundidad del horizonte de saturación con respecto a aragonita (ZΩa) vs la profundidad de la isopícnica de 25.9 kg m^{-3} , denominada en este trabajo como límite superior del ASA (ZCC). Invierno (círculos negros rellenos), primavera (círculos negros vacíos), verano (cuadrados negros rellenos) y otoño (cuadrados negros vacíos).

Discusión

Influencia del ASA en la profundidad del horizonte del $Z\Omega_a$

En este estudio se encontró que la distribución de la $Z\Omega_a$ respondió a la presencia de las masas de agua en la región. De tal manera que, a mayor proporción del ASA en la columna de agua, la $Z\Omega_a$ se encontró a mayor profundidad. Esto se observó principalmente en el invierno-primavera cuando la CC fue más intensa, tal y como se reportó para La Niña de 2011, cuando se presentó en el SCC una entrada de ASA anómalamente fría y poco salina principalmente de enero a agosto (Bjorkstedt *et al.*, 2012; Jacox *et al.*, 2016; Rudnick *et al.*, 2016; Fiedler and Mantua 2017).

Condiciones Oceanográficas del 2011

Durante el invierno y primavera, la masa de agua ASA dominó la porción norte de las costas de BC, mientras que en verano y otoño, cuando se debilitan los vientos del noroeste, la presencia de ASA disminuye y la CcC se intensifica y acarrea AESs en dirección hacia el polo (Linacre *et al.*, 2010a; Durazo 2015). Sin embargo, ante la condición de La Niña del 2011, el patrón de vientos se modificó y generó un escenario distinto. De acuerdo a Bjorkstedt *et al.* (2012), durante el 2011, en el Pacífico Norte se presentaron fuertes anomalías anticiclónicas de viento, lo que resultó en un enfriamiento reflejado en las anomalías negativas de la temperatura superficial del mar, las cuales se mantuvieron en el sistema de la CC hasta septiembre-octubre del 2011. Estas condiciones frías durante La Niña del 2011 también las detectaron Fiedler y Mantua (2017).

Durante este período, se registraron anomalías negativas del ONI (-1.5) las cuales fueron débiles si se comparan con las ocurridas durante la Niña del 2008 (ONI =-3). Linacre *et al.* (2010a) midieron en el 2008 pulsos de agua rica en carbono inorgánico disuelto, con altas concentraciones de nutrientes y con efectos en la diversidad de la

comunidad fitoplanctónica (Linacre *et al.*, 2010b, 2012). En nuestro trabajo la variabilidad en el ONI y en el índice de surgencia, sugieren que la intensidad con que se pueden presentar surgencias es diferente en cada condición interanual. Además, la temporada de surgencias se intensificaron los eventos de surgencia con valores negativos del ONI (La Niña). En este trabajo los resultados sugieren que el efecto más evidente de La Niña del 2011 fue la predominancia del ASA, aguas más frías y menos salinas que las condiciones promedio particularmente en invierno y su efecto fue disminuyendo hacia el último muestreo.

En nuestra área de estudio la estructura termohalina por arriba de los 300 m se conformó esencialmente por la presencia de dos masas de agua: ASA menos salina (~ 33.3) y AESs más salina (34.4). Estas aguas muestran la presencia de la CC y de la CcC a lo largo de las costas de Baja California (B.C.) (Durazo y Baumgartner 2002, Durazo 2015), y en particular en la región aledaña a la BTS (Pérez-Brunius *et al.*, 2006). Diversos trabajos han señalado que de primavera a otoño sobre la plataforma continental y en el talud continental de la península de B.C., se presenta con mayor intensidad la contracorriente subsuperficial con dirección hacia el polo, la cual advecta agua de origen ecuatorial (Lynn y Simpson 1987; Linacre *et al.*, 2010a; Durazo 2015). A profundidades de ~ 150 esta agua se mezcla con ASA y se genera agua transicional con $\Omega_a=1$. La proporción con que se presenten contribuye a que la $Z\Omega_a$ sea más honda si domina el ASA o más somera si se intensifica la señal del AESs. Además, de acuerdo con Durazo y Baumgartner (2002) la proporción y distribución en que se presentan las masas de agua en las costas de Baja California cambian durante eventos como El Niño o La Niña. Por tanto, la combinación de condiciones interanuales promueve cambios en la magnitud de las variables del sistema de los carbonatos en la columna de agua de esta región sureña del SCC.

Un ejemplo en el sur del SCC de la influencia de las condiciones interanuales en la señal del sistema del CO₂ se reportó durante El Niño y La Niña 97-98, en las costas de la Bahía Monterey en California, EUA. Friederich *et al.*, (2002) realizaron mediciones superficiales de pCO₂ y temperatura detectando aguas cálidas durante el evento El Niño, lo que produjo que los eventos de surgencias fueran suprimidos casi en su totalidad. Los autores indicaron que, durante ese período, el sistema costero se comportó como un sumidero de CO₂. Posteriormente, se suscitó un enfriamiento para el otoño de 1998 indicando la presencia de La Niña 98-99. En estas condiciones, el sistema costero se comportó como fuente de CO₂ hacia la atmósfera. En un trabajo más reciente, Nam *et al.*, (2011) observaron un ascenso marcado de las isopícnas en las costas de San Diego, CA. con valores bajos de pH en dirección a la costa durante condición La Niña de 2010.

Los eventos interanuales tienen sin duda efectos en las variables termohalinas y con efectos en la química. En el 2011, en las costas de San Diego, CA. se detectaron anomalías negativas de temperatura y salinidad con valores de -1.5 y -0.1, respectivamente (Rudnick *et al.*, 2016), y con un ascenso de la isopícnica de 26 kg m⁻³ de ~20 m desde el promedio (150 m) (Jacox *et al.*, 2016). Por otro lado, para las costas de B.C. el ascenso de agua subsuperficial trae consigo cambios de la química del agua, presentándose valores de Ω_a cercanos a la subsaturación como lo mostraron los trabajos de Feely *et al.* (2008) y Linacre *et al.* (2010). Estos valores podrían detectarse cuando ocurren eventos de surgencia, como fue reportado en el trabajo de Coronado-Álvarez *et al.*, (2017). Los autores con base en mediciones superficiales con una boya oceanográfica señalan que durante el 2011 se detectaron episodios de surgencias que se caracterizaron por altos flujos de CO₂ (hasta 3.8 mmol C m⁻² h⁻¹) y por bajas temperaturas (~ 10°C).

La presencia de “La Niña 2011” tuvo por consecuencia que en la región aledaña a la BTS se observara 1) mayor presencia de ASA anómalamente fría y poco salina, y 2) una

profundidad anómalamente somera de la isopícnica que separa a la ASA y la ESsW. Esto a su vez promovió que aguas ricas en CID ($2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$) y con pH bajo (<7.7) fueran detectadas a menor profundidad cerca de la costa ($\leq 100 \text{ m}$) durante el invierno y primavera de 2011.

Comparación de condiciones físicas y químicas dentro y fuera de la BTS

Los efectos de La Niña en las condiciones hidrográficas de la región, se reflejaron de manera similar tanto en las estaciones costeras y oceánicas de la red IMECOCAL, como en las estaciones aledañas a la BTS. Los análisis de los diagramas T-S indican que las características de las masas de agua que se observaron en las estaciones IMECOCAL fueron las mismas que se detectaron en las estaciones externas a la BTS. Sin embargo, esto no ocurrió dentro de la BTS. En nuestro trabajo se encontró menor presencia de ASA dentro de la bahía y una mayor influencia de AEsS. Delgadillo *et al.*, (2015) observaron estas condiciones, y lo atribuyen a la entrada de agua subsuperficial al interior de la BTS durante eventos de surgencias, la cual permanece atrapada en su interior debido a la forma de la bahía. La combinación de una ZCC anómalamente somera fuera de la BTS (15 m; Fig. 1.10) y en consecuencia una Z Ω a cerca de la superficie (50 m; Fig. 1.10), resultó en aguas relativamente salinas y con bajos valores de Ω a al interior de la BTS.

La Z Ω a en la plataforma continental se detectó a profundidades de 40 m, es decir 10 m más somero de lo que reportaron Feely *et al.*, (2008) para las mismas aguas frente a la BTS y zonas aledañas. Sin embargo, dentro de la BTS no se tenían registros de que la Z Ω a pudiera encontrarse tan somera como se reporta en el presente trabajo (40 m). Esto podía representar condiciones no óptimas para organismos calcificadores de la zona, que utilizan aragonita para calcificar en sus primeros estadios de vida. Por ejemplo, Barton *et al.*, (2012) reportaron que para el desarrollo óptimo de las larvas de ostión *Crassostrea gigas* los valores del Ω a deben ser >1.6 . Por tanto, si los valores de Ω a = 1 se presentan

a ~20 m de profundidad en la BTS durante eventos intensos de surgencia, podrían indicar condiciones no óptimas para el desarrollo de algunas especies calcificadoras.

Nuestros resultados sugieren que las características que se presenten durante eventos como el de La Niña pueden tener diferentes condiciones en el sistema de los carbonatos de las aguas costeras. En áreas aledañas, y dentro de la BTS, se encuentran sitios ostrícolas en los que se producen larvas y semillas de especies como *Crassostrea gigas*. Este sector acuícola mantiene como práctica el bombeo de agua de la BTS hacia sus instalaciones con fines de cultivo o de producción de semillas de moluscos. Según reportes de los productores, se han presentado problemas relacionados con la producción de larvas de moluscos. Investigadores y productores de moluscos como Barton *et al.*, (2012), observaron que las larvas del ostión *Crassostrea gigas*, con tamaños de entre 120 a 150 μm , presentaron poco a nulo desarrollo cuando aguas de surgencia con $\Omega_a < 1$ llegaban hasta los sitios ostrícolas de la región. Nuestros resultados sugieren que la $Z\Omega_a$ durante La Niña del 2011, fue somera principalmente al inicio del año (invierno); y aguas con estas características se pueden encontrar en el intermareal y ser bombeadas a sitios ostrícolas en la BTS. Además, podrían influir en el desarrollo óptimo de estadios larvales de organismos calcificadores de la zona. Por tal motivo, este tipo de trabajos tienen relevancia en este tema y promueven la implementación de sitios de monitoreo costero de las variables del sistema de los carbonatos que permitan generar información en tiempo real.

Conclusiones

La variación de la $Z\Omega_a$ es resultado de la combinación entre la intensidad de las condiciones interanuales y de las masas de agua que se presentan en la región. El efecto más evidente de La Niña del 2011 en aguas frente a la BTS fue la presencia del ASA. La influencia del ASA se caracterizó por presentar aguas más frías y menos salinas que la

climatología estacional particularmente en invierno. Este escenario influyó en las características físico-químicas de la columna de agua, principalmente en el invierno cuando se detectaron condiciones de surgencia denotadas por el ascenso de las isopícnas en dirección a la costa. Dentro de la BTS se encontró menor presencia de ASA y una mayor influencia de ESsW. La combinación de una ZCC anómalamente somera fuera de la BTS (15 m;) y en consecuencia una Z Ω_a cerca de la superficie (50 m), resultó en aguas con bajos valores de Ω_a al interior de la BTS. Se sugiere que estas características químicas dependen de la proporción con que se presentan las masas de agua en la región. Ya que aguas con valores de Ω_a (=1) provienen de la mezcla de AESs con el ASA. Este proceso cambia las características biogeoquímicas que se producen en la columna de agua cerca de la costa y, por lo tanto, modula la profundidad a la que se encuentra la Z Ω_a . La influencia de La Niña se fue perdiendo hacia el verano-otoño conforme el ASA se volvió más salina y cálida.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), número de proyecto CB 2008-01-098471 y por la Universidad Autónoma de Baja California, número de proyecto 403/1/C/99/12.

Referencias

- Alin SR, Feely R A, Dickson AG, Hernández-Ayón JM, Juranek LW, Ohman MD, and Goericke R. 2012. Robust empirical relationships for estimating the carbonate system in the southern California Current System and application to CalCOFI hydrographic cruise data (2005-2011). J. Geophys. Res. Ocean. 117(5): doi:10.1029/2011JC007511.
- Archer D, Kheshgi H, and Maier-Reimer E. 1998, Dynamics of fossil fuel CO₂

- neutralization by marine CaCO_3 , *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 259–276, doi:10.1029/98GB00744.
- Barton A, Hales B, Waldbusser GG, Langdon C, and Feely RA. 2012. The Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: Implications for near-term ocean acidification effects. *Limnol. Oceanogr.* 57(3): 698–710. doi:10.4319/lo.2012.57.3.0698.
- Bjorkstedt EP, Goericke R, McClatchie S, Weber E, Watson W, Lo N, Peterson B, Emmett B, Brodeur R, Peterson J, Litz M, Gómez-Valdéz J, Gaxiola-Castro G, Lavaniegos BE, Chavez F, Collins C, Field J, Sakuma K, Bograd SJ, Schwing FB, Warzybok P, Bradley R, Jahncke J, Campbell GS, Hildebrand JA, Sydeman WJ, Thompson SA, Largier SA, Halle C, Kim SY, and Abell J. 2011. State of the California Current 2010-2011: Regionally variable responses to a strong (but fleeting?) La Niña. *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*. 52: 36-68.
- Bjorkstedt EP, Goericke R, McClatchie S, Weber E, Watson W, Lo N, Peterson WT, Brodeur RD, Auth T, Fisher J, Morgan C, Peterson J, Largier J, Bograd SJ, Durazo R, Gaxiola-Castro G, Lavaniegos B, Chavez FP, Collins CA, Hannah B, Field J, Sakuma K, Satterthwaite W, O'Farrell M, Hayes S, Harding J, Sydeman WJ, Thompson SA, Warzybok P, Bradley R, Jahncke J, Golightly RT, Schneider SR, Suryan RM, Gladics AJ, Horton CA, Kim SY, Melin SR, DeLong RL, Abell J. 2012. State of the California current 2011-2012: ecosystems respond to local forcing as la nina wavers and wanes. *La Niña. Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*. 53: 41-76.
- Chhak K, and Di Lorenzo E. 2007. Decadal variations in the California Current upwelling cells. *Geophys. Res. Lett.* 34(14): doi:10.1029/2007GL030203.
- Coronado-Alvarez, L., S. Álvarez-Borrego, J.R. Lara-Lara, E. Solana-Arellano JM, and

- Zirino H-A and A. (Aceptado). Temporal variations of pCO₂W and the air-water CO₂ flux at a coastal location of the southern California Current: diurnal to interannual scales. *Ciencias Mar.* en prep
- Delgadillo-Hinojosa F, Camacho-Ibar V, Huerta-Díaz MA, Torres-Delgado V, Pérez-Brunius P, Lares L, Marinone SG, Segovia JA, Peña-Manjarrez JL, García-Mendoza E, Castro R. 2015. Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in Todos Santos Bay: A retention site of upwelled waters in the Baja California peninsula, Mexico. *Marine Chemistry*.168:37-48. *Mar. Chem.* doi:10.1016/j.marchem.2014.10.010.
- Doney SC, Fabry VJ, Feely RA, and Kleypas JA. 2009. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 1(1): 69–92. doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834.
- Durazo R. 2015. Seasonality of the transitional region of the California Current System off Baja California. *J. Geophys. Res. Ocean.* 120(2): 1173–1196. doi:10.1002/2014JC010405.
- Durazo R, and Baumgartner T. R. 2002. Evolution of oceanographic conditions off Baja California : *Prog. Oceanogr.* 547–31. doi:10.1016/S0079-6611(02)00041-1.
- Fassbender AJ, Sabine CL, Feely RA, Langdon C, and Mordy CW. 2011. Inorganic carbon dynamics during northern California coastal upwelling. *Cont. Shelf Res.* 31(11): 1180–1192. doi:10.1016/j.csr.2011.04.006.
- Feely R A, Sabine CL, Lee K, Berelson W, Kleypas J, Fabry VJ, and Millero FJ. 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science* 305(5682): 362–366. doi:10.1126/science.1097329.
- Feely R A, Sabine CL, Hernandez-Ayon JM, Ianson D, and Hales B. 2008. Evidence for Upwelling of Corrosive “Acidified” Water onto the Continental Shelf. *Science*.

- 320(5882): 1490–1492. doi:10.1126/science.1155676.
- Fiedler PC, and Mantua NJ. 2017. *Journal of Geophysical Research : Oceans*. J. Geophys. Res. 2017–2033. doi:10.1002/2013JC009262.Received.
- Flores-Vidal X, Durazo R, Castro R, Navarro LF, Dominguez F, and Gil E. 2015. Fine-Scale Tidal and Subtidal Variability of an Upwelling-Influenced Bay as Measured by the Mexican High Frequency Radar Observing System. Chapter outline. *Coastal Ocean Observing Systems*. 209 pp.
- Friederich GE, Walz PM, Burczynski MG, and Chavez FP. 2002. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Nino - La Nina event. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Nino - La Nina event. *Prog. Oceanogr.* 54(54): 185–203.
- Hernández-Ayón JM, Belli SL, and Zirino A. 1999. pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Anal. Chim. Acta* 394(1): 101–108. doi:10.1016/S0003-2670(99)00207-X.
- Ilyina T, and Zeebe RE. 2012. Detection and projection of carbonate dissolution in the water column and deep-sea sediments due to ocean acidification. *Geophys. Res. Lett.* 39, L06606, doi:10.1029/2012GL051272.
- Jacox MG, Hazen EL, Zaba KD, Rudnick DL, Edwards CA, Moore AM, and Bograd SJ. 2016. Impacts of the 2015–2016 El Niño on the California Current System: Early assessment and comparison to past events. *Geophys. Res. Lett.* 43(13): 7072–7080. doi:10.1002/2016GL069716.
- Johnson KM, Williams PJ, Brandstrom L, and Sieburth JM. 1987. Colometric total carbon analysis for marine studies: automation and calibration. *Mar. Chem.* 21(2):117-33.
- Juranek LW, Feely RA., Peterson WT, Alin SR, Hales B, Lee K, Sabine CL, and Peterson J. 2009. A novel method for determination of aragonite saturation state on the

- continental shelf of central Oregon using multi-parameter relationships with hydrographic data. *Geophys. Res. Lett.* 36(24): L24601. doi:10.1029/2009GL040778.
- Lewis E, Wallace D, Allison LJ. 1998. Program developed for CO₂ system calculations. Tennessee: Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy.
- Linacre L, Durazo R, Hernández-Ayón JM, Delgadillo-Hinojosa F, Cervantes-Díaz G, Lara-Lara JR, Camacho-Ibar V, Siqueiros-Valencia A, and Bazán-Guzmán C. 2010a. Temporal variability of the physical and chemical water characteristics at a coastal monitoring observatory: Station ENSENADA. *Cont. Shelf Res.* 30(16): 1730–1742. doi:10.1016/j.csr.2010.07.011.
- Linacre LP, Landry MR, Lara-Lara JR, Hernández-Ayón JM, and Bazán-Guzmán C. 2010b. Picoplankton dynamics during contrasting seasonal oceanographic conditions at a coastal upwelling station off Northern Baja California, México. *J. Plankton Res.* 32(4): 539–557. doi:10.1093/plankt/fbp148.
- Linacre L, Landry MR, Cajal-Medrano R, Lara-Lara JR, Hernández-Ayón JM, Mouriño-Pérez RR, García-Mendoza E, and Bazán-Guzmán C. 2012. Temporal dynamics of carbon flow through the microbial plankton community in a coastal upwelling system off northern Baja California, Mexico. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 461(2012): 31–46. doi:10.3354/meps09782.
- Lynn RJ, and Simpson JJ. 1987. The California Current System: The seasonal variability of its physical characteristics. *Geophys. Res. Ocean.* 92(C12): 12947–12966. doi:10.1029/JC092iC12p12947.
- Lynn RJ, Bograd SJ, Chereskin TK, and Huyer A. 2003. Seasonal renewal of the California Current: The spring transition off California. *Geophys. Res. Ocean.*

- 108(C8): 3279. doi:10.1029/2003JC001787.
- Mehrbach C, Culberson CH, Hawley JE, and Pytkowicz RM. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18(6): 897–907. doi:10.4319/lo.1973.18.6.0897.
- Nam S, Kim HJ, and Send U. 2011. Amplification of hypoxic and acidic events by La Niña conditions on the continental shelf off California. *Geophys. Res. Lett.* 38(22): 1–5. doi:10.1029/2011GL049549.
- Perez Bruni P. 2007. Comparison of upwelling indices off Baja California derived from three different wind data sources. *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports.* 48: 204–214.
- Pérez-Bruni P, López M, and Pineda J. 2006. Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997–2004. *Contin. Shelf Res.* 26 (8), 885–901. doi:10.1016/j.csr.2006.01.017.
- Rudnick DL, Zaba KD, Todd RE, and Davis RE. 2016. A climatology of the California Current System from a network of underwater gliders. *Prog. Oceanogr.* 15: 464–106. doi:10.1016/j.pocean.2017.03.002.
- Sabine, C. L., R. a. Feely, F. J. Millero, A. G. Dickson, C. Langdon, S. Mecking, and D. Greeley (2008), Decadal changes in Pacific carbon, *J. Geophys. Res.*, 113(C7), C07021, doi:10.1029/2007JC004577
- Santamaría-del-Ángel E, Millán Núñez R, González-Silvera A, Cajal-Medrano R. 2010. Comparison of In Situ and Remotely-Sensed Chl-a concentrations: a Statistical Examination of the Match-up Approach. *Chap.* 15:221–38.
- Zaytsev O, Cervantes-Duarte R, Montante O, and Gallegos-García A. 2003. Coastal upwelling activity on the Pacific shelf of the Baja California Peninsula. *J. Oceanogr.* 59(4): 489–502. doi:10.1023/A:1025544700632.

Capítulo II - Variabilidad temporal del horizonte de saturación con respecto a aragonita en la región del Pacífico de la península de Baja California, México

Trabajo en revisión final para ser sometido a la revista *Journal of Geophysical Research Oceans*

Resumen

En nuestro estudio se utilizaron datos hidrográficos de muestreo trimestrales del programa Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL) llevados a cabo de 1998 a 2016 para reconstruir las condiciones químicas asociadas con las variables del sistema del carbono en la columna de agua. Nuestros resultados a lo largo de la línea 100 sugieren que durante la temporada de surgencia cuando ocurre el bombeo vertical, la química de la columna de agua se modifica. Esto es una consecuencia del transporte de agua de mayor profundidad hacia capas superficiales con diferentes características químicas. Esto se refleja en la profundidad del horizonte de saturación de aragonita (ASH), que en la estación más costera presentó una mayor variabilidad estacional, primavera 66 m (± 21 m) vs invierno 122 m (± 35 m). Sin embargo, en las estaciones más alejadas de la costa (> 50 km), el efecto de afloramiento disminuye. Por ejemplo, durante la primavera en las estaciones oceánicas, la profundidad del ASH fue en promedio ~ 152 m (± 25 m) y en invierno ~ 151 m (± 28 m). Además, las masas de agua que se presentan en la región pueden modular las características biogeoquímicas que se producen en la columna de agua. Y, por lo tanto, modulan la profundidad a la que se encuentra el ASH. Este resultado es uno de los más evidentes de nuestro análisis, ya que es posible detectar que la presencia de agua del subártico en el área de estudio puede modular la ASH. Además, estas condiciones cambian año tras año como respuesta a eventos interanuales. Por ejemplo, durante los valores positivos del índice de oscilación de El Niño (ONI), la ASH tiende a ser más profunda (180 m) que cuando se

presentan ONI con valores negativos (120 m). Este resultado sugiere que no todos los eventos de El Niño y La Niña son iguales e implican cambios en las características físico-químicas de la columna de agua

Introduction

Ocean Acidification (OA) refers to changes in oceanic carbon chemistry related to derivatives of anthropogenic CO₂ and is an important process for organisms that utilize carbonate ions to form calcium carbonate structures [Barton *et al.*, 2012]. The aforementioned changes stem from the dissolution of anthropogenic CO₂ in the ocean, resulting in decreases in pH and carbonate ion [CO₃²⁻] concentrations [Feely *et al.*, 2004; Orr *et al.*, 2005; Gattuso *et al.*, 2015]. Carbonate (CaCO₃), in either calcite or aragonite form, is used by calcifying organisms [Gazeau *et al.*, 2007; Feely *et al.*, 2008]. To date, a method for the direct measurement of carbonate concentrations does not exist [Feely *et al.*, 2004]. One way to estimate carbonate concentration is by means of the saturation state (Ω) [Gattuso and Buddemeier, 2000; Feely *et al.*, 2004]. This parameter represents a relationship between the product of calcium [Ca²⁺] and carbonate [CO₃²⁻] ion concentrations with respect to the expected value of calcium carbonate [CaCO₃] in surrounding seawater in a state of thermodynamic equilibrium. The relationship represented by the saturation state changes directly as a function of the absorption of anthropogenic CO₂ by the ocean, given the availability of carbonate ions [Feely *et al.*, 2008]. When Ω is ≥ 1 , seawater is supersaturated with respect to carbonate ions and the precipitation or preservation of CaCO₃ is favored. Under the opposite condition, when $\Omega < 1$, waters are undersaturated with respect to carbonate ions and dissolution of CaCO₃ occurs [Feely *et al.*, 2008].

In the ocean, the depth at which $\Omega = 1$ is known as the saturation horizon (SH). At this depth, CaCO_3 is in thermodynamic equilibrium with surrounding waters [Feely, 2002]. Aragonite (Ω_a) is 50% more soluble than calcite (Ω_{ca}) [Feely and Chen, 1982; Doney *et al.*, 2009]; as such, the aragonite saturation horizon (ASH) is shallower (50-100 m) compared to that of calcite (~500 m) [Feely *et al.*, 2004]. In the North Pacific, the ASH is located between 120-750 m depth [Feely *et al.*, 2004]; however, Feely *et al.* [2012] indicate that as a result of the absorption of anthropogenic CO_2 by the ocean, the ASH has migrated upward toward subsuperficial waters at a rate of 0.1-1.52 m/year. As a result of the dissolution of anthropogenic CO_2 along the Western coast of North America, the ASH can be found between 30 to 50 m shallower compared to its depth during the preindustrial period [Feely *et al.*, 2016]. The depth fluctuations of the ASH may be due to factors such as changes in circulation, where structure is controlled by the physical and climatic factors operating in the first 200 m of the water column in addition to variability from various temporal scales, such as the Pacific Decadal Oscillation (PDO) and the El Niño-ENSO phenomenon [Checkley and Barth, 2009; Durazo, 2009].

