

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



**Variación Espacial y Temporal del pH Frente a las
Costas de Baja California.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA


MA. CANDELARIA JUÁREZ COLUNGA

Ensenada, Baja California. 28 Octubre de 2010.

TESIS DEFENDIDA POR
MA. CANDELARIA JUÁREZ COLUNGA
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ:



DR. JOSÉ MARTÍN HERNÁNDEZ AYÓN
DIRECTOR DE TESIS



DR. REGINALDO DURAZO ARVIZU

SINODAL



DR. RUBÉN LARA LARA

SINODAL

Ensenada, Baja California. 28 Octubre de 2010.

A mi familia:

A mis papás por todo su esfuerzo, amor y educación brindados a lo largo de mi vida; por dotarme desde pequeña de las herramientas necesarias para seguir creciendo. A mis hermanos por su apoyo, compañía y cuidados, y porque siempre me han dejado aprender de ellos.

Le doy gracias a Dios por la vida, por haberme permitido cumplir uno de mis más grandes sueños, ser oceanóloga. Por llenarme de bendiciones y rodearme de personas gentiles y maravillosas que me han colaborado y acompañado a lo largo de mi vida. A todos ellos les doy mis más sinceros **agradecimientos**:

A mi director de tesis y tutor, el Dr. Martín Hernández Ayón por el tiempo dedicado y el apoyo brindado durante toda la maestría. Él no sólo fue mi tutor académico, sino que fue mi tutor en todos los aspectos de mi formación. Por su paciencia, tolerancia, amistad y compromiso conmigo desde el principio. Muchísimas gracias Profr!

Muchísimas gracias al Dr. Reginaldo Durazo, por todos sus comentarios tan acertados y su disposición durante mi proceso de revisión y de formación.. Gracias también al Dr. Rubén Lara por haber aceptado ser parte de mi comité, porque siempre estuvo disponible y al pendiente de mi proceso.

A la tripulación del B.O. Francisco de Ulloa por el apoyo durante los cruceros, así como al Oc. Arturo Siqueiros y los estudiantes Mariana Ribas, Angélica Pedraza, Gabriela Cervantes, Pablo Truco y Norma Oliva, quienes recolectaron y analizaron las muestras para pH durante los cruceros; al programa “Estudio de Parámetros del Sistema del CO₂ en Aguas Costeras Del Pacifico Mexicano” financiado por el proyecto CONACyT 25339; y el apoyo de los proyectos G0041T, G35326T, 017PÑ-1297, C02-42569, 47044, 48367, 23947, SEMARNAT-CONACYT 23804 y UC-MEXUS CN07-125.

Toda mi familia, a mi mamá porque siempre me alentó, me dio fuerza y coraje. Liz que siempre se ha preocupado por mi formación y estabilidad. Karita

que siempre estuvo al pendiente de mi. La Peke que se desveló conmigo numerosas ocasiones. Mi Prieto por apapacharme todos los días. Agradezco enormemente a los tres sacerdotes, el Araujo, Méndez y Ray, por ayudarme en tiempos difíciles y ser un ejemplo.

A todos mis amigos y compañeros de generación, especialmente a Normis por toda la ayuda brindada desde que la conocí. A Bere por ser mi mejor amiga, apoyarme en todo, por regañarme, por reírse y llorar conmigo, y por quererme tanto como yo a ella. Dany Potter por el apoyo brindado cada vez que lo necesité. A las Pekadoras (Chío, Tania, Liz y Abi) muchas gracias chicas por aceptarme, hacerme reír y apoyarme.

A la FCM y todo su personal docente, administrativo y empleados. Especialmente a Angélica, por siempre estar disponible y accesible en todo momento.

CONTENIDO

	Página
ÍNDICE GENERAL.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
RESUMEN.....	12
1. INTRODUCCIÓN.....	13
HIPÓTESIS.....	15
OBJETIVOS.....	15
2. METODOLOGÍA.....	16
3. RESULTADOS.....	20
3.1 Hidrología.....	20
3.1.1 invierno.....	20
3.1.2 Primavera.....	26
3.1.3 Verano.....	33
3.2 Análisis de T-S vs pH.....	39
3.3 pH.....	41
3.3.1 Invierno.....	41
3.3.2 Primavera.....	44
3.3.3 Verano.....	48
3.4 Clorofilas.....	52
4. DISCUSIONES.....	55
5. CONCLUSIONES.....	64
6. LITERATURA CITADA.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

- Tabla I. Valores de pH en cada una de las escalas (de pH), a una AT de $2232.47 \mu\text{molkg}^{-1}$ y CT de $2227.74 \mu\text{molkg}^{-1}$. 18
- Tabla II. Relación de los eventos interanuales y muestreos de febrero de 2006 a julio de 2008. ASA= Se refiere al evento relacionado a la presencia de un volumen anómalamente mayor de Agua del Subártico (ASA); CN= Periodo de condiciones "Normales"; EN= Condiciones El Niño; LN= Condiciones La Niña. 61
- Figura 1. Estaciones muestreadas en (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007, (c) enero de 2008, (d) abril de 2006, (e) abril de 2007, (f) abril de 2008, (g) julio de 2006, agosto de 2007 y (i) julio de 2008. Los puntos negros indican las estaciones en donde se midió el pH y los puntos en rojo indican las estaciones tomadas para realizar las figuras de los transectos. 19
- Figura 2. Diagramas T-S de (a) febrero 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial

Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

22

Figura 3. Transectos verticales de de temperatura (°C) de (a) febrero 2006 (b) enero 2007 y (c) enero 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas blancas indican la latitud de PE.

23

Figura 4. Imágenes de satélite de temperatura (°C) correspondientes a: (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008.

24

Figura 5. Transectos verticales de salinidad en (a) febrero 2006, (b) enero 2007 y (c) enero 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas blancas indican la latitud de PE.

25

Figura 6. Diagramas T-S de (a) abril 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: Agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en

rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

28

Figura 7. Transectos verticales de salinidad de (a) abril 2006, (b) abril 2007 y (c) abril 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

29

Figura 8. Transectos verticales de de temperatura (°C) de (a) abril 2006 (b) abril 2007 y (c) abril 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

30

Figura 9. Imágenes de satélite de temperatura (°C); correspondientes (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008.

31

Figura 10. Transectos de densidad de la línea 107 de los muestreos de (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. De izquierda a derecha representa costa-océano en km.

32

Figura 11. Alturas dinámicas de la superficie del mar, relativas a 200 m de profundidad: (a) julio de 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008.

34

Figura 12. Diagramas T-S de (a) julio 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: Agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

35

Figura 13. Transectos verticales de salinidad de (a) julio 2006, (b) agosto 2007 y (c) julio 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

36

Figura 14. Transectos verticales de de temperatura (°C) de (a) julio 2006, (b) agosto 2007 y (c) julio 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

37

Figura 15. Imágenes de satélite de temperatura (°C); correspondientes (a) julio de 2006,(b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008.

38

Figura 16. Diagrama T-S y valores de pH (en color). Se incluyen sólo las estaciones donde se midió el pH. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: Agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial.

40

Figura 17. Transectos verticales de pH. (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas blancas indican la latitud de PE.

43

Figura 18. Perfiles promedio de pH. (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008. Los promedios se calcularon para cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

44

Figura 19. Transectos verticales de pH. (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la latitud de PE.

46

Figura 20. Perfiles promedio de pH. (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar. Al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

47

Figura 21. Mapa de pH a 20 m de profundidad, de los muestreos de primavera (a) 2006, (b) 2007 y (c) 2008.

48

Figura 22. Transectos verticales de pH. (a) julio de 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la latitud de PE.

50

Figura 23. Perfiles promedio de pH. (a) julio de 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008. Fueron obtenidos con los promedios de cada

profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

51

Figura 24. Mapa de pH a 20 m de profundidad de los muestreos de a) verano 2006, b) 2007 y c) 2008.

52

Figura 25. Imágenes de satélite de clorofila (Chla) en mg m^{-3} correspondientes a los 9 muestreos realizados; inviernos: (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007, (c) enero de 2008; primaveras: (d) abril de 2006, (e) abril de 2007 y (f) abril de 2008; veranos: (g) julio de 2006, (h) agosto de 2007 y (i) julio de 2008.

54

Figura 26. Series de tiempo (2001-2007) de: (a) valor medio de las anomalías de salinidad a 10 m de profundidad para la línea 110, (b) valor medio de las anomalías de clorofila $-a$ integrada en la columna de agua ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$) para la línea 110. Las barras indican las anomalías de cada uno de los meses.

61

RESUMEN

Con la finalidad de estudiar la variación espacial y temporal del pH frente a Baja California, se presentan los resultados de las condiciones de invierno, primavera y verano en los primeros 200 m de profundidad de nueve cruceros realizados del 2006 a 2008. Se encontró una variación estacional del pH con diferentes escenarios: en invierno se encontraron pHs cercanos al valor en equilibrio (~ 8.05) en la superficie, producto del intercambio con la atmósfera adyacente y de una baja productividad biológica ante la ausencia de surgencias costeras. En primavera se observó una mayor variabilidad del pH como resultado de una mayor actividad biológica y eventos de surgencias costeras. En verano se registraron pHs de hasta 8.3 en la región norte de Punta Eugenia y se atribuyeron al alto consumo de carbono inorgánico ocurrido hacia la parte final de la temporada de surgencias durante la primavera-verano y a un mayor tiempo de residencia del agua en la superficie. Por debajo de los 50 m, el pH fue controlado espacial y temporalmente por procesos de advección: en invierno y verano se observaron valores más bajos (~ 0.2 unidades) hacia el sur de Punta Eugenia, cuando ocurrió una mayor incursión del Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESs) caracterizada por tener valores de $\text{pH} < 7.5$. Durante la primavera los valores de pH fueron ~ 0.2 unidades más altos que en el sur, debido a que el pH del Agua del Subártico (ASA) tiene valores de $\text{pH} > 7.7$ y suele estar presente a todo lo largo de las costas de Baja California en esta época. Por lo tanto, la variación espacial del pH en las costas de Baja California está determinada por la variación temporal de las proporciones de ambas masas de agua. Adicionalmente, las señales de las variaciones interanuales, estacionales y espaciales se observan en el pH. Por lo que el pH puede ser usado como un trazador de masas de agua en las costas de la Baja California

Palabras clave: pH, IMECOCAL, Costas de Baja California, Corriente de California, Agua Subártica.

1. Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés por estudiar el efecto de la absorción del CO₂ en los océanos y zonas costeras del mundo. Para ello en las costas de Baja California (CBC) se han implementado proyectos desde el 2006, en los cuales se han estado midiendo el pH, Alcalinidad Total (AT) y Carbono Inorgánico Disuelto (CID). En este trabajo se presentan los primeros resultados de mediciones potenciométricas de pH en las CBC. La importancia de realizar mediciones de pH, reside en que éstas representan los cambios en las concentraciones de CID, dado que el pH responde de manera opuesta. Se ha descrito que los cambios del pH no sólo responden a cambios relacionados con procesos biológicos, sino que también a procesos físicos. Por ejemplo, Fuhrmann y Zirino (1988) encontraron una alta correlación entre el pH, la clorofila y la temperatura, y mostraron que las aguas frías subsuperficiales que llegaban a la superficie tenían inicialmente valores de pH bajos por el alto contenido de CO₂ acuoso; sin embargo, cuando el agua subsuperficial rica en nutrientes alcanzaba una temperatura y condiciones de luz óptimas, el pH se incrementaba como resultado del proceso de fotosíntesis durante el florecimiento fitoplanctónico.

El monitoreo de pH es una herramienta que permite detectar zonas donde hay alta o baja productividad primaria, o de zonas donde los procesos físicos participan en la dinámica del carbono, cuando transportan agua subsuperficial con bajo pH o cuando la columna de agua se estratifica evita el intercambio con aguas superficiales y adquiere un pH producto del intercambio atmosférico. Recientemente, el pH ha adquirido un mayor interés ya que su disminución está

relacionada con el proceso de disminución de pH en el océano conocido como “Acidificación del Océano”, el cual se atribuye al aumento en la absorción del CO₂ antropogénico en las aguas superficiales. La acumulación de CO₂ antropogénico en los océanos ha alterado la química de los carbonatos en las aguas superficiales desde la era pre-industrial (Sabine *et al.*, 2004), y se espera que esta tendencia continúe en los próximos siglos (Caldeira y Wickett, 2003; McNeil y Matear, 2007). Cambios en la química de los carbonatos de las aguas superficiales relacionadas con la acidificación del océano pueden alterar las tasas y destinos de la producción primaria y la calcificación de diversos organismos marinos y comunidades (Fabry *et al.* 2008; Doney *et al.* 2009).

Se ha sugerido que durante eventos de surgencias en las costas del noroeste del Pacífico, ocurren transportes de aguas subsaturadas de carbonato hacia la plataforma continental, con pHs de ~7.75 (Feely *et al.* 2008). Dichos eventos no se esperaba que ocurrieran sino hasta dentro de 50 años, cuando según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés), la concentración atmosférica de CO₂ sea de 500 ppm, lo que resultaría en un decremento de ~0.4 unidades de pH en el océano. Debido a que las condiciones del muestreo de Feely *et al.* (2008) fueron en época de surgencias costeras, no se conocen las condiciones de pH en otras épocas. Es decir, cuando no hay surgencias o cuando se forman estructuras de mesoescala, como giros ciclónicos y anticiclónicos. Por lo tanto, el propósito de este trabajo fue determinar la variación espacial y temporal del pH en la región oceánica frente a Baja California e identificar para esta región los procesos físicos y biológicos más importantes que modifican esta variable.

1.1. Hipótesis

En los primeros 50 m de las aguas superficiales frente a las costas de Baja California, el pH se modifica principalmente por los procesos de captación de CO₂ por fotosíntesis, equilibrio del CO₂ entre el océano-atmósfera y por el efecto de las surgencias costeras que transportan aguas de bajo pH. Por debajo de los 50 m de profundidad, el pH responde principalmente a la advección de masas de agua, de tal manera que las variaciones estacionales de las masas de agua se verán reflejadas en cambios de pH en la columna de agua. A escalas interanuales, el pH responde a las variaciones de temperatura y salinidad.

1.2. Objetivos

- Describir los principales procesos que modifican el pH en la columna de agua (zona eufótica y zona afótica).
- Determinar la variación estacional que existe en la región y describir los principales procesos que modifican al pH en cada época.
- Evaluar la respuesta del pH ante las variaciones interanuales que existen en la zona de estudio ocurridas entre el 2006 al 2008.

2. Metodología

En este trabajo se presentan los resultados de nueve cruceros oceanográficos realizados durante el 2006, 2007 y 2008, a bordo del B/O Francisco de Ulloa, en la región sur de la Corriente de California dentro del programa Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL). El programa incluye 108 estaciones distribuidas en 12 transectos o líneas perpendiculares a la costa, de la red original del plan de CalCOFI (Ver Peterson *et al.* 2007). Cada línea está separada una distancia de ~74 km (40 millas náuticas) y contiene una cantidad de estaciones que puede variar de línea a línea y cuya separación puede variar desde ~34 km (20 mn) lejos de la costa hasta ~3.5 km (2 mn) cerca de la costa.

En el 2006 se colectaron muestras en febrero, abril y julio; en el 2007 en enero, abril y agosto; y en 2008 en enero, abril y julio. Los resultados de este trabajo se separaron en dos regiones: 1) la “región norte” que incluye las líneas de muestreo 100–117, y 2) la “región sur” que incluye las líneas 120–137. Esta separación se realizó debido a las diferencias dinámicas e hidrográficas descritas por Durazo (2009), al norte y sur de Punta Eugenia para la región IMECOCAL. En la figura 1 se presentan las estaciones en las cuales se recolectaron muestras para medir pH en cada uno de los cruceros oceanográficos.

Para la recolecta de agua se utilizó una roseta General Oceanics integrada a un CTD marca Sea-Bird Electronics modelo SBE 911 PLUS. En cada estación se tomaron muestras de agua con botellas Niskin de 5 litros a 0, 20, 50, 100, 150 y 200 m. De cada profundidad se recolectaron alícuotas para los análisis de pH mediante jeringas de 60 ml; las mediciones se realizaron a bordo del barco como

lo describen Zirino *et al.* (2007). La modificación que se realizó fue medir al inicio y al final del análisis de muestras un estándar de agua de mar de CID y AT con un pH calculado en la escala “Agua de Mar” mediante el programa de Lewis y Wallace (1998). La exactitud de las mediciones fue de ~1 mv (0.02 unidades de pH) que en términos de CID corresponden a $\pm 8 \mu\text{moles}$.

Es importante mencionar respecto de la escala del pH utilizada en este trabajo. En el ámbito de las escalas de pH y el estudio de reacciones de transferencia de protones en el agua de mar, la escala a utilizar se ha considerado como una de las áreas más confusas de la química marina. En la actualidad, existen cuatro escalas de pH para el uso en agua de mar: la National Bureau of Standards (pH_{NBS}), la concentración de iones de hidrógeno total (H_{Tot}), la escala de hidrógeno libres (H_{libres}), y la escala de agua de mar (H_{AM}). Las razones de la existencia de estas escalas son principalmente históricas y reflejan el perfeccionamiento gradual de la práctica experimental de la determinación potenciométrica del pH. Las primeras mediciones de pH en el océano fueron realizadas en la escala NBS. Las ecuaciones muestran los algoritmos utilizados para cambiar de una escala a otra como lo describe Dickson (1984):

$$aH = 10^{-pH_{NBS}} = fH \times H_{AM}; \quad H_{libres} = H_{Tot} / (1 + T_S/K_{SO4}) = H_{AM} / (1 + T_S/K_{SO4} + T_F/K_F)$$

Donde aH es la actividad y fH es el coeficiente de actividad del ión hidrógeno, T_S y T_F son las concentraciones del ión sulfato y fluoruro, respectivamente, y K_{SO4} y K_F corresponden a las constantes de disociación.

Se puede observar que por su definición existen diferencias en la cantidad de protones que se mide en cada escala. En la tabla I, se muestran las diferencias entre la escala NBS y la de Agua de Mar de pH's medidos a 25 y 15 °C a una misma salinidad y presión. Se puede observar que para una misma temperatura, el pH_{NBS} es más alto (~0.13 unidades) que en la escala de Agua de Mar. Adicionalmente, se puede observar el efecto por temperatura.

