

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



ESTIMACIÓN DE LA TASA DE CALCIFICACIÓN EN TRES  
COMUNIDADES CORALINAS DEL PACÍFICO MEXICANO

T E S I S

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

**DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

PRESENTA

**CARLOS ORIÓN NORZAGARAY LÓPEZ**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. DICIEMBRE, 2015

## RESUMEN

En este escrito se presentan los resultados de estudios realizados entre 2012 y 2015 orientados a describir algunos procesos relacionados con la producción de carbonato y el crecimiento de una especie de coral, la disolución de los esqueletos, y las variaciones de factores físico-químicos en arrecifes coralinos. Aquí se describen las metodologías usadas basándose tanto en trabajo de campo como en estudios de laboratorio, los resultados más importantes y las conclusiones a las que se llegaron. En el primer lugar se presentan los resultados sobre la comparación de tres aspectos de la calcificación coralina en tres poblaciones de *Porites panamensis*: la calcificación y crecimiento de esta especie a nivel colonial, la calcificación a nivel arrecifal, y el control de la temperatura sobre la tasa de calcificación anual. El hallazgo más importante de esta parte reside en que la producción de  $\text{CaCO}_3$  por esta especie es baja, debido a una baja cobertura y un bajo crecimiento anual. Además que, en una escala anual, la calcificación presenta una relación positiva en todos los casos, pero esta relación fue distinta entre poblaciones. En una segunda parte se abordó la disolución y fragilidad de esqueletos de corales desde un punto de vista físico-químico y mecánico, esto con el fin de elucidar si la morfología tenía un rol importante en este proceso. Para esto se examinó la cinética de disolución de esqueletos de los cuatro géneros de coral más representativos de las costas del Pacífico: *Pocillopora*, *Porites*, *Psammocora*, y *Pavona*. Aquí probamos que la morfología del coral juega un papel muy importante en la disolución, la cual se ve aumentada con el área superficial. En una tercera sección se investigaron las causas de las variaciones estacionales del sistema del  $\text{CO}_2$  en el arrecife coralino de Cabo Pulmo. En donde se reporta que en aguas menores a 20 m de profundidad se detectó la influencia estacional de dos masas de agua superficiales, Agua del Golfo de California durante el invierno y Agua Tropical Superficial el resto del año, generando dos condiciones con respecto a la química del carbono en las aguas que llegan al arrecife. Finalmente, en la cuarta sección del escrito se hace un análisis descriptivo de las variaciones tanto mensuales como a escalas menores de tiempo, usando cinco meses de datos de mediciones de alta frecuencia de temperatura, pH, salinidad y oxígeno disuelto en el arrecife de Cabo Pulmo. En esta sección se resalta que la zona es altamente dinámica

y refuerza lo reportado en el capítulo anterior, que el sistema de los carbonatos es influenciado mayormente por procesos físicos, con una definida presencia de por lo menos dos masas de agua.

**Palabras clave:** arrecifes coralinos; calcificación; disolución; aragonita

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS  
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

ESTIMACIÓN DE LA TASA DE CALCIFICACIÓN EN TRES  
COMUNIDADES CORALINAS DEL PACÍFICO MEXICANO

TESIS

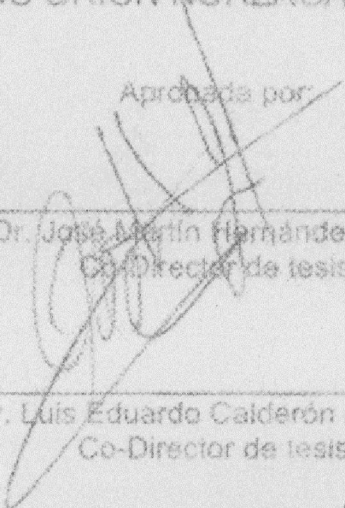
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS  
PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS


Presenta