In the California Current System (CCS), equatorward winds results in Ekman transport away from the coast and the vertical displacement of subsuperficial water, undersaturated with respect to the aragonite saturation state (Ω_a) [Feely *et al.*, 2008; Fassbender *et al.*, 2011]. Under upwelling conditions during the spring and summer of 2007, Feely *et al.* [2008] reported the presence of undersaturated water with respect to aragonite above the continental platform from the coasts of Canada to Baja California,

Mexico. The authors report that these undersaturated waters ($\Omega_a < 1$) are characterized by seawater pH values (pH_{SW}) of 7.7 and dissolved inorganic carbon (DIC) concentrations of $2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in their study area; however, the spatio-temporal variability of the ASH is not known with sufficient detail, primarily because the proportion of water transported offshore may vary seasonally as a function of the intensity of physical forcing factors.

In front of the Baja California coast, upwelling forced by alongshore wind stress occurs year round, although it is strongest during spring and summer [*Castro and Martínez, 2010; Linacre et al., 2010a*]. Other studies have shown that this region, which presents seasonal variability, could be fundamentally changed by interannual events capable of producing important changes to the chemical characteristics of the water masses present [*Linacre et al., 2010b*]. Research is required to study and characterize these changes, especially the study of carbon chemistry, with specific measurements of the variables involved. These aims were not included in the monitoring objectives of early research campaigns, such as the California Cooperative Fisheries Oceanic Investigations (CalCOFI) or Investigaciones Mexicanas de la California Current (IMECOCAL) monitoring programs, which include hydrographic variables but not carbon chemistry databases. One possible solution to reconstruct the variable conditions of the carbon system (e.g., pH y Ω_a) and to study interannual changes is to use regional empirical algorithms based on routine oceanographic variables [*Juranek et al., 2009; Alin et al., 2012*]. With the data generated, the variability of the ASH could be estimated.

In this study, an analysis of the temporal fluctuation of carbon chemistry variables obtained from continuous data collected at fixed monitoring stations from quarterly

oceanographic cruises of the IMECOCAL monitoring program from the northern region of the peninsula (line100) during the period of 1998 to 2016 is presented. Given that this region maintains its subarctic characteristics year round [Durazo, 2015], we used a model developed by Juranek *et al.* [2009] and Alin *et al.* [2012], validated with direct observations from the southern region of the California Current System (CCS). By applying this method to hydrographic data, we obtained a historical spatio-temporal reconstruction of pH, DIC, and ASH variables. The reconstructive model permits the characterization of seasonal variability and long-term tendencies of CO₂ chemistry variables in coastal waters and the results will be used to discuss possible factors that regulate the ASH along the coasts of Baja California.

Methods

Database and IMECOCAL line 100

The IMECOCAL network is a subgroup of the original CalCOFI monitoring program and includes coastal and offshore (~220 km) stations, from line 100 in front of Ensenada, Baja California (31°N) to line 137 in the Gulf of Ulloa (24 °N). Within this monitoring network, line 100 is comprised of 8 stations spaced 37 km (20 nmi) apart (Fig. 2.1), which are regularly sampled every quarter. In each station, vertical CTD casts are performed up to 1000 m depth [Durazo, 2015]. The data analyzed in this study was obtained from 52 oceanographic cruises carried out from 1998 to 2016. The database and IMECOCAL program details can be found at <http://imecocal.cicese.mx>. The focus of the current study was to apply the model generated by Alin *et al.* [2012] to the first 300 m of the water column, as this is where the majority of the ASH variability in the Pacific Ocean occurs [Feely, 2002; Feely *et al.*, 2008].

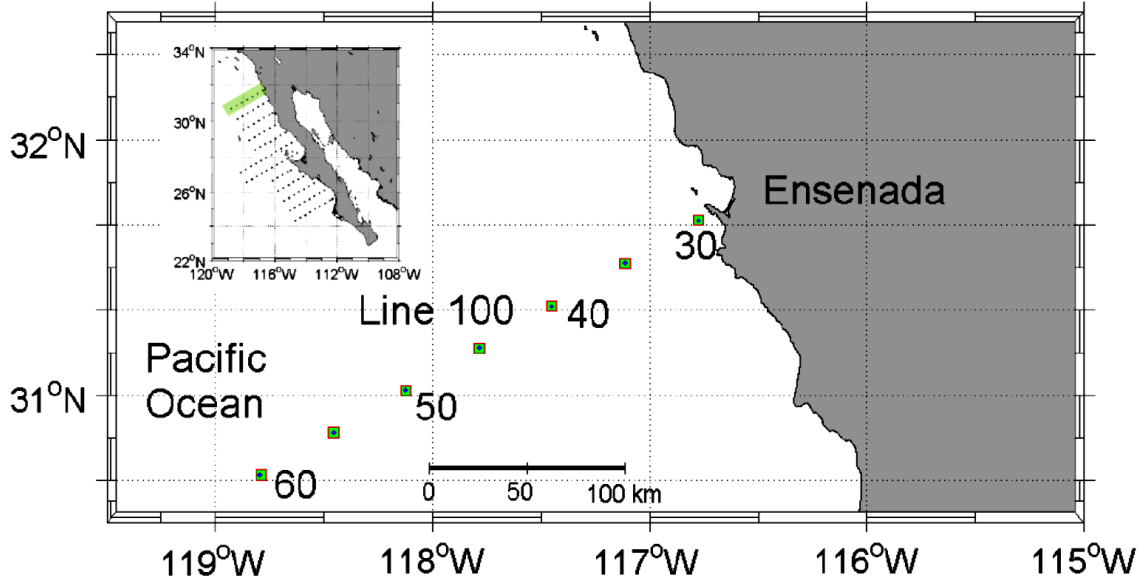


Figure 2.1. Study area in front of Ensenada, on the peninsula of Baja California, Mexico. Line 100 (green rectangles), forms part of the region encompassed by the quarterly IMECOCAL monitoring program. Line 100 is represented by the stations 30 (onshore) through 60 (located ~220 km from the coast). The distance between stations is 37 km.

Model description

Ω_a , pH, and DIC variables were estimated by the empirical relationships proposed by *Alin et al.* [2012] for the CalCOFI Southern California region and the northern IMECOCAL region. The proposed empirical relationships are the following:

$$\Omega_a^{\text{est}} = \alpha_0 + \alpha_1(T - T_r) + \alpha_2(O_2 - O_{2r}) + \alpha_3[(T - T_r)x(O_2 - O_{2r})]$$

$$\text{pH}^{\text{est}} = \alpha_0 + \alpha_1(T - T_r) + \alpha_2(O_2 - O_{2r}) + \alpha_3[(T - T_r)x(O_2 - O_{2r})]$$

$$\text{DIC}^{\text{est}} = \alpha_0 + \alpha_1(\sigma_\theta - \sigma_r) + \alpha_2(O_2 - O_{2r}) + \alpha_3[(\sigma_\theta - \sigma_{\theta r})x(O_2 - O_{2r})]$$

Depending on the case, these multiple regression models utilize the hydrographic variables of temperature, salinity, dissolved oxygen, and potential density [T (°C), S (gr/kg), O_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), and σ_θ (kg m^{-3})]. According to *Alin et al.* [2012], the subscript *r* refers to reference values and the α coefficients are calculated by the model. The

estimates allow for the average state of variables related to CO₂ chemistry in waters between 15 and 500 m depth to be determined for any period between 1997 and 2017. The equations may be applied to sites with a limited number of carbon chemistry variable observations, which will subsequently be used to calibrate the model, as was the case in this study.

Empirical relationship validation

With the database generated by applying the model described by *Alin et al.*, [2012], the DIC data generated by the model was validated with DIC values obtained via direct measurements, primarily from the IMECOCAL monitoring program. The DIC direct measurements were obtained from the IMECOCAL program for the periods of 2007-2010 and 2015-2016 and from measurements taken along line 100 during the North American Carbon Project (NACP) cruise of 2007. In total, 407 DIC data pairs were evaluated (Fig. 2.2). With respect to the DIC direct measurements, 317 were obtained using the coulometric method described by *Johnson et al.*, [1987] and the remaining 90 by the infrared method. In both cases, the work was carried out with a precision of ± 3 $\mu\text{mol/kg}$ and an error of 1.5%.

ASH seasonal and interannual variability

The seasonal climatology presented in this study was generated via the reconstruction of CO₂ and hydrographic variables. The representative seasonal periods were defined in function of the temporal coverage of the IMECOCAL program and are: January (winter), April (spring), July (summer), and October (fall). The arithmetic mean calculated, which takes into account at least five observations of the corresponding variable at each sampling depth, represents the average pattern for the season. With these seasonal

patterns of Ω_a , the characteristics associated with the ASH were identified between oceanographic stations in each season.

To study the influence of interannual conditions on ASH variation, the relationship between the Oceanic Niño Index (ONI) and the ASH for each season and for each sampling effort undertaken were analyzed. Based on this analysis, two contrasting periods with ONI (+) El Niño and ONI (-) La Niña influence were evaluated. The first period comprised the fall of 2002, when El Niño conditions were present [Venrik *et al.*, 2003], while the second comprised the fall of 2011, when La Niña conditions were reported in the region [Bjorkstedt *et al.*, 2011]. For these two periods, water column Ω_a and salinity were evaluated, along with T-S diagrams with reference to the climatologic profile. Finally, the relationship between the depth limit of Subarctic Water (SAW) in the water column (delimited by the 25.9 kg m⁻³ isopycnal) and the ASH was evaluated.

Results

Validation of dissolved DIC

The DIC estimated from the empirical relationships described by Alin *et al.*, [2012] was consistent with measured DIC values. The 1:1 validation between the two groups of observations indicated a correlation value of $r_{\text{pearson}} = 0.97$ ($r_{\text{critic}}=0.098$, α 0.05, $n=407$; Fig. 2.2) with an error of 11.3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. These relationships are similar to the ones obtained by Juranek *et al.*, [2009] and Alin *et al.*, [2012] who reported 1:1 DIC validations with an error of 9.5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. The consistency of the model to estimate DIC observed data values allows us to apply the relationships proposed by Alin *et al.*, [2012] to estimate pH and Ω_a with historical data from line 100 of the IMECOCAL program.

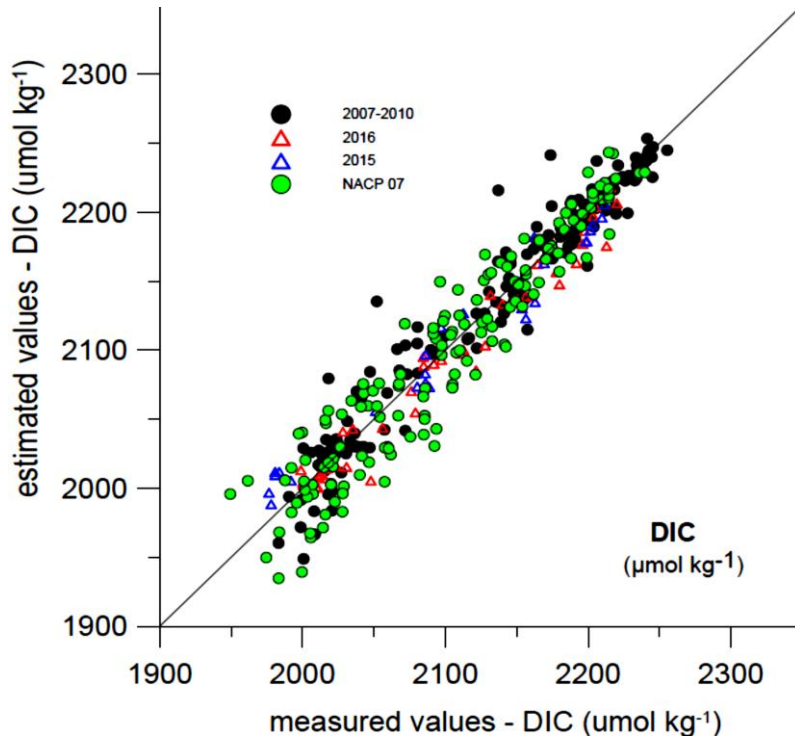


Figure 2.2. Average values vs estimated values of dissolved inorganic carbon (DIC). The direct measurements of DIC considered for the validation for line 100 were taken from the following sources: from the North American Carbon Project (NACP) for 2007 (green circles); from measurements taken by the IMECOCAL program from 2007-2010 (black circles), from 2015 (blue triangles), and 2016 (red triangles).

Water masses and CO₂ chemistry

During the period from 1998 to 2016, it was determined that physical-chemical changes in the water column were modulated by the interaction of water masses found in the region. From the T-S diagrams of all cruises, undersaturated values of $\Omega_a < 1$ and pH values of $\sim 7.6-7.7$, characteristic of Equatorial Subsurface Water (ESsW), can be observed (Fig. 2.3). Furthermore, values of $\Omega_a = 1$ and pH = 7.7, the product of SAW and ESsW transitional water, are present. The diagrams also show supersaturation values of $\Omega_a > 1$ and values of pH ~ 8 , characteristic of SAW. The average values indicated that the nucleus of the ESsW is characterized by values of $\sigma_t = 26.5 \text{ kg.m}^{-3}$ and the limit of SAW by $\sigma_t = 25.9 \text{ kg.m}^{-3}$. The observations allowed the depths of the both the limit of SAW as well

as the nucleus of ESsW to be determined in the seasonal climatology to be presented further on.

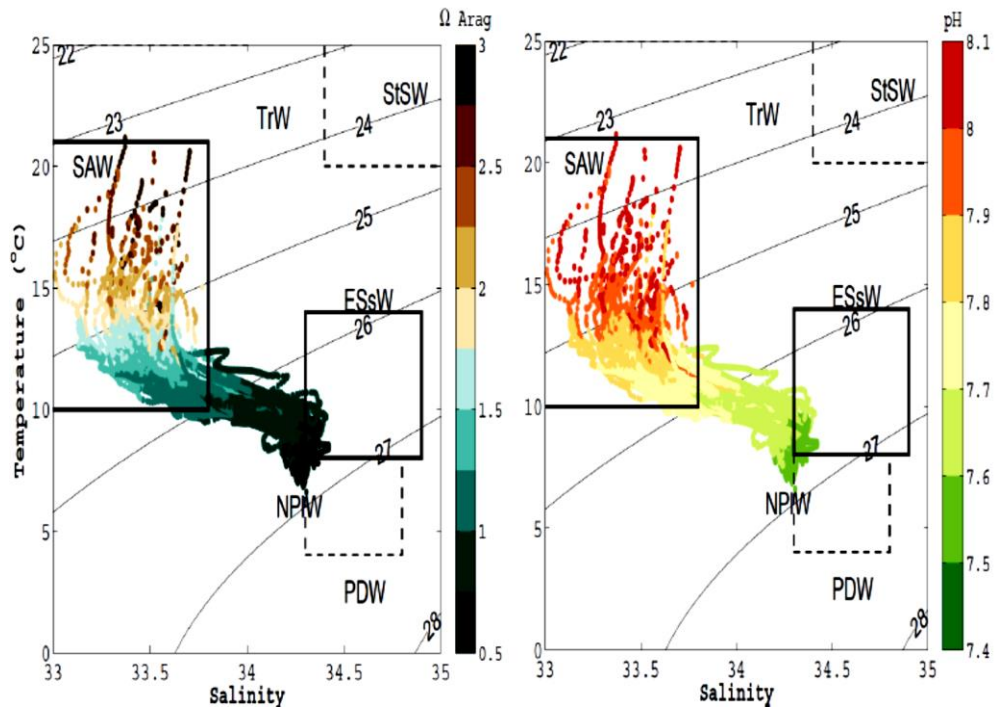


Figure 2.3. T-S diagrams with respect to the Ω and the pH of the data comprising the periods between 1998-2016. The thermohaline properties of each water mass are delimited with black rectangles. The density is identified with the isopycnals with an interval of 22 to 28 kg m^{-3} .

Seasonal variability

During the period from 1998 to 2016, it was observed that fluctuations in water-column temperature and salinity were associated with seasonal variability in the region. During winter, the first 100 m of the water column are characterized by isopycnals that slightly slope towards the coast, temperatures between 12°C and 15°C, and salinities of 33 (Fig. 2.4). Later on, during spring and summer, subsuperficial (100-150 m depth) cold (~10°C) and saline (>33.5) waters are found closer to the surface and coast and may be identified by the steeper slope of the SAE limit and ESsW nucleus isopycnals (fig. 2.4, red discontinuous lines). During fall and winter, isopycnal shoaling is minimal or null and the salinity minimum (33.3), characteristic of SAW, is surrounded by water of slightly greater

salinity (33.6) (Fig. 2.4). Furthermore, densities greater than $\sim 26.3 \text{ kg m}^{-3}$ are found in subsuperficial ($>100 \text{ m}$) waters and the 26.5 kg m^{-3} isopycnal presents a negative slope near the continental platform (Fig. 2.4). This isopycnal may be located up to $\sim 50 \text{ m}$ depth in coastal stations during spring. However, during fall and winter, at more than 100 m depth, the negative slope observed in coastal stations can be noted by the sinking of the 10°C isotherm and the shoaling of 34 isohaline. This seasonal variability associated with fluctuations in the depth of the isopycnals affects CO_2 chemistry.

The average seasonal condition of chemical variables is associated with physical processes that occur within the water column (Fig. 2.5). During spring, the pH, DIC, and Ω_a isolines show positive slope towards the coast, characteristic of coastal upwelling (Fig. 2.5), and are detected with greater intensity during spring and summer. In coastal stations (30 to 35) during these seasons, shoaling of the SAW limit and ESsW nucleus isopycnals is present, while in depths of less than 100 m , pH values of 7.7 , Ω_a values of ~ 1 , and DIC concentrations of $2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ are found. In depths greater than $\sim 140 \text{ m}$, pH values of ~ 7.7 , Ω_a values of ≤ 1 , and DIC values $\geq 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ are present. This scenario changes during summer and fall, when the ESsW isopycnal descends towards the coast and at depths less than 100 m , and pH values between $7.9\text{--}8.0$, Ω_a values of ~ 2 , and DIC concentrations of $\sim 2000 \mu\text{mol kg}^{-1}$ are detected (Fig. 2.5). In depths greater than $\sim 140 \text{ m}$, pH values of ~ 7.7 , Ω_a values ≤ 1 and DIC concentrations $\geq 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ are found. Furthermore, the deepening of the ESsW isopycnal nucleus (26.5 kg.m^{-3}) towards the coast is maintained during winter and near undersaturation values of Ω_a are found at depths $> 100 \text{ m}$ (Fig. 2.5). However, the SAW limit isopycnal shoals in stations closest to the coast (30 to 35) without undersaturating Ω_a values present in

depths >100 m. These scenarios show that near the coast and during spring, ASH values where $\Omega a = 1$ are found at depths < 100 m.

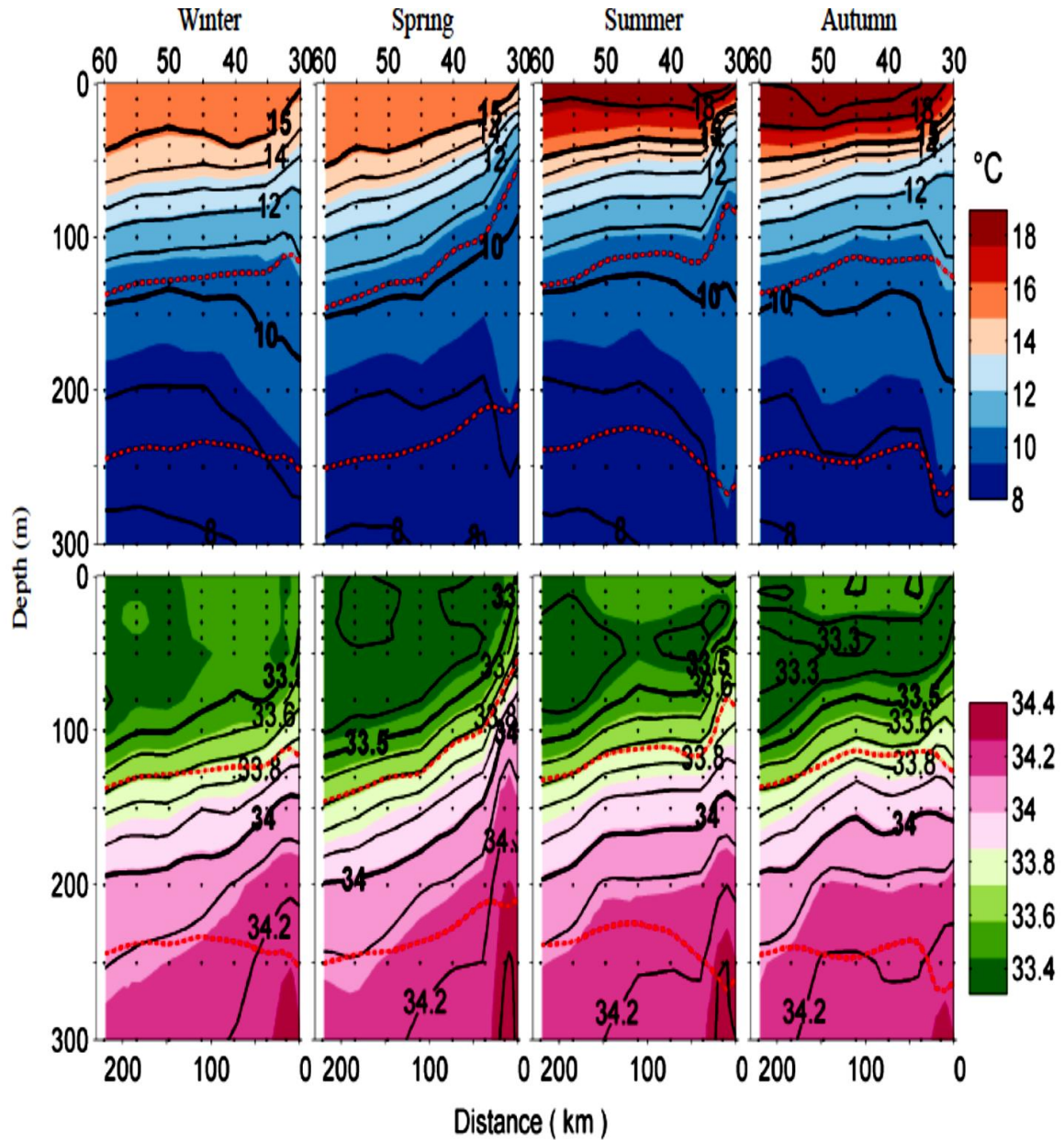


Figure 2.4. Seasonal patterns along line 100 for the period from 1998 to 2016. Temperature (°C, upper panel) and salinity (lower panel) are shown for (a) winter, (b) spring, (c) summer and (d) fall. The red discontinuous lines represent the 25.9 and 26.5 kg m^{-3} isopycnals that approximate the limit of the California Current (CC) and the nucleus of the California Countercurrent (CCC). The distance to the coast is in reference to station 30 of the transect.

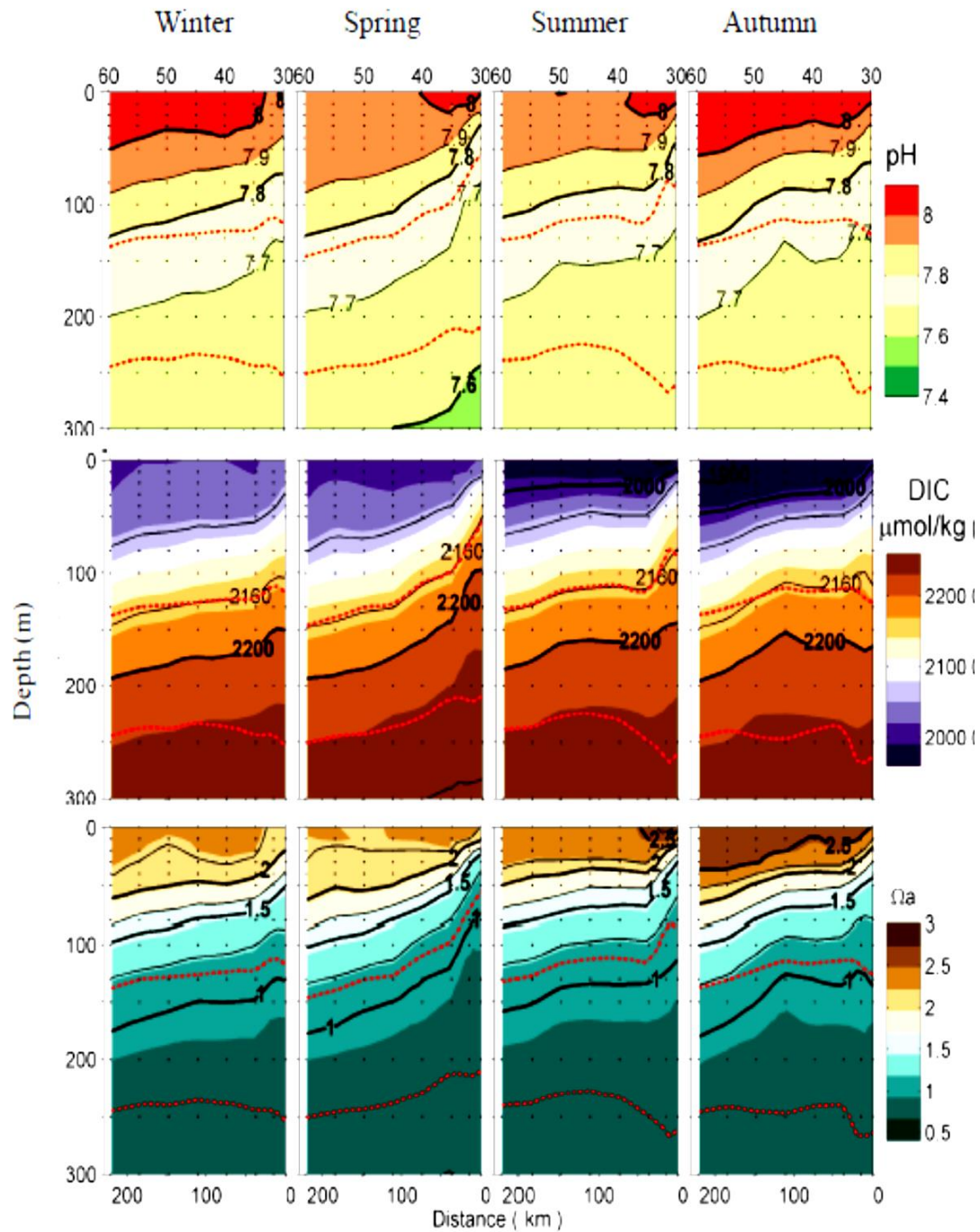


Figure 2.5. Seasonal patterns of line 100 for the period comprising 1998 to 2016; pH (upper panel), Ω_a (middle panel) y dissolved inorganic carbon (DIC, lower panel) for (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) fall. The discontinuous red lines represent 25.9 and 26.5 kg m⁻³ isopycnals that indicate approximately the upper limit of the California Current and the nucleus of the California Countercurrent. The distance from the coast is in reference to station 30 of the transect.