Tabla I. Valores de pH en cada una de las escalas (de pH), a una AT de 2232.47 μmolkg^{-1} y CT de 2227.74 μmolkg^{-1} .

Salinidad	Temperatura (°C)	Presión (m)	NBS	Protones libres	Protones totales	Agua de mar
33.5	15	10	8.16	8.12	8.04	8.03
33.5	25	10	8.03	8.00	7.89	7.88

Para este trabajo, se calculó el valor de pH en equilibrio entre el océano y la atmósfera usando el programa CO₂sys a 25°C, con una salinidad de 33.5, y una concentración de AT de 2250 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ para aguas superficiales de las CBC, y un valor de pCO₂ atmosférico de 385±5 μatm (<http://scrippsco2.ucsd.edu>).

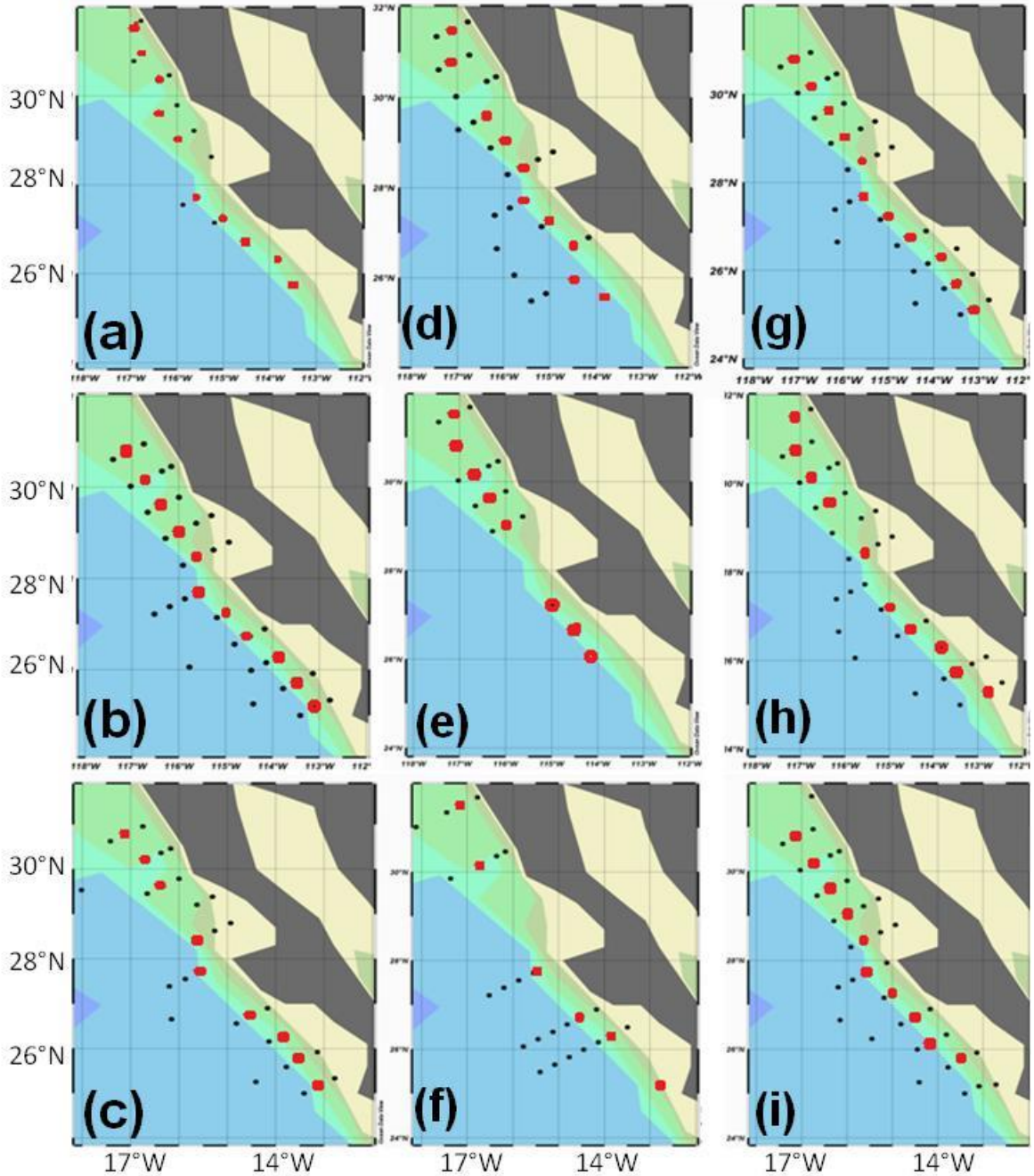


Figura 1. Estaciones muestreadas en (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007, (c) enero de 2008, (d) abril de 2006, (e) abril de 2007, (f) abril de 2008, (g) julio de 2006, agosto de 2007 y (i) julio de 2008. Los puntos negros indican las estaciones en donde se midió el pH y los puntos en rojo indican las estaciones tomadas para realizar las figuras de los transectos.

3. Resultados

Los resultados de este estudio se analizaron considerando la columna de agua en dos partes: a) Los primeros 50 m, los cuales coinciden aproximadamente con la capa de mezcla. En ella el pH puede ser modificado por procesos físicos como surgencias costeras, y/o biológicos como la captación de carbono por fotosíntesis; y b) las aguas entre los 50 y los 200 m, en donde el pH puede ser modificado principalmente por advección ante cambios en la circulación de las masas de agua.

3.1. Hidrología

Durante el invierno, la región de estudio fue dominada por el ASA, aunque con una separación entre regiones por salinidad y temperatura. Durante la primavera también dominó el ASA, pero no se observó una separación entre el norte y el sur, además se detectaron surgencias costeras desde Ensenada hasta Bahía Magdalena. Por otro lado, en el verano se presentaron estructuras de mesoescala y la separación de T y S entre regiones norte-sur fue más marcada.

3.1.1. Invierno

Durante febrero de 2006 (feb06) la zona de estudio estuvo dominada por el ASA hasta los 200 m (fig. 2a). Se observaron dos regiones separadas tanto por salinidad como por temperatura hacia el norte de PE y hacia el sur. Por ejemplo, la

temperatura entre 0 y 50 m de profundidad fue de ~ 15 °C en la región norte, mientras que en la región sur fue de ~ 16 °C (fig. 3a). Esto también se observó en la imagen de satélite de temperatura superficial (figura 4a). Además, la salinidad hacia el norte de PE fue de 33.4 y hacia el sur de 33.6, es decir, una diferencia de 0.2 unidades entre el norte y el sur de PE (fig. 5a). Adicionalmente, en el transecto de salinidad al sur de PE, se observó la influencia de AESs debajo de los ~ 80 m, mientras que al norte se detectó en aproximadamente 150 m de profundidad (fig. 5a).

Durante enero del 2007, se observó una separación entre el norte y sur de PE similar al descrito en el invierno del 2006, tal como se observa en los diagramas TS (fig. 2b). Sin embargo, se observó que el ASA dominó solamente hacia el norte de PE, desde la superficie hasta los ~ 150 m (fig. 5b). Por otro lado, hacia el sur se detectó ATr en los primeros 100 m, que de acuerdo al diagrama T-S, sugiere ser el resultado de la mezcla entre el ASA y el AStS (fig. 2b). Se detectó una separación por temperatura con fluctuaciones menores a 17 °C hacia el norte y mayores a 18°C en el sur (figs. 3b y 4b). Esta separación norte-sur se observó también en salinidad; al norte fue menor (33.8), y hacia el sur mayor a 34.2 (fig. 5b). Por otro lado, el AESs en el norte de PE se observó hasta ~ 150 m, mientras que hacia el sur se detectó a ~ 100 m similar a lo observado en el 2006.

En invierno de 2008 se observó nuevamente una separación entre regiones por temperatura y salinidad (figs. 2c y 5c) y un dominio del ASA en la región (fig. 2c). De acuerdo al transecto de temperatura, la temperatura hacia el norte en los primeros 50 m, fue muy uniforme con valores de ~ 14 °C, y hacia el sur entre 16-17°C (fig. 3c). A diferencia de los meses anteriores, en este muestreo se observó

que la temperatura fue más fría en toda la zona de estudio (fig. 4c). La salinidad en los primeros 50 m al norte de PE fue de 33.4–33.5, mientras que en el sur fue de 33.8–33.9 (fig. 5c). Adicionalmente, como en el invierno anterior, el transecto de salinidad permite observar la influencia de AESs por debajo de 150 m en la región norte y hacia el sur hasta los 100 m de profundidad (fig. 5c).

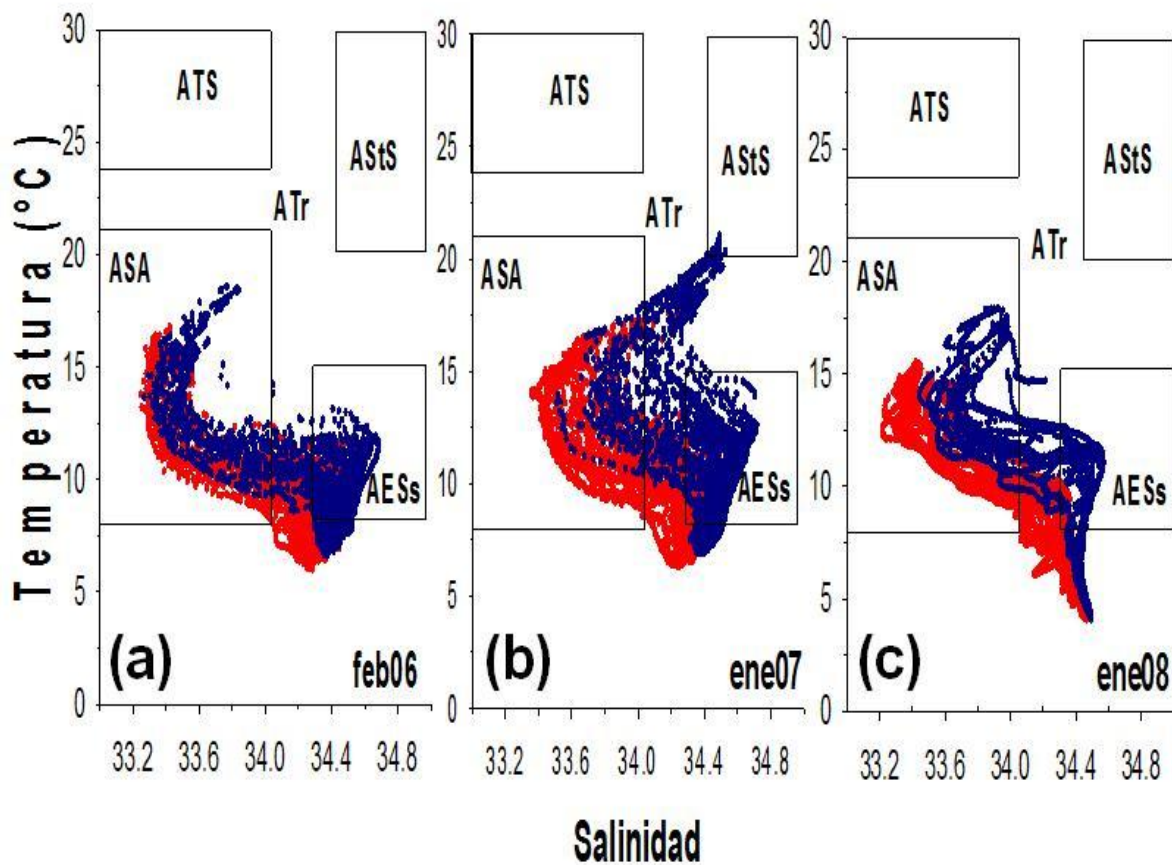


Figura 2. Diagramas T-S de (a) febrero 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial

Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

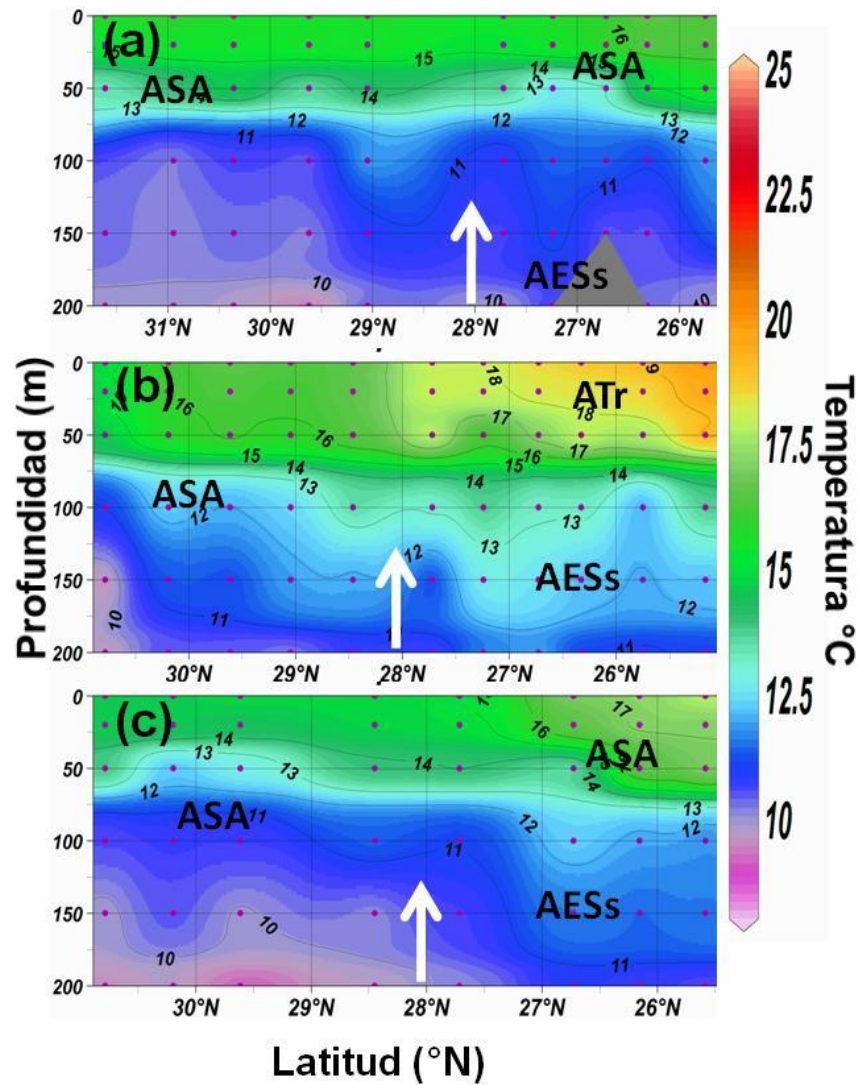


Figura 3. Transectos verticales de de temperatura (°C) de (a) febrero 2006 (b) enero 2007 y (c) enero 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas blancas indican la latitud de PE.

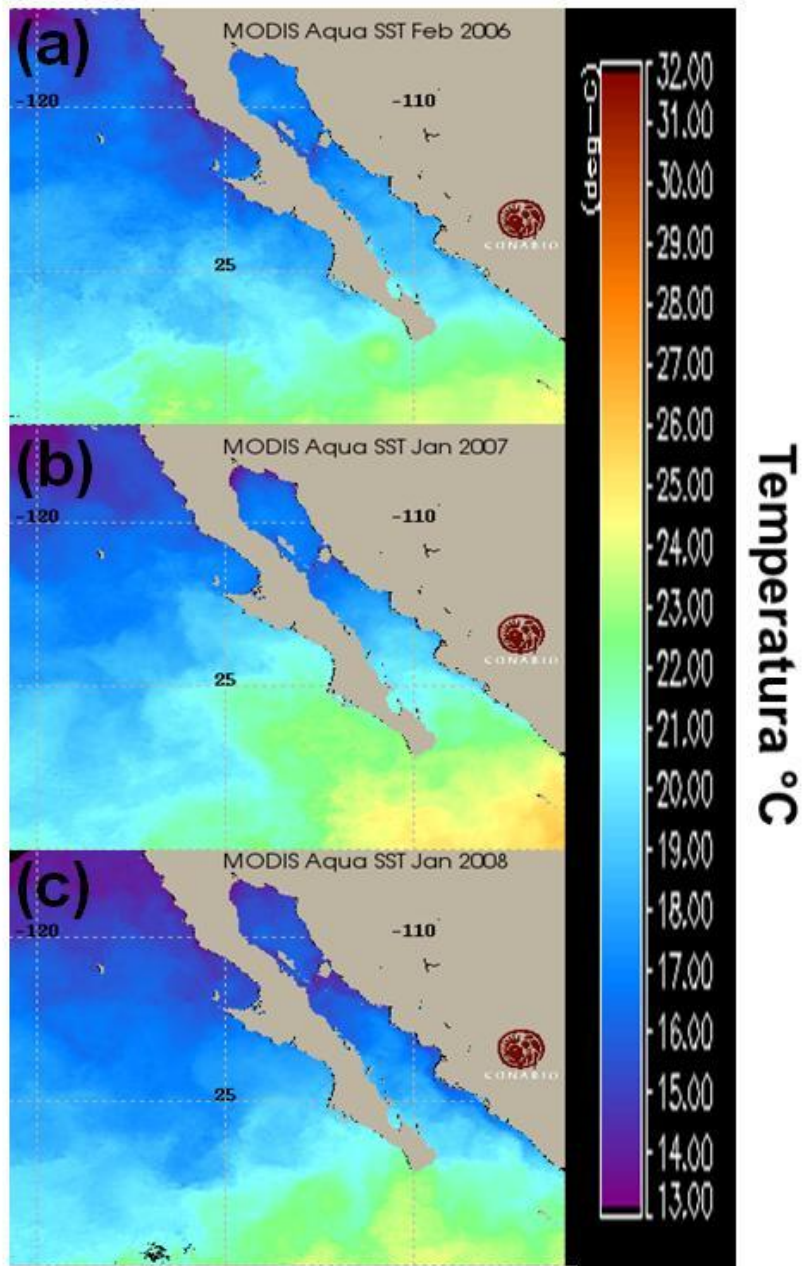


Figura 4. Imágenes de satélite de temperatura (°C) correspondientes a: (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008.