The characteristics of the ASH in stations near the coast (<50 km) differ from more oceanic stations (Fig. 2.6). On a seasonal scale, station 30 presents the shallowest ASH

and was the station with the greatest variation interval. The ASH reached maximum depths of ~180 m in fall and minimum depths of ~35 m in spring, which reflects the influence of coastal upwelling in the region. In contrast, during winter, the ASH may be as deep as ~122m (± 35 m). However, in the oceanographic stations furthest from the coast (> 50 km), the effect of upwelling diminishes and seasonal variation controlled by the characteristics of SAW completely dominates. This observation suggests that the greater presence of SAW during spring in the more oceanic stations results in the ASH being deeper and less variable from station 40 onward (Fig. 2.6). This could indicate the limit of the upwelling influence as well as its seasonality. For example, during spring in the oceanic stations, the ASH depth was on average ~ 152 m (± 25 m) and in winter ~151 m (± 28 m), in contrast to the coastal stations, where the ASH depth was on average ~ 90 m (± 29 m).

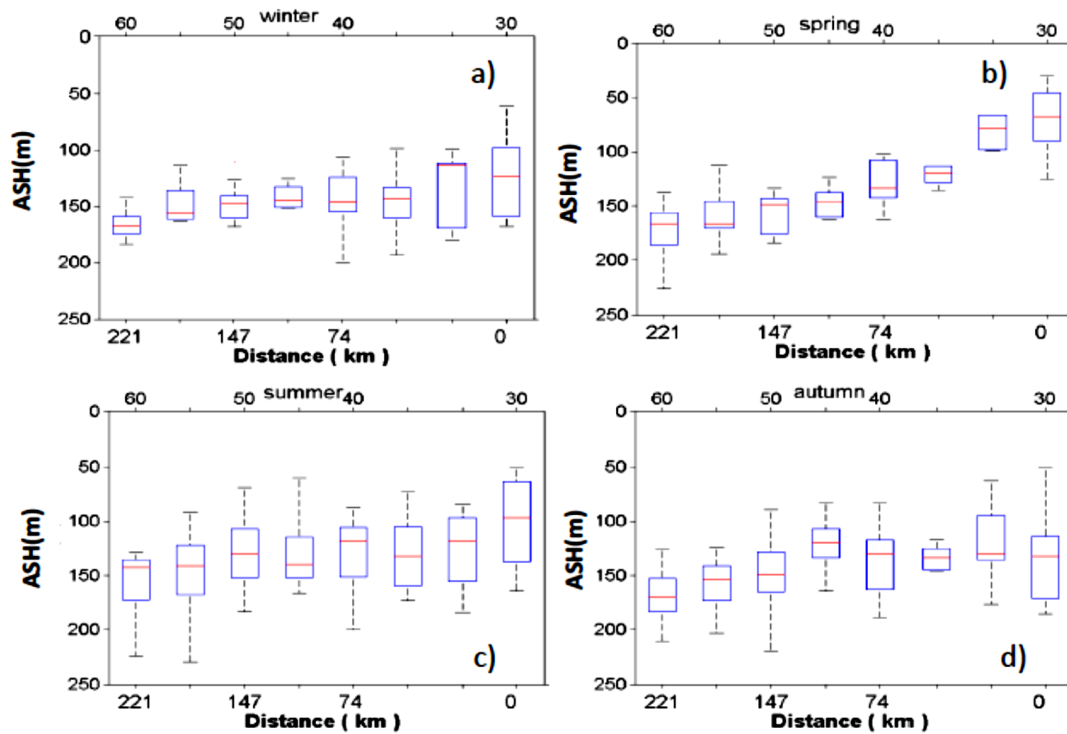


Figure 2.6. Depth of ASH of the oceanographic stations for: (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) fall. The red line indicates the average, the upper part of the box is the 75 percentile and the bottom part is the 25 percentile. The dotted blue line is referred to the SD.

To statistically test for seasonal differences in the variation of the ASH, a non-parametric Kruskal Wallis ANOVA was carried out a priori for each station. The results indicated the ASH did not show significant differences in oceanic stations (40 - 60). However, for stations 30 – 35, the ASH was different from the rest in at least one season. As such, post hoc comparisons were carried out and indicated that the ASH was different from the rest during spring, and presented the greatest variation [p.ej. st 30 Hcal (15) > Hcri (7), α 0.05]. In the coastal stations under influence of upwelling, the shoaling of subsuperficial water occurred and with it, the ASH was found closer to the surface ≤ 100 m (Fig. 2.7). It should be noted that when SAW dominates in the region, due to the effect of coastal (<50 km) upwelling, SAW is advected further from the coast and is replaced

by waters influenced by ESW with a pH values of ~ 7.7 and Ω_a values ≤ 1 , promoting the shoaling the ASH along the coastal (< 50 km) portion of line 100 (Fig. 2.7). As such, when upwelling occurs, Ω_a values reflecting undersaturation could be detected in subsuperficial waters near the continental platform. As a result, physical-chemical characteristics (specifically, isopycnal densities of $\sigma_t = 26.2 \text{ kg m}^{-3}$, pH values = 7.7, and DIC concentrations = $2180 \text{ } \mu\text{mol/kg}$) associated with the ASH were found during the cruises from 1997-2016. ASH characteristics and their variations change from one year to the next. Every spring, the ASH shoals to a different depth as a result of greater-scale events present in the CCS that influence the region.

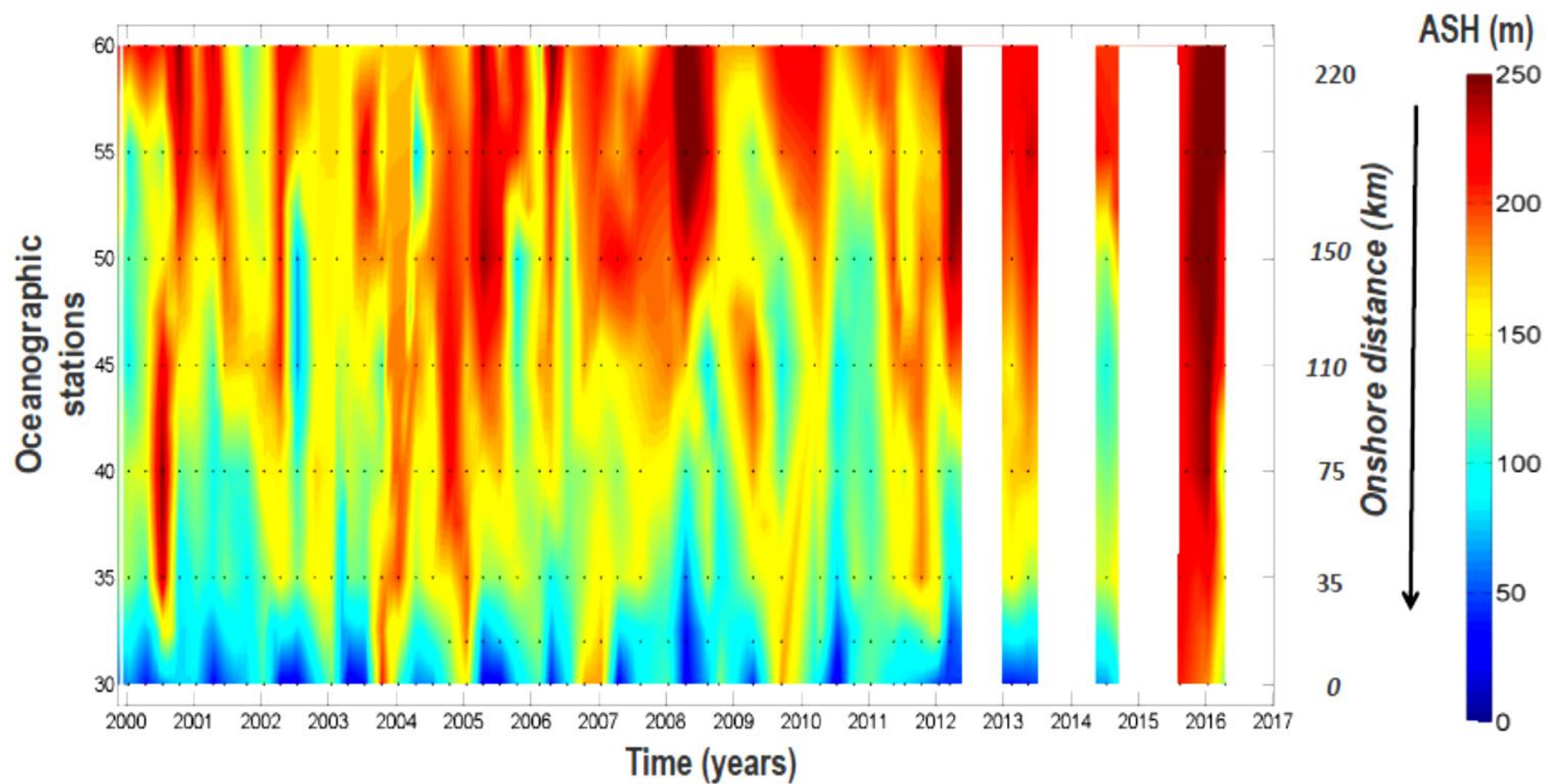


Figure 2.7. Depth of ASH for the period of greatest continuity in the oceanographic cruises analyzed, 2000-2016, for each sampling station along line 100, where station 30 the most coastal and station 60 the most oceanic.

Interannual change in the ASH

Our results showed that the greatest variability in the ASH is found in coastal stations (<50km, stations 30 - 35). This variability is most evident during spring, a season influenced by alongshore northeastern winds of greater intensity than during other seasons [Pérez-Brunius *et al.*, 2006; Castro and Martínez, 2010; Linacre *et al.*, 2012; Durazo, 2015]. As such, during spring, horizontal advection due to transport from the California Current (CC) as well as from upwelling of greater intensity, modulate variability and influence the water masses and the physical-chemical properties present in the region. On the other hand, each year this variability and influence change due to El Niño or La Niña events. To study these changes, stations 30-35 were taken as a point of reference due to their seasonal variability, and the corresponding ONI value was assigned to each ASH observation and their association in each season was analyzed. This analysis was only concerned with the evaluation of whether the relationship between the ONI and the ASH in the fall was significant ($r_{\text{pearson}}=0.59$, $r_{\text{critic}}=0.576$, $n=12$, $\alpha 0.05\%$) (Fig. 2.8). This result suggests that not all El Niño and La Niña events are equal and implies changes in the physical-chemical characteristics of the water column.

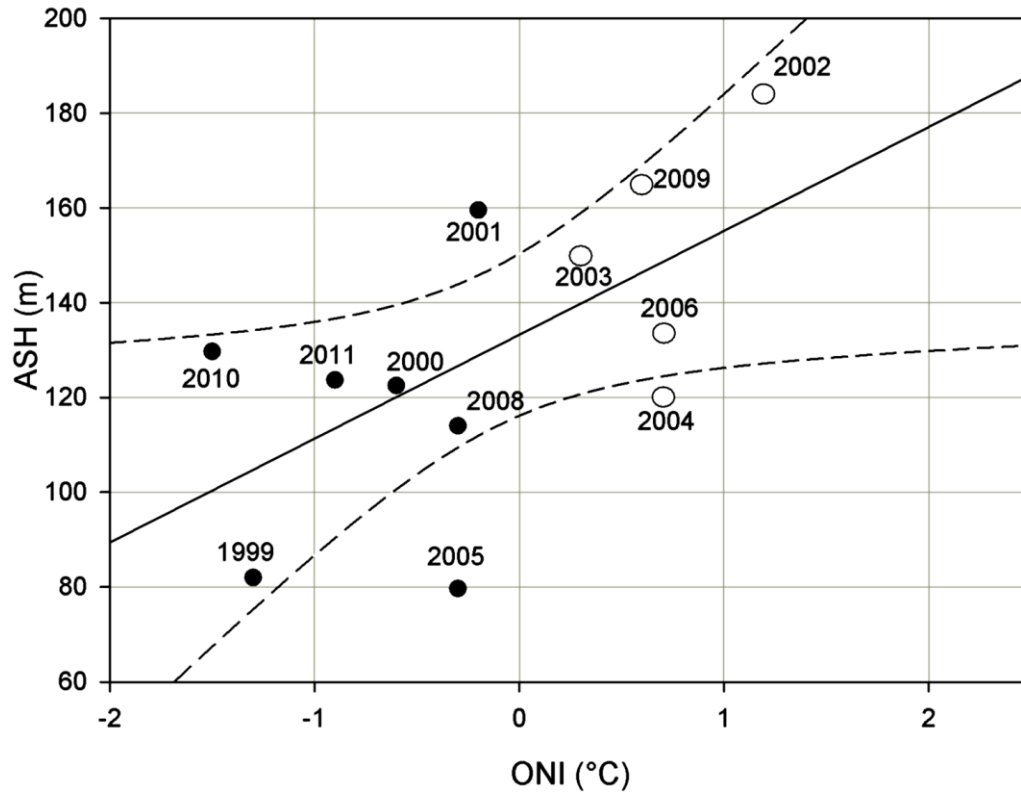


Figure 2.8. Relationship between the ONI and the ASH for each station of the year and for each sampling trip undertaken.

One example of these changes is the relationship between the ONI and the ASH that can be observed in 2002 and 2011, as with the contrasting conditions of El Niño and La Niña, respectively. During 2002, in the first 100 m of the water column, neutral or negative salinity anomalies were observed in most of the water column, corresponding to positive Ω_a anomalies of 1.5 – 3. At more than 200 m depth, positive salinity anomalies were detected indicating the influence of water with greater salinity (34.3-34) and with Ω_a values ≥ 1 , except in stations 55 and 60 where negative anomalies of Ω_a were found (Fig. 2. 9e and 2.9g). In these stations, the ASH was between 150 and 180 m depth along line 100, except where a structure was detected in the central portion and the ASH was found up to 100 m depth (Fig. 2.9a and 2.9c). In contrast, in 2011, the interaction of

waters with negative and positive salinity anomalies was detected (Fig. 2.9f) and salinity values of ~ 33 were observed in the first 100 m of the water column while in the rest of the water column, salinity values were closer to 34 (Fig. 2.9h). During this period, Ω_a values of ~ 1 were detected perpendicular to the coast, between 150 and 123 m depth, and negative Ω_a anomalies dominated the majority of the water column.

As such, in each one of these interannual conditions, changes and interactions between water masses in the region modified the physical-chemical characteristics of the water column. During the fall of 2002, the ASH was near the coast at 182 m when the ONI presented positive anomalies, while in the fall of 2011, the ASH was near 120 m when the ONI presented negative anomalies. This suggests that in the region where line 100 is located during El Niño conditions, saturation values dominate the water column while during La Niña conditions, Ω_a values of ~ 1 may be found in the subsuperficial layers of the water column. In addition, the presence of water masses modulated transitional water characteristics, in which Ω_a values of ~ 1 were found (Fig. 2.10). For example, during 2002 under ONI + conditions, water with values of $\Omega_a = 1$ was present at ~ 180 m depth (Figs. 2.10 and c), which differs from 2011, when it was observed at 100 m in ONI – conditions (Fig. 2.10 b and d). In each case, SAW dominated; however, in 2002, water of subtropical origin was found deeper in all stations along line 100, with the exception of station 40, in which the signal of subtropical water was detected. While in 2011, water of subtropical origin was found shallower and the result was the interaction between SAW and water with origins of greater salinity (Fig. 2.10 and b).

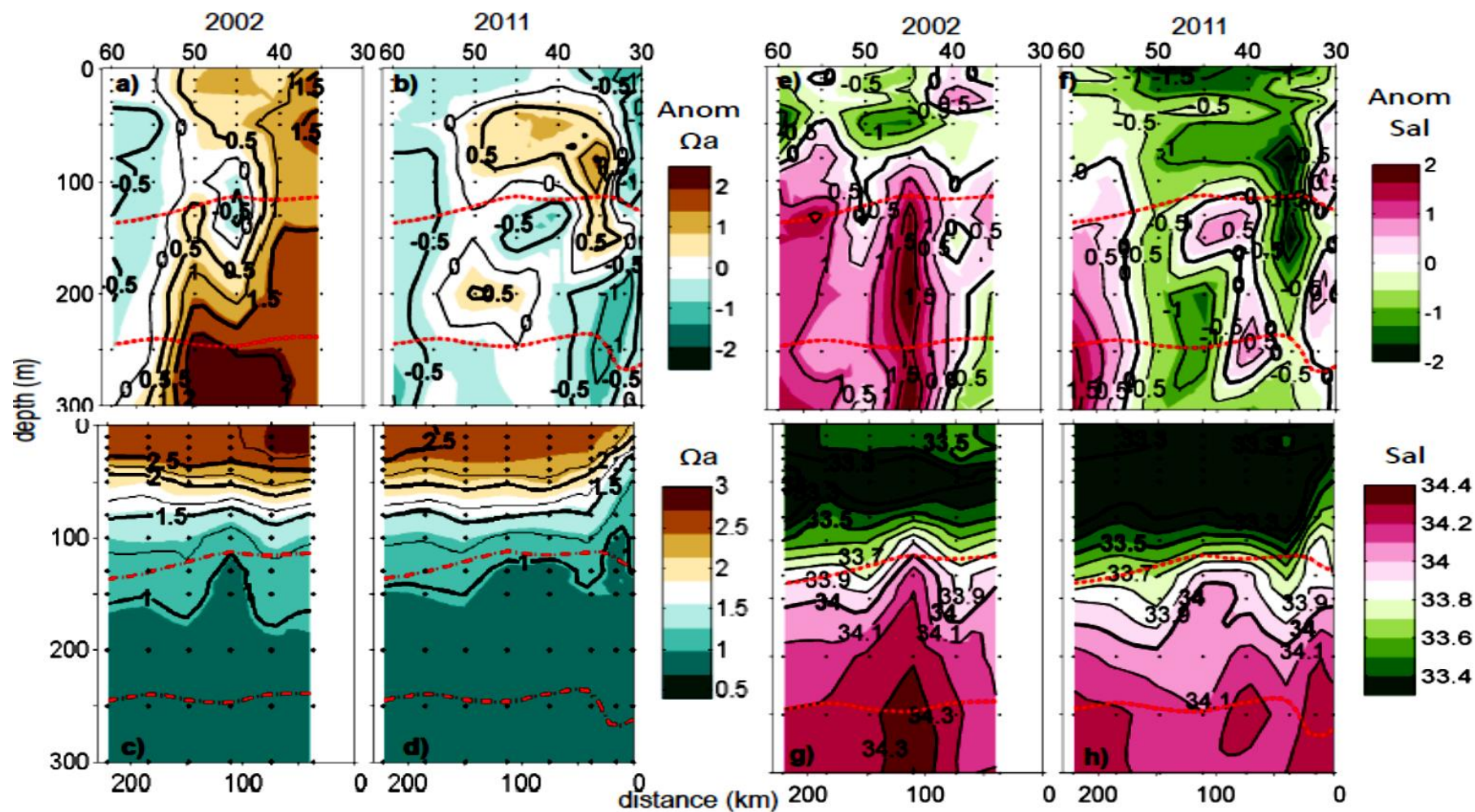


Figure 2.9. Fall conditions present in the water column during 2002 and 2011. The contrast includes the anomalies standardized with respect to the observations of the study period carried out in fall (in the upper panel) for Ωa (a,b) and for salinity (e,f), while the lower panel shows the distributions of Ωa (a,b) and salinity (e,f).

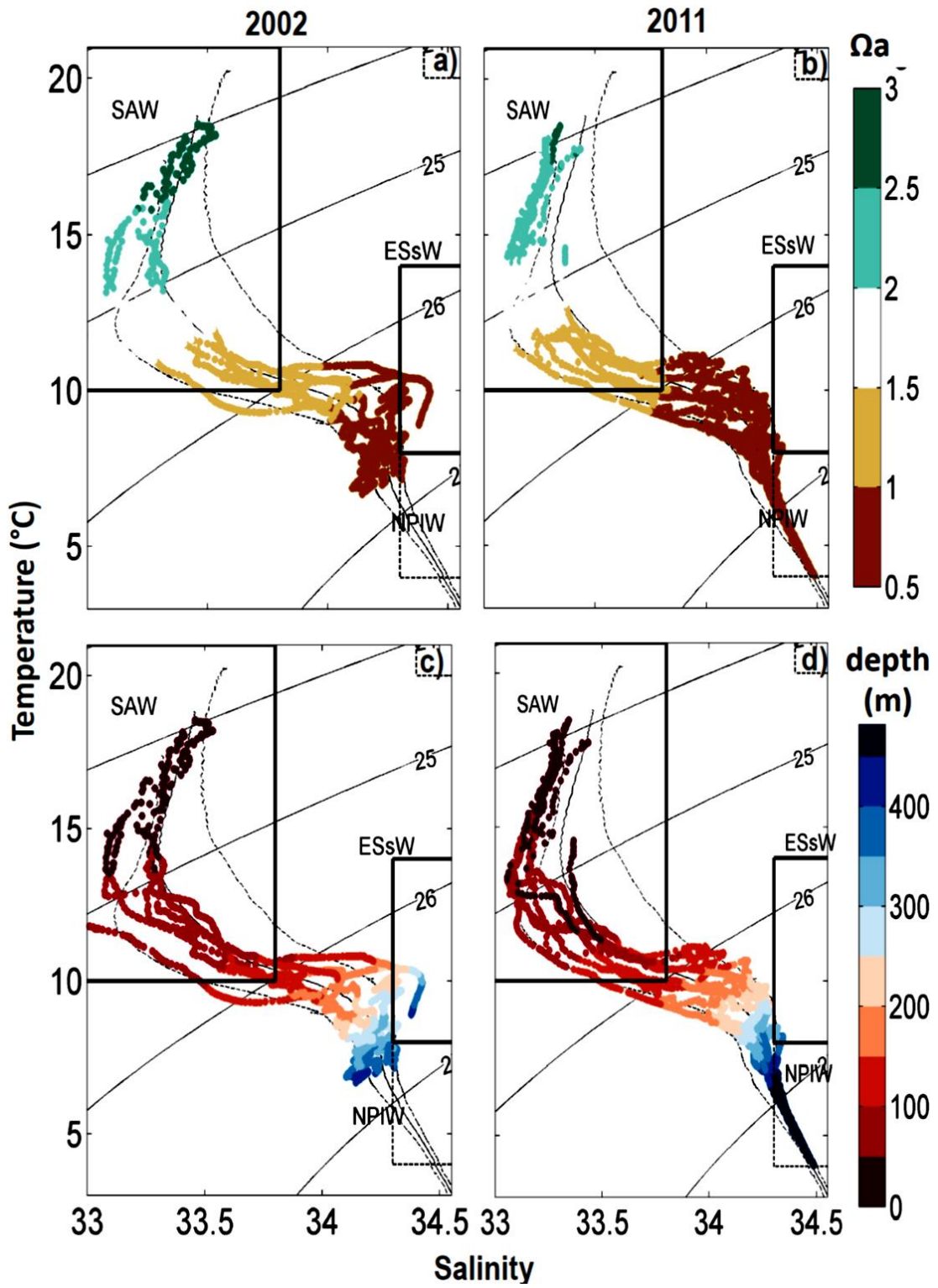


Figure 2.10. T-S diagrams with respect to Ω_a for (a) 2002 and (b) 2011 and at the depth (c) 2002 and (d) 2011, for all oceanographic stations. The black continuous line indicates the climatology for fall during the period of 1998-2016 and the black discontinuous lines represent ± 1 sd with respect to the climatology.

The observations that are presented in this study indicate that a greater volume of SAW along line 100 results in a deeper ASH, or vice versa. This result is one of the most evident of our analysis as it

is possible to detect that the presence of SAW in the study area can modulate the deepening or shoaling of the ASH. This observation motivated the search for the depth of the upper limit of the CC (ZCC) during the period of greatest continuity between sampling efforts, 2000-2016 (Fig. 2.11). ZCC variability had characteristics similar to the ASH, such as a shallower depth (≤ 20 m) during upwelling seasons towards the coastal stations (30-35) as well as greater depth (~ 150 m) towards the oceanographic stations furthest along the transect (40 – 60 m). By evaluating the correlation between the ASH and the ZCC for the period between 1998 and 2016, a direct relationship between ZCC and the Z Ω was found for each oceanographic station. The correlation between variables is explained by $r_{\text{pearson}} = 0.73$ ($r_{\text{critic}} = 0.113$, $n = 343$, $\alpha = 0.05$) and the variability between them by $R = 0.86$ ($p < 0.001$, %e 2.87) (Fig. 2. 11).