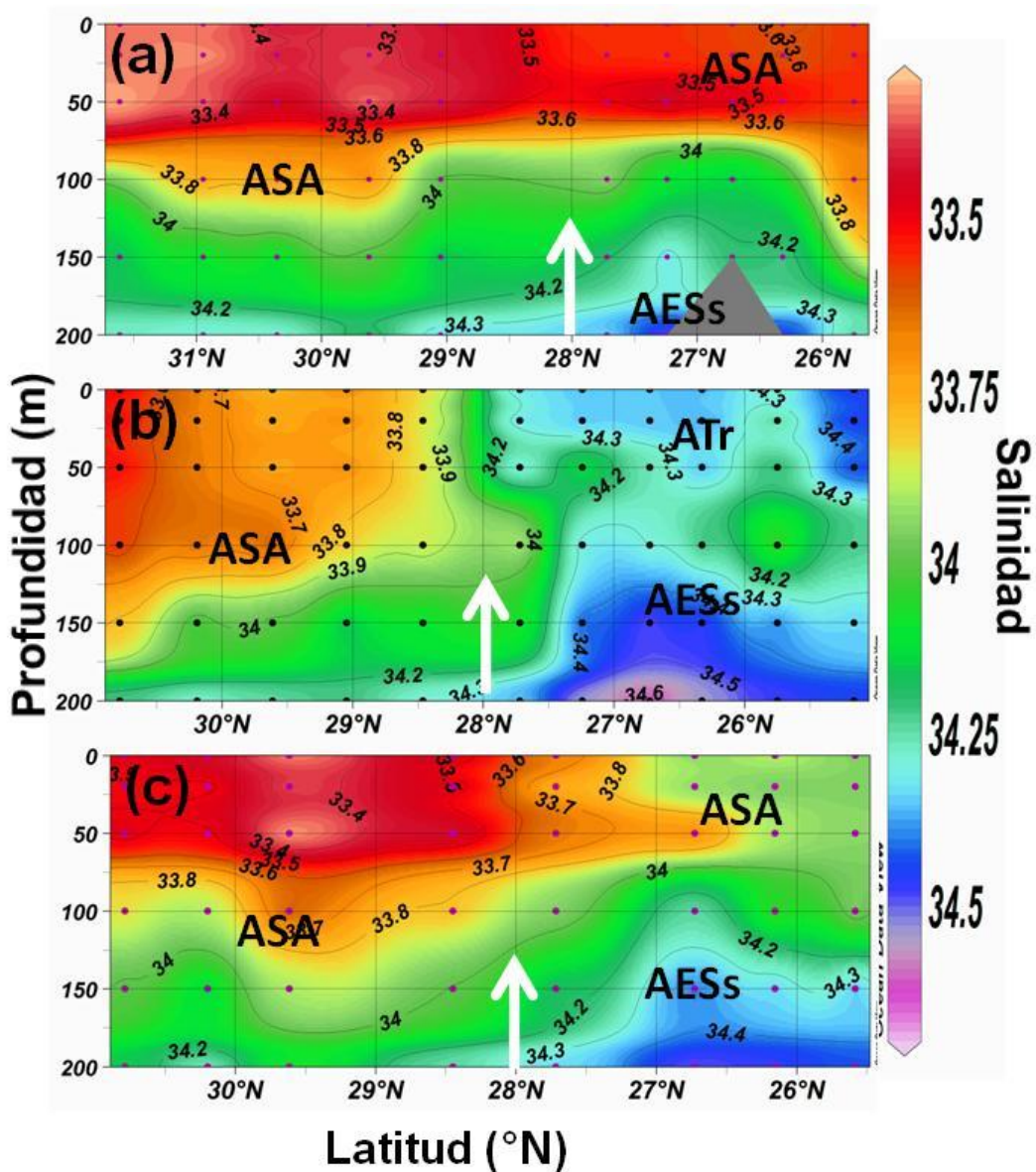


Figura 5. Transectos verticales de salinidad en (a) febrero 2006, (b) enero 2007 y (c) enero 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas blancas indican la latitud de PE.

3.1.2. Primavera

En primavera se presentaron surgencias en toda la región costera. El ASA dominó en toda la zona de estudio desde la superficie hasta los ~150 m, y por tanto no se encontraron diferencias entre las regiones al norte y sur de PE. Por otro lado, la influencia de AESs fue más profunda durante esta época en comparación con los inviernos. En Abril del 2006 por ejemplo, se detectaron surgencias en toda la región costera, desde Ensenada hasta Bahía Magdalena, con una dominancia del ASA en toda la región IMECOCAL desde la superficie hasta los 150 m. Esto ocasionó que no se detectaran diferencias de temperatura entre regiones norte-sur de PE, como fue en el caso de los inviernos (figs. 6a y 7a). En la salinidad tampoco se detectaron diferencias entre regiones, ya que ésta fue de 33.4–33.5 en los primeros 50 m (fig. 7a). En esa misma capa superficial, la temperatura varió entre 15 y 16 °C (fig. 8a), excepto en las zonas costeras donde se observaron temperaturas de ~13 °C debidas a los afloramientos costeros (fig. 9a), que fueron evidenciadas por el levantamiento de isopicnas de ~100 m hasta la superficie (fig. 10a). Por otro lado, la influencia de AESs al norte de PE estuvo por debajo de ~180 m, mientras que al sur en ~150 m.

Al igual que en la primavera anterior, en abril del 2007 se presentaron surgencias costeras, pero ahora solamente desde Ensenada hasta ~27 °N (fig. 9b). A diferencia de abril del 2006, durante abril de 2007 el ASA dominó al norte de PE hasta los 150 m, mientras que al sur solamente hasta 50 m. Lo anterior quizás contribuyó a que la influencia de AESs se detectara más profunda, ya que al norte de PE apenas se alcanzó a notar en los ~200 m, mientras que hacia el sur

se observó a ~100 m de profundidad (fig. 7b). Por esta intrusión de AESs hacia aguas más someras al sur de PE, se detectó una diferencia de salinidad menor a 0.2 unidades, en donde hacia el sur el agua fue más salina que hacia el norte (fig. 7b). Por otro lado, no hubo diferencias notorias en temperaturas en los primeros 50 m, ya que los valores fluctuaron entre 15 y 16 °C en toda la región (fig. 8b).

Durante abril del 2008 nuevamente se presentaron surgencias costeras hasta PE (fig.9c). El ASA dominó toda la región hasta los ~100 m de profundidad, a todo lo largo de las costas de Baja California con pequeñas diferencias de salinidad y de temperatura entre regiones las regiones norte y sur de PE (figs. 6c y 7c). En la superficie la temperatura al norte de PE fluctuó entre 14–15 °C y en la región al sur osciló entre 16 y 18°C (fig. 8c). La excepción fue la zona costera donde se detectaron temperaturas de ~13 °C características de surgencias (fig. 9c). Adicionalmente, para este muestreo la AESs se observó más somera en ~100 m de profundidad y con mayor presencia hacia el sur de PE (fig. 7c).

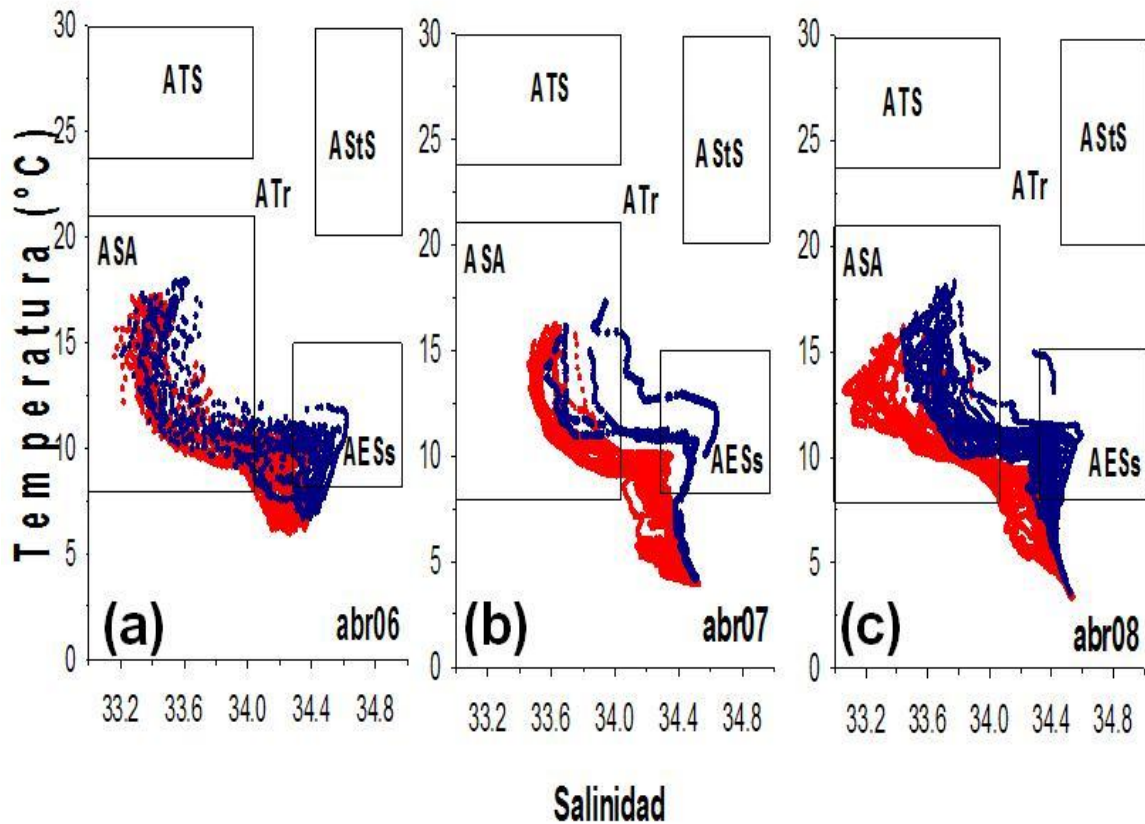


Figura 6. Diagramas T-S de (a) abril 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: Agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

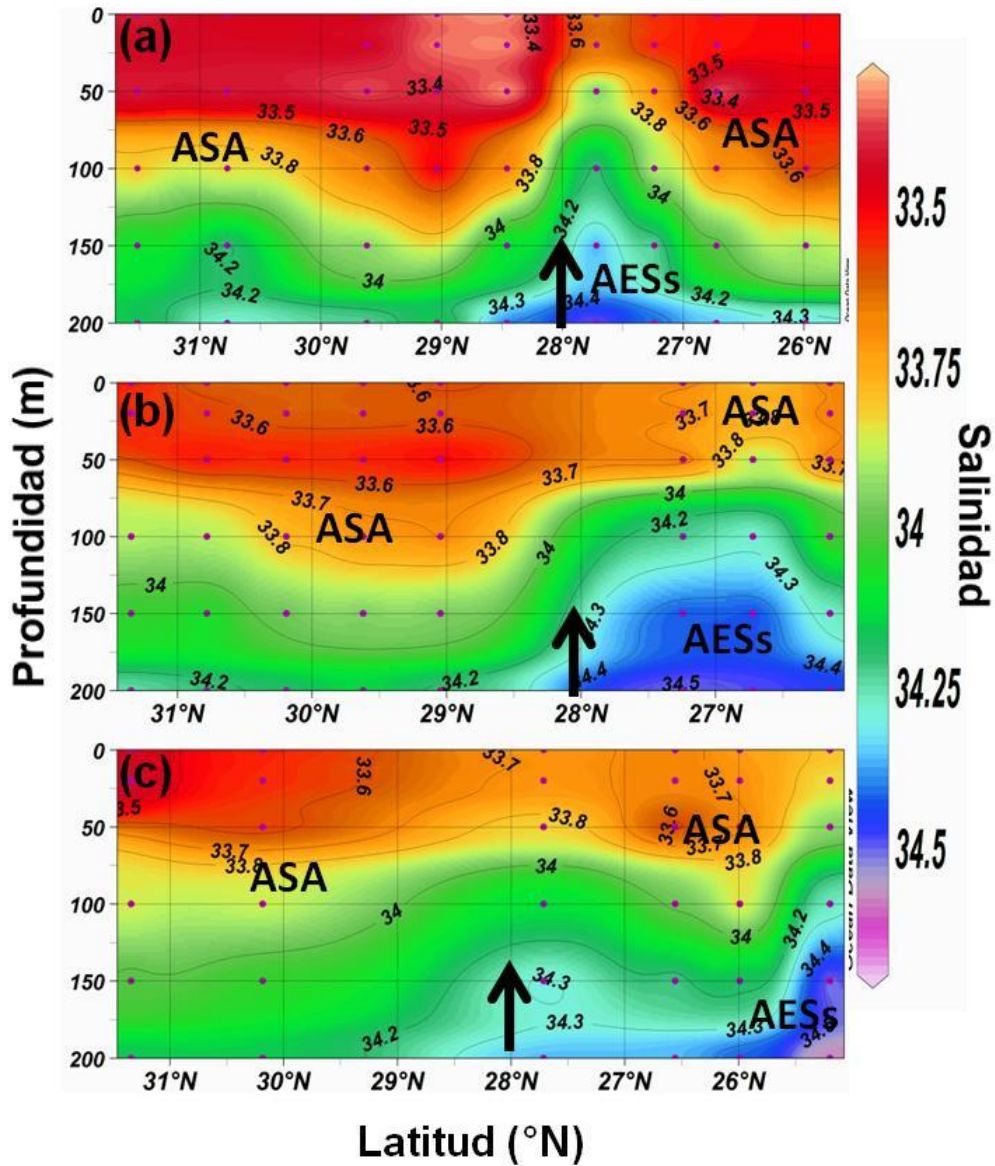


Figura 7. Transectos verticales de salinidad de (a) abril 2006, (b) abril 2007 y (c) abril 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

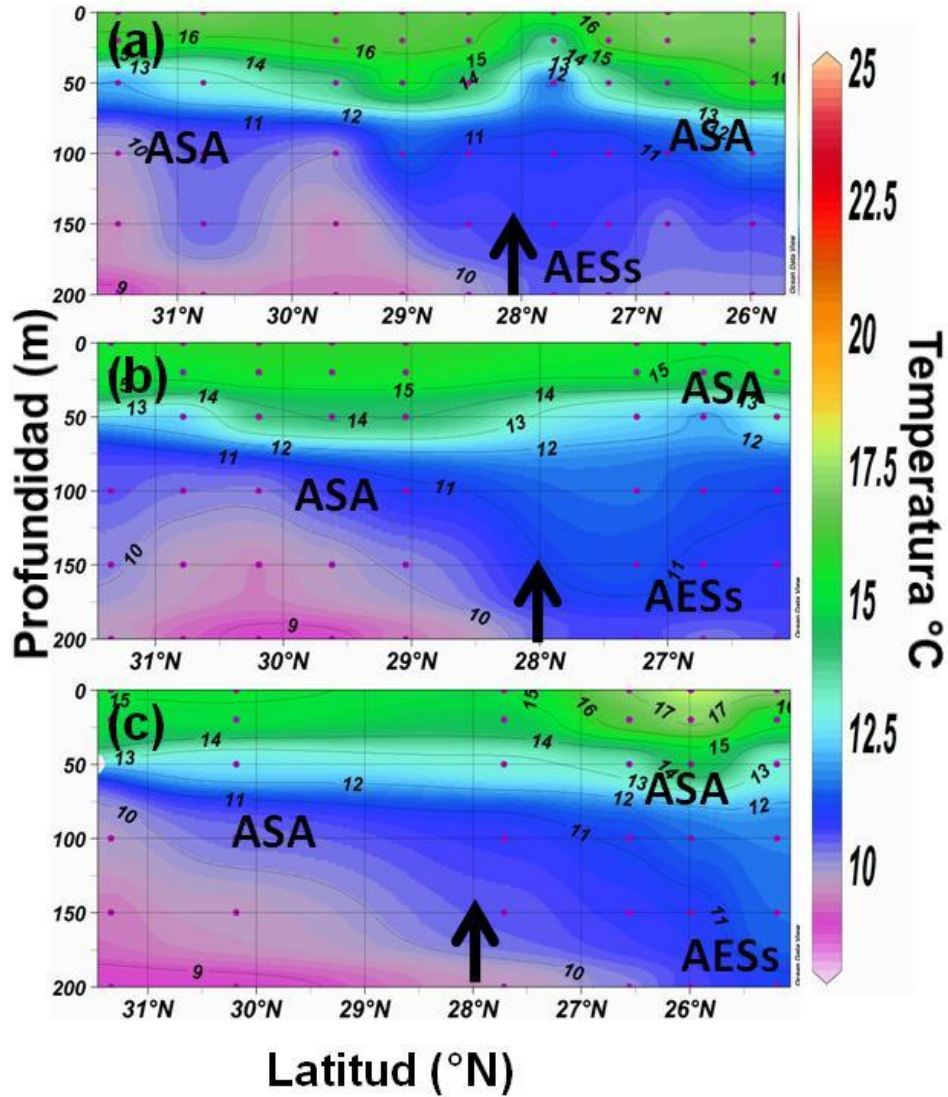


Figura 8. Transectos verticales de de temperatura (°C) de (a) abril 2006 (b) abril 2007 y (c) abril 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

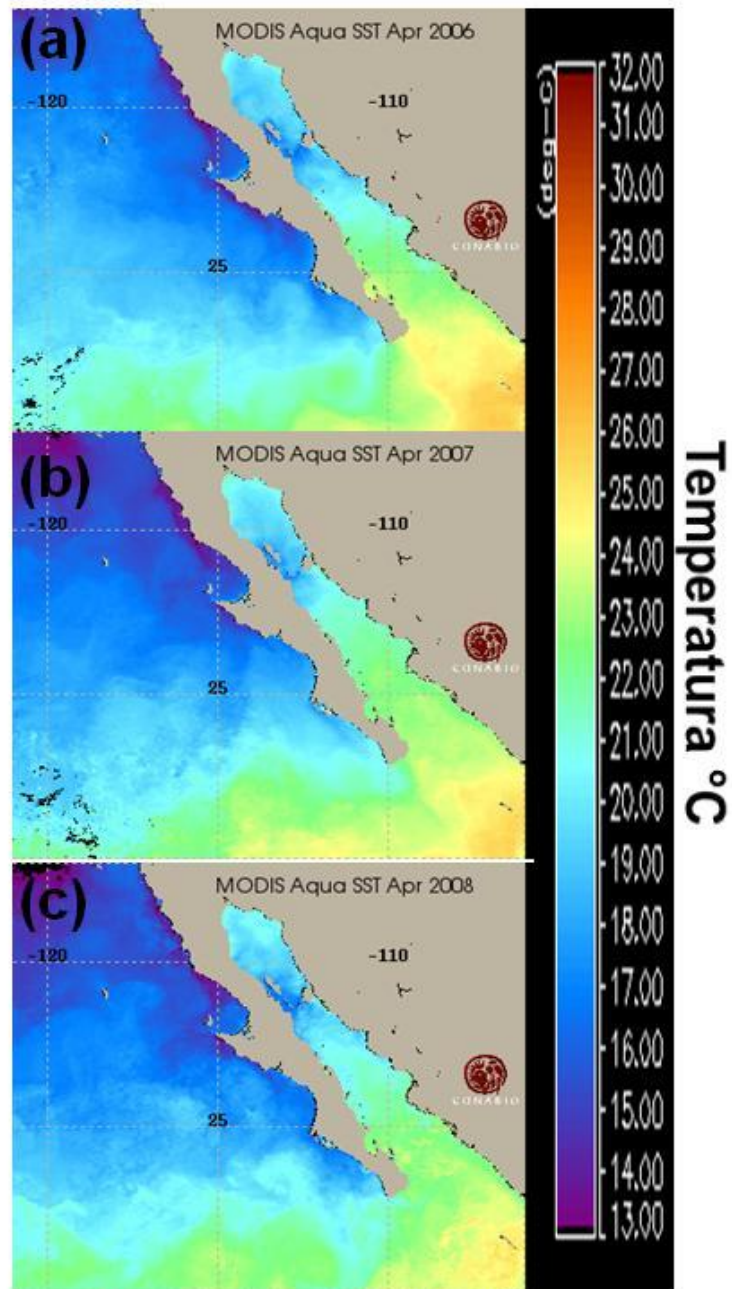


Figura 9. Imágenes de satélite de temperatura (°C); correspondientes (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008.