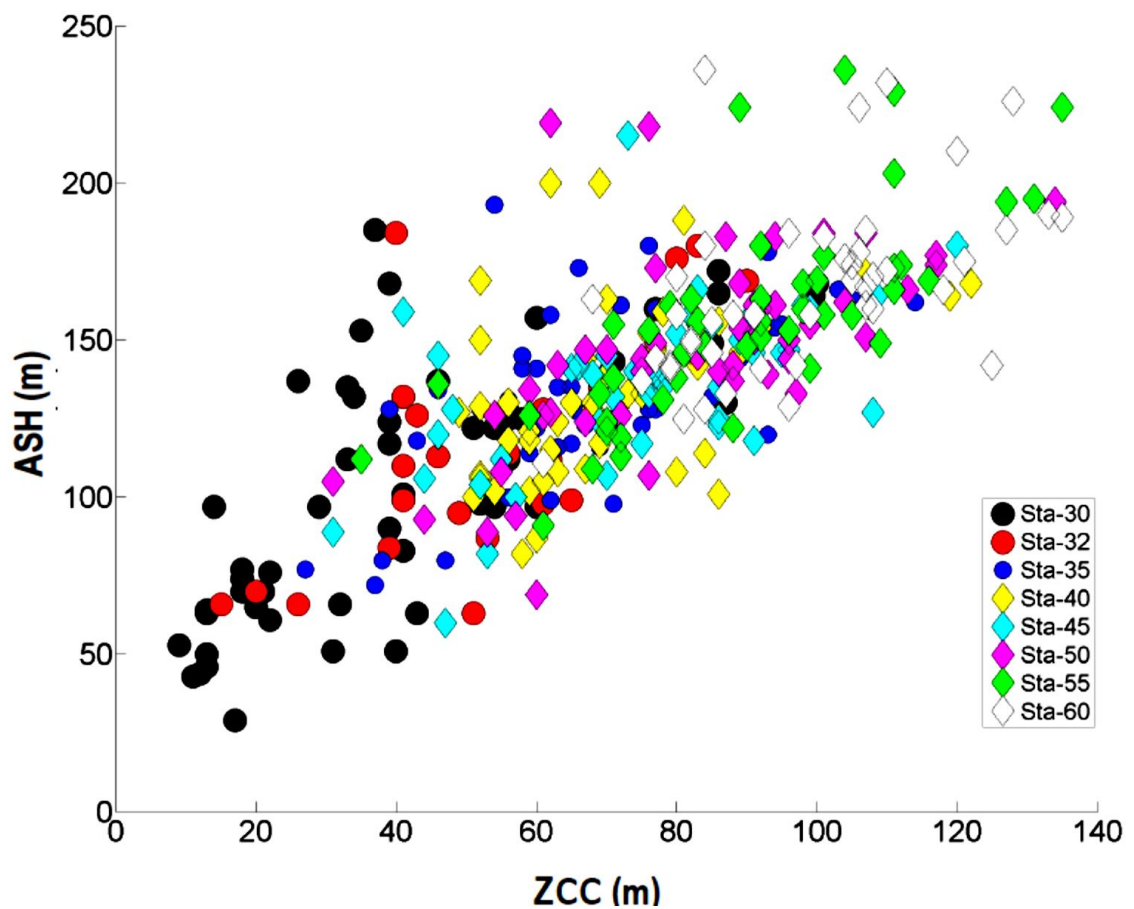


Figure 2.11. Relationship between Z Ω and the upper limit of the California Current (ZCC). The colors indicate the sampling stations along line 100 in front of Ensenada.

Discussion

In our study hydrographic data from approximately two decades of quarterly sampling efforts of the IMECOCAL program were used to model chemical conditions associated with carbon variables in the water column. Our results suggest that during upwelling seasons, when vertical pumping occurs, the chemistry of the water column is altered. This is a consequence of the transport of deeper water towards superficial layers with different chemical characteristics. For example, water with Ω_a values of ~ 1 is present near the surface (~ 50 m) during spring, the season in which upwelling is most intense. Waters in which $\Omega_a \leq 1$ are reflective of transitional water, the product of ESW mixing with SA.

The results of this work suggest that oceanographic and atmospheric processes that occur in the region and in the CCS are influential; for example, during Spring-Summer, when dominant and intense winds come from the northeast, coastal upwelling events occur [Pérez-Brunius *et al.*, 2006; Mateos *et al.*, 2009; Castro and Martínez, 2010; Linacre *et al.*, 2012; Durazo, 2015]. In our study, cold and saline water with Ω_a values reflective of near subsaturation were present at shallower depths near the coast (< 50 km), and the ASH was close to ~ 50 m depth (Figs. 2.4, 2.5 and 2.6). In addition, as a consequence of the increase in the horizontal pressure gradient, the CC transports a greater volume of SAW in the first 150 m of the water column, as indicated by Durazo [2015]. In the present study, the proportion and influence of the SAW varies annually and is reflected in the variation of the ASH in the water column (Figs. 2.7 and 2.8). Furthermore, during Fall and Winter, when northeastern winds weaken, and with them upwelling intensity [Linacre *et al.*, 2010a], the formation of the southern California eddy occurs [Durazo, 2015]. In this season, our results show the influence of the interannual signal on the variation of the ASH (Fig. 2.8). All of the aforementioned scenarios suggest that the influence of seasonal variation on the ASH is detected principally during spring, when the most intense upwelling activity is present in the region.

Furthermore, with each year, the characteristics of these events change as a function of the influence of the wind field. Lastly, the significant interannual signal present in fall responds to oceanographic processes that are present in the region, as upwelling weakens during this period.

The seasonal variation that is present in the water column is a result of forcing factors in the region, from the oceanography associated with the wind field to the intensification of the California undercurrent (CU) in the coastal portion. This coastal and subsuperficial flow described by *Linacre et al.* [2010a] is characterized as having a poleward direction and is present between 100 and 150 m depth, and according to *Huyer* [1983], presents densities between 26.4 and 26.6 kg m⁻³ and transports water that is saline, warm and of low oxygen concentration. Our results suggest that the influence of this flow is present principally in coastal stations during upwelling seasons, in which the greatest variability in CO₂ was observed, and as such in the ASH as well (Figs. 2.4, 2.5 y 2.6). It is not possible to attribute this variability to one process alone as done by *Frischknecht et al.* [2015]; the biogeochemical properties that are present in the subsuperficial layers of the CCS are the result of the influence of both local and remote mechanisms. However, our results permit the identification of coastal and oceanic portions of line 100. In the coastal stations found < 50 km from the coast during spring, the ASH was found at depths ≤ 100 m (Fig. 2.5). In this superficial layer, the waters in front of Baja California show the influence of SAW with pH values > 7.8 and Ω_a values ≥ 1 . However, in stations 30 and 35 near the coast, the SAW moves offshore due to upwelling activity and is replaced by subsuperficial water with ESsW characteristics and with pH values of ~ 7.7 and Ω_a values ≤ 1 (Fig. 2.6). This process intensifies during spring and can be identified by a positive sloping and pronounced isopycnal, characteristic of the inferior limit of the SAW, in the water column near the coast in the CC. The ESsW is transported by the CCC, with a nucleus which is displaced towards the surface during fall and winter, when CC flow weakens [*Durazo*, 2015].

The water masses that are present in the region can modulate the biogeochemical characteristics that are present in the water column. For waters in front of Baja California, Juárez Colunga *et al.* [2010] studied the spatial distribution of hydrological variables and CO₂ chemistry in IMECOCAL cruises from April 2006, January 2007 and August 2007. They indicated that SAW was characterized by Ω_a values ≥ 1 and pH values of ~ 8 , while the ESsW by Ω_a values ≤ 1 and pH values ~ 7.7 . The reported observations were not continuous; however, Linacre *et al.* [2010a] evaluated the seasonal variability in the hydrography of line 100 from 1998 to 2008. The authors indicate that water column characteristics change seasonally as a function of fluctuations in both CC equatorward flow and of poleward CU flow, as well as the quasi-permanent upwelling events of the region. With regard to carbon chemistry, the authors describe the water column in the coastal monitoring station known as “Estación Ensenada” under La Niña conditions in 2007 and 2008. The authors detected pulses of water with relatively high DIC content ($2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$) during spring and summer that presented at different depths between years, (~ 100 m and ~ 50 m, respectively). In our study, the database is more robust and the results allow us to suggest that seasonally, the physical-chemical characteristics of the water masses present in the region, combined with upwelling events, modulate the biogeochemistry of the water column and therefore the ASH. An example may be the shoaling of the ASH in coastal stations during spring, the season in which the ASH may be found at 70 m depth (± 26 m) and in which calcifying organisms may be exposed to waters with Ω_a values ≤ 1 , pH values of 7.7, and DIC concentrations of $\sim 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

In our study, the characteristic values of the ASH ($\sigma_\theta = 26.2 \text{ kg m}^{-3}$, pH = 7.7 and DIC = $2180 \mu\text{mol kg}^{-1}$) provide a reference for the conditions to which the calcifying organisms in the region are exposed (Fig. 2.6). Such is the case reported by Feely *et al.* [2008], who characterized water associated with the ASH along the coasts of St. George, California (line 5, from the NACP 2007 cruise which was undertaken during upwelling conditions). The characteristic values of the ASH (DIC = $2190 \mu\text{mol kg}^{-1}$, pH = 7.75, $\sigma_\theta = 26.2 \text{ kg m}^{-3}$) helped oyster farmers in the zone identify these waters and to avoid

their use in their operations. The chemical conditions of water associated with acidification have also been reported for Washington coasts by Barton *et al.* [2012]. They reported that oyster larvae, *Crassostrea gigas*, died or required more time to pass from a juvenile stage of 120 μm to 150 μm when upwelled waters with Ω_a values < 1 arrived to the oyster farming sites in the region. However, the time in which these values could be found in the region varied depending on the duration and intensity of upwelling. Furthermore, these characteristics change year to year as response to interannual events.

Interannual changes in ASH

The water masses of the North Pacific Ocean differ from other ocean regions by the lower pH and Ω_a values [Broecker, 1983; Alin *et al.*, 2012]. These values can present themselves at shallow depths during upwelling events, as the results of this work indicate. Furthermore, they suggest that water mass properties and their influence may vary between years as a consequence of the changes in the currents that transport them. In this sense, the influence of events such as El Niño or La Niña can modify current interactions and with them, water masses and the physical-chemical properties of the water column, and therefore, the ASH (Fig. 2.8). This result was evident and statistically significant during fall, when northeastern winds and upwelling activity weaken. Furthermore, in this period, the southern California eddy [Hewitt, 1981; Durazo and Baumgartner, 2002; Sanudo-Wilhelmy *et al.*, 2012; Durazo, 2015] and the undercurrent intensify [Lynn and Simpson, 1987; Durazo, 2009, 2015]. The influence of these processes is detected in our results and is subsequently examined.

As examples indicating contrasting El Niño (2002) and La Niña (2011) conditions, opposing characteristics are present in the water column. During the fall of 2002, the ONI presented values of + 1.2. For this period, Durazo [2009] reported the entry of water with lower salinity to waters in front of Baja California. This observation is corroborated by Venrick *et al.*, [2003] and indicates that

during the summer of 2002, the Aleutian low intensified, an unusual occurrence that resulted in cyclonic and anomalous winds in the northeastern Pacific. This promoted the entry of SAW in excess to the CCS at the same time that saline waters entered the region. The analysis undertaken for this period in the current study shows how the signal of SAW is maintained in the majority of the water column with positive Ω_a anomalies (Fig. 2.9) and dominates in the first 180 m (Fig. 2.10), just as the shoaling of the isohalines between stations 40 and 50 was detected. According to *Venrik et al.* [2003], during this period and for this cruise, the CC incurs with greater intensity to the oceanic stations of IMECOCAL lines 100 and 103 and divides into two branches. One branch returns north of Punta Eugenia as part of the southern California eddy and it is possible that along its journey it mixes with water of subtropical origin [*Durazo, 2015*]. This signal was detected in the T-S diagram for this period (Fig. 2.10 a and c). In addition, during this period of the year the CU intensifies, which may result in an increase in salinity that is reflected in positive anomalies that correspond to ONI positives characteristics during (El Niño), in which the ASH was found between 120 to 180 m.

In 2011, the isolines presented shoaling towards the coast as a response to a characteristic of La Niña. This event in particular was characterized by the intrusion of a greater volume of water of subarctic origin to the CC [*Bjorkstedt et al., 2011*]. In our data, this portion of water is surrounded by another water mass with greater salinity and in the diagrams of T-S vs Ω_a and depth, it is possible to detect the influence of water of subtropical origin. This signal is identified as transitional water, between the SA and ESSW, which could explain the negative anomalies of Ω_a in almost all water column. In addition, near the coast, the shoaling of isopycnals and pulses of saline water (~ 34) with Ω_a values of ~ 1 were detected. This pulse could be a reflection of the increase in the intensity of the countercurrent for this period, as reported by *Bjorkstedt et al.* [2011]. In this period, the negative ONI (La Niña), was located between 79 and 160 m. As such, for both scenarios, the presence of

waters with $\Omega_a=1$ near the surface depends not only on the intensity of the interannual event, but also on the oceanographic conditions that dominate the region and which are reflected in the interactions between water masses.

Interaction of the CC with the ASH

The results of our study show that along line 100 the physical-chemical characteristics of the water masses in the region, along with upwelling events, modulate the depth at which the ASH is located. *Chavez et al.* [1999] show that water masses present seasonal variation and it has been observed that their volumes differ as a consequence of interannual climatic variations such as El Niño/La Niña and the Pacific Decadal Oscillation (PDO). In our case, locating the ZCC by means of its characteristic isopycnal (25.9 kg m^{-3}), allowed for the realization that the predominance of water masses in the region modulates the ASH. We propose that changes in water mass volume present in the region and therefore the in physical-chemical conditions, modulate changes in the ASH up to ~86% ($R=0.863$, $p < 0.001$, %e2.7). The rest of the variation may be attributed to biogeochemical processes that occur on smaller scales, which we are unable to define given the quarterly sampling scheme of the oceanographic cruises analyzed. To date, the effect of the described conditions on organisms in the region that live under state of variable hydrography and of the associated carbon chemistry status are unknown.

Conclusions

The results of this study indicate that on a seasonal scale the interaction between the dominant water masses of the region, in combination with upwelling events, modulate the crossshore ASH along line 100, in front of Ensenada, B.C. During Spring, when upwelling is most intense, the ASH may be as shallow as 70 m (± 26 m) in coastal stations. During Winter, when upwelling weakens or is not detected, the ASH may be as deep as 122 m (± 35 m). Furthermore, $\Omega_a = 1$ in SAW and ESsW

transitional water; the properties of this water depend on the proportion and influence of each of the water masses in the region. In the crossshore direction, the dominance of SAW in the majority of the water column results in the location of the ASH at greater depths, between 100 and 200 m. Under these conditions, Ω_a saturation values (>1) dominate the water column, but with the influence of the ESSW, near undersaturated conditions are found in subsuperficial waters (50 m) in coastal stations. Seasonally, these observations indicate that during spring, coastal stations are more exposed to waters with Ω_a values ≤ 1 . Although no tendency of the ASH to be shallower was observed, during fall under El Niño conditions, the ASH tended to be deeper (79 – 160 m) than under La Niña conditions (120 – 180 m). Even if the results presented are punctual and reconstructed observations. This last condition, in combination with upwelling events, could advect water with Ω_a values ~ 1 , values that are not apt for calcifying organisms near the surface. The coastal zone in front of Ensenada is influenced by seasonal and interannual variability, as well as by the combinations of these conditions, making it a zone sensitive to acidification. Our study contributes to the understanding of the carbon system and its applications for aquaculture. These types of studies have direct applications for the oyster farming sector who can be shown the need and utility of installing monitoring equipment that can document in real time the physical-chemical variables of the water column, which could be a valuable tool to aid in the decision-making process with regard to determining periods of time when spawning efforts for aquaculture would be optimal.

References

- Alin, S. R., R. A. Feely, A. G. Dickson, J. M. Hernández-Ayón, L. W. Juranek, M. D. Ohman, and R. Goericke (2012b), Robust empirical relationships for estimating the carbonate system in the southern California Current System and application to CalCOFI hydrographic cruise data (2005-2011), *J. Geophys. Res. Ocean.*, 117(5), doi:10.1029/2011JC007511.
- Alvarez-Borrego, J., and S. Alvarez-Borrego (1982), Temporal and spatial variability of temperature

in two coastal lagoons, *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Rep.*, 23, 188–197.

Archer, D., H. Khesghi, and M. Ernst (1998), Archer.1998.neut.pdf, , 259–276.

Barton, A., B. Hales, G. G. Waldbusser, C. Langdon, and R. a. Feely (2012), The Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: Implications for near-term ocean acidification effects, *Limnol. Oceanogr.*, 57(3), 698–710, doi:10.4319/lo.2012.57.3.0698.

Bates, N. R. (2007), Interannual variability of the oceanic CO₂ sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 112(9), 554–571, doi:10.1029/2006JC003759.

Bjorkstedt EP, Goericke R, McClatchie S, Weber E, Watson W, Lo N, Peterson B, Emmett B, Brodeur R, Peterson J, Litz M, Gómez-Valdéz J, Gaxiola-Castro G, Lavaniegos BE, Chavez F, Collins C, Field J, Sakuma K, Bograd SJ, Schwing FB, Warzybok P, Bradley R, Jahncke J, Campbell GS, Hildebrand JA, Sydeman WJ, Thompson SA, Largier SA, Halle C, Kim SY, and Abell J. (2011). State of the California Current 2010-2011: Regionally variable responses to a strong (but fleeting?) La Niña. *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*. 52: 36-68.

Bjorkstedt EP, Goericke R, McClatchie S, Weber E, Watson W, Lo N, Peterson WT, Brodeur RD, Auth T, Fisher J, Morgan C, Peterson J, Largier J, Bograd SJ, Durazo R, Gaxiola-Castro G, Lavaniegos B, Chavez FP, Collins CA, Hannah B, Field J, Sakuma K, Satterthwaite W, O'Farrell M, Hayes S, Harding J, Sydeman WJ, Thompson SA, Warzybok P, Bradley R, Jahncke J, Golightly RT, Schneider SR, Suryan RM, Gladics AJ, Horton CA, Kim SY, Melin SR, DeLong RL, Abell J. (2012). State of the California current 2011-2012: ecosystems respond to local forcing as la nina wavers and wanes. La Niña. *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*. 53: 41-76. Bjorkstedt, E. P. et al. (2012), State of the California current 2011-2012: Ecosystems respond to local forcing as la niña wavers and wanes, *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*, 53, 41–76.

- Bograd, S. J., C. G. Castro, E. Di Lorenzo, D. M. Palacios, H. Bailey, W. Gilly, and F. P. Chavez (2008), Oxygen declines and the shoaling of the hypoxic boundary in the California Current, *Geophys. Res. Lett.*, 35(12), doi:10.1029/2008GL034185.
- Broecker (1983), Tracers in the sea, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47(7), 1336, doi:10.1016/0016-7037(83)90075-3.
- Caldeira, K., and M. E. Wickett (2003), Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH., *Nature*, 425(6956), 365, doi:10.1038/425365a.
- Castro, R., and J. a Martínez (2010), Variabilidad espacial y temporal del campo de viento, Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997-2007 *Diez años Investig. Mex. la Corriente California.*, (March 2016), 129–147.
- Cavole, L. M. et al. (2016), Biological impacts of the 2013–2015 warm-water anomaly in the Northeast Pacific: Winners, losers, and the future, *Oceanography*, 29(2), 273–285, doi:10.5670/oceanog.2016.32.
- Chavez, F. P., P. G. Strutton, G. E. Friederich, R. A. Feely, G. C. Feldman, D. G. Foley, and M. J. Mcphaden (1999), Biological and Chemical Response of the Equatorial Pacific Ocean to the 1997 – 98 El Niño, , 286(December), 2126–2131.
- Checkley, D. M., and J. A. Barth (2009), Patterns and processes in the California Current System, *Prog. Oceanogr.*, 83(1–4), 49–64, doi:10.1016/j.pocean.2009.07.028.
- Chhak, K., and E. Di Lorenzo (2007), Decadal variations in the California Current upwelling cells, *Geophys. Res. Lett.*, 34(14), doi:10.1029/2007GL030203.
- Coronado-Alvarez, L., S. Álvarez-Borrego, J.R. Lara-Lara, E. Solana-Arellano, J. M., and H.-A. and A. Zirino (2017), Temporal variations of pCO₂W and the air-water CO₂ flux at a coastal location of the southern California Current: diurnal to interannual scales., *Ciencias Mar.*

- Coronado-álvarez, L. D. L. A., S. Álvarez-borrego, and J. R. Lara-lara (2017), Temporal variations of water pCO₂ and the air – water CO₂ flux at a coastal location in the southern California Current System: diurnal to interannual scales, *Ciencias Mar.*, 43(September), 137–156, doi:10.7773/cm.v43i3.2707.
- Cullison Gray, S. E., M. D. DeGrandpre, T. S. Moore, T. R. Martz, G. E. Friederich, and K. S. Johnson (2011), Applications of in situ pH measurements for inorganic carbon calculations, *Mar. Chem.*, 125(1–4), 82–90, doi:10.1016/j.marchem.2011.02.005.
- Delgadillo-Hinojosa, F. et al. (2015), Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in todos santos bay: A retention site of upwelled waters in the baja california peninsula, mexico, *Mar. Chem.*, 168(October 2014), 37–48, doi:10.1016/j.marchem.2014.10.010.
- Dickson, A. G. (1993), The measurement of sea water pH, *Mar. Chem.*, 44(2–4), 131–142, doi:10.1016/0304-4203(93)90198-W.
- Dickson, A. G., J. D. Afghan, and G. C. Anderson (2003), Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity, *Mar. Chem.*, (80), 185–197, doi:10.1016/S0304-4203(02)00133-0.
- Doney, S. C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009), Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem, *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 1(1), 69–92, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834.
- Dore, J. E., R. Lukas, D. W. Sadler, M. J. Church, and D. M. Karl (2009), Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106(30), 12235–12240, doi:10.1073/pnas.0906044106.
- Durazo, R. (2009), Climate and upper ocean variability off Baja California, Mexico: 1997-2008, *Prog. Oceanogr.*, 83(1–4), 361–368, doi:10.1016/j.pocean.2009.07.043.
- Durazo, R. (2015), Seasonality of the transitional region of the California Current System off Baja California, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 120(2), 1173–1196, doi:10.1002/2014JC010405.

- Durazo, R., and T. . R. Baumgartner (2002), Evolution of oceanographic conditions off Baja California ;, *Prog. Oceanogr.*, 54, 7–31, doi:10.1016/S0079-6611(02)00041-1.
- Durazo, R., A. M. Ramírez-Mangilar, L. E. Miranda, and L. A. Soto-Mardones (2010), Climatología de variables hidrográficas en la Corriente de California frente a Baja California. Primera Edición, *Inst. Nac. Ecol. Secr. Medio Ambient. y Recur. Nat. Cent. Investig. Científica y Educ. Super. Ensenada. Univ. Auton. Baja California.*, 25–57.
- Emerson, S., and J. Hedges (2008), *Chemical oceanography and the marine carbon cycle*.
- Fabry, V. J., B. A. Seibel, R. A. Feely, and J. C. Orr (2008), Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes, in *ICES Journal of Marine Science*, vol. 65, pp. 414–432.
- Fassbender, A. J., C. L. Sabine, R. A. Feely, C. Langdon, and C. W. Mordy (2011), Inorganic carbon dynamics during northern California coastal upwelling, *Cont. Shelf Res.*, 31(11), 1180–1192, doi:10.1016/j.csr.2011.04.006.
- Feely, R., T. Klinger, J. Newton, and M. Chadsey (2012a), Scientific Summary of Ocean Acidification in Washington State Marine Waters, *Washingt. State Blue Ribb. Panel Ocean Acidif. NOAA OAR Spec. Rep.*, (November), 157.
- Feely, R. a, C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero (2004), Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans., *Science*, 305(5682), 362–366, doi:10.1126/science.1097329.
- Feely, R. a. (2002), In situ calcium carbonate dissolution in the Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 1–12, doi:10.1029/2002GB001866.
- Feely, R. a., C. L. Sabine, J. M. Hernandez-Ayon, D. Ianson, and B. Hales (2008), Evidence for Upwelling of Corrosive “Acidified” Water onto the Continental Shelf, *Science (80-.)*, 320(5882), 1490–1492, doi:10.1126/science.1155676.

- Feely, R. a., C. L. Sabine, R. H. Byrne, F. J. Millero, A. G. Dickson, R. Wanninkhof, A. Murata, L. a. Miller, and D. Greeley (2012b), Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 26(3), 1–15, doi:10.1029/2011GB004157.
- Feely, R. A., and C. A. Chen (1982), The effect of excess CO₂ on the calculated calcite and aragonite saturation horizons in the northeast Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 9(11), 1294–1297, doi:10.1029/GL009i011p01294.
- Feely, R. A., R. H. Byrne, J. G. Acker, P. R. Betzer, C. T. A. Chen, J. F. Gendron, and M. F. Lamb (1988), Winter-summer variations of calcite and aragonite saturation in the Northeast Pacific, *Mar. Chem.*, 25(3), 227–241, doi:10.1016/0304-4203(88)90052-7.
- Feely, R. A. et al. (2016), Chemical and biological impacts of ocean acidification along the west coast of North America, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 183, 260–270, doi:10.1016/j.ecss.2016.08.043.
- Fiedler, P. C., and N. J. Mantua (2017), Journal of Geophysical Research : Oceans, *J. Geophys. Res.*, 2017–2033, doi:10.1002/2013JC009262.Received.
- Flores-Vidal, X., R. Durazo, R. Castro, L. F. Navarro, F. Dominguez, and E. Gil (2015), *Chapter 12 – Fine-Scale Tidal and Subtidal Variability of an Upwelling-Influenced Bay as Measured by the Mexican High Frequency Radar Observing System.*
- Friederich, G. E., P. G. Brewer, R. Herlien, and F. P. Chavez (1995), Measurement of sea surface partial pressure of CO₂ from a moored buoy, *Deep Sea Res. I*, 42(7), 1175–1186, doi:10.1016/0967-0637(95)00044-7.
- Friederich, G. E., P. M. Walz, M. G. Burczynski, and F. P. Chavez (2002), Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Nino - La Nina event. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Nino - La Nina event., *Prog. Oceanogr.*, 54(54), 185–203.
- Frischknecht, M., M. Münnich, and N. Gruber (2015), Remote versus local influence of ENSO on the

California Current System, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 120(2), 1353–1374, doi:10.1002/2014JC010531.

Gattuso, J., and R. W. Buddemeier (2000), Calcification and CO₂, *Nature*, 407(September), 311–313, doi:10.1038/35030280.

Gattuso, J.-P. et al. (2015), Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios, *Science* (80-.), 349(6243), aac4722-1-aac4722-10, doi:10.1126/science.aac4722.

Gaxiola-Castro, G., and R. Durazo (2010), *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997–2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California.*

Gay, P. S., and T. K. Chereskin (2009), Mean structure and seasonal variability of the poleward undercurrent off southern California, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 114(2), doi:10.1029/2008JC004886.

Gazeau, F., C. Quiblier, J. M. Jansen, J.-P. Gattuso, J. J. Middelburg, and C. H. R. Heip (2007), Impact of elevated CO₂ on shellfish calcification, *Geophys. Res. Lett.*, 34(10.1594/PANGAEA.718130), L07603, doi:10.1029/2006GL028554.

Grantham, B. A., F. Chan, K. J. Nielsen, D. S. Fox, J. A. Barth, A. Huyer, J. Lubchenco, and B. A. Menge (2004), Upwelling-driven nearshore hypoxia signals ecosystem and oceanographic changes in the northeast Pacific, *Nature*, 429(6993), 749–754, doi:10.1038/nature02605.

Hales, B., J. N. Moum, P. Covert, and A. Perlin (2005), Irreversible nitrate fluxes due to turbulent mixing in a coastal upwelling system, *J. Geophys. Res. C Ocean.*, 110(10), 1–19, doi:10.1029/2004JC002685.

Harris, K. E., M. D. DeGrandpre, and B. Hales (2013), Aragonite saturation state dynamics in a coastal upwelling zone, *Geophys. Res. Lett.*, 40(11), 2720–2725, doi:10.1002/grl.50460.

- Hernández-Ayón, J. M., S. L. Belli, and A. Zirino (1999), pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout, *Anal. Chim. Acta*, 394(1), 101–108, doi:10.1016/S0003-2670(99)00207-X.
- Hewitt, R. (1981), Eddies and speciation in the california current, *CalCOFI Rep.*, 22(1960), 96–98.
- Huyer, A. (1983), Coastal upwelling in the California current system, *Prog. Oceanogr.*, 12(3), 259–284, doi:10.1016/0079-6611(83)90010-1.
- Ilyina, T., and R. E. Zeebe (2012), Detection and projection of carbonate dissolution in the water column and deep-sea sediments due to ocean acidification, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L06606.
- Jacox, M. G., E. L. Hazen, K. D. Zaba, D. L. Rudnick, C. A. Edwards, A. M. Moore, and S. J. Bograd (2016), Impacts of the 2015–2016 El Niño on the California Current System: Early assessment and comparison to past events, *Geophys. Res. Lett.*, 43(13), 7072–7080, doi:10.1002/2016GL069716.
- Johnson, K. M., P. J. Williams, L. Brandstrom, and J. M. Sieburth (1987), Colometric total carbon analysis for marine studies: automation and calibration, *Mar. Chem.*, 21, 117–133.
- Juarez Colunga, M. C., J. M. Hernández Ayón, R. Durazo Arvizu, J. R. Lara Lara, G. Gaxiola Castro, A. S. V. y O. S. G. (2010), No Title inámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997–2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California Variación espacial y temporal del pH, in *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997-2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California*, edited by R. D. G. Gaxiola-Castro, pp. 181–196, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Juranek, L. W., R. a. Feely, W. T. Peterson, S. R. Alin, B. Hales, K. Lee, C. L. Sabine, and J. Peterson (2009), A novel method for determination of aragonite saturation state on the continental shelf of central Oregon using multi-parameter relationships with hydrographic data, *Geophys. Res. Lett.*, 36(24), L24601, doi:10.1029/2009GL040778.

- Kurczyn, A., P. Pérez-Brunius, and J. García (2012), *DATOS DE CTD Y LADCP DE LA REGIÓN DE LA BAHÍA DE TODOS SANTOS, BAJA CALIFORNIA*.
- Lara-Lara, J. R., S. Alvarez-Borrego, and L. F. Small (1980), Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, *11*(6), 613–637, doi:10.1016/S0302-3524(80)80014-4.
- Lewis, E., and D. Wallace (1998), Program developed for CO₂ system calculations, *Ornl/Cdiac-105*, 1–21, doi:4735.
- Linacre, L., R. Durazo, J. M. Hernández-Ayón, F. Delgadillo-Hinojosa, G. Cervantes-Díaz, J. R. Lara-Lara, V. Camacho-Ibar, a. Siqueiros-Valencia, and C. Bazán-Guzmán (2010a), Temporal variability of the physical and chemical water characteristics at a coastal monitoring observatory: Station ENSENADA, *Cont. Shelf Res.*, *30*(16), 1730–1742, doi:10.1016/j.csr.2010.07.011.
- Linacre, L., M. R. Landry, R. Cajal-Medrano, J. R. Lara-Lara, J. M. Hernández-Ayón, R. R. Mouriño-Pérez, E. García-Mendoza, and C. Bazán-Guzmán (2012), Temporal dynamics of carbon flow through the microbial plankton community in a coastal upwelling system off northern Baja California, Mexico, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, *461*(August 2012), 31–46, doi:10.3354/meps09782.
- Linacre, L. P., M. R. Landry, J. R. Lara-Lara, J. M. Hernández-Ayón, and C. Bazán-Guzmán (2010b), Picoplankton dynamics during contrasting seasonal oceanographic conditions at a coastal upwelling station off Northern Baja California, Mexico, *J. Plankton Res.*, *32*(4), 539–557, doi:10.1093/plankt/fbp148.
- Lynn, R. J., and J. J. Simpson (1987), The California Current System: The seasonal variability of its physical characteristics, *Geophys. Res. Ocean.*, *92*(C12), 12947–12966, doi:10.1029/JC092iC12p12947.
- Mateos, E., S. G. Marinone, and A. Parés-Sierra (2009), Towards the numerical simulation of the

summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B.C. Mexico, *Ocean Model.*, 27(1–2), 107–112, doi:10.1016/j.ocemod.2008.11.002.

Mehrbach, C., C. H. Culberson, J. E. Hawley, and R. M. Pytkowicz (1973), measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure¹, *Limnol. Oceanogr.*, 18(6), 897–907, doi:10.4319/lo.1973.18.6.0897.

Nam, S., H. J. Kim, and U. Send (2011), Amplification of hypoxic and acidic events by La Niña conditions on the continental shelf off California, *Geophys. Res. Lett.*, 38(22), 1–5, doi:10.1029/2011GL049549.

Orr, J. C. et al. (2005), Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms RID C-5221-2009 RID F-9247-2010 RID A-2397-2008 RID B-7013-2009 RID C-5133-2011, *Nature*, 437, 681–686, doi:10.1038/nature04095.

Panacea, C., A. J. Beck, A. Tovar-Sanchez, J. Segovia-Zavala, G. T. Taylor, C. J. Gobler, and S. A. Sañudo-Wilhelmy (2009), Distributions of dissolved vitamin B12 and Co in coastal and open-ocean environments, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 85(2), 223–230, doi:10.1016/j.ecss.2009.08.016.

Pérez-Brunius, P., M. López, and J. Pineda (2006), Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997–2004, *Cont. Shelf Res.*, 26(8), 885–901, doi:10.1016/j.csr.2006.01.017.

Perez, B. (2007), Comparison of upwelling indices off Baja California derived from three different wind data sources, *CalCOFI Rep*, 48, 204–214.

Rudnick, D. L., K. D. Zaba, R. E. Todd, and R. E. Davis (2016), A climatology of the California Current System from a network of underwater gliders, *Prog. Oceanogr.*, 154, 64–106, doi:10.1016/j.pocean.2017.03.002.

Sabine, C. L. et al. (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305(5682), 367–371, doi:10.1126/science.1097403.

- Sabine, C. L., R. a. Feely, F. J. Millero, A. G. Dickson, C. Langdon, S. Mecking, and D. Greeley (2008), Decadal changes in Pacific carbon, *J. Geophys. Res.*, *113*(C7), C07021, doi:10.1029/2007JC004577.
- Sanudo-Wilhelmy, S. A., L. S. Cutter, R. Durazo, E. A. Smail, L. Gomez-Consarnau, E. A. Webb, M. G. Prokopenko, W. M. Berelson, and D. M. Karl (2012), Multiple B-vitamin depletion in large areas of the coastal ocean, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, *109*(35), 14041–14045, doi:10.1073/pnas.1208755109.
- Sutton, A. J. et al. (2014), A high-frequency atmospheric and seawater pCO₂ data set from 14 open-ocean sites using a moored autonomous system, *Earth Syst. Sci. Data*, *6*(2), 353–366, doi:10.5194/essd-6-353-20142014.
- Takesue, R. K. et al. (2004), Influence of coastal upwelling and El Niño-Southern Oscillation on nearshore water along Baja California and Chile: Shore-based monitoring during 1997-2000, *J. Geophys. Res. Ocean.*, *109*(C3), doi:10.1029/2003JC001856.
- Venrick, E. et al. (2003), The state of the California Current, 2002-2003: Tropical and subarctic influences vie for dominance, *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*, *44*, 28–60.
- Zaytsev, O., R. Cervantes-Duarte, O. Montante, and A. Gallegos-Garcia (2003), Coastal upwelling activity on the Pacific shelf of the Baja California Peninsula, *J. Oceanogr.*, *59*(4), 489–502, doi:10.1023/A:1025544700632.

Resumen

En la plataforma continental de Baja California se ha registrado la presencia de agua subsaturada en aragonita durante época de surgencias. Por tal motivo, en este trabajo se evaluó la posibilidad de que dicha agua subsaturada en omega aragonita (Ω_a) pudiera llegar hasta la zona intermareal de cercana al área donde acuacultores bombean agua para realizar sus actividades. Para este estudio, se realizó una serie de tiempo de cinco años con mediciones de variables de carbono en una zona del intermareal localizada en Arbolitos en Ensenada, Baja California. La evaluación se realizó mediante el estudio del carbono inorgánico disuelto (CID), la temperatura (T), salinidad (S) y la alcalinidad total (AT) en un muestreo quincenal de noviembre de 2009 al 2014. Las mediciones de T y CID se compararon con la T y el CID (derivado de pCO_2 -AT) de una boya oceanográfica MAPCO₂ que se localiza en la Estación Ensenada (EE) a una distancia de tres km de Arbolitos. El propósito de esta comparación fue el de detectar posibles cambios en la química del sistema del CO₂ del agua entre los dos sitios durante eventos de surgencia. En este estudio no se encontraron valores de Ω_a por debajo del valor de saturación “1”, sin embargo, se observaron valores de Ω_a entre 1 y 2 ($T < 15^\circ C$) en catorce eventos de surgencia. Estos eventos de surgencia fueron más intensos ante condiciones del índice de oscilación de El Niño (ONI) negativas detectandose valores de pH de hasta de 7.8, en contraste a eventos de surgencia con ONI positivos, en los que el pH y la pCO_2 se encontraron cerca al valor de equilibrio con la atmósfera (8 y 400 μatm).

Introducción

La absorción de CO₂ en el agua de mar disminuye el impacto como gas de efecto invernadero en la atmosfera (Sabine *et al.*, 2008). No obstante, desde la era pre-industrial, esta absorción en el agua de mar ha causado un descenso en el pH y en la concentración del ión carbonato [CO_3^{2-}] (Caldeira y Wickett, 2003; Orr *et al.*, 2005; Dore *et al.*, 2009; Harris *et al.*, 2013). Esta disminución en CO_3^{2-}

reduce su estado de saturación (Ω), una medida del potencial termodinámico de dicho mineral para formarse o disolverse (Feely, 2002; Sabine *et al.*, 2008). Además, el carbonato puede reaccionar con el calcio para formar CaCO_3 , útil para los organismos calcificadores en forma de calcita y aragonita (Feely *et al.*, 2008; Barton *et al.*, 2012). La estimación del Ω para calcita (Ω_{ca}) y aragonita (Ω_{a}) se obtiene a partir del producto de las concentraciones de los iones Ca^{+2} y CO_3^{-2} , dividido entre el producto de solubilidad (Kps):

$$\Omega_{\text{a}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{-2}] / \text{Kps aragonita}$$

$$\Omega_{\text{ca}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{-2}] / \text{Kps calcita}$$

Donde la concentración de calcio se estima a partir de la salinidad, mientras que la concentración del ión carbonato se calcula con las mediciones de carbono inorgánico disuelto (CID) y de la alcalinidad total (AT) (Feely *et al.*, 2008). Los valores que se obtienen de esta relación indican sobresaturación cuando $\Omega > 1$ y se favorece la formación de estructuras carbonatadas (conchas y exoesqueletos), pero si los valores son $\Omega < 1$, indica subsaturación y puede ocurrir disolución de estructuras carbonatadas (Feely *et al.*, 1988). En el Pacífico Norte, frente a las costas de California y Baja California, valores del $\Omega < 1$ se encuentran en la columna de agua ≤ 50 m para aragonita y a > 100 m para calcita (Feely 2002.; Feely *et al.*, 2008).

Las aguas de surgencias cuando emergen modifican la química del carbonato en aguas costeras superficiales (Feely 2002; Feely *et al.*, 2008; Fassbender *et al.*, 2011; Coronado-Alvarez *et al.*, 2107). Por ejemplo, en las costas de California, las aguas de surgencias transportan agua fría con mayor pCO_2 , menor pH, rica en nutrientes y CID pero pobre en oxígeno (Feely *et al.*, 2012a). Además, para las costas del Pacífico Norte se sabe que durante surgencias costeras se pueden presentar aguas con valores de $\Omega_{\text{a}} \leq 1$ en la superficie (Feely *et al.*, 2008; Cullison Gray *et al.*, 2011; Barton *et al.*, 2012; Harris *et al.*, 2013). Adicionalmente, se ha reportado que se pueden presentar variaciones extremas de variables como las antes mencionadas dependiendo de la duración e intensidad de los

eventos de surgencia (Bograd *et al.*, 2008). Estudios como el de Feely *et al.*, (2008) mostraron las condiciones de surgencias en las costas de Canadá hasta Baja California para junio del 2007 y reportaron aguas con valores de $\Omega_a < 1$, pH de 7.8 y CID ~ 2200 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) sobre la plataforma continental. Sin embargo, el punto de muestreo más cercano a la costa realizado por Feely *et al.*, (2008), se localizó a 11 km de la costa, por lo que es difícil asumir que las características de las aguas encontradas en la plataforma llegaran hasta el intermareal.

A la fecha, el conocimiento del sistema del carbono ha sido descrito principalmente en mar abierto mediante estudios que se han realizado en cruceros lejos de la zona costera (Bates, 2007; Dore *et al.*, 2009; Cullison Gray *et al.*, 2011; Harris *et al.*, 2013). El reto actual, es determinar la presencia de aguas con $\Omega_a \leq 1$ en la zona costera-intermareal, así como describir y registrar las variaciones temporales físico-químicas. Para las aguas frente a Baja California, en particular la línea 100 del programa de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL), los estudios del Ω_a indican que valores ≤ 1 se presentan cerca de la superficie en la temporada de surgencias a más de 7 km de la costa (Oliva-Méndez *et al.*, *en prep*), pero se desconoce la posible influencia en la zona del intermareal.

En las costas de Ensenada, uno de los primeros estudios más cercano a la costa (3 km), es el reportado en la Estación Ensenada, dónde Linacre *et al.*, [2010] evaluaron la variación estacional del CID en la columna de agua desde 2006 a 2008. Los autores reportaron que durante temporadas de surgencias a 30 m de profundidad se detectan concentraciones de CID de ~ 2150 $\mu\text{mol/kg}$. Estos autores indicaron que la profundidad a la que se presentan estas aguas varía año con año. Por lo tanto, monitorear de forma más continua y por un periodo de tiempo mayor ayuda a caracterizar la influencia de condiciones interanuales en las variables del sistema del carbono. Otro trabajo más reciente es el estudio realizado por Coronado-álvarez *et al.*, (2017) en la boya FLUCAR localizada en la estación Ensenada descrita por Linacre *et al.*, (2010), quienes reportan observaciones realizadas

del periodo 2008 al 2015 de $p\text{CO}_2$ y temperatura. Los autores señalaron que durante periodos de surgencias en condiciones de La Niña de 2011, los valores de $p\text{CO}_2$ alcanzaron hasta $864 \mu\text{atm}$ (equivalente a un pH_{sws} 7.68), casi el doble del valor de $p\text{CO}_2$ en equilibrio. En este sentido, los autores indican que, durante esta condición interanual, el efecto de las surgencias es más fuerte debido a que el agua proviene de capas más profundas y, por ende, con mayor contenido de CID. Los autores también mencionan que las condiciones cálidas durante El Niño el efecto de las surgencias es relativamente débil e identifican valores de $p\text{CO}_2$ cercanos al equilibrio ($\sim 400 \mu\text{atm}$).

Algunas series de tiempo de variables como pH y $p\text{CO}_2$ se han generado en zonas de surgencias costeras en las costas al norte de California, donde se han reportado valores altos de $p\text{CO}_2$ ($> 450 \mu\text{atm}$) y valores bajos del estado de saturación de aragonita ($\Omega_a \leq 1$) y pH (< 7.7) (Hales *et al.*, 2005; Feely *et al.*, 2008; Fassbender *et al.*, 2011). Estas observaciones denotan la importancia de contar con puntos de monitoreo cercanos a la costa, donde habitan organismos calcificadores y son sitios de actividades ostrícolas que operan en un amplio intervalo de variación de la química del agua por diferentes periodos de tiempo.

Asimismo, el impacto de la presencia y duración de agua subsaturada con respecto a Ω_a durante un evento de surgencia, repercute no sólo en el ambiente sino también en aspectos económicos ya que pudiera tener afectaciones por ejemplo en la eficiencia del crecimiento de larvas de ostión de *Crassostrea gigas* (Barton *et al.*, 2012). Barton *et al.*, (2012), que es la especie de bivalvo que mayormente se cultiva en Baja California. Los autores encontraron que a menor valor de Ω_a , mayor era el tiempo necesario para que las larvas pasaran de un estadio larval a otro. Esto se debe a que, en presencia de aguas subsaturadas con respecto a Ω_a , los organismos cuya concha está constituida por aragonita, presentan manifestaciones negativas en su metabolismo, reproducción, desarrollo e inmunidad (Fabry *et al.*, 2008).

Con base en lo anterior, este estudio tiene como propósito estudiar la variación temporal de los parámetros del sistema de CO₂ en la zona del intermareal en Arbolitos durante cinco años. Además, se evalúa si en épocas de surgencia es posible detectar cambios en las concentraciones de las variables del sistema del CO₂ durante su incursión hasta llegar a la zona del intermareal pasando previamente por una boya oceanográfica localizada a tres km de la costa en un sitio con una profundidad de 90 metros sobre la plataforma.

Materiales y métodos

Diseño de muestreo

En el límite norteño de las costas de Baja California se ubica la Estación Ensenada (31°40.105'N-116°41.596' W). En este sitio se cuenta con una boya oceanográfica MAPCO₂ que mide cada tres horas la temperatura y pCO₂ (Fig. 3.1). El sistema con el que cuenta la boya genera datos como se describe en Friederich *et al.*, (1995) y Sutton *et al.*, (2014), así como el procedimiento de la toma de muestras y calibración *in situ* se detalla en Coronado-álvarez *et al.*, (2017). De esta boya MAPCO₂ se obtuvieron los datos disponibles de T y pCO₂ cada 3hrs, desde noviembre del 2009 hasta noviembre del 2015. Los datos registrados por la boya se enviaron vía satelital al CICESE-IIO.

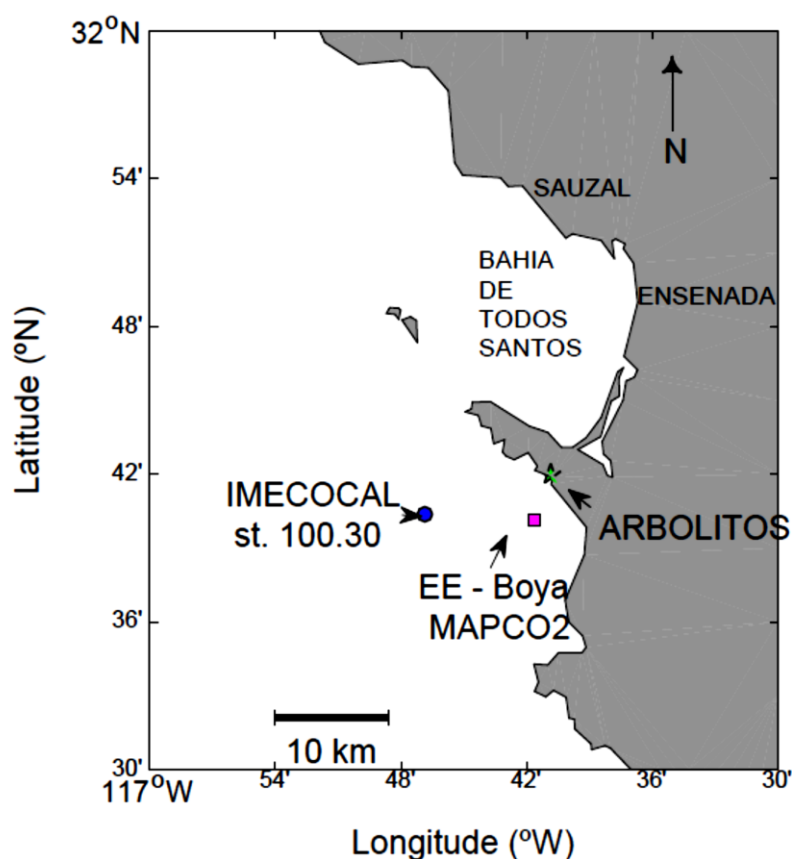


Figura 3.1. Área de estudio en la que se ubican el sitio intermareal Arbolitos y la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada.

Desde la Estación Ensenada y en dirección a la costa en el intermareal se encuentra el sitio denominado “Arbolitos”, con ubicación de 31.70°N - 116.68° W. A esta zona intermareal se llegó por vía terrestre y se realizaron muestreos quincenales en los que se tomaron muestras superficiales discretas para realizar mediciones de T, AT y CID. Para evitar la degasificación de las muestras, estas se tomaron en dirección contraria a las olas y se recolectaron en botellas de borosilicato de 500 ml. Las muestras se fijaron con 100 µl de cloruro de mercurio y se sellaron con grasa apiezon con el propósito de evitar la evaporación y el contacto con la atmósfera durante su almacenamiento hasta su análisis en el laboratorio. Para la medición del CID se utilizó el método coulométrico descrito por Johnson *et al.*, (1987). El análisis de AT se efectuó por potenciometría de acuerdo a la metodología descrita por Dickson *et al.*, (2003). En ambos análisis se utilizaron materiales de referencia certificada como control de calidad. En ambos casos, se trabajó con una exactitud de +3 µmol/kg y

un error de 1.5%. Para calcular las variables $p\text{CO}_2$, pH *in situ* y Ω_a se usó el programa CO2Sys.xls de Lewis y Wallace (1998).

Estimaciones del sistema del CO_2

En el sistema del CO_2 es posible utilizar dos variables para estimar el Ω_a mediante los algoritmos de CO2SYS. Para los cálculos de la boya se utilizó el valor promedio de alcalinidad propuesta por Hernández-Ayón *et al.*, (1999) ($2232 \mu\text{mol kg}^{-1}$) y la $p\text{CO}_2$ que mide la boya, mientras que para el cálculo de Arbolitos se utilizó el CID y AT. Para la calibración entre los datos quincenales de Arbolitos (medidos) y la Boya (estimados) se realizaron correlaciones 1:1 de datos de CID, Ω_a y T. Para la validación de los datos estimados tanto para la boya como para los datos medidos en Arbolitos se analizaron un total de 77 parejas de datos. Para la estimación de los datos de la boya se tomaron los datos que coincidieron con la hora y fecha más cercana a los muestreos realizados en Arbolitos.

Presencia y duración de agua de surgencias

Para detectar la presencia del agua subsaturada con respecto a Ω_a se identificaron los valores más bajos de Ω_a en Arbolitos y en la Boya. La presencia y duración de eventos de surgencia para este trabajo se determinaron con base en las siguientes características: Cuando las aguas presentaron valores menores a 15°C y $p\text{CO}_2 > 460 \mu\text{atm}$. Esto corresponde a 1°C más que lo propuesto por Durazo *et al.*, (2010) y a 0.5 de desviación estándar de $p\text{CO}_2$ por arriba del valor atmosférico durante 2009 al 2014 (<http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now>). Además, se hizo un análisis estadístico entre los datos de CID de Arbolitos y la boya. Esta variable se eligió como proxy entre ambos sitios porque cuenta con mediciones de muestras tomadas *in situ* y material de referencia durante su medición

Relación entre vientos y temperatura

Para el periodo de estudio se obtuvo la temperatura superficial del mar entre la estación 100.30 de IMECOCAL y de la ubicación de la boya, a partir de datos multisensor (MUR) SST con resolución diaria y de 1 km. De estas temperaturas se obtuvo una serie de tiempo de la diferencia (gradiente) que existe entre los dos sitios y se supuso que cuando este gradiente es negativo, hay menores temperaturas en la boya y, por lo tanto, existen condiciones de surgencias. Además, se obtuvo la serie de tiempo de los datos de viento para el punto más cercano al área de estudio con los que cuenta la base de datos de Seawinds de la NOAA (latitud 31.75, longitud -116.75). Con la finalidad de comparar ambas variables Para ambas series se estimó su señal estacional y se hizo una anomalía estandarizada.

Resultados

Validación

Los datos que se presentan en este estudio incluyen dos series de tiempo, una de ellas proviene de la boya MAPCO₂ y la otra procede de Arbolitos. Por un lado, la serie de la boya MAPCO₂ cuenta con datos de temperatura (T) y pCO₂ que el instrumento registra cada tres horas; sin embargo, las calibraciones para lograr los datos provienen del instrumento mismo sin que hubiese toma de muestras *in situ* para contrastar las mediciones y calibración del equipo. Por otro lado, la serie de Arbolitos cuenta con datos provenientes de toma de muestras que posteriormente se midieron en el laboratorio. Para lograr el contraste entre estos sitios fue necesario realizar un análisis de correlación 1:1 de los datos medidos (Arbolitos) vs los datos estimados (boya). Esta validación entre los dos conjuntos de observaciones indicó un r_{pearson} de 0.80 para la T, r_{pearson} de 0.60 para el CID y para el Ω_a ($\alpha=0.05$, $n=77$, $r_{\text{crítico}}=0.220$) (Fig. 3.2). La consistencia del análisis nos permitió estimar las series de tiempo de CID, Ω_a y pH para la boya. Además, esta información nos ayudó a detallar el contraste entre ambos sitios que se presenta a continuación.