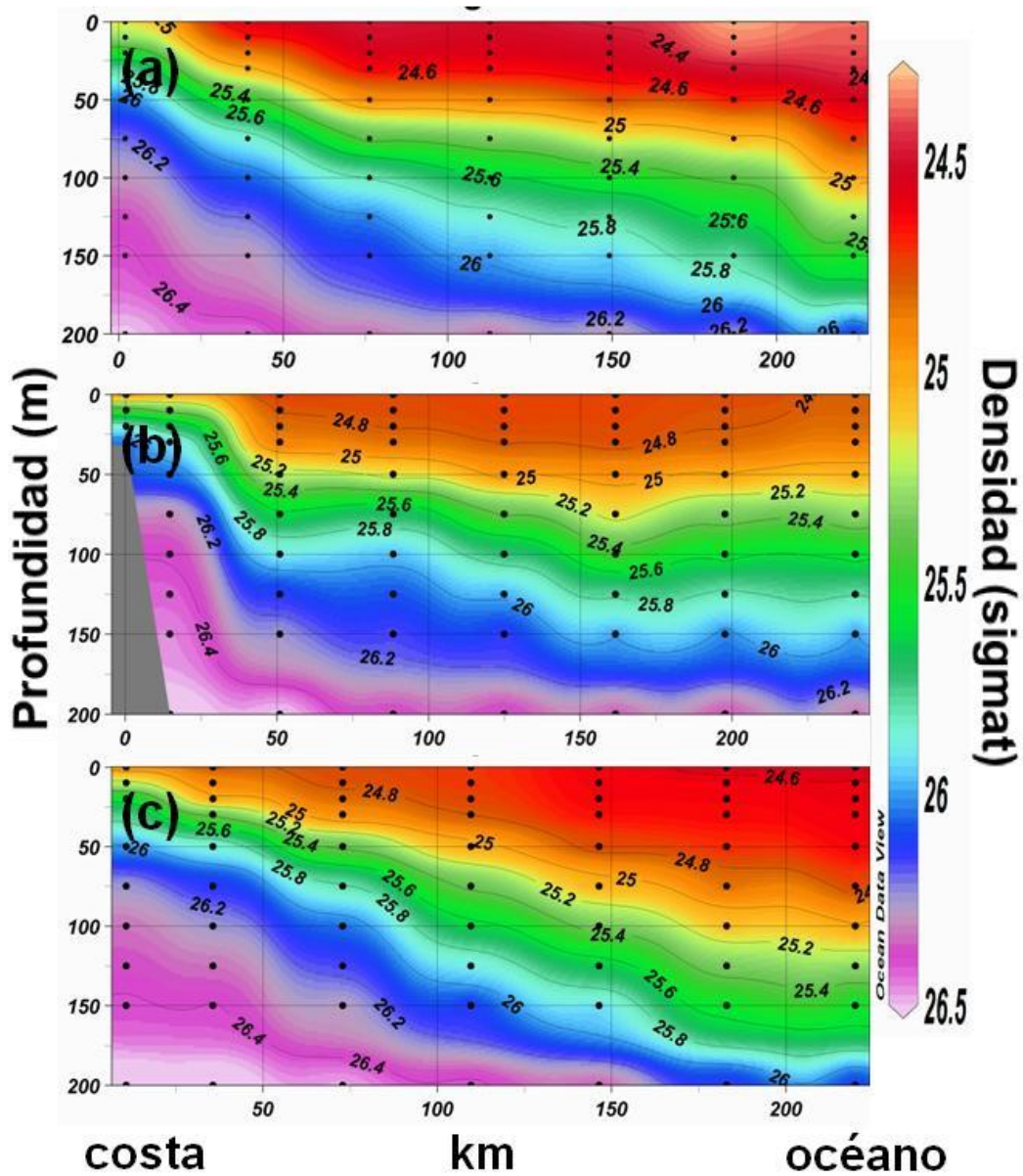


Figura 10. Transectos de densidad de la línea 107 de los muestreos de (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. De izquierda a derecha representa costa-océano en km.

3.1.3. Verano

El verano se caracterizó por presentar estructuras de mesoescala con giros ciclónicos y anticiclónicos tanto al norte como al sur, los cuales son característicos de esta época (ver McClatchie *et al.* 2008). Adicionalmente, se observó la separación norte-sur observada en el invierno.

En el caso de julio de 2006, se detectó un giro ciclónico al sur de PE (fig. 11a). En este mes la región al norte de PE estuvo dominada por el ASA, mientras que hacia el sur se detectó la presencia de ATr en la superficie (fig. 12a y 13a). Al norte de PE la temperatura fue menor que hacia el sur, con valores entre 18 y 20 y 20-23 °C, respectivamente (figs. 14a y 15a). De la misma manera, la salinidad al norte de PE fue de 33.4 mientras que al sur fue de 33.8 (fig. 13a). Aunado a esto, se detectó la entrada de AESs en el sur de PE hasta profundidades de 70 m, mientras que al norte su influencia estuvo por debajo de 200 m (fig. 13a).

Durante agosto del 2007 nuevamente se observó una separación norte-sur de PE. Se detectó un giro ciclónico al norte de PE y dos giros anticiclónicos, uno entre Ensenada y Punta Baja y otro al sur de PE (fig. 11b). Adicionalmente, al norte de PE el ASA dominó desde la superficie hasta los ~180 m, mientras que hacia el sur fue igual que en julio del 2006, con ATr en la superficie (fig. 13b). Aunado a lo anterior, la temperatura superficial aumentó en toda la región, con valores hacia el norte de hasta 20°C y hacia el sur de ~25 °C (figs. 14b y 15b). Por otro lado, al norte de PE la salinidad entre los 0 y 150 m de profundidad fluctuó de 33.5 a 33.8, mientras que al sur en los primeros 50 m fue de 33.8, y por debajo de 50 m fue mayor a 34 (fig. 13b). De acuerdo a los transectos de salinidad y

temperatura, al sur de PE por debajo de los 70 m se detectó la incursión de AESs, con una débil influencia hacia el norte debajo de ~180 m (figs. 13b y 14b).

De la misma manera que los veranos anteriores, durante julio del 2008 se observaron estructuras de mesoescala. Se detectó un giro anticiclónico al sur de PE y uno ciclónico hacia el norte de PE (fig. 11c). El diagrama T-S muestra una separación por salinidad y temperatura entre las regiones norte-sur de PE. Al norte de PE el ASA dominó en la columna de agua, mientras que al sur se detectó la presencia de ATr en la superficie (fig. 12c). Al norte, las temperaturas fluctuaron entre 18 y 20 °C, mientras que hacia el sur varió entre 19 y 23 °C (figs. 14 y 15c). Por otro lado, en los primeros 50 m al norte de PE la salinidad fue de ~34.5, mientras que al sur fue mayor a 33.6 con un incremento gradual. Adicionalmente, hacia el sur de PE se detectó la influencia de AESs por debajo de 50 m de profundidad mientras que hacia el norte su débil influencia se detectó en ~150 m (fig. 13).

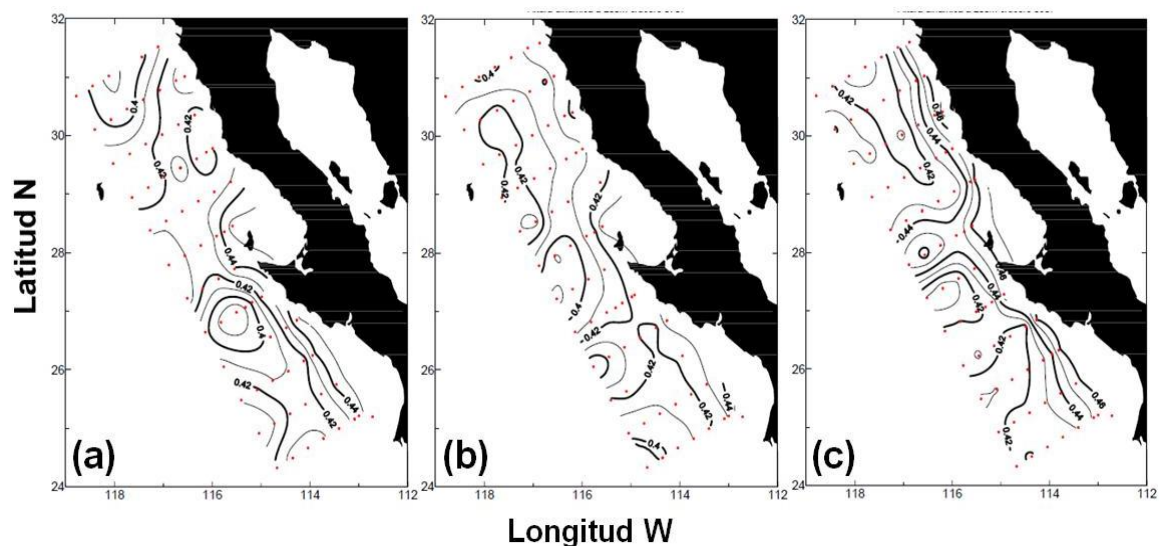


Figura 11. Alturas dinámicas de la superficie del mar, relativas a 200 m de profundidad: (a) julio de 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008.

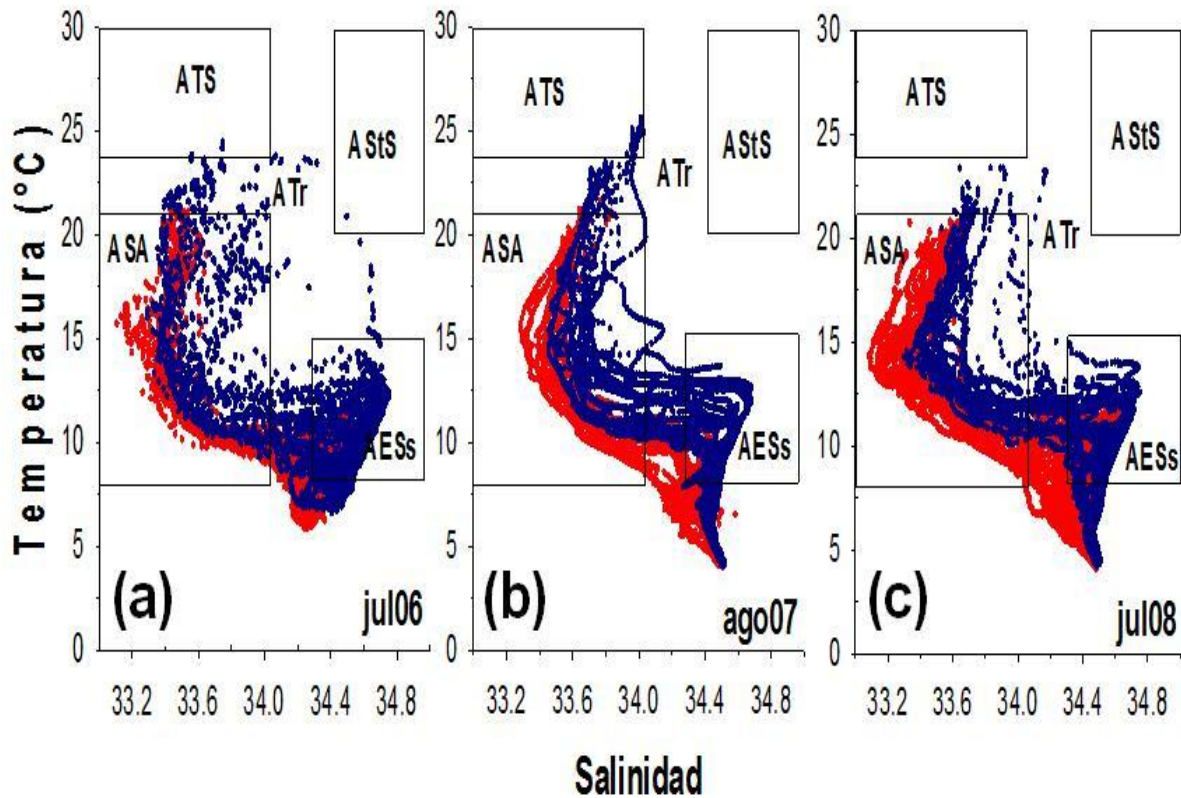


Figura 12. Diagramas T-S de (a) julio 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: Agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

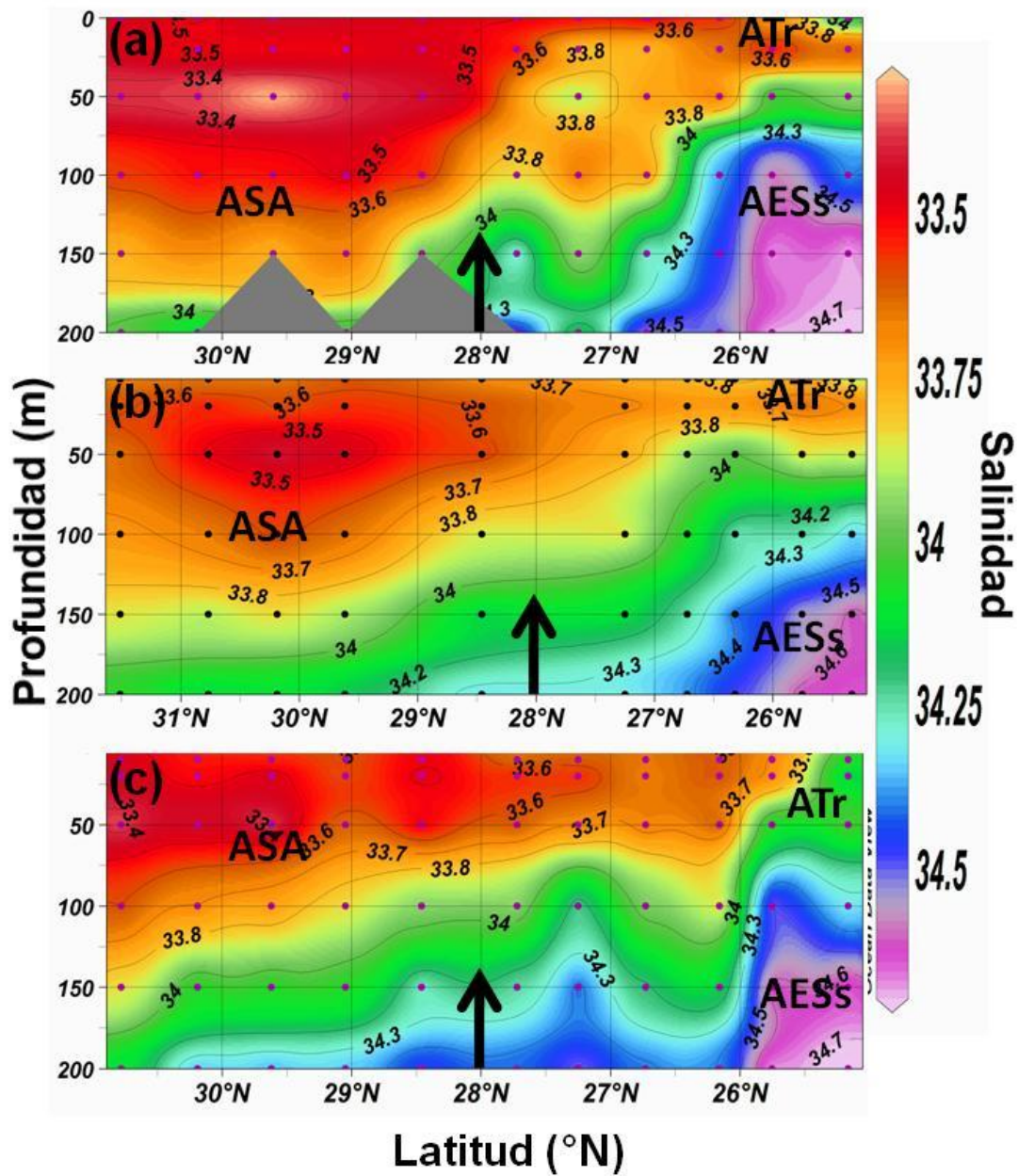


Figura 13. Transectos verticales de salinidad de (a) julio 2006, (b) agosto 2007 y (c) julio 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