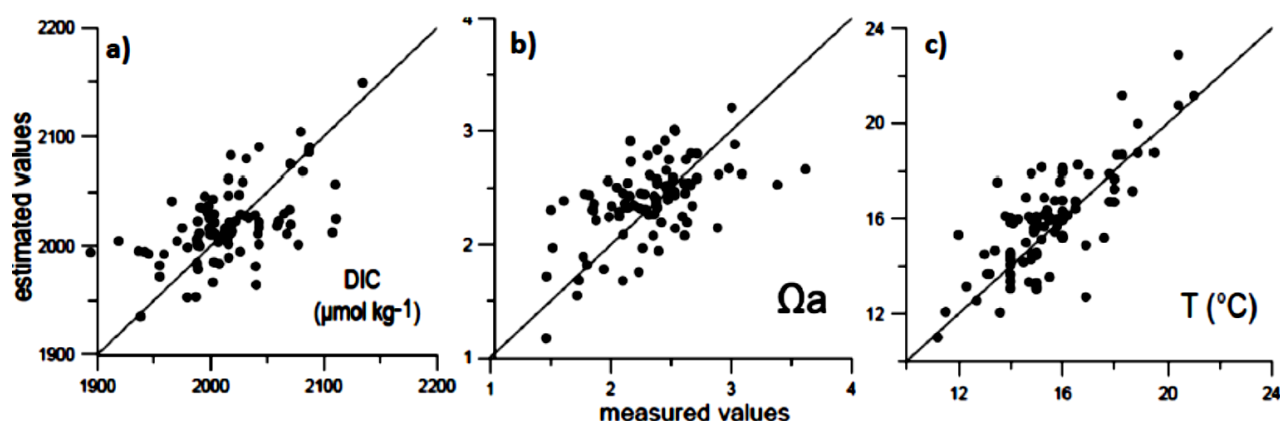


Figura 3.2. Validación entre los datos medidos (Arbolitos) vs los datos estimados (boya). Los puntos representan los valores medidos vs estimados para el DIC, Ω_a y T.

Series de tiempo

En el periodo de noviembre de 2009 a noviembre de 2014 la variabilidad que presentó la serie de tiempo de la boya tiene una marcada señal estacional. Los resultados de este estudio sugieren que a lo largo del año ocurren dos periodos en los que la temperatura disminuye. De las series de tiempo de temperatura, pCO_2 , Ω_a y pH de la boya se extrajeron las observaciones correspondientes a cada uno de los meses del año para construir la señal estacional del periodo de estudio que se presenta (Fig. 3.3). Asimismo, se identificó la presencia de surgencias costeras a lo largo de casi todo el año; sin embargo, hay dos periodos en los que estas se intensificaron, uno de ellos durante la primavera (mar-abril) y otro en otoño (septiembre-octubre) (Fig. 3.3). En estos periodos se puede detectar la disminución de temperatura ($\sim 10^\circ C$), pH (~ 7.7), Ω_a (~ 1) y el aumento en la pCO_2 (arriba de $400 \mu atm$). En la señal estacional de cada una de estas variables se observó que cuando disminuye la intensidad de estos periodos, es decir la relajación de las surgencias, los valores regresan a valores promedio. Este es el caso de los valores de la temperatura $15.6^\circ C (\pm 0.91)$,

$p\text{CO}_2$ 395.7 μatm (± 19.70), pH 8.04 (± 0.02) y Ω_a 2.37 (± 0.12) (Fig. 3.3). Esta señal estacional se presentó de forma diferente en cada año que se estudió en este trabajo.

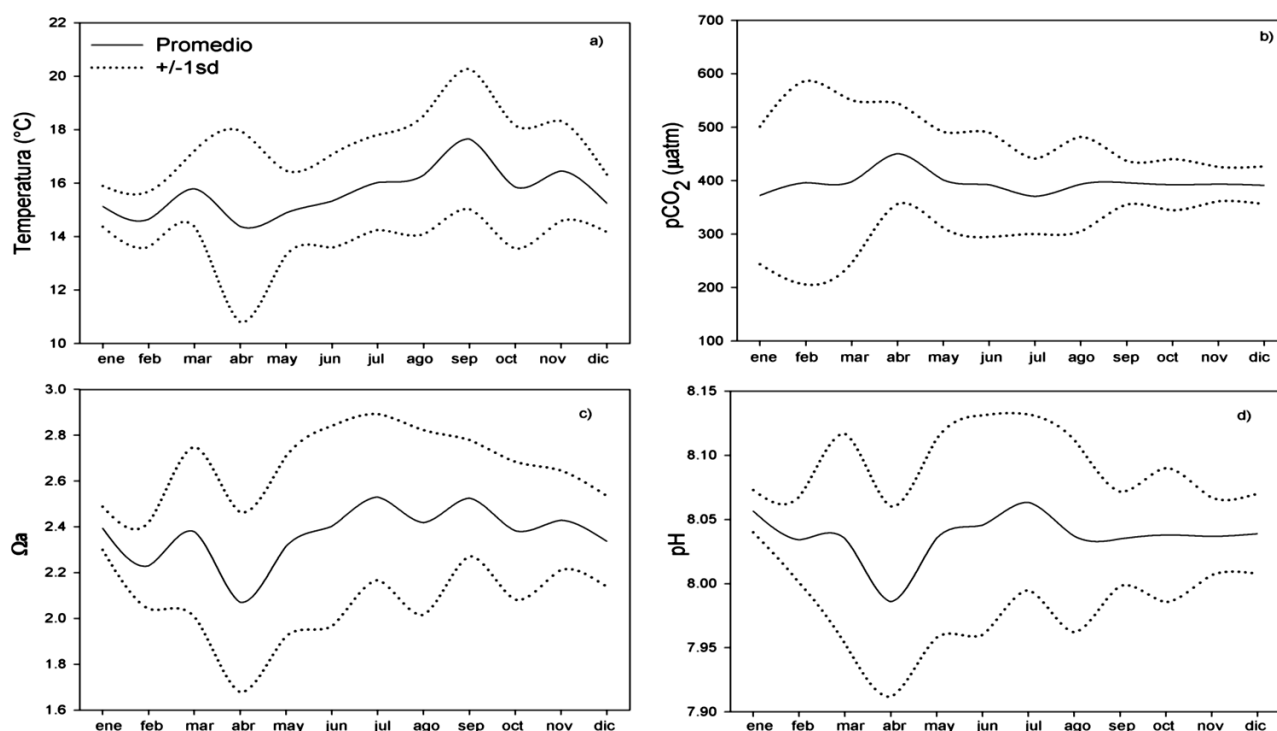


Figura 3.3. Señal estacional para; (a) temperatura, (b) $p\text{CO}_2$, (c) Ω_a y (d) pH. La línea gris continua indica el promedio y las líneas discontinuas indican ± 1 DE desde el promedio.

Cada temporada de surgencias presentó diferentes características y en algunas se identificaron valores casi por el doble del promedio. Por ejemplo, en la temporada del 2010, las mínimas temperaturas y máximos valores de $p\text{CO}_2$ fueron de 11.4°C y $670 \mu\text{mol}$ respectivamente con valores mínimos de Ω_a hasta de ~ 1.3 . Por su parte, en el 2011 en la boya se detectaron valores mínimos de temperatura en marzo (10.6°C) y abril (11°C), correspondientes al aumento de $p\text{CO}_2$ (770 y $863 \mu\text{atm}$) y valores mínimos de $\Omega_a \sim 1.09$. Durante el 2012 las temperaturas más bajas fueron $\sim 10.9^\circ\text{C}$ con $p\text{CO}_2$ $583 \mu\text{atm}$, pH ~ 7.8 y Ω_a 1.45 . Mientras que hacia el 2013 la disminución de temperaturas se presentó en abril ($\sim 11.14^\circ\text{C}$) con $p\text{CO}_2$ hasta de $714 \mu\text{atm}$ y mínimos de Ω_a hasta de 1.24 . Finalmente, para el 2014 las temperaturas más bajas se presentaron en junio ($\sim 12.28^\circ\text{C}$) con pH ~ 8.02 y $\Omega_a \sim 2.04$. Estas observaciones muestran que en la zona de estudio ocurren eventos

de surgencia y que es posible detectarlos en la zona costera. Además, se encontró que la intensidad de las surgencias en el sitio de estudio fue diferente en cada temporada.

La señal estacional para cada uno de los ciclos anuales en este estudio tiene diferentes características y con fines de comparar la climatología, esta se repitió a lo largo del ciclo anual del periodo que se analizó para las variables temperatura, pH, pCO₂ y Ω_a (Fig. 3.4). Desde un análisis estacional esto permitió identificar: (a) que en cada año de estudio existen dos periodos en los que las surgencias son más intensas y se caracterizan por la disminución de la temperatura, pH, Ω_a y aumento de la pCO₂; (b) estos periodos de surgencia varían con respecto a las condiciones promedio de la señal estacional; (c) durante la relajación de estos periodos las condiciones regresan al equilibrio. Sin embargo, en estas series de tiempo se detectaron condiciones anómalas ($\pm 1DE$) con respecto al promedio. Por ejemplo, en 2011 las temperaturas llegaron a $\sim 10^\circ\text{C}$ y en 2014 hasta $\sim 24^\circ\text{C}$. En el caso del 2011, Bjorkstedt *et al.*, (2012) reportaron para el SCC un aumento en la intensidad de los vientos y, en 2014, Cavole *et al.*, (2016) indicaron una disminución de los vientos y aumento de la temperatura superficial del mar.

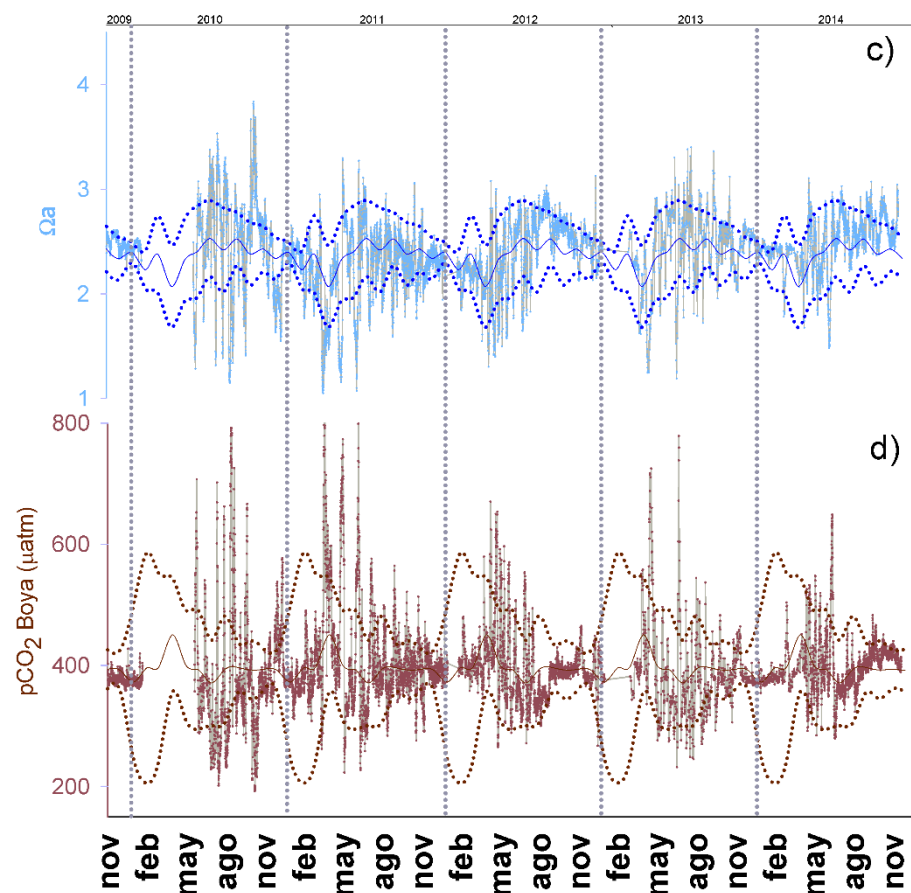
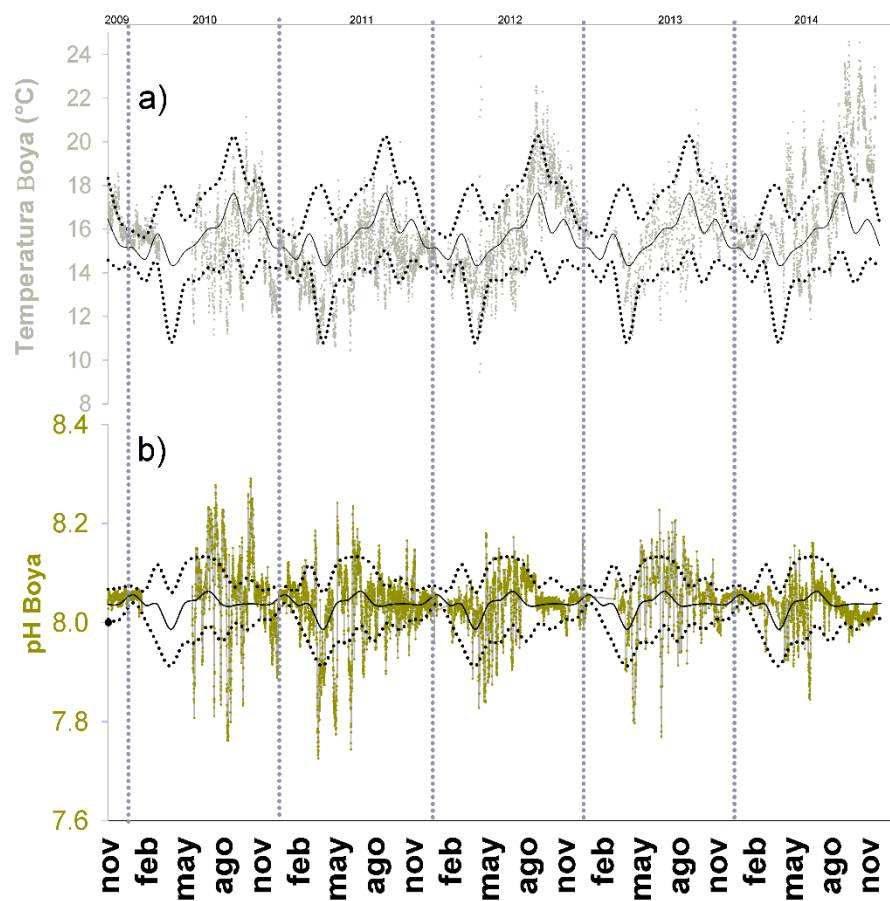


Figura 3.4. Series de tiempo para el período de noviembre de 2009 a noviembre 2014 de la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada y la señal estacional (línea continua) de; (a) Temperatura, (b) pH, (c) Ω_a y (d) pCO₂. La línea discontinua -1 DE desde el promedio y la línea negra continua +1 DE desde el promedio.

La intensidad de los vientos influye en la señal de las surgencias costeras que se presentan en el área de estudio. La relación que se obtuvo para la serie de tiempo de los datos de viento de Seawinds vs la temperatura superficial del mar entre la estación 100.30 de IMECOCAL y de la ubicación de la boya permitió identificar que existe una relación inversa entre estas ($r_{\text{spearman}} = 0.97$, $\alpha 0.05$, $n=12$, $r_{\text{crítico}}=0.576$) (Fig. 3. 5). Es decir, a mayor intensidad del viento, menor es la temperatura que puede encontrarse en las aguas cercanas a la costa. En nuestro caso, esta observación corrobora que las disminuciones de temperatura en la boya se deben principalmente a las surgencias. Sin embargo, cada uno de estos episodios tienen diferente duración de acuerdo a la intensidad con que se presentan las surgencias. Pero es importante señalar que las características observadas en la boya también se registraron en el sitio Arbolitos.

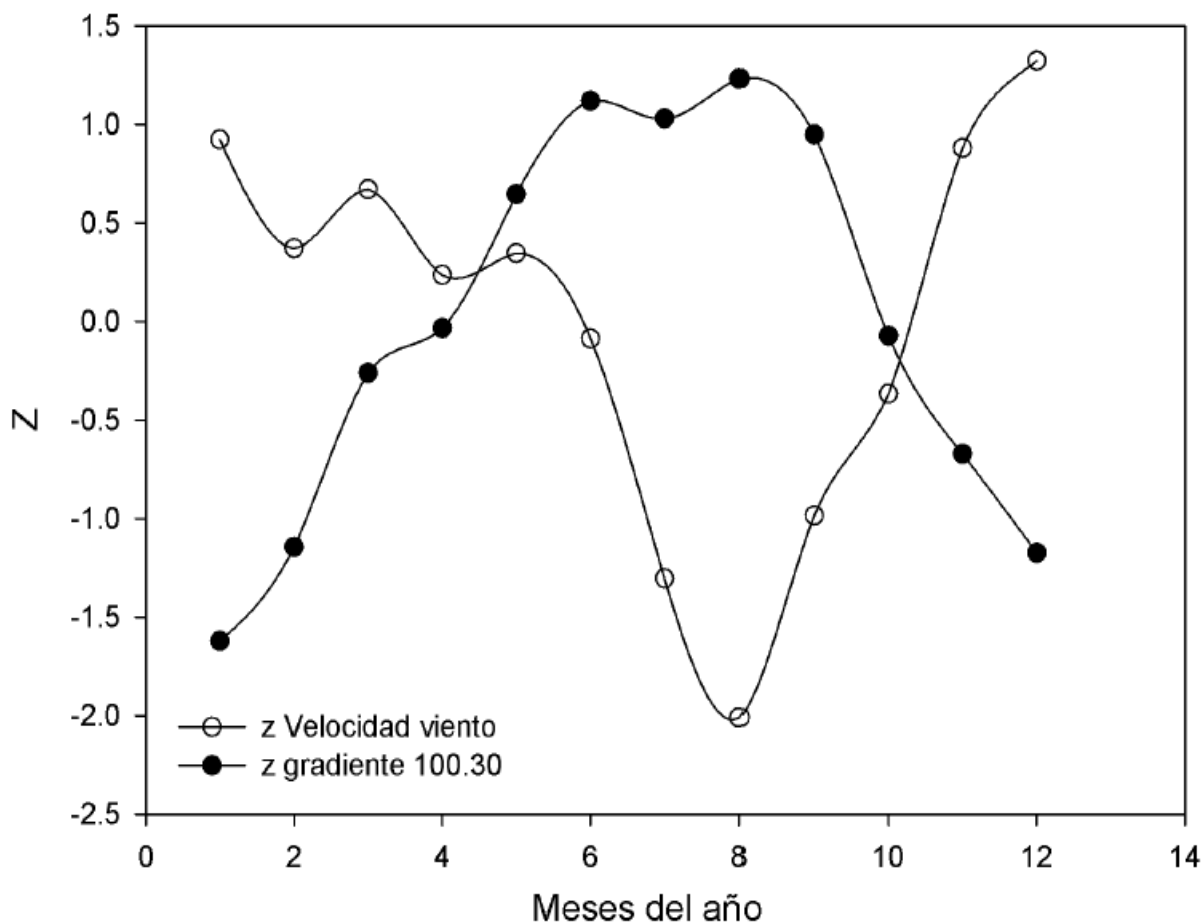


Figura 3.5. Anomalías estandarizadas para la señal estacional de la velocidad del viento (línea continua círculos vacíos), para el punto más cercano al área de estudio con los que cuenta la base de datos de Seawinds de la NOAA (latitud 31.75, longitud -116.75). Y Anomalías estandarizadas para la señal estacional del gradiente de temperatura entre la estación 100.30 y la Estación Ensenada (línea continua círculos negros).

Las series de tiempo de pH, temperatura, Ω_a calculado de la boya y en las muestras discretas de Arbolitos se contrastaron con la finalidad de detectar y evaluar si los valores que se registraron en ambos sitios coinciden en magnitud y tiempo. En la serie de tiempo quincenal del sitio Arbolitos se detectaron disminuciones de temperatura, pH, Ω_a y aumento del pCO_2 , es decir, una señal similar al observado en la boya. Esto permitió realizar

un contraste en el que se observó que las variables en estudio estuvieron dentro del intervalo que registró la boya (Fig. 3.6). Por ejemplo, los valores del Ω_a se mantuvieron por arriba del límite de saturación (1). Es decir, durante los años de muestreo en ambos sitios de estudio no se detectó la presencia de agua subsaturada con respecto a Ω_a . La T se encontró en un intervalo de ~ 10 y 24.5°C , Ω_a de 1.04 a 3.8 y el pH entre ~ 7.75 y 8.2.

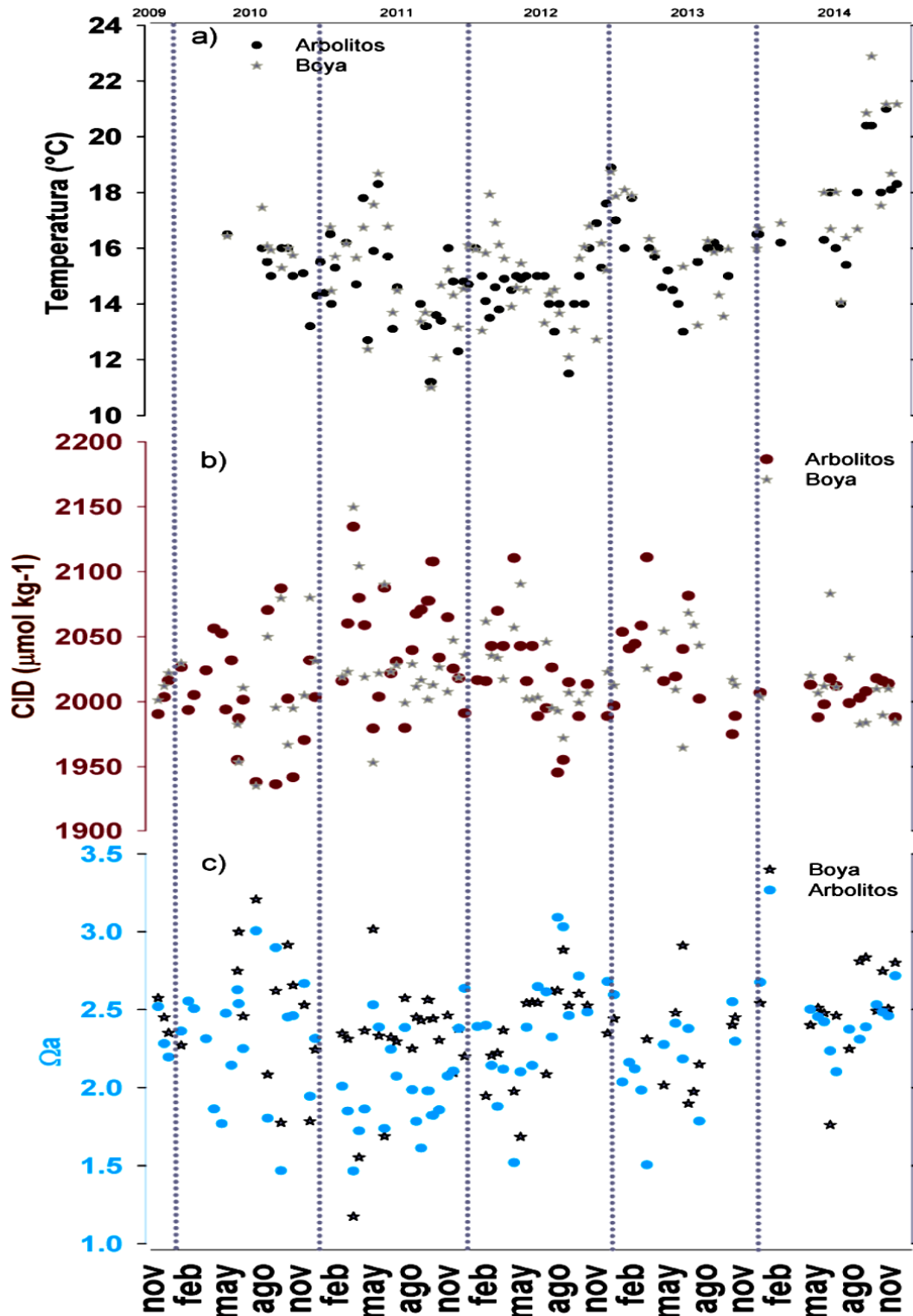


Figura 3.6. Contraste entre muestras quincenales de la boya y de Arbolitos; (a) Temperatura, (b) CID y (c) aragonita.

(Fig. 3.6b). El análisis estadístico mostró que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los datos de CID que se midieron *in situ* con respecto a los que se estimaron para la boya. Para este análisis se aplicó la prueba Wilcoxon—Wilcoxon para muestras independientes ($H_{calculada}=3.04$, $H_{critica}=3.84$, $n=77$, $\alpha 0.05$). Cabe señalar que estos pares de datos permitieron validar las observaciones entre la boya y Arbolitos que se presentan en la primera sección de este trabajo. Sin embargo, estas observaciones quincenales no permiten identificar el tiempo que duran valores mínimos de pH y de Ω_a en el intermareal Arbolitos.

La similitud entre ambos sitios permitió utilizar la boya como punto de referencia para identificar eventos de surgencias que se presentaron en los sitios de estudio. En el periodo de estudio se detectaron catorce eventos de surgencia: dos durante el 2010, cinco en el 2011, tres en 2012, dos en 2013 y uno en 2014. Los valores más bajos de Ω_a , pH y temperatura fueron 1.04, 7.7, 10.7°C respectivamente y fueron observados en el mes de marzo de 2011(evento 3). Durante el evento tres, se observó que su duración fue de hasta 21 días y coincidió con los más altos valores de pCO_2 (864 μatm) (Fig. 3.7). En contraste, el evento trece que se presentó en 2013, tuvo una duración de un día y se registraron valores de pCO_2 hasta de 436 μatm . La señal de cada uno de los eventos de surgencia que se identificaron implica que el muestreo fue simultáneo, o bien, lo más cercano a la medición de los sensores de la boya.

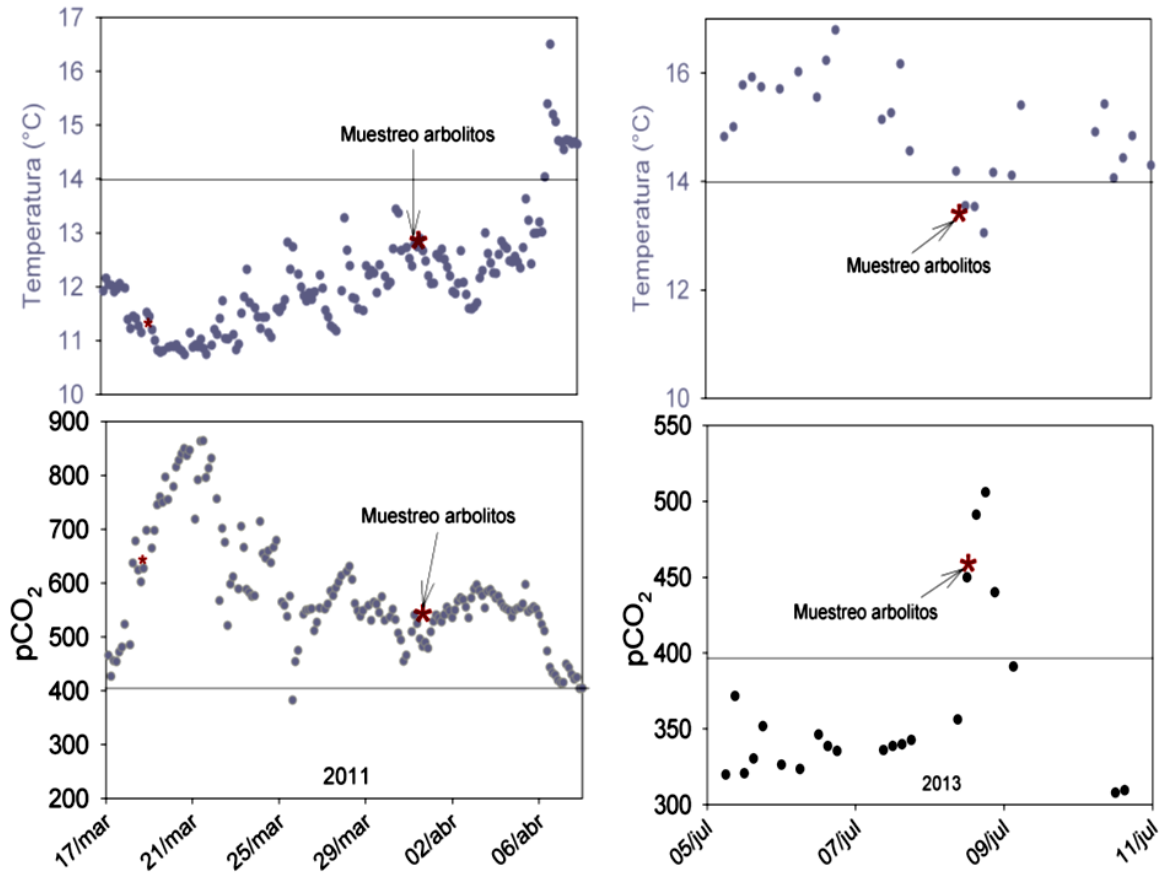


Figura 3.7. Características de temperatura y pCO₂ del desarrollo del evento de surgencia tres (a y b) y trece (c y d). Los puntos rojos indican el muestreo que se realizó en Arbolitos.

Para detallar algunos de estos eventos se presentan los eventos tres y trece por su diferencia en duración. Para el caso del evento tres, es evidente la señal de aumento de la pCO₂, (> 400 μatm) aunque la temperatura estuvo por debajo de los 14 °C. Al pasar de los días, la señal de pCO₂, alcanzó su punto máximo (864 μatm) y la temperatura su punto mínimo (10.7°C) para posteriormente regresar a valores en equilibrio (~ 400 μatm y > 15°C) (Figs. 3.7a y b). En contraste, en el evento trece la señal fue gradual, pues disminuyó la temperatura (<14°C) y aumenta la pCO₂ hasta valores de 426.81 μatm y retornaron a valores en equilibrio (Figs. 3.7c y d).

El identificar el desarrollo de los eventos de surgencia provee de información necesaria para ubicar aguas con bajos valores de Ω_a en el intermareal. Cada uno de estos eventos tiene características diferentes que van desde su duración hasta las propiedades físico-químicas que presentan las aguas que transportan (Fig. 3.8). En este estudio se identificaron los valores que corresponden con $\Omega_a = 1$, con concentraciones de CID $\sim 2180 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y pH ~ 7.7 . Estos valores se sobrepusieron a la variabilidad de cada una de las características de los eventos de surgencias (Fig. 3.8). Esto permitió identificar que en los eventos que se presentaron: (a) no implican la presencia de aguas con $\Omega_a < 1$ (Fig. 3.8a); (b) superan al valor de $p\text{CO}_2$ en equilibrio (Fig. 3.8b); (c) las aguas tienen alto contenido de CID, pero no llegan a valores de subsaturación ($> 2180 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Fig. 3.8c); (d) no se detectaron valores de pH < 7.7 . Es decir, en los muestreos que se realizaron en Arbolitos y que coincidieron con las mediciones de la boya no se identificaron eventos de surgencia con valores de subsaturación de Ω_a . Además, no se identificó alguna tendencia en cuanto a los

valores de saturación o subsaturación pues en cada año que se estudiaron las condiciones oceanográficas fueron distintas.

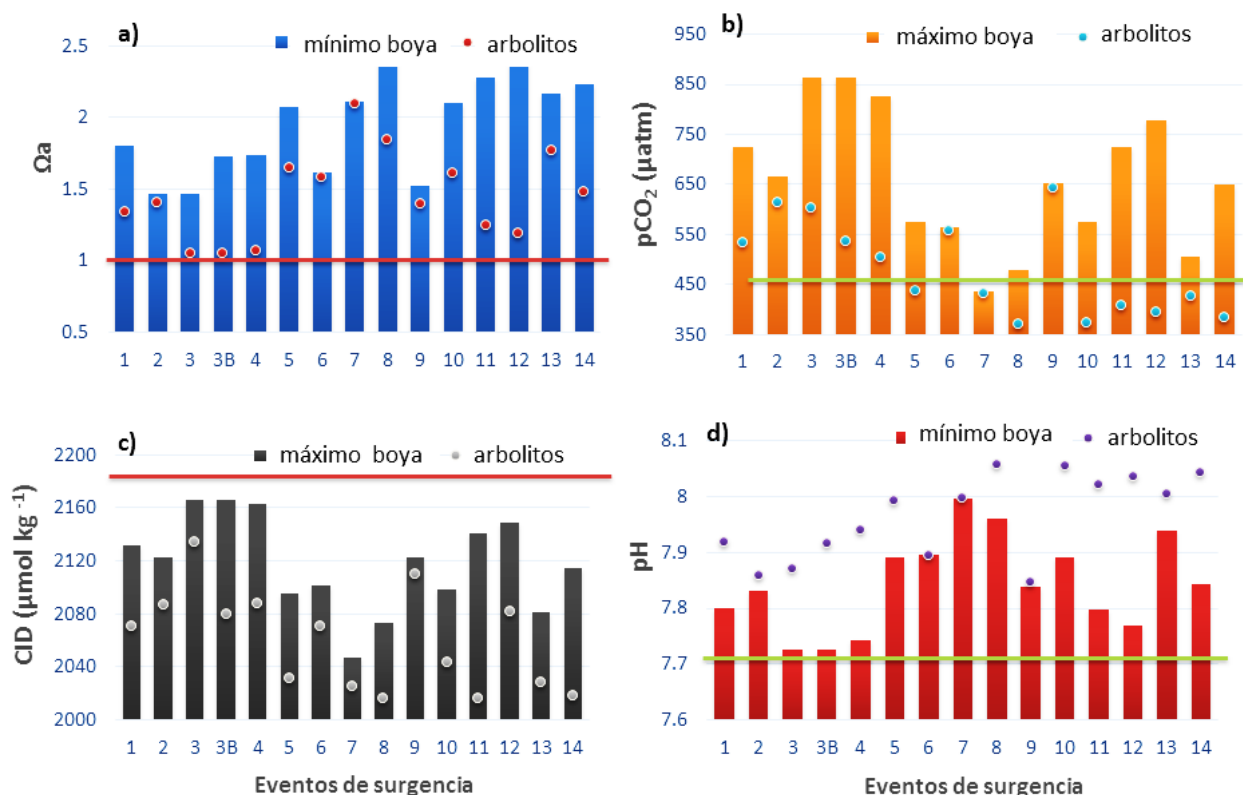


Figura 3.8. Eventos de surgencia, valores y variación que se registraron en la boya y en Arbolitos para: (a) Ω_a , (b) $p\text{CO}_2$, (c) CID y (d) pH. Las líneas que atraviesan indican los valores para $\Omega_a = 1$ donde $\text{CID} \sim 2180 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $\text{pH} \sim 7.7$ y en el caso de la $p\text{CO}_2$ la línea indica el valor al equilibrio ($400 \mu\text{atm}$). En el eje X corresponde al número de evento de surgencia.

En la serie de tiempo se identificó la influencia de las condiciones interanuales (Fig. 3.9a). Cada uno de los años en estudio (2009-2014) presentó diferentes condiciones interanuales que caracterizaron la físico-química en la columna de agua de la región de estudio. Para cada una de las mediciones de pH se identificaron las condiciones interanuales

de acuerdo al índice de oscilación de El Niño (ONI por sus siglas en inglés) (Fig. 3.9a). Este análisis permitió identificar que existe una mayor variabilidad cuando el ONI presenta valores negativos, pues el pH puede alcanzar valores de 8.3 y hasta 7.7. A diferencia de cuando se presentan valores positivos del ONI (1) el pH mantiene valores cercanos al equilibrio (8). Con este antecedente se detectó para cada uno de los eventos de surgencia: (a) efectos en la química del agua debidos las condiciones de ONI y (b) efecto en el pH del agua. Esto permitió identificar que, cuando los eventos de surgencia se presentan durante condiciones de ONI negativos, se presentan valores de pH menores y mayores de pCO_2 ($r_{\text{sperman}}=-0.53$, $n=14$, α 0.05, $r_{\text{crítico}}=0.5$) (Fig. 3.9b). Por ejemplo, el evento dos presentó valores de pH ~ 7.85 , pCO_2 613 μatm y de ONI -1.4; en contraste, el evento trece el cual mostró valores de ONI de 0.3, pH 8.0 y pCO_2 426 μatm . Esto sugiere que las condiciones interanuales modulan procesos que ocurren en la columna de agua y, en consecuencia, modulan las características físico-químicas de las aguas que provienen de eventos de surgencias detectados hasta la zona del intermareal en nuestro sitio de estudio. Además, esto indica que, ante condiciones de ONI negativos (La Niña), los eventos de surgencia son más intensos pues pueden transportar agua con valores cercanos a condiciones de subsaturación. Por el contrario, durante eventos de ONI positivo (El Niño), los eventos de surgencia sugieren ser menos intensos pues los valores de pH se mantienen cercano al equilibrio.

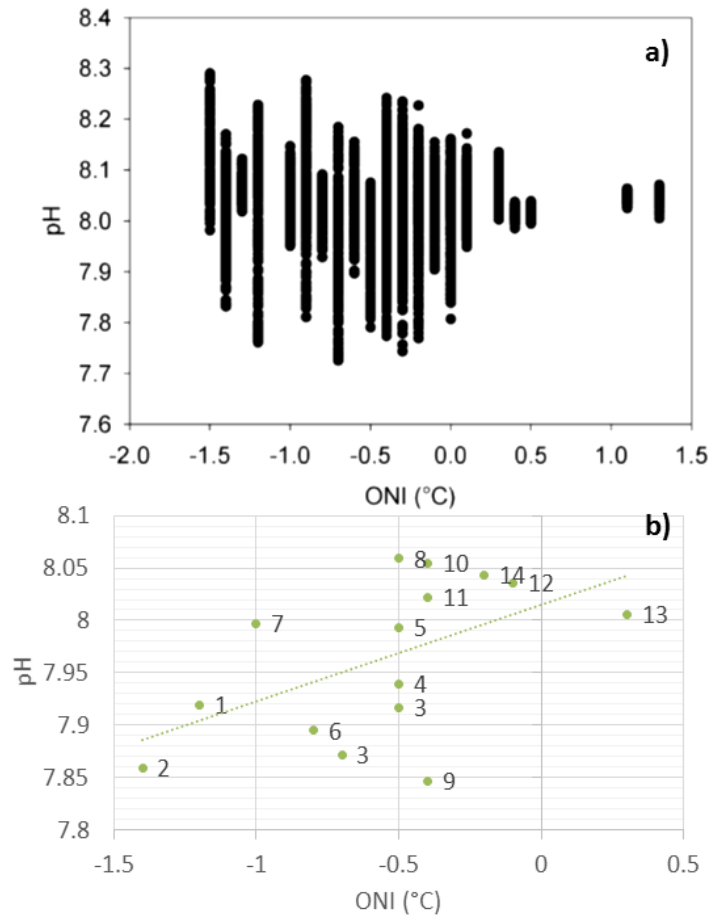


Figura 3.9. Relación entre el ONI vs pH para toda la serie de tiempo (a) y para los eventos de surgencia (b). Los números que acompañan a cada símbolo, identifican al número de evento de surgencia.

Discusión

En el SCC se han observado eventos temporales en los que disminuye el Ω_a sobre la plataforma continental en las costas de California (Feely *et al.*, 2008). Por tanto se vuelve importante el comprender la duración, intensidad y el impacto ecológico de estos eventos ante los cambios ecológicos, económicos y sociales en regiones con productividad ostrícola (Juraneck *et al.*, 2009). Los resultados en este estudio muestran que, en las series de tiempo de la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada y de Arbolitos, hay similitud en la variación

temporal de las variables medidas con y sin eventos de surgencia. Por ejemplo, se presentaron eventos en los que disminuye el Ω_a hasta valores cercanos a la subsaturación. Estas condiciones ocurrieron durante temporadas de surgencias las cuales, en la región norte frente a las costas de Baja California, se caracterizan por presentarse particularmente durante abril (primavera) y septiembre (otoño) (Pérez-Brunius et al., 2006; Castro y Martínez, 2010; Gaxiola-Castro y Durazo, 2010).

Como se mencionó anteriormente, las variaciones con mínimos de temperatura y Ω_a se observaron tanto en la boya como en Arbolitos entre los meses de marzo a octubre y coinciden con la presencia de agua con altas concentraciones de CID ($\sim 2160 \mu\text{mol/kg}$) en la boya y en arbolitos ($\sim 2130 \mu\text{mol/kg}$). Estas características corresponden a agua subsuperficial transportada por surgencias desde ~ 80 m, con bajos valores de temperatura (14°C), Ω_a (1.25) y pH (7.8), y altas concentraciones de CID ($2150 \mu\text{mol/kg}$) en la superficie (Durazo et al., 2010; Feely et al., 2008; Linacre et al., 2010a). Estas características de la química del agua en relación con variables del carbono y coinciden con observaciones en zonas de surgencia dentro del dominio de la CC, donde agua de ~ 100 - 200 m cercanas al núcleo de la contra corriente de California (CcC) son transportadas hacia la plataforma durante temporada de surgencias (Lynn y Simpson, 1987; Chhak y Di Lorenzo, 2007; Gay and Chereskin, 2009). Sin embargo, estas características pueden variar debido a condiciones interanuales, las cuales generan que se presenten características diferentes en las masas de agua durante cada uno de los eventos de surgencias.

Uno de los principales retos en el estudio del sistema del CO_2 es la medición y validación de cada una de sus variables (Cullison Gray et al., 2011) El registro de los datos

de pCO₂ que presenta la boyas MAPCO₂ de la Estación Ensenada implica una calibración con dos puntos de referencia. Uno de ellos se genera a partir de un estándar cero, es decir, sin CO₂, y el otro utiliza un gas de referencia estándar con valores de pCO₂ ~800 ppm (Coronado-Álvarez *et al.*, 2017). Por lo tanto, el sistema de medición de la boyas tiene una calibración que nos permite confiar en los datos generados. Sin embargo, para estimar el resto de las variables del sistema del CO₂ es necesario contar con otra variable. De acuerdo a Dickson (1993), los sistemas autónomos necesitan mejorar su técnica y calibración para realizar estimaciones adecuadas del sistema del CO₂, en especial, si se trata de estimar el pH. En nuestro caso, utilizamos un valor de AT promedio generado para la región por Hernández-Ayón (*en prep.*), el cual nos permitió estimar el resto de las variables del sistema del CO₂. Estos valores se contrastaron con variables estimadas a partir de la pareja de datos medidos de CID y AT generados en Arbolitos, no encontrando diferencias estadísticamente significativas. Con ello, esta combinación de variables es una de las mejores para estimar el resto de las variables del sistema del CO₂, pues cuentan con material de referencia para su medición. Nuestra validación entre los datos medidos en Arbolitos y en la boyas fue clave para utilizar ambas series de tiempo con diferente resolución de muestreo (Fig. 3.2). Como se puede observar en la figura 3.2, estas presentan variaciones similares y nos permitieron realizar este estudio e identificar procesos de surgencia.

En las series de tiempo que se estudian en este trabajo fue posible identificar que, tanto para la boyas como para Arbolitos, las surgencias se intensifican en primavera y otoño. En este trabajo, habrá que resaltar que aún en la zona somera del intermareal en arbolitos fue posible identificar la influencia de eventos de surgencia. En el sitio Arbolitos Takesue *et*

al., (2004) y Panzeca *et al.*, (2009) detectaron que las surgencias se presentan durante todo el año y que alcanzan su punto máximo en la primavera y disminuyen durante el verano y otoño. Los primeros autores detectaron durante temporadas de surgencias entre 1997 a 1999, el aumento en las concentraciones de Cd y P (Takesue *et al.*, 2004). Por su parte, Panzeca *et al.*, (2009) reportaron incrementos de P, Chl *a*, Co, B₁₂ entre marzo de 2004 a abril de 2005. Esta señal de aguas frías y ricas en nutrientes caracteriza a las costas de Baja California (Huyer, 1983; Takesue *et al.*, 2004; Durazo *et al.*, 2010; Linacre *et al.*, 2010a).

En este trabajo, durante la primavera y el otoño se observó que en la señal estacional (Fig. 3.3), existen disminuciones de temperatura ($\sim 14^{\circ}\text{C}$), pH (< 8) y Ω_a (< 2.4) y aumento de pCO_2 ($> 400 \mu\text{atm}$) (Fig. 3.4). Estas observaciones corresponden a lugares característicos en el SCC donde cerca de la superficie se han observado valores tan bajos como de pH (7.7) como resultado del ascenso de agua cercana al núcleo de la CcC durante surgencias (Grantham *et al.*, 2004; Sabine *et al.*, 2004). En nuestros resultados, esta señal estacional en las surgencias se relaciona con intensidad de los vientos y se refleja en la disminución de temperatura durante primavera y otoño (Fig. 3.5). Cabe señalar que para el límite sureño del SCC, las surgencias costeras se presentan en respuesta a la intensificación de los vientos paralelos a la costa (Pérez-Brunius *et al.*, 2006; Castro y Martínez, 2010; Gaxiola-Castro y Durazo, 2010; Kurczyn *et al.*, 2012). Pero como se encontró en este trabajo, la señal de estas surgencias puede presentarse hasta el intermareal de Arbolitos.

Los resultados de este trabajo sugieren también, que el sitio Arbolitos puede ser un lugar de monitoreo costero donde es posible identificar no solo las surgencias costeras, sino que también es posible detectar la señal de las condiciones hidrográficas que se presentan

cerca de la plataforma continental. Los datos de vientos que se utilizaron para el análisis estacional que se presenta en este estudio (Fig. 3.5) son los más cercanos a la boya. El contraste de las series de tiempo quincenales entre la boya y Arbolitos, mostró que ambos sitios no presentaron diferencias estadísticamente significativas (Fig. 3.6). Por lo tanto, nuestros resultados sugieren que tanto la señal de surgencias y las condiciones oceanográficas aledañas se detectaron tanto en la Estación Ensenada y estas incursionan hasta Arbolitos.

En este contexto, puede proponerse Arbolitos como un sitio de monitoreo costero como es el caso de la Estación Ensenada, en los cuales es posible detectar los cambios temporales de la oceanografía de la región que ocurren a menos de 50 km (Linacre *et al.*, 2010b). Resulta de bajo costo mantener sitios de monitoreo cercanos a la costa, sobre todo donde no se requiere el uso de embarcaciones ya que permite mantener el registro de la variabilidad temporal de un área importante con un gasto operativo bajo.

Durante el periodo de noviembre de 2009 a noviembre de 2014 se registraron eventos de surgencias con diferentes características. Nuestros resultados sugieren que no es posible identificar alguna tendencia temporal en cuanto a la disminución de estos valores a lo largo del tiempo. Sin embargo, sí es posible identificar qué; durante todo el periodo de estudio no se observó agua con $\Omega_a \leq 1$; intervalo de variación que se registró tanto en la serie de la boya como en la de Arbolitos. fue de 1.4 a 3. Esto sugiere que los organismos estuvieron expuestos a variaciones de ~ 1.6 unidades de Ω_a .

Los resultados generados en la boya muestran que los eventos de surgencias y sus características pueden variar desde horas hasta semanas. En nuestro análisis, por ejemplo, en marzo-abril de 2011 se encontró un evento de surgencia con duración de hasta 21 días en contraste con julio de 2013 donde se registró un evento con duración de un día. Durante el periodo de estudio se identificaron catorce eventos de surgencia entre Arbolitos y la Estación Ensenada. Estos eventos de surgencia fluctuaron entre 1 y 21 días con valores promedios de pH ~ 7.8 , $p\text{CO}_2 \sim 570 \mu\text{atm}$, $\Omega_a 1.65$, temperatura 13.05 y CID $2088 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Fig. 3.8). Aunque en nuestras observaciones no hay registro de aguas con $\Omega_a < 1$, los valores promedio de las características físico-químicas que se registraron para los eventos de surgencia ayudan a identificar las características de las aguas que se presentan en la región.

Estos valores podrían ayudar a alertar a productores ostrícolas de la zona que producen larvas de especies comerciales y que utilizan agua de la región en sus instalaciones. De acuerdo con Barton *et al.*, (2012), el someter las larvas del ostión *Crassostrea gigas* por 4 días a valores Ω_a bajos (1 a 2) repercute directamente en su sobrevivencia. Por lo que surge la inquietud de conocer qué es lo que sucede con los organismos locales al estar expuestos por 21 días a valores de Ω_a de 1.02 a 2.2 durante eventos de surgencia. De aquí la importancia de continuar con los monitoreos en los sitios costeros para evaluar el posible efecto del aumento en la intensidad de la surgencias y, con ello, los cambios en la biogeoquímica de la zona.

Durante el periodo de tiempo que se analizó en este trabajo, se presentaron diferentes condiciones interanuales que pudieron influir en las características del agua que transportan las surgencias (Fig. 3.9). Oliva-Méndez *et al.*, [en prep] señalan que a lo largo

de la línea 100 del programa IMECOCAL, las variaciones del horizonte de saturación del Ω (HSA) en las estaciones cercanas a la costa (~50 km desde la costa) se deben: (a) estacionalmente, a la influencia de la temporada de surgencias que promueven el ascenso de agua subsuperficial a menor profundidad y con ello el HSA; (b) interanualmente, a las fluctuaciones del dominio de las masas de agua en la región en respuesta a condiciones de La Niña (ONI negativo) o de El Niño (ONI positivo). Los autores mencionan que, en condiciones de La Niña el HSA puede estar tan somero como 30 m y, en El Niño, tan profundo como 180 m. Además, señalan que, cuando en la región domina el agua del subártico (ASA), el HSA se encuentra a mayor profundidad. En contraste, cuando se intensifica el flujo hacia el polo y aumenta la influencia del agua ecuatorial subsuperficial (AEsS), el HSA puede estar más somero. Cuando el HSA se encuentra a menor profundidad, y se puede encontrar mayor contenido de CID y pH menor a 8 en la columna de agua.

En la Estación Ensenada, Linacre *et al.*, (2010a) reportaron pulsos de agua a ~50 m con alto contenido de CID (hasta 2200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) durante las estaciones de primavera-verano de 2007 y 2008. De acuerdo a estos autores, estos pulsos de agua pueden reflejarse en la superficie del océano. Coronado-Álvarez *et al.*, (2017) reportaron con los datos de la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada condiciones de El Niño, La Niña y el aumento de la temperatura superficial del mar conocida como Blob entre 2008 al 2014. Además, los autores reportaron las siguientes condiciones: (a) La Niña para el periodo del 2010-2011 con valores de pCO₂ hasta de 864 μatm ; (b) condiciones normales entre 2012 a 2014 con valores de pCO₂ hasta de 779 μatm ; (c) el Blob a inicios del junio de 2014 que caracterizó por pCO₂ con valores cercanos al equilibrio 323 a 483 μatm .

Los resultados de este estudio indican que las fluctuaciones del ONI promueven características en la química del agua que pueden influenciar en los valores de Ph que se detectaron para cada uno de los eventos de surgencia (Fig. 3.9). Esto sugiere que, ante condiciones de La Niña, aguas con mayor contenido de CID se encuentran a menor profundidad, lo que implica valores menores de pH y mayores valores de pCO₂. Sin embargo, habrá que resaltar que estos valores pueden detectarse en la zona del intermareal de Arbolitos. Por ejemplo, en el evento de surgencia 2 que se presentó en 2010, se registraron condiciones de ONI negativos (-1.4), valores de pH ~7.8 y pCO₂ ~610 µatm. Por su parte en el evento de surgencia 13 con valores de ONI positivos (0.3), se registró pH ~8 y pCO₂ ~430 µatm. Por lo tanto, las características de los eventos de surgencia que se presentan en la región son modulados por las condiciones interanuales que se presenten y estos pueden llegar hasta zonas del intermareal como Arbolitos.