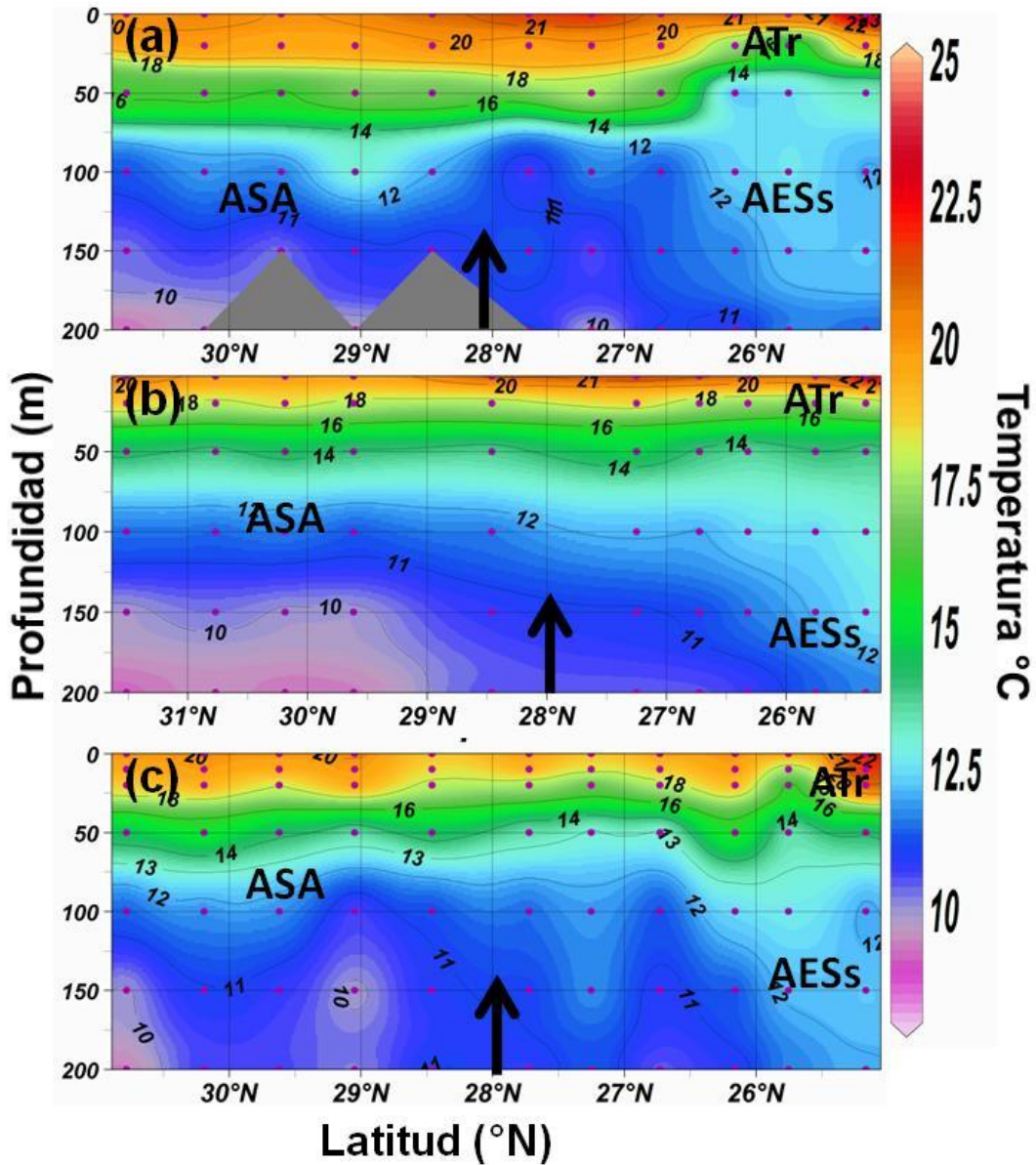


Figura 14. Transectos verticales de de temperatura (°C) de (a) julio 2006, (b) agosto 2007 y (c) julio 2008. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. Los transectos de salinidad son de norte (izquierda) a sur. Las flechas negras indican la latitud de PE.

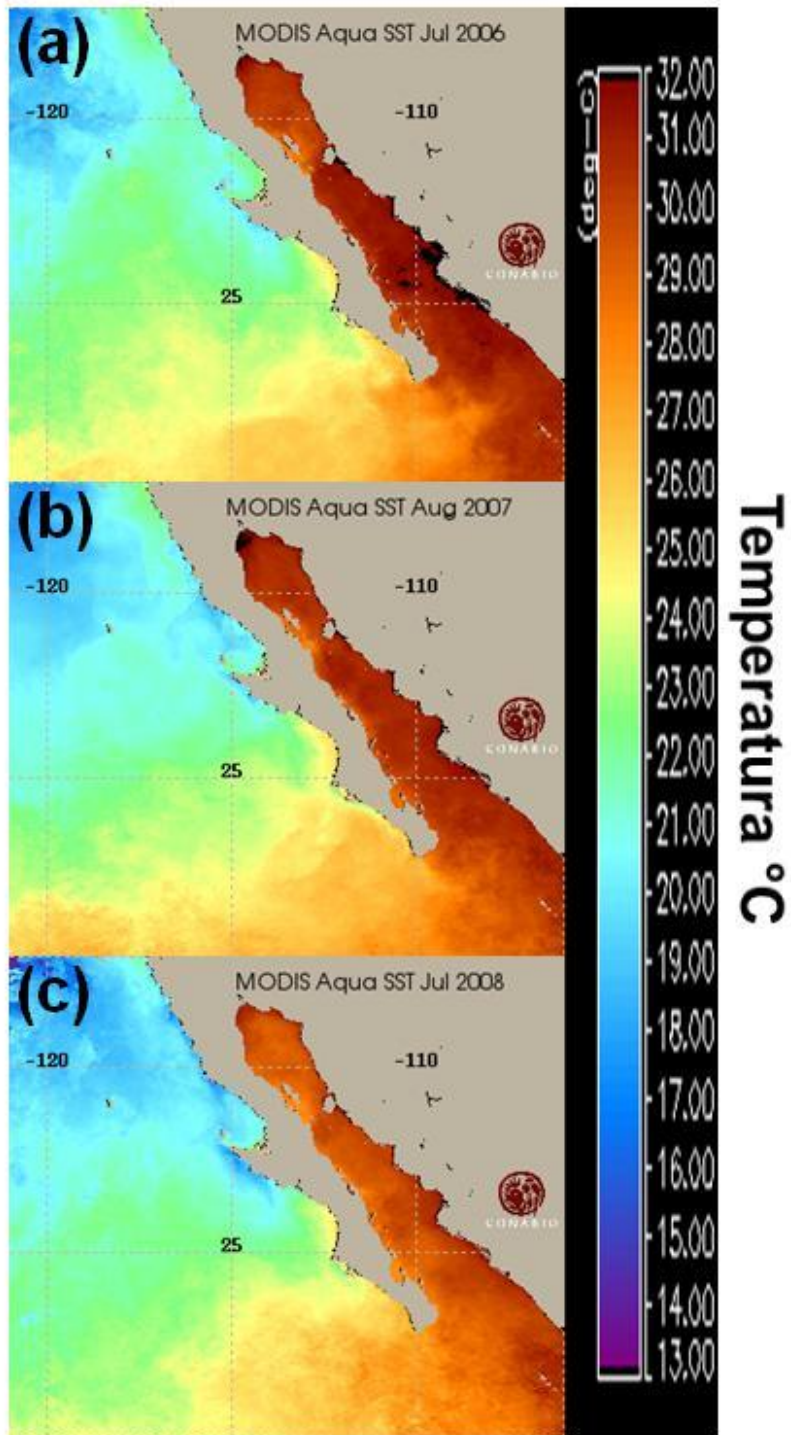


Figura 15. Imágenes de satélite de temperatura (°C); correspondientes (a) julio de 2006,(b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008.

3.2. Análisis de T-S vs pH

Mediante diagramas T-S se utilizaron códigos en color para identificar valores de pH en el eje Z, se estimaron los promedios de pH para las dos masas de agua principales (fig. 16). Esto se realizó con la finalidad de caracterizar el efecto de la advección por la presencia o ausencia de determinada masa de agua y asignar además un valor promedio para cada masa de agua. De esta forma, se encontró que el ASA presentó valores de pH más alcalinos (7.7 a 7.9), mientras que para AESs el pH fluctuó entre 7.4 y 7.5. Cabe señalar que el valor promedio de pH asignado para el AESs es sólo una aproximación ya que no se muestreó el núcleo de ésta masa de agua. Sin embargo, su influencia en base a la salinidad y temperatura indican su presencia a profundidades menores a 200 m, y los valores de pH son claramente más bajos y tuvieron una influencia en la columna de agua. Las masas de agua ATS y AStS son superficiales, y sus valores de pH fueron alrededor de ~8 sin diferencias muy claras. Se encontró que consistentemente hacia el sur de PE y por debajo de 50 m de profundidad, el pH durante el verano fue ~0.3 unidades más bajo que hacia el norte, debido a que durante esta época existe una mayor influencia del AESs hacia aguas más someras. Algo similar ocurrió en invierno, con pHs de ~0.2 unidades menores hacia el sur de PE, debido a que en esta época se observó también una influencia del AESs, aunque más débil que en el verano. Otro escenario totalmente distinto sucedió en primavera, en donde de acuerdo a la hidrología (fig. 7) existe un dominio del ASA en casi toda la columna del agua, de los 0 a ~180 m, por lo que el pH en esta época no

presentó diferencias y tuvo una mayor variabilidad, en respuesta también a los eventos de surgencia.

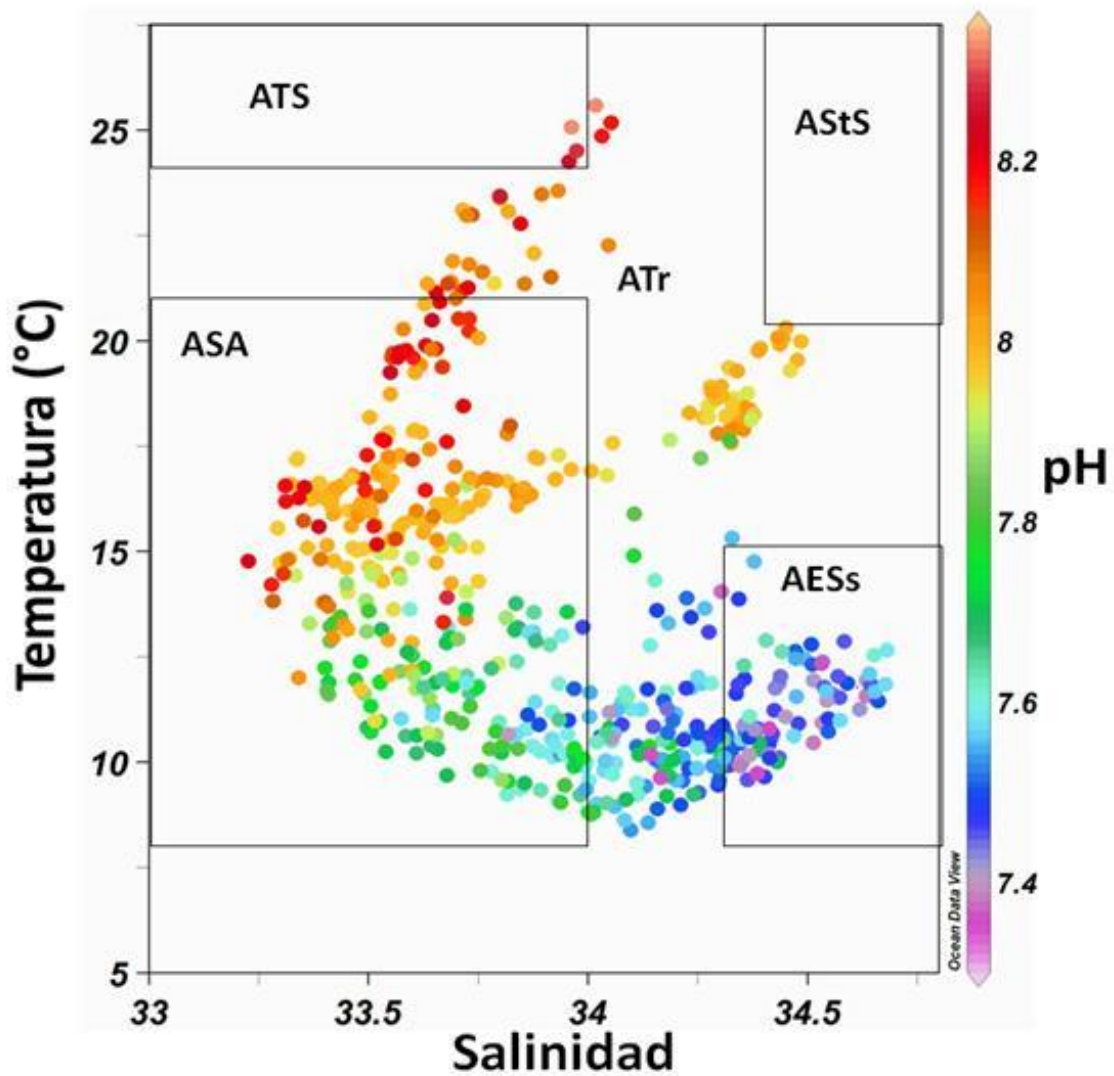


Figura 16. Diagrama T-S y valores de pH (en color). Se incluyen sólo las estaciones donde se midió el pH. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: Agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial..

3.3. pH

En general, se observaron diferencias superficiales en los valores de pH producto de la variación estacional de las masas de agua, y de la combinación de zonas de alta o baja productividad biológica. Durante el invierno, el pH en la superficie tuvo valores en equilibrio con la atmósfera (8.05), mientras que la primavera presentó una mayor variabilidad en toda la columna de agua ya que este mes se presentan eventos de surgencia. Por otro lado, hacia el final de los eventos de surgencias en el verano se presentaron los valores más altos de pH con máximos de hasta 8.3 en la región norte de PE. Por debajo de los 50 m de profundidad, la variación del pH de la columna de agua estuvo controlada básicamente por procesos de advección de masas de agua.

3.3.1. Invierno

Durante febrero del 2006 en general el pH estuvo cercano al valor en equilibrio de ~8.05 en toda la región en los primeros 50 m de profundidad (figs. 17 y 18 a). Por otro lado, debajo de 50 m se detectó una separación por pH entre regiones norte-sur. Esta separación se observa más claramente a partir de los 100 m de profundidad, en donde el pH fue ~0.1 unidades más alto hacia el norte que en el sur de PE, producto de la advección de masas de agua. Esto parece ocurrir debido a que hacia el sur se detectó AESs por debajo de 80 m, la cual se caracteriza por presentar pHs de ~7.5, de tal manera que las isoclinas de pH de

7.7 observadas al sur de PE hasta 50 m, pueden ser el resultado de la influencia del AESs hacia la superficie (fig. 17a).

Durante el invierno de 2007, los valores de pH en los primeros 50 m se encontraron muy cercanos al valor en equilibrio de ~ 8.05 (figs. 17b y 18b). Al igual que febrero 2006, durante este invierno, se presentaron diferencias en el pH entre el norte y sur de PE por debajo de 50 m, con ~ 0.2 unidades menores hacia el sur de acuerdo a los perfiles promedio de la figura 18b. En el transecto de pH (fig. 17b) se detectó que hacia el norte de PE los valores de pH oscilaron entre 7.6 y 7.8, mientras que hacia el sur variaron de 7.4 a 7.6 (fig. 17b). Además, la presencia de AESs en el sur de PE fue detectada con pHs de ~ 7.5 que incursionaron hasta ~ 100 m de profundidad, mientras que en el norte de PE, el pH varió de 7.6 a 7.7 a esas profundidades.

A diferencia de los inviernos 2006 y 2007, en el invierno de 2008 se detectaron en general valores más altos de pH en la superficie, los cuales fluctuaron de ~ 8 a 8.2 (fig. 17c). Aunado a esto, debajo de 50 m fue más evidente la separación por pH entre el norte y el sur de PE, lo cual se puede observar en los perfiles promedio (fig. 18c) y en el transecto de la figura 17c, en donde el pH varió de ~ 7.7 a 7.9 en el norte, y de 7.4 a ~ 7.5 en el sur, estos últimos valores característicos del AESs.

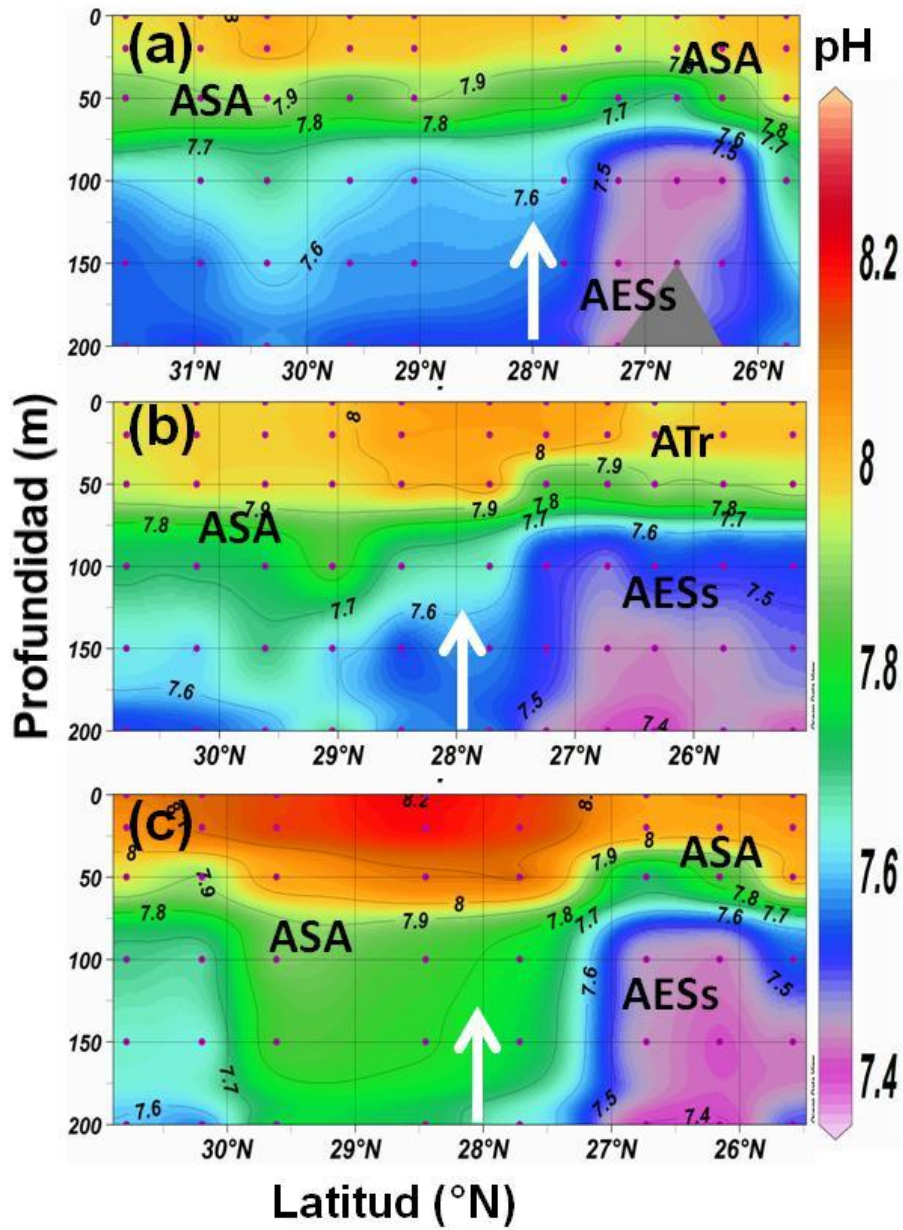


Figura 17. Transectos verticales de pH. (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas blancas indican la latitud de PE.

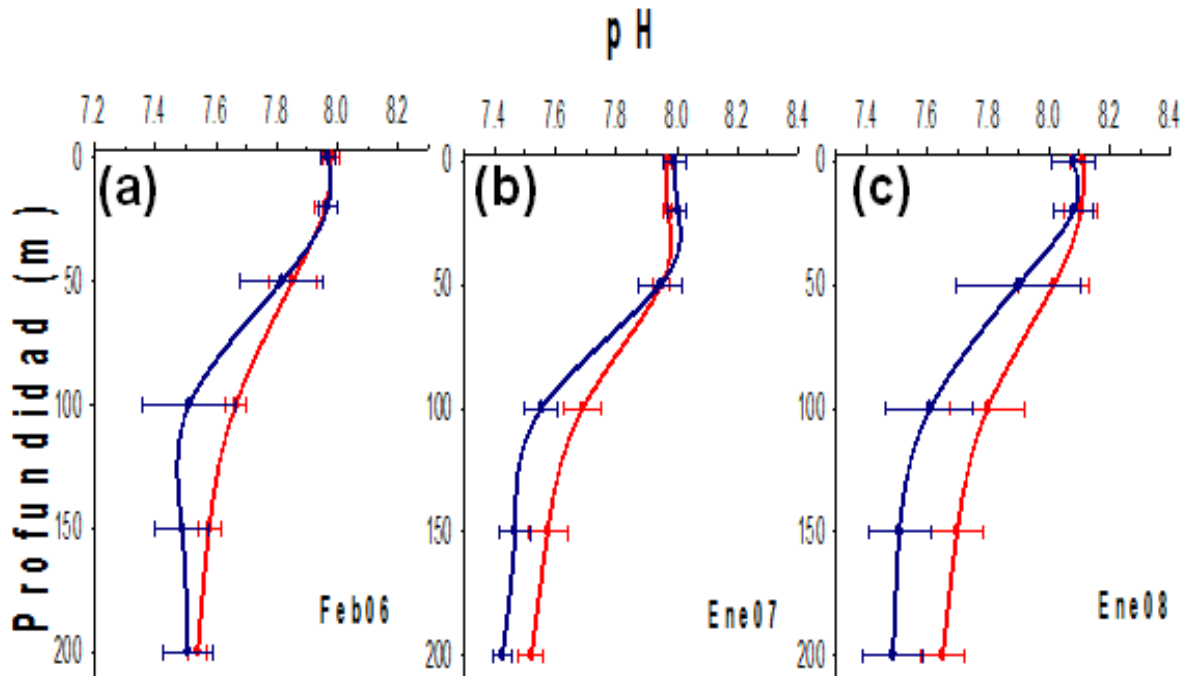


Figura 18. Perfiles promedio de pH. (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007 y (c) enero de 2008. Los promedios se calcularon para cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

3.3.2. Primavera

Como resultado de la presencia de ASA en toda las CBC los perfiles promedio muestran que no hubo diferencias de pH en toda la columna de agua en abril del 2006 (figs. 19a y 20a). La excepción fue en la zonas costeras, en donde a los 20 m se observaron fluctuaciones de pH de ~7.8 y 8 (fig. 21a), producto de los eventos de surgencias. Por otro lado, hacia el norte de PE el pH varió de 7.6 a 7.8 debajo de 50 m de profundidad, mientras que hacia el sur fue muy similar con pHs

de 7.4 a 7.8 (fig. 19a). Por debajo de ~170 m los valores de pH de 7.4 y 7.5 estuvieron asociados al AESs. En la región norte esta influencia del AESs fue mas profunda que en la región sur (fig. 19a). El número de muestras de pH disminuyó considerablemente durante abril 2007. Sin embargo, con los pocos datos obtenidos se observó que el pH se comportó muy similar a la primavera de 2006, en donde no se detectaron diferencias de pH entre el norte y sur de PE, con valores cercanos al valor en equilibrio en los primeros 50 m (fig. 19b y 20b). Al igual que en abril 2006, se detectaron valores de pH de 7.8 a los 20 m de profundidad en la zona costera debidos al transporte de aguas profundas por las surgencias (fig. 21b). Por otro lado, los pHs de 7.8 y 7.7 encontrados de 50 a 100 m de profundidad estuvieron asociados al ASA, mientras que los valores menores a 7.6 se atribuyeron a la incursión del AESs, la cual tuvo una mayor influencia hacia el sur de PE que hacia el norte (fig. 19b).

En abril de 2008 se obtuvieron los pHs más altos de los tres muestreos de primavera. Por ejemplo, de los 0 a 20 m de profundidad el pH fue de 8.2 al sur de PE, mientras que en el norte fue de ~8.1 (fig. 19c). Al igual que las primaveras de 2006 y 2007, en la zona costera al norte de PE se detectaron pHs de ~7.7 a 20 m de profundidad (fig. 21c). Aunado a lo anterior, no se observaron diferencias de pH en la columna de agua entre el norte y sur de PE (fig. 20c).

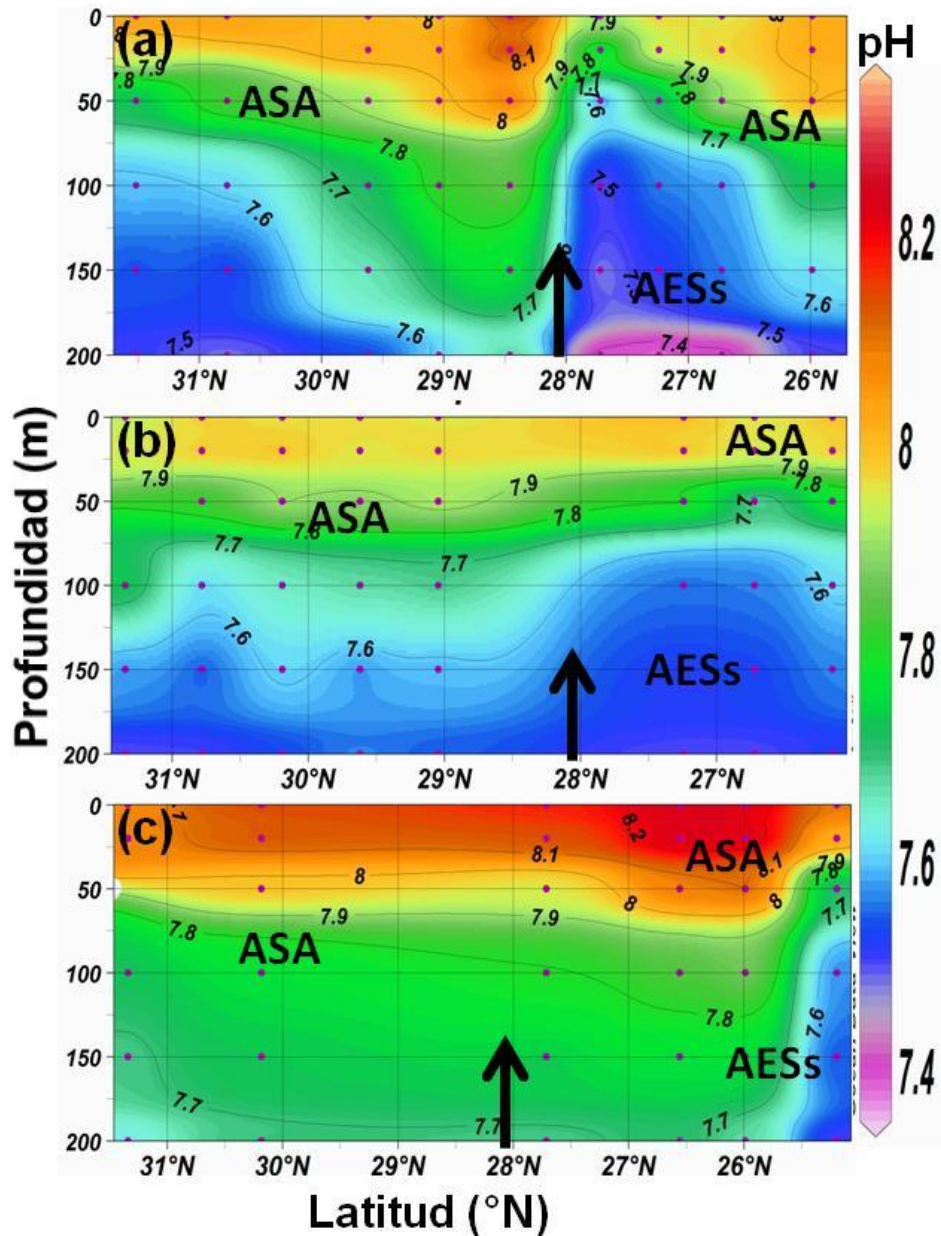


Figura 19. Transectos verticales de pH. (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la latitud de PE.

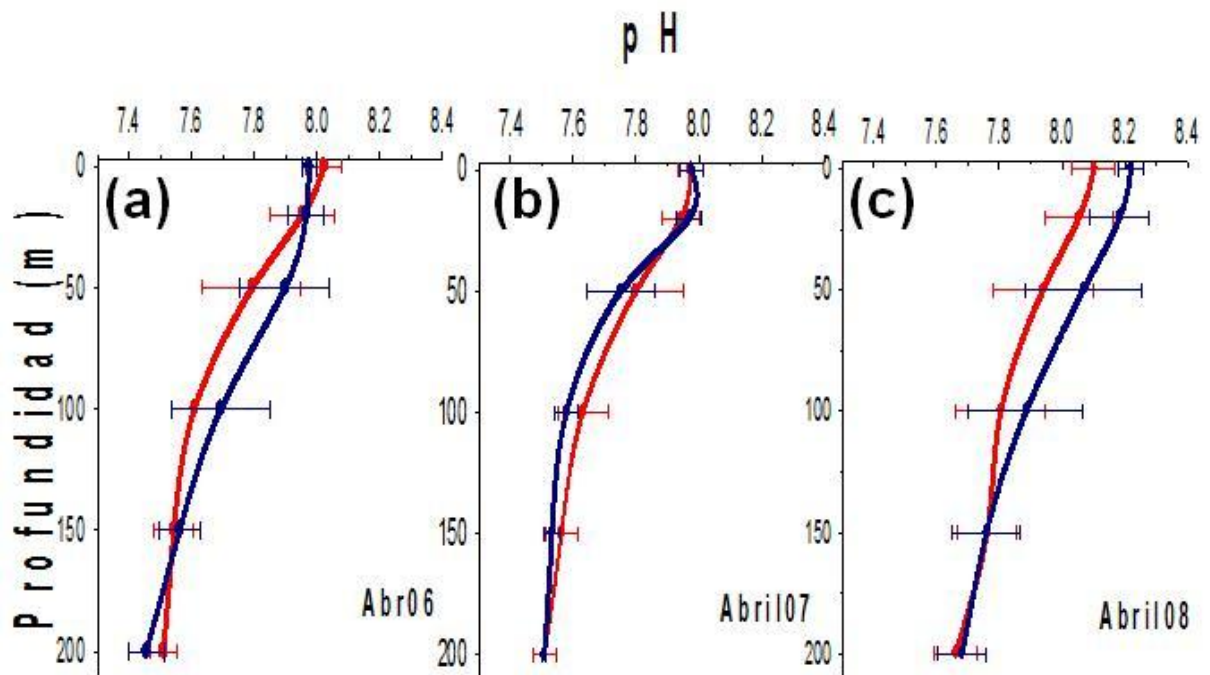


Figura 20. Perfiles promedio de pH. (a) abril de 2006, (b) abril de 2007 y (c) abril de 2008. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar. Al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

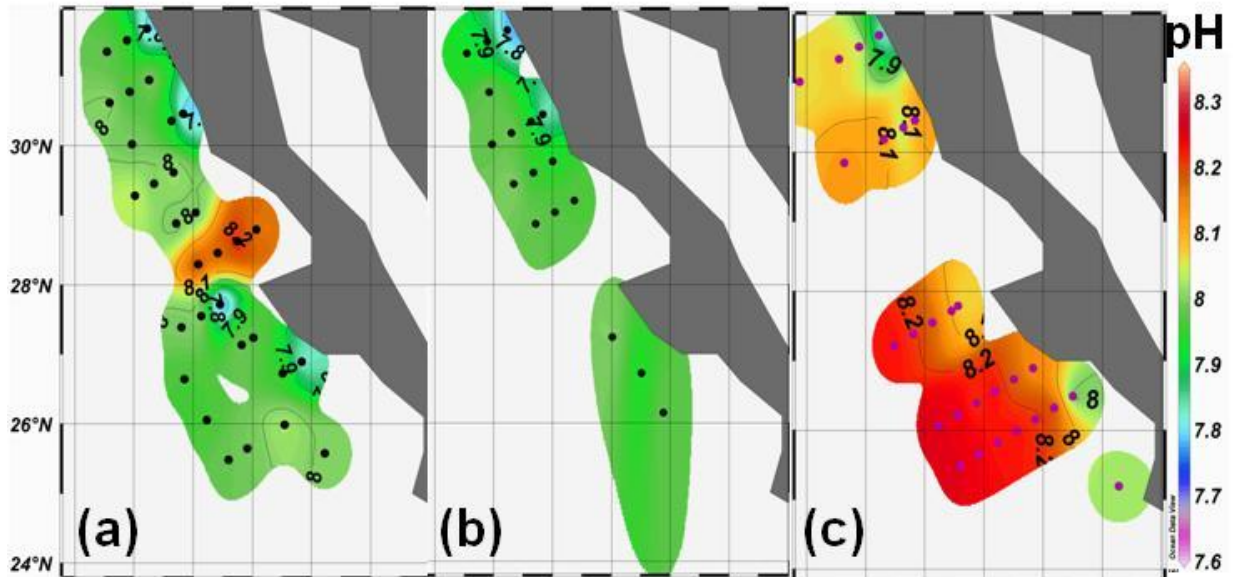


Figura 21. Mapa de pH a 20 m de profundidad, de los muestreos de primavera (a) 2006, (b) 2007 y (c) 2008.

3.3.3. Verano

El verano presentó variaciones de pH tanto en la superficie como en la vertical. Primeramente, resaltan en verano valores de pH más altos en comparación con el resto de los muestreos, además de que la separación entre regiones norte-sur fue más evidente. Durante julio 2006 los valores en la superficie al norte de PE fueron cercanos a 8.05, mientras que al sur fueron mayores a 8.1 (fig. 22a), aún cuando no hubo evidencias marcadas en el consumo de CO₂ por parte del fitoplancton que aumentarían el pH, ya que las concentraciones de clorofila no fueron tan altas como las observadas en primavera. En los perfiles promedio de pH se observó que debajo de los 50 m, hubo una clara separación de ~0.2 unidades de pH, con valores al norte de PE entre 7.8 y 7.9 típicos de ASA

(fig. 23a), y menores a 7.6 en el sur, asociados a la influencia del AESs (fig. 22a). Por otro lado, el mapa de pH de 20 m de profundidad muestra que en la zona costera hacia el sur de Punta Baja se presentaron valores de ~ 7.7 , lo cual fue consistente en los 3 veranos muestreados (fig. 24a).

Durante agosto 2007 el pH fue más alto en comparación con el verano anterior. En el transecto y los perfiles promedio (figs. 22 y 23b) se observa que en la superficie estuvo entre 8 y ~ 8.3 . De la misma manera que en verano anterior, se observó una clara separación de ~ 0.2 unidades de pH por debajo de los 50 m, con valores al norte de PE entre 7.7 y 7.9 típicos de ASA, y al sur con valores de 7.6 asociado a la presencia de AESs (fig. 22b). En este muestreo, al igual que en el verano del 2006, se detectaron valores de pH de ~ 7.7 en 20 m de profundidad en la zona costera a sur de Punta Baja, tal como lo muestra la figura 24b.

En julio de 2008 se midieron los valores más altos de pH en comparación con los veranos anteriores y en general de todos los muestreos realizados. De acuerdo al transecto de la figura 22c, al norte de PE el pH en los primeros 50 m fue de 8.1 a 8.35, mientras que en toda la región del sur el pH fue cercano al valor en equilibrio (8.05). Por otro lado, los promedios de pH muestran una diferencia entre el norte y el sur de ~ 0.3 unidades (fig. 23c), ya que el pH por debajo de los 50 m de profundidad en el norte fue de 7.9 a 7.6, mientras que en el sur fue de 7.6 a 7.4. Al igual que en el 2006 y 2007, en este verano se detectaron pHs de ~ 7.7 en la zona costera al sur de Punta Baja (fig. 24c).