Conclusiones

Durante el periodo de noviembre de 2009 a noviembre de 2014 la variabilidad que presenta la serie de tiempo de la boyas tiene una marcada señal estacional. En esta señal hay dos periodos en los que se intensifican las surgencias, uno de ellos durante la primavera (mar-abril) y otro en otoño (octubre). Las observaciones generadas en este trabajo, indican que en la zona del intermareal de arbolitos se detectan los eventos de surgencias cuya intensidad es diferente en cada temporada y que se caracteriza no solo por la disminución de temperatura, sino que también por la disminución de pH, Ω_a y el aumento de la pCO₂.

Se encontró también una similitud entre las variables de Arbolitos y la boya. En este trabajo, la boya se utilizó como punto de referencia para identificar eventos de surgencias que se presentaron en los sitios de estudio. En el estudio no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los datos de CID que se midieron *in situ* con respecto a los que se estimaron para la boya. Un resultado relevante fue que, durante los años de muestreo en ambos sitios de estudio, no se detectó la presencia de agua subsaturada con respecto a Ω_a , pero sí se registraron eventos de surgencia en los que los valores de Ω_a disminuyeron (<2). Durante el periodo de estudio se detectaron catorce eventos de surgencia: dos durante el 2010, cinco en el 2011, tres en 2012, dos en 2013 y uno en 2014. En estos eventos se identificó que: (a) no se encontró la presencia de aguas con $\Omega_a < 1$; (b) durante eventos de surgencia hubo valores de pCO_2 que superaron los valores de equilibrio; (c) las aguas tienen alto contenido de CID, pero no llegan a valores $> 2180 \mu\text{mol kg}^{-1}$; (d) no se detectaron valores de $\text{pH} < 7.7$.

En los cinco años de muestreo, no se identificó alguna tendencia temporal de largo plazo en estado de saturación o subsaturación de la aragonita aun cuando se detectaron condiciones interanuales distintas. Nuestros resultados sugieren que las condiciones interanuales modulan procesos que ocurren en la columna de agua y, en consecuencia, modulan las características físico-químicas de las aguas que provienen de eventos de surgencias. Por ejemplo, ante condiciones de ONI negativos (La Niña) se encontró agua con valores cercanos a condiciones de subsaturación. Por su parte, durante eventos de ONI positivo (El Niño), los eventos de surgencia sugieren ser menos intensos pues los valores de pH se mantienen cercano al equilibrio.

Se sugiere continuar con el monitoreo tanto en Arbolitos como en la boya MAPCO₂ de la Estación Ensenada y ampliar este tipo de estudios a otras zonas donde se practique la maricultura y ostricultura en particular. Adicionalmente, se podrían incluir variables como el oxígeno y salinidad que contribuirían a generar una base de datos más robusta, y así se podrá estar pendientes de posibles cambios y efectos en el ambiente para proveer esta información al sector pesquero y a los tomadores de decisiones.

Referencias

- Alin, S. R., R. A. Feely, A. G. Dickson, J. M. Hernández-Ayón, L. W. Juranek, M. D. Ohman, and R. Goericke (2012b), Robust empirical relationships for estimating the carbonate system in the southern California Current System and application to CalCOFI hydrographic cruise data (2005-2011), *J. Geophys. Res. Ocean.*, 117(5), doi:10.1029/2011JC007511.
- Alvarez-Borrego, J., and S. Alvarez-Borrego (1982), Temporal and spatial variability of temperature in two coastal lagoons, *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Rep.*, 23, 188–197.
- Archer, D., H. Kheshgi, and M. Ernst (1998), Archer.1998.neut.pdf, , 259–276.
- Barton, A., B. Hales, G. G. Waldbusser, C. Langdon, and R. a. Feely (2012), The Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: Implications for near-term ocean acidification effects, *Limnol. Oceanogr.*, 57(3), 698–710, doi:10.4319/lo.2012.57.3.0698.
- Bates, N. R. (2007), Interannual variability of the oceanic CO₂ sink in the subtropical gyre of

the North Atlantic Ocean over the last 2 decades, *J. Geophys. Res. Ocean.*, *112*(9), 554–571, doi:10.1029/2006JC003759.

Bjorkstedt EP, Goericke R, McClatchie S, Weber E, Watson W, Lo N, Peterson WT, Brodeur RD, Auth T, Fisher J, Morgan C, Peterson J, Largier J, Bograd SJ, Durazo R, Gaxiola-Castro G, Lavaniegos B, Chavez FP, Collins CA, Hannah B, Field J, Sakuma K, Satterthwaite W, O'Farrell M, Hayes S, Harding J, Sydeman WJ, Thompson SA, Warzybok P, Bradley R, Jahncke J, Golightly RT, Schneider SR, Suryan RM, Gladics AJ, Horton CA, Kim SY, Melin SR, DeLong RL, Abell J. (2012). State of the california current 2011-2012: ecosystems respond to local forcing as la nina wavers and wanes. La Niña. Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports. 53: 41-76.

Bograd, S. J., C. G. Castro, E. Di Lorenzo, D. M. Palacios, H. Bailey, W. Gilly, and F. P. Chavez (2008), Oxygen declines and the shoaling of the hypoxic boundary in the California Current, *Geophys. Res. Lett.*, *35*(12), doi:10.1029/2008GL034185.

Broecker (1983), Tracers in the sea, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *47*(7), 1336, doi:10.1016/0016-7037(83)90075-3.

Caldeira, K., and M. E. Wickett (2003), Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH., *Nature*, *425*(6956), 365, doi:10.1038/425365a.

Castro, R., and J. a Martínez (2010), Variabilidad espacial y temporal del campo de viento, *Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997-2007 Diez años Investig. Mex. la Corriente California.*, (March 2016), 129–147.

Cavole, L. M. et al. (2016), Biological impacts of the 2013–2015 warm-water anomaly in the

- Northeast Pacific: Winners, losers, and the future, *Oceanography*, 29(2), 273–285, doi:10.5670/oceanog.2016.32.
- Chavez, F. P., P. G. Strutton, G. E. Friederich, R. A. Feely, G. C. Feldman, D. G. Foley, and M. J. Mcphaden (1999), Biological and Chemical Response of the Equatorial Pacific Ocean to the 1997 – 98 El Niño, , 286(December), 2126–2131.
- Checkley, D. M., and J. A. Barth (2009), Patterns and processes in the California Current System, *Prog. Oceanogr.*, 83(1–4), 49–64, doi:10.1016/j.pocean.2009.07.028.
- Chhak, K., and E. Di Lorenzo (2007), Decadal variations in the California Current upwelling cells, *Geophys. Res. Lett.*, 34(14), doi:10.1029/2007GL030203.
- Coronado-Alvarez, L., S. Álvarez-Borrego, J.R. Lara-Lara, E. Solana-Arellano, J. M., and H.-A. and A. Zirino (2017), Temporal variations of pCO₂W and the air-water CO₂ flux at a coastal location of the southern California Current: diurnal to interannual scales., *Ciencias Mar.*
- Coronado-álvarez, L. D. L. A., S. Álvarez-borrego, and J. R. Lara-lara (2017), Temporal variations of water pCO₂ and the air – water CO₂ flux at a coastal location in the southern California Current System : diurnal to interannual scales, *Ciencias Mar.*, 43(September), 137–156, doi:10.7773/cm.v43i3.2707.
- Cullison Gray, S. E., M. D. DeGrandpre, T. S. Moore, T. R. Martz, G. E. Friederich, and K. S. Johnson (2011), Applications of in situ pH measurements for inorganic carbon calculations, *Mar. Chem.*, 125(1–4), 82–90, doi:10.1016/j.marchem.2011.02.005.

- Delgadillo-Hinojosa, F. et al. (2015), Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in todos santos bay: A retention site of upwelled waters in the baja california peninsula, mexico, *Mar. Chem.*, 168(October 2014), 37–48, doi:10.1016/j.marchem.2014.10.010.
- Dickson, A. G. (1993), The measurement of sea water pH, *Mar. Chem.*, 44(2–4), 131–142, doi:10.1016/0304-4203(93)90198-W.
- Dickson, A. G., J. D. Afghan, and G. C. Anderson (2003), Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity, *Mar. Chem.*, (80), 185–197, doi:10.1016/S0304-4203(02)00133-0.
- Doney, S. C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009), Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem, *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 1(1), 69–92, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834.
- Dore, J. E., R. Lukas, D. W. Sadler, M. J. Church, and D. M. Karl (2009), Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106(30), 12235–12240, doi:10.1073/pnas.0906044106.
- Durazo, R. (2009), Climate and upper ocean variability off Baja California, Mexico: 1997–2008, *Prog. Oceanogr.*, 83(1–4), 361–368, doi:10.1016/j.pocean.2009.07.043.
- Durazo, R. (2015), Seasonality of the transitional region of the California Current System off Baja California, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 120(2), 1173–1196, doi:10.1002/2014JC010405.

- Durazo, R., and T. . R. Baumgartner (2002), Evolution of oceanographic conditions off Baja California :, *Prog. Oceanogr.*, 54, 7–31, doi:10.1016/S0079-6611(02)00041-1.
- Durazo, R., A. M. Ramírez-Mangilar, L. E. Miranda, and L. A. Soto-Mardones (2010), Climatología de variables hidrográficas en la Corriente de California frente a Baja California. Primera Edición, *Inst. Nac. Ecol. Secr. Medio Ambient. y Recur. Nat. Cent. Investig. Científica y Educ. Super. Ensenada. Univ. Auton. Baja California.*, 25–57.
- Emerson, S., and J. Hedges (2008), *Chemical oceanography and the marine carbon cycle*. Cambridge University Press. Cambridge. 470 pp.
- Fabry, V. J., B. A. Seibel, R. A. Feely, and J. C. Orr (2008), Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes, in *ICES Journal of Marine Science*, vol. 65, pp. 414–432.
- Fassbender, A. J., C. L. Sabine, R. A. Feely, C. Langdon, and C. W. Mordy (2011), Inorganic carbon dynamics during northern California coastal upwelling, *Cont. Shelf Res.*, 31(11), 1180–1192, doi:10.1016/j.csr.2011.04.006.
- Feely, R., T. Klinger, J. Newton, and M. Chadsey (2012a), Scientific Summary of Ocean Acidification in Washington State Marine Waters, *Washingt. State Blue Ribb. Panel Ocean Acidif. NOAA OAR Spec. Rep.*, (November), 157.
- Feely, R. a, C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleyppas, V. J. Fabry, and F. J. Millero (2004), Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans., *Science*, 305(5682), 362–366, doi:10.1126/science.1097329.

- Feely, R. A. (2002), In situ calcium carbonate dissolution in the Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 1–12, doi:10.1029/2002GB001866.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, J. M. Hernandez-Ayon, D. Ianson, and B. Hales (2008a), Evidence for Upwelling of Corrosive “Acidified” Water onto the Continental Shelf, *Science* (80)., 320(5882), 1490–1492, doi:10.1126/science.1155676.
- Feely, R. a., C. L. Sabine, R. H. Byrne, F. J. Millero, A. G. Dickson, R. Wanninkhof, A. Murata, L. a. Miller, and D. Greeley (2012b), Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 26(3), 1–15, doi:10.1029/2011GB004157.
- Feely, R. A., and C. A. Chen (1982), The effect of excess CO₂ on the calculated calcite and aragonite saturation horizons in the northeast Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 9(11), 1294–1297, doi:10.1029/GL009i011p01294.
- Feely, R. A., R. H. Byrne, J. G. Acker, P. R. Betzer, C. T. A. Chen, J. F. Gendron, and M. F. Lamb (1988), Winter-summer variations of calcite and aragonite saturation in the Northeast Pacific, *Mar. Chem.*, 25(3), 227–241, doi:10.1016/0304-4203(88)90052-7.
- Feely, R. A. et al. (2016), Chemical and biological impacts of ocean acidification along the west coast of North America, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 183, 260–270, doi:10.1016/j.ecss.2016.08.043.
- Fiedler, P. C., and N. J. Mantua (2017), Journal of Geophysical Research : Oceans, *J. Geophys. Res.*, 2017–2033, doi:10.1002/2013JC009262.Received.

- Flores-Vidal, X., R. Durazo, R. Castro, L. F. Navarro, F. Dominguez, and E. Gil (2015), *Chapter 12 – Fine-Scale Tidal and Subtidal Variability of an Upwelling-Influenced Bay as Measured by the Mexican High Frequency Radar Observing System.*
- Friederich, G. E., P. G. Brewer, R. Herlien, and F. P. Chavez (1995), Measurement of sea surface partial pressure of CO₂ from a moored buoy, *Deep Sea Res. I*, 42(7), 1175–1186, doi:10.1016/0967-0637(95)00044-7.
- Friederich, G. E., P. M. Walz, M. G. Burczynski, and F. P. Chavez (2002), Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Nino - La Nina event. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Nino - La Nina event., *Prog. Oceanogr.*, 54(54), 185–203.
- Frischknecht, M., M. Münnich, and N. Gruber (2015), Remote versus local influence of ENSO on the California Current System, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 120(2), 1353–1374, doi:10.1002/2014JC010531.
- Gattuso, J., and R. W. Buddemeier (2000), Calcification and CO₂, *Nature*, 407(September), 311–313, doi:10.1038/35030280.
- Gattuso, J.-P. et al. (2015), Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios, *Science* (80-.), 349(6243), aac4722-1-aac4722-10, doi:10.1126/science.aac4722.
- Gaxiola-Castro, G., and R. Durazo (2010), *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997–2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California.*

- Gay, P. S., and T. K. Chereskin (2009), Mean structure and seasonal variability of the poleward undercurrent off southern California, *J. Geophys. Res. Ocean.*, *114*(2), doi:10.1029/2008JC004886.
- Gazeau, F., C. Quiblier, J. M. Jansen, J.-P. Gattuso, J. J. Middelburg, and C. H. R. Heip (2007), Impact of elevated CO₂ on shellfish calcification, *Geophys. Res. Lett.*, *34*(10.1594/PANGAEA.718130), L07603, doi:10.1029/2006GL028554.
- Grantham, B. A., F. Chan, K. J. Nielsen, D. S. Fox, J. A. Barth, A. Huyer, J. Lubchenco, and B. A. Menge (2004), Upwelling-driven nearshore hypoxia signals ecosystem and oceanographic changes in the northeast Pacific, *Nature*, *429*(6993), 749–754, doi:10.1038/nature02605.
- Hales, B., J. N. Moum, P. Covert, and A. Perlin (2005), Irreversible nitrate fluxes due to turbulent mixing in a coastal upwelling system, *J. Geophys. Res. C Ocean.*, *110*(10), 1–19, doi:10.1029/2004JC002685.
- Harris, K. E., M. D. DeGrandpre, and B. Hales (2013), Aragonite saturation state dynamics in a coastal upwelling zone, *Geophys. Res. Lett.*, *40*(11), 2720–2725, doi:10.1002/grl.50460.
- Hernández-Ayón, J. M., S. L. Belli, and A. Zirino (1999), pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout, *Anal. Chim. Acta*, *394*(1), 101–108, doi:10.1016/S0003-2670(99)00207-X.
- Hewitt, R. (1981), Eddies and speciation in the california current, *CalCOFI Rep.*, *22*(1960), 96–98.

- Huyer, A. (1983), Coastal upwelling in the California current system, *Prog. Oceanogr.*, 12(3), 259–284, doi:10.1016/0079-6611(83)90010-1.
- Ilyina, T., and R. E. Zeebe (2012), Detection and projection of carbonate dissolution in the water column and deep-sea sediments due to ocean acidification, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L06606.
- Jacox, M. G., E. L. Hazen, K. D. Zaba, D. L. Rudnick, C. A. Edwards, A. M. Moore, and S. J. Bograd (2016), Impacts of the 2015–2016 El Niño on the California Current System: Early assessment and comparison to past events, *Geophys. Res. Lett.*, 43(13), 7072–7080, doi:10.1002/2016GL069716.
- Johnson, K. M., P. J. Williams, L. Brandstrom, and J. M. Sieburth (1987), Colometric total carbon analysis for marine studies: automation and calibration, *Mar. Chem.*, 21, 117–133.
- Juarez Colunga, M. C., J. M. Hernández Ayón, R. Durazo Arvizu, J. R. Lara Lara, G. Gaxiola Castro, A. S. V. y O. S. G. (2010), No Title in *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997–2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California Variación espacial y temporal del pH*, in *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997-2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California*, edited by R. D. G. Gaxiola-Castro, pp. 181–196, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Juranek, L. W., R. a. Feely, W. T. Peterson, S. R. Alin, B. Hales, K. Lee, C. L. Sabine, and J. Peterson (2009), A novel method for determination of aragonite saturation state on

the continental shelf of central Oregon using multi-parameter relationships with hydrographic data, *Geophys. Res. Lett.*, 36(24), L24601, doi:10.1029/2009GL040778.

Kurczyn, A., P. Pérez-Brunius, and J. García (2012), *Datos de ctd y ladcp de la región de la bahía de todos santos, baja california.*

Lara-Lara, J. R., S. Alvarez-Borrego, and L. F. Small (1980), Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 11(6), 613–637, doi:10.1016/S0302-3524(80)80014-4.

Lewis, E., and D. Wallace (1998), Program developed for CO₂ system calculations, *Ornl/Cdiac-105*, 1–21, doi:4735.

Linacre, L., R. Durazo, J. M. Hernández-Ayón, F. Delgadillo-Hinojosa, G. Cervantes-Díaz, J. R.

Lara-Lara, V. Camacho-Ibar, a. Siqueiros-Valencia, and C. Bazán-Guzmán (2010a), Temporal variability of the physical and chemical water characteristics at a coastal monitoring observatory: Station ENSENADA, *Cont. Shelf Res.*, 30(16), 1730–1742, doi:10.1016/j.csr.2010.07.011.

Linacre, L., M. R. Landry, R. Cajal-Medrano, J. R. Lara-Lara, J. M. Hernández-Ayón, R. R.

Mouriño-Pérez, E. García-Mendoza, and C. Bazán-Guzmán (2012), Temporal dynamics of carbon flow through the microbial plankton community in a coastal upwelling system off northern Baja California, Mexico, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 461(August 2012), 31–46, doi:10.3354/meps09782.

Linacre, L. P., M. R. Landry, J. R. Lara-Lara, J. M. Hernández-Ayón, and C. Bazán-Guzmán

(2010b), Picoplankton dynamics during contrasting seasonal oceanographic conditions

at a coastal upwelling station off Northern Baja California, Mexico, *J. Plankton Res.*, 32(4), 539–557, doi:10.1093/plankt/fbp148.

Lynn, R. J., and J. J. Simpson (1987), The California Current System: The seasonal variability of its physical characteristics, *Geophys. Res. Ocean.*, 92(C12), 12947–12966, doi:10.1029/JC092iC12p12947.

Mateos, E., S. G. Marinone, and A. Parés-Sierra (2009), Towards the numerical simulation of the summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B.C. Mexico, *Ocean Model.*, 27(1–2), 107–112, doi:10.1016/j.ocemod.2008.11.002.

Mehrbach, C., C. H. Culbertson, J. E. Hawley, and R. M. Pytkowicz (1973), measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, *Limnol. Oceanogr.*, 18(6), 897–907, doi:10.4319/lo.1973.18.6.0897.

Nam, S., H. J. Kim, and U. Send (2011), Amplification of hypoxic and acidic events by low oxygen conditions on the continental shelf off California, *Geophys. Res. Lett.*, 38(22), 1–5, doi:10.1029/2011GL049549.

Orr, J. C. et al. (2005), Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms, *Nature*, 437, 681–686, doi:10.1038/nature04095.

Panzeca, C., A. J. Beck, A. Tovar-Sanchez, J. Segovia-Zavala, G. T. Taylor, C. J. Gobler, and S. A. Sañudo-Wilhelmy (2009), Distributions of dissolved vitamin B12 and Co in coastal and open-ocean environments, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 85(2), 223–230, doi:10.1016/j.ecss.2009.08.016.

- Pérez-Brunius, P., M. López, and J. Pineda (2006), Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997-2004, *Cont. Shelf Res.*, 26(8), 885–901, doi:10.1016/j.csr.2006.01.017.
- Perez, B. (2007), Comparison of upwelling indices off baja california derived from three different wind data sources, *CalCOFI Rep*, 48, 204–214.
- Rudnick, D. L., K. D. Zaba, R. E. Todd, and R. E. Davis (2016), A climatology of the California Current System from a network of underwater gliders, *Prog. Oceanogr.*, 154, 64–106, doi:10.1016/j.pocean.2017.03.002.
- Sabine, C. L. et al. (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305(5682), 367–371, doi:10.1126/science.1097403.
- Sabine, C. L., R. a. Feely, F. J. Millero, A. G. Dickson, C. Langdon, S. Mecking, and D. Greeley (2008), Decadal changes in Pacific carbon, *J. Geophys. Res.*, 113(C7), C07021, doi:10.1029/2007JC004577.
- Sanudo-Wilhelmy, S. A., L. S. Cutter, R. Durazo, E. A. Smail, L. Gomez-Consarnau, E. A. Webb, M. G. Prokopenko, W. M. Berelson, and D. M. Karl (2012), Multiple B-vitamin depletion in large areas of the coastal ocean, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109(35), 14041–14045, doi:10.1073/pnas.1208755109.
- Sutton, A. J. et al. (2014), A high-frequency atmospheric and seawater pCO₂ data set from 14 open-ocean sites using a moored autonomous system, *Earth Syst. Sci. Data*, 6(2), 353–366, doi:10.5194/essd-6-353-20142014.

- Takesue, R. K. et al. (2004), Influence of coastal upwelling and El Niño-Southern Oscillation on nearshore water along Baja California and Chile: Shore-based monitoring during 1997-2000, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 109(C3), doi:10.1029/2003JC001856.
- Venrick, E. et al. (2003), The state of the California Current, 2002-2003: Tropical and subarctic influences vie for dominance, *Calif. Coop. Ocean. Fish. Investig. Reports*, 44, 28–60.
- Zaytsev, O., R. Cervantes-Duarte, O. Montante, and A. Gallegos-Garcia (2003), Coastal upwelling activity on the Pacific shelf of the Baja California Peninsula, *J. Oceanogr.*, 59(4), 489–502, doi:10.1023/A:1025544700632.

Conclusiones

La zona de estudio es una región altamente dinámica y compleja, donde la variabilidad espacio-temporal representa un reto para el estudio de su oceanografía y biogeoquímica. En este trabajo se reconstruyó por primera vez la dinámica del CO₂ en la región. Con base en los cruceros realizados por parte en el programa IMECOCAL durante 1997 a 2016, cuatro cruceros realizados en la Bahía de Todos Santos durante 2011 y una serie de tiempo llevado a cabo de 2009 a 2014 en el sitio intermareal Arbolitos, es posible decir que, en las aguas frente a las costas de Ensenada, Baja California:

- a) **Los promedios climatológicos muestran que en la columna de agua los principales cambios en la química del CO₂ se deben a la influencia estacional de la temporada de surgencias costeras.** Durante esta temporada es posible identificar pulsos de agua con valores de $\Omega_a \sim 1$, $T < 15^\circ\text{C}$ y $\text{CID} \sim 2200 \mu\text{mol/kg}$. Esto es consecuencia del transporte de agua de mayor profundidad hacia capas superficiales con diferentes características químicas. Como era esperado, la surgencia costera es el principal factor físico que modula la profundidad del horizonte de saturación con respecto a aragonita (HSA) de la línea 100 IMECOCAL.
- b) **Nuestros análisis muestran que las masas de agua que se presentan en la región pueden modular las características biogeoquímicas que se producen en la columna de agua.** Se demostró que la variación de la HSA fue una combinación entre la intensidad de las condiciones interanuales y de las masas de agua que se presentan en la región. Por ejemplo, se detectó que el efecto más evidente de La Niña del 2011 en aguas frente a la BTS fue la presencia del ASA. Durante este año se encontró que la condición de La Niña en el océano Pacífico promovió que en el SCC

dominara el ASA. Además, se detectaron que valores de $\Omega_a = 1$ provienen de la mezcla de agua ecuatorial subtropical (AEsS) con el agua del subártico (ASA).

- c) **Cuando en la región se presentan condiciones de ONI positivos el ASA dominó la mayor parte de la columna de agua y valores de $\Omega_a > 1$ caracterizan la columna de agua.** Por su parte, cuando se presentan valores de ONI negativos el ASA se combina con AEsS y valores de $\Omega_a \sim 1$ se presentan a poca profundidad. Principalmente en la porción más cercana a la costa donde el efecto de la surgencia es más intenso.
- d) **Cada condición interanual promovió diferentes características biogeoquímicas de la columna de agua.** Durante condiciones de ONI negativos la HSA puede encontrarse a poca profundidad, como se mostró durante inicios del 2011. Sin embargo, todas las condiciones de ONI son diferentes, por lo que no es posible definir a que la HSA tenga una tendencia a ser más somero ó profundo. Además, los valores de pH fueron menores
- e) **En el sitio Arbolitos no se detectaron valores de $\Omega_a \leq 1$ pero se desconoce si los valores son óptimos para las especies calcificadoras de la zona.** Los eventos de surgencia que se detectaron en Arbolitos, fueron más intensos ante condiciones del índice de oscilación de El Niño (ONI) negativos con pH hasta de 7.8 y $p\text{CO}_2$ hasta de 864 μatm , en contraste a eventos de surgencia con ONI positivos, en los que el pH y la $p\text{CO}_2$ se encontraron cerca al equilibrio (8 y 400 μatm respectivamente).

Los resultados que se muestran en este trabajo destacan la necesidad de realizar más estudios que permitan conocer a más detalle la dinámica del sistema del CO_2 , así como su interacción con la física y biogeoquímica. Los principales cambios estacionales de esta dinámica se asociaron a eventos de surgencia en los que

disminuyen los valores de Ω_a y pH. Por tanto, para la región frente a las costas de Ensenada, Baja California es necesario comprender la duración, intensidad y el impacto ecológico de estos eventos es clave para atender las necesidades ecológicas, económicas y sociales en regiones con productividad ostrícola.