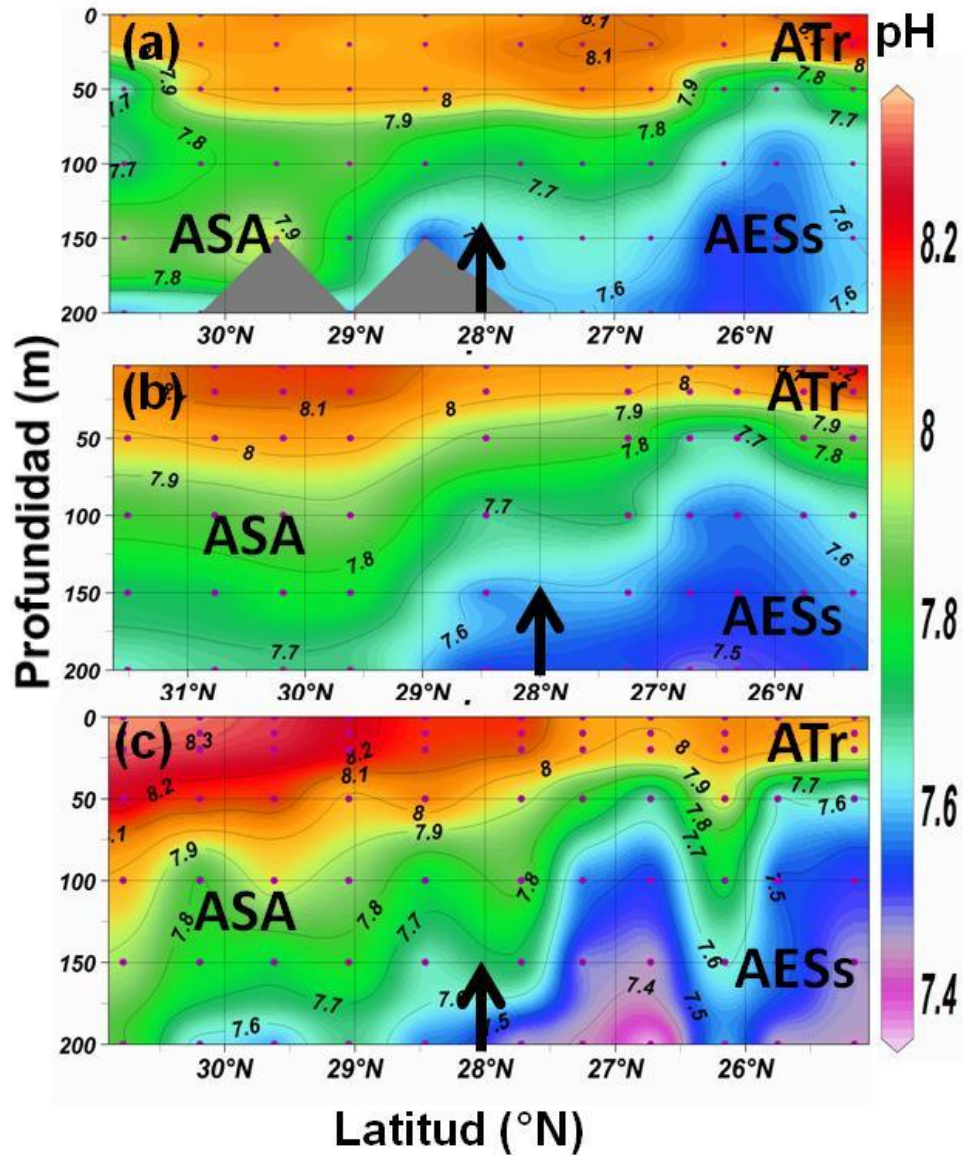


Figura 22. Transectos verticales de pH. (a) julio de 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la latitud de PE.

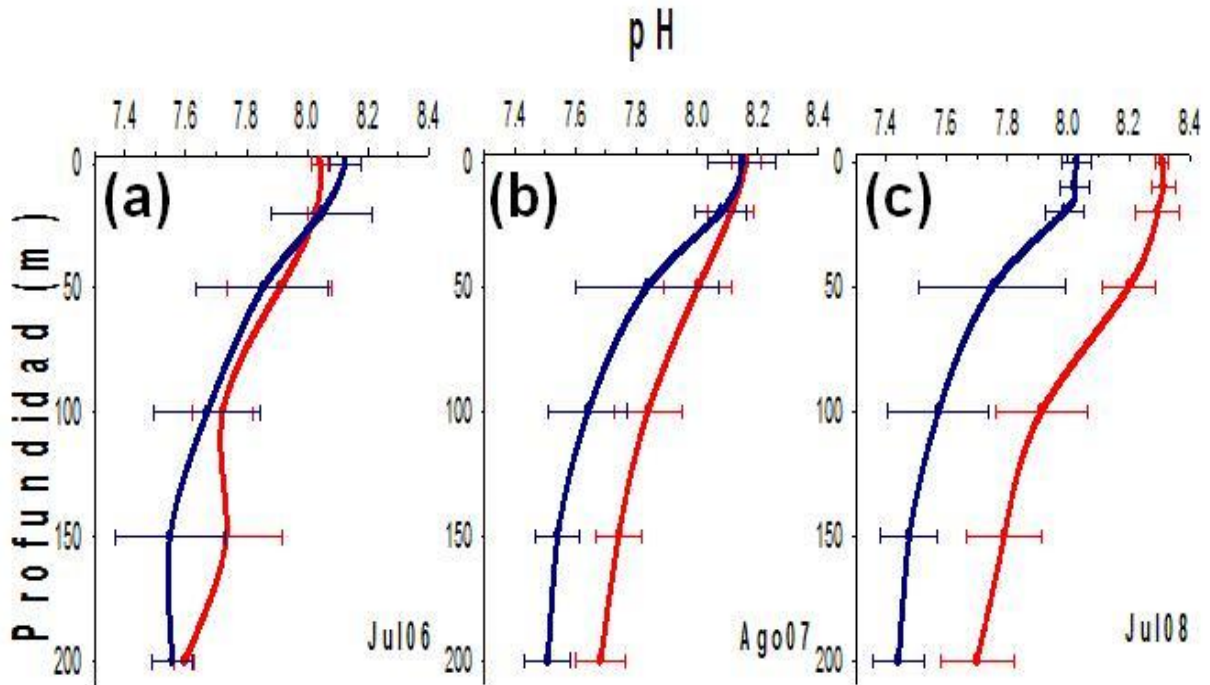


Figura 23. Perfiles promedio de pH. (a) julio de 2006, (b) agosto de 2007 y (c) julio de 2008. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

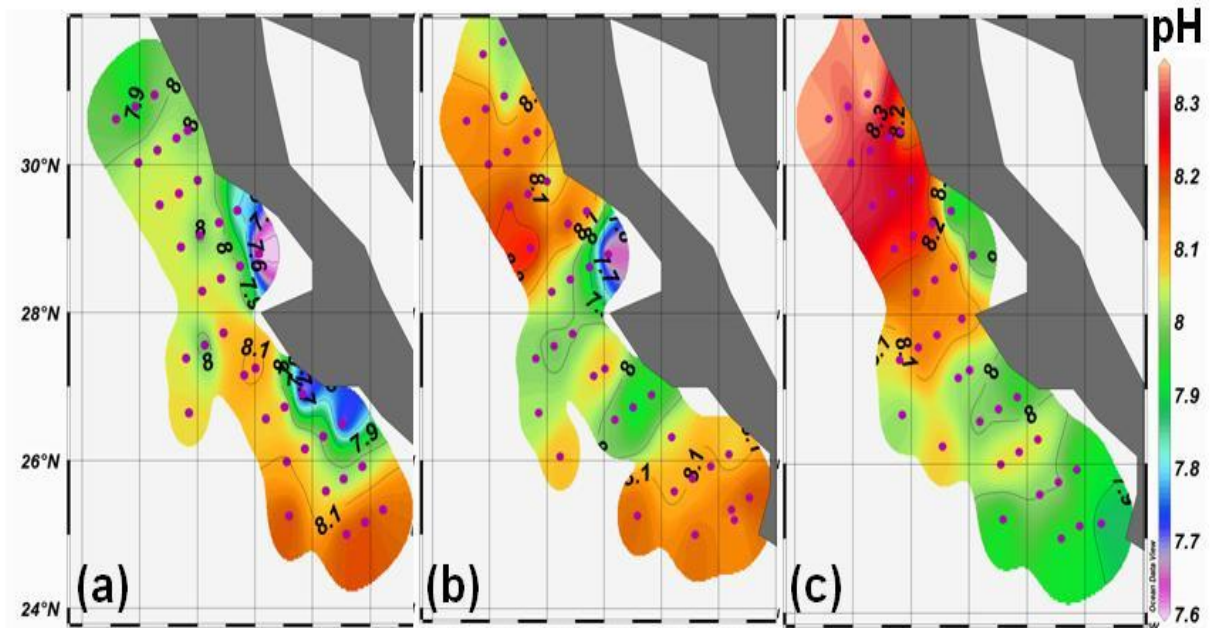


Figura 24. Mapa de pH a 20 m de profundidad de los muestreos de a) verano 2006, b) 2007 y c) 2008.

3.4. Clorofilas

En las imágenes de satélite de clorofila para los tres inviernos, 2006, 2007 y 2008, se encontró que las concentraciones de clorofila (Chla) fueron bajas, con valores de $\sim 1 \text{ mg m}^{-3}$ (fig. 25 a, b y c). Esta baja biomasa, se encontró tanto en la región costera como en la oceánica, lo cual fue un indicador del mínimo efecto vía procesos biológicos al pH. Un escenario diferente ocurrió en las tres primaveras, debido a los eventos de surgencias costeras, los cuales promovieron altas biomásas de fitoplancton mayores a 10 mg m^{-3} (fig. 25 d, e y f). En esta época se esperaba observar valores de pH más altos producto del alto consumo de CID por

el fitoplancton. Sin embargo, el agua transportada por surgencias es normalmente de pH bajo y su transporte es frecuente en esta época, de tal manera que se encontró una variación muy marcada de pH en toda la columna de agua, con pHs en la superficie muy cercanos al valor en equilibrio (fig. 19 a, b y c), mientras que en 20 y 50 m variaron desde 7.6 a ~8.3, como fue el caso de abril de 2008 (fig. 19c). Por otro lado, durante los veranos, se detectó una disminución en las concentraciones de clorofilas a $\sim 1 \text{ mg m}^{-3}$ (figs. 28 g, h, i). Posiblemente ante la marcada disminución de eventos de surgencia. Sin embargo, fue en esta época cuando se detectaron los valores de pH más altos, con valores de hasta ~8.4 en julio de 2008 (fig. 22c). Además, se detectó una región justo al sur de PE, donde de manera frecuente en los tres veranos se presentó un florecimiento de fitoplancton, en donde se observaron concentraciones de $\sim 5 \text{ mg m}^{-3}$.

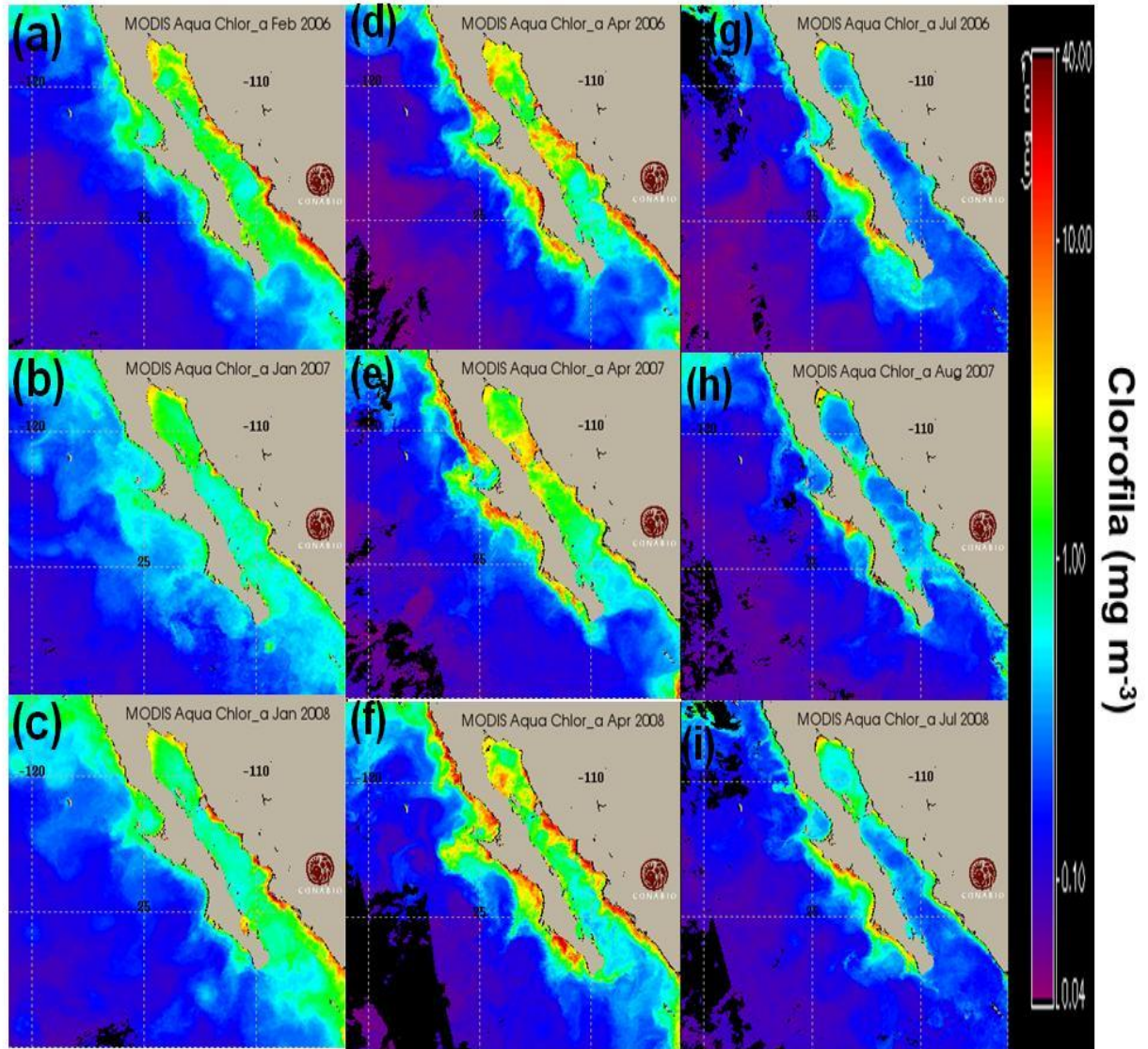


Figura 25. Imágenes de satélite de clorofila (Chla) en mg m^{-3} correspondientes a los 9 muestreos realizados; inviernos: (a) febrero de 2006, (b) enero de 2007, (c) enero de 2008; primaveras: (d) abril de 2006, (e) abril de 2007 y (f) abril de 2008; veranos: (g) julio de 2006, (h) agosto de 2007 y (i) julio de 2008.

4. Discusiones

En este trabajo se describen las variaciones estacionales de pH observadas en las CBC en base al análisis de nueve cruceros. Se observaron efectos directos de los cambios estacionales en las condiciones oceanográficas sobre el pH, debidos a procesos de advección de masas de agua, surgencias y a procesos biológicos en zonas identificadas por su alta productividad (Gaxiola Castro *et al.* 2010). Estos procesos modificaron el pH en dos porciones de la columna de agua.

En los primeros 50 m, el pH incrementó sus valores por arriba de ~8.2 durante el verano debido principalmente al proceso de fotosíntesis; mientras que durante eventos de surgencias el pH fluctuó de ~7.8 a 7.6. En aguas que se comportan como oligotróficas se observó un patrón diferente en que las aguas superficiales adquieren valores de pH cercanos al valor en equilibrio (~8.05) con la atmósfera. Esto se ha reportado en mediciones de $p\text{CO}_2$ para las CBC por De la Cruz *et al.* (2010).

En la porción “entre los 50 y 200 m”, los cambios por arriba de 0.2 unidades de pH debidos sólo a la ausencia o presencia de las masas de agua descritas en este trabajo, permiten resaltar a la advección como el principal proceso que modifica el pH a esas profundidades. Aunque existen otros procesos como la respiración y disolución de carbonatos que pueden modificar el pH, la medición de su contribución requiere experimentos específicos. En toda la región en los primeros 200 m se detectaron básicamente dos masas de agua: ASA y AESs. Cuando dominó el ASA se detectaron valores de pH que fluctuaron entre 7.7-7.9, mientras que cuando el AESs incursionó sobre la plataforma continental el pH

disminuyó a valores menores a 7.7 (fig. 16). La masa de agua conocida como ATr, sólo se observó en la parte sur como producto de la mezcla del ASA con aguas tropicales y subtropicales. Sin embargo es difícil asignarle valores de pH a dicha masa de agua ya que al estar en la superficie adquiere un valor cercano a ~8.05 debido al intercambio con la atmósfera.

Durante los tres inviernos muestreados el pH se caracterizó por presentar valores cercanos al valor en equilibrio en las aguas superficiales, mientras que por debajo de los 50 m se detectaron claras diferencias de salinidad y pH entre el norte y el sur de PE (fig. 5 y 18). Durante el invierno las aguas superficiales se distinguieron por presentar bajas concentraciones de clorofilas, (figs. 25a, b y c), consistente con estudios previos en la región (Peterson *et al.* 2006, Gaxiola Castro *et al.* 2010). Además, esta época se caracteriza por presentar un debilitamiento de los vientos del noroeste que se refleja en la ausencia de surgencias costeras (Castro y Martínez 2010), y favorece la existencia de una mayor estratificación (Durazo *et al.* 2010, Gaxiola Castro *et al.* 2010).

Por debajo de los 50 m se detectó una clara diferencia en salinidad y temperatura entre el norte y el sur de PE, debido a la variación espacial de las masas de agua. Hacia el norte de PE hubo una mayor influencia de ASA, mientras que hacia el sur el AESs tuvo un mayor dominio. Sin embargo, el AESs también se pudo detectar claramente en el norte a profundidades cercanas a los 100 m (fig. 5). Esta observación ha sido descrita por Durazo *et al.* (2010), quienes indican que en todas las estaciones del año, excepto en primavera, existe un flujo hacia el polo de la contracorriente subsuperficial costera formada por AESs, que es más fuerte al sur de PE y que alcanza menores profundidades en el norte. Los cambios

estacionales en la circulación superficial favorecen la entrada de ATS y AESs al sur de PE, región en la cual se ha detectado una contracorriente costera de mayor intensidad en forma de un flujo hacia el polo (Lynn y Simpson, 1987, Durazo *et al.* 2010). Estas condiciones hidrológicas permiten explicar la diferencia encontrada en los valores de pH en la columna de agua en las CBC los cuales son más altos al norte de PE y más bajos hacia el sur debido a que cada masa de agua tiene sus propias características físicas y químicas, y por tanto, los valores de pH se comportan como una propiedad conservativa a esas profundidades. Anteriormente se señaló que el AESs presentó los valores más bajos de pH lo que sugiere una posible incursión o transporte hacia la superficie vía surgencias que se reflejaría en valores más bajos de pH en la columna de agua. Este resultado fue consistente en los tres cruceros muestreados del invierno de 2006 a 2008.

A diferencia del invierno, durante la primavera se observaron variaciones de pH en las aguas superficiales de las CBC, con valores de pH de ~7.6 a >8.1. La variabilidad del pH en la superficie se atribuyó a la presencia de zonas de alta productividad primaria que promueven aumentos en el pH. Sin embargo, cuando las surgencias recientes transportan aguas ricas en CO₂ ocurre lo contrario y el pH disminuye. Esta respuesta del pH a las surgencias y a los efectos biológicos las han reportado otros autores en estudios realizados en aguas superficiales de las costas del Pacífico y en el Golfo de California (Zirino *et al.* 1982, Zirino y Lieberman 1985, Fuhrmann y Zirino 1988). Cabe aclarar que aun cuando la biomasa sea mayor en esta época, el pH no resulta tan alto como en el verano. Una diferencia adicional respecto al invierno fue que en aguas subsuperficiales no se encontraron diferencias de pH por debajo de los 50 m entre las regiones al

norte y sur de PE. Esto se explica debido a que el ASA dominó la región con un mayor flujo de agua como se muestra en la figura 7, lo cual se ha reportado como un comportamiento típico de esta estación (Lynn y Simpson 1987, Durazo *et al.* 2010).

El verano en la superficie, podría considerarse como una época de transición en las condiciones oceanográficas entre primavera e invierno. En los tres cruceros de verano, se observó en la superficie una disminución del dominio de ASA de norte a sur, en la cual se detectaron los valores más altos de pH (~ 8.1 a 8.3, fig. 22). Sin embargo, éstos sólo se observaron al norte de PE y coincidieron con el área donde el ASA se detectó con salinidades <34 (fig. 13), mientras que en las secciones más al sur las aguas modificaron su temperatura hasta conformar una mezcla entre ASA y ATS (como lo reportan Durazo *et al.* 2010), en las cuales el pH fue cercano a 8.1. Durazo *et al.* (2010) señalan que en verano se presentan vientos más débiles y que hay un incremento en la ganancia de calor por el océano que propicia la estratificación vertical. Esto permite suponer que la zona donde el pH fue mayor a 8.1, fue producto de agua con mayor tiempo de residencia, que previamente tuvo gran cantidad de nutrientes y CID y que fue transportada por surgencias hacia la superficie. Esto sugiere que la historia de esta agua de mayor pH está relacionada con el CID consumido por procesos biológicos hasta que hubo disponibilidad de nutrientes, lo que dio como resultado pHs relativamente más altos. Este proceso podría ser similar al descrito para aguas al sur de los umbrales del Golfo de California donde Zirino y Lieberman (1985) midieron pHs mayores a 8.3.

Durante el verano se notó la influencia del AESs hacia el norte, pero su presencia se detectó por debajo de los 180 m (fig. 13). Esto explica por qué en la región norte los valores más bajos de pH se encontraron más profundos que en el invierno. Se ha reportado que la contracorriente suele ser también intensa en esta temporada del año y que esta intensificación de verano ha sido observada también en el sur de California (Gay y Chereskin 2009, Durazo *et al.* 2010). Por lo tanto, el pH se vio modificado en función de procesos biológicos como se observó en primavera-verano, y disminuyó a valores por debajo de ~7.9 debido al transporte de aguas subsuperficiales. Sin embargo, los mayores valores de pH registrados en el verano en la región norte parecen estar asociados a mayores tiempos de residencia posterior a los eventos de surgencias. Se ha reportado un comportamiento similar en espacio y tiempo en mediciones de pCO₂ superficiales a lo largo de la CBC, el cual se atribuye a eventos de surgencias y a la advección de masas de agua (Hernández-Ayón *et al.* 2010).

De las observaciones entre 50 y 200 m resaltan las variaciones temporales de pH que ocurren por la influencia de las masas de agua ASA y AESs. Se encontró que el ASA presenta valores más altos de pH que el AESs. Por lo tanto, el dominio de la primera sobre la segunda generará escenarios como los encontrados en primavera, mientras que una menor presencia de ASA y la incursión de AESs producen los escenarios observados en verano e invierno. La poca presencia de ATr no permite observar su efecto en el pH, ni tampoco caracterizarlo, pero sin duda el agua subtropical modifica el pH en la zona sur como lo sugiere Franco-Nobela (2009). Por lo anterior, los datos del presente estudio sugieren que los mecanismos descritos son los principales causantes de

los distintos escenarios espacio-temporales del pH en las aguas superficiales y subsuperficiales frente a las costas de Baja California.

Además de las características antes mencionadas sobre la variación estacional y espacial, en los últimos años se ha reportado una serie de eventos interanuales en la región IMECOCAL que podrían tener efectos adicionales en la variación del pH en dicha zona. Por lo tanto será necesario evaluar los eventos reportados durante el periodo de muestreo entre febrero de 2006 y julio de 2008. Durazo (2009) y Gaxiola *et al.* (2008), reportaron que se presentaron anomalías negativas de salinidad y Chl_a, respectivamente, atribuidas a la presencia de un volumen anómalamente mayor del ASA en la región IMECOCAL, que inició en verano de 2002 y terminó en la primavera de 2006. Posterior a este evento y a finales de ese mismo año, inició un periodo de anomalías de salinidad y temperatura, atribuidas al fenómeno de El Niño (EN) que terminó en primavera de 2007 (McPhaden 2008). Posterior a este evento comenzó un periodo La Niña (LN) hacia finales de 2007 que terminó en primavera de 2008 (Durazo 2009, Goericke *et al.* 2008) (fig. 26, tomada de Gaxiola *et al.* 2008).

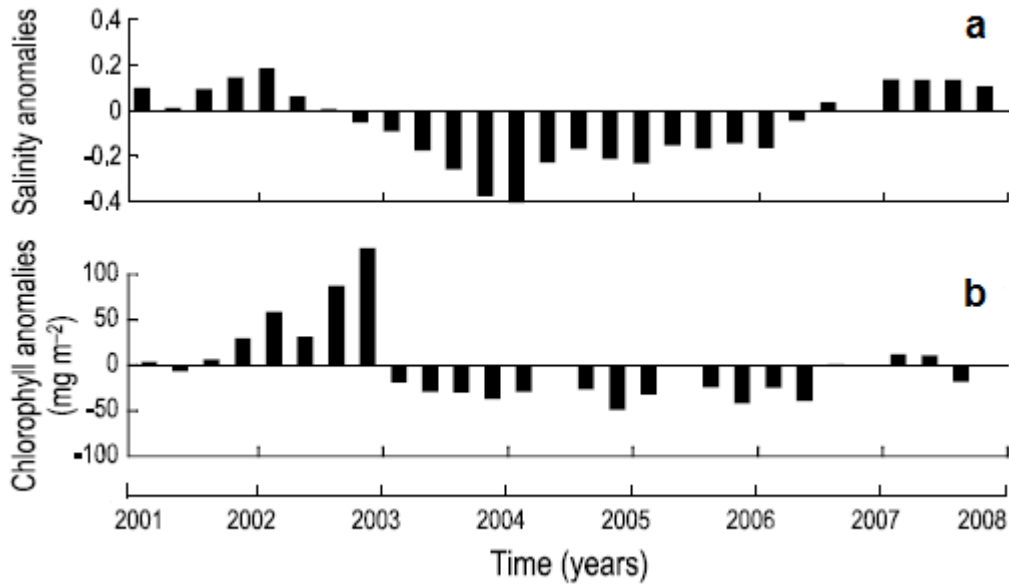


Figura 26. Series de tiempo (2001-2007) de: (a) valor medio de las anomalías de salinidad a 10 m de profundidad para la línea 110, (b) valor medio de las anomalías de clorofila –a integrada en la columna de agua (mg·m⁻²) para la línea 110. Las barras indican las anomalías de cada uno de los meses.

Por lo anterior, es posible ubicar los muestreos de este trabajo en cada uno de esos eventos interanuales como se resume en la tabla II.

Tabla II. Relación de los eventos interanuales y muestreos de febrero de 2006 a julio de 2008. ASA= Se refiere al evento relacionado a la presencia de un volumen anómalamente mayor de Agua del Subártico (ASA); CN= Periodo de condiciones “Normales”; EN= Condiciones El Niño; LN= Condiciones La Niña.

Feb06	Abr06	Jul06	Ene07	Abr07	Ago07	Ene08	Abr08	Jul08
ASA	ASA	CN	EN	EN	CN	LN	LN	CN

En el transecto de salinidad de febrero de 2006 mostrado en la figura 5a, se observa que el flujo del ASA dominó toda la región en los primeros ~ 100 – 150 m, tal como lo reportaron Gaxiola Castro *et al.* (2008), Durazo (2009) y Goericke *et al.* (2008). El pH tuvo una respuesta con valores característicos mayores a 7.7 y hasta 8.0 como resultado de la presencia de agua de pH más cerca del valor en equilibrio entre el océano y la atmósfera.

Por otro lado, en el caso de abr06 es difícil relacionar los pHs medidos en la columna de agua con la anomalía del ASA debido a dos factores: 1) En ésta época es cuando esta masa de agua domina la región IMECOCAL (Lynn y Simpson 1987, Peterson *et al.* 2007, Durazo 2009), y 2) Se ha sugerido que la intrusión anómala de ASA finalizó en la primavera del 2006 (Durazo, 2009). Por tanto se puede considerar que las condiciones hidrológicas en dicho muestreo estaban volviendo a la normalidad (fig. 26).

Anteriormente se mostró en la tabla II que durante el muestreo de ene07 se presentaron condiciones de EN. En este periodo se reportó la entrada de la masa de agua ATr proveniente del sur sólo hasta PE en los primeros 100 m (figs. 3b, 4b y 5b; McPhaden 2008, Durazo 2009), con valores muy cercanos al valor en equilibrio. Se reportó también que no se detectó la incursión de dicha masa de agua hacia el norte de PE, lo cual se atribuyó a que en el 2007 el evento interanual se catalogó como “Niño débil”. Por su parte los valores de pH hacia el norte de PE fueron valores característicos a los medidos en el ASA (fig. 17b).

Durante abr07 se reportó la conclusión del evento de EN (Gaxiola Castro *et al.* 2008, McPhaden 2008, Durazo 2009, Goericke *et al.* 2008), de tal manera que al

igual que abr06 no se detectó una influencia en las mediciones de las diferentes variables a las observadas bajo la influencia típica de ASA (figs. 6c, 7c, y 19c).

El caso de enero del 2008 fue catalogado como un año donde se detectaron condiciones de La Niña, y fue cuando se observaron los valores de pH más altos en toda la columna de agua hacia el norte de PE en comparación con los inviernos muestreados en feb06 y ene07 (figs. 18 a y b). Lo anterior se atribuye a que durante este evento hubo un incremento de clorofilas producto del enriquecimiento de nutrientes y CO₂ ocasionado por un levantamiento de las isopícnas, por lo que seguramente el fitoplancton aprovechó la captación del carbono de tal manera que la biomasa de clorofilas se incrementó al igual que el pH.

Finalmente, en abril del 2008 terminó el periodo de LN (Durazo, 2009) y fue el regreso a condiciones normales con un dominio del ASA (fig. 6c). A diferencia de los meses anteriores durante este período se encontraron los valores más altos de pH. Debido a que aun permanecía la señal de los levantamientos de aguas subsuperficiales provocados por LN. Adicionalmente durante esta época se suma el efecto de enriquecimiento de nutrientes superficiales por surgencias costeras.

De acuerdo a lo anterior, se destaca que las señales de las variaciones interanuales, estacionales y espaciales no sólo se observan en cambios en las variables como temperatura y salinidad, sino que también en las variables del sistema del CO₂ como el pH. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados de este trabajo, el pH puede ser usado como un trazador de masas de agua en las costas de la Baja California.

5. Conclusiones

- Los principales procesos que modificaron el pH en la superficie fueron: interacción océano y la atmósfera, surgencias costeras, fotosíntesis y estructuras de mesoescala. Por debajo de los ~70 m los procesos de advección y mezcla provocaron las variaciones de pH.
- Al igual que en T y S, se encontró que el pH, por debajo de los ~70 m, varía espacialmente en dos regiones. Al Sur de Pta. Eugenia el pH es consistentemente más bajo que hacia el Norte con diferencias entre 0.2 a 0.3 unidades.
- El ASA presentó valores de pH de 7.7 a 7.9 y en el ASsE el pH fue de 7.4 a 7.5.
- Se encontró una variación estacional de pH, el pH fue modificado por distintos procesos característicos de cada estación:

INVIERNO: interacción océano-atmósfera. Hacia el norte el dominio del ASA, y hacia el sur la influencia de aguas tropical, subtropical y ecuatorial.

PRIMAVERA: interacción océano-atmósfera, fotosíntesis y surgencias costeras. Debajo de 50 m, debido al dominio del ASA, no se encontraron diferencias espaciales en el pH.

VERANO: La fotosíntesis y la advección de masas de agua. Durante esta estación, se presenta la influencia de aguas de origen tropical y subtropical, además se presenta más fuertemente el AESs que en las estaciones anteriores, de tal manera que el pH disminuye.

- Adicionalmente, las señales de las variaciones interanuales, estacionales y espaciales se observan en el pH. Por lo que el pH puede ser usado como un trazador de masas de agua en las costas de la Baja California.

6. Literatura citada.

Caldeira K, Wickett ME. 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH, *Nature*, 425, 365.

Castro R, Martínez A. 2010. Variabilidad espacial y temporal del campo del viento frente a Baja California. En: *Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997-2007: Diez años de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California*. G. Gaxiola-Castro y R. Durazo, editores. Instituto Nacional de Ecología, 470 pp.

De La Cruz–Orozco ME, Valdez–Holguín JE, Gaxiola-Castro G, Mariano–Matías M y Espinosa–Carreon TL. 2010. Flujos de CO₂ océano-atmósfera al sur de la Corriente de California. En: *Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997-2007: Diez años de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California*. G. Gaxiola-Castro y R. Durazo, editores. Instituto Nacional de Ecología, 470 pp.

Dickson AG. 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim.*, 48, 2299–2308.

Doney SC, Fabry VJ, Feely RA, Kleypas JA. 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 1, 169-192.

- Durazo, R. 2009. Climate and upper ocean variability off Baja California. México, 1997-2008. *Progress in Oceanography* 83, 361-368.
- Fabry VJ, Seibel BA, Feely RA, Orr JC. 2008. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Jour. Mar. Sci.*, 65, 414-432.
- Feely RA, Sabine CL, Hernández-Ayón M, Lanson D, Hales B. 2008. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. *Science*. 320. 1155676(1). DOI: 10.1126.
- Franco-Nobela AC. 2009. Mediciones del Sistema del Carbono, Oxígeno y Nitratos en el Pacífico Mexicano en Condiciones de Verano. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas. 60 pp.
- Fuhrmann R, Zirino A. 1988. High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Res.*, 35, 197–208.
- Gaxiola Castro G, Durazo R, Lavaniegos BE. 2008. Pelagic ecosystem response to interannual variability off Baja California. *Ciencias Marinas*. Vol. 34, 2 p. (PA: 77903)
- Gaxiola Castro G, Cepeda Morales J, Nájera Martínez S, Espinosa Carreon TL, De la Cruz Orozco ME, Sosa Avalos R, Aguirre Hernandez E, Cantu Ontiveros JP. 2010. Biomasa y producción del fitoplancton en la Corriente de California frente a Baja California. En: *Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997-2007: Diez años de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California*. G. Gaxiola-Castro y R. Durazo, editores. Instituto Nacional de Ecología, 470 pp.

- Gay PS, Chereskin TK. 2009. Mean structure and seasonal variability of the poleward undercurrent off southern California, *Jour. Geophys. Res.*, 114,C02007, doi:10.1029/2008JC004886.
- Hernández-Ayón JM, Gaxiola-Castro G, Chavez F, Takahashi T, Feely D, Sabine CL, Hales B, Lara-Lara R. 2010. Variabilidad Espacial y Temporal del Flujo de CO₂ Océano-Atmosfera En La Costa Oeste de Baja California, México En: *Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997-2007: Diez años de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California*. G. Gaxiola-Castro y R. Durazo, editores. Instituto Nacional de Ecología, 470 pp.
- Lewis E, Wallace D. 1998. Program developed for CO₂ system calculation. Ridge National Laboratory, ORNL/CDIA-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Lynn RJ, Simpson JJ. 1987. The California Current system: the seasonal variability of its physical characteristics. *Jour. Geophys. Res.*, 92, 12947–12966.
- McClatchie S, Goericke JA, Schwing FB, Bograd SJ, Charter R, Watson W, Lo N, Hill K, Gottschalk J, L'Heureux M, Xue Y, Peterson WT, Emmett R, Collins C, Gaxiola-Castro G, Durazo R, Kahru M, Mitchell BG, Hyrenbach KD, Sydeman WJ, Bradley RW, Warzybok P y Bjorkstedt E. 2008. The state of the California Current, 2007-2008: La Niña conditions and their effects on the ecosystem. *CalCOFI Reports*, 49, 39-76.
- McNeil BI, Matear RJ. 2007. Climate change feedbacks on future oceanic acidification, *Tellus B*, 59, 191-198.

- Peterson B, Emmett R, Venrick E, Mantyla A, Bograd SA, Schwing FB, Hewitt RB, Lo N, Watson W, Barlow J, Lowry M, Ralston S, Forney KA, Lavaniegos BE, Sydeman WJ, Hyrenbach D, Bradley RW, Warzybok P, Chavez F, Hunter K, Benson S, Weise M, Harvey J, Gaxiola-Castro G, Durazo R. 2006. The state of the California Current, 2005-2006: warm in the north, cool in the south. *CalCOFI Reports*, 47, 30–74.
- Sabine CL, Feely RA, Gruber N, Key RM, Lee K, Bullister JL, Wanninkhof R, Wong CS, Wallace DWR, Tilbrook B, Peng TH, Kozyr A, Ono T, Rios AF. 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305, 367-371.
- Zirino A, Clavell C, Seligman PF. 1982. Cooper and pH in the surface waters of the Eastern tropical Pacific Ocean and peruvian upwelling system. *Mar. Chem.*, 12, 25–42.
- Zirino A, Lieberman SH. 1985. Mapping strategies in chemical oceanography. In: A. Zirino (ed.), *Advances in Chemistry*. Ser. 209. Ame. Chem. Soc., Washington, DC.
- Zirino A. 1975. Measurement of the apparent pH of seawater with a combination microelectrode. *Limnol. & Oceanogr.*, 20, 654–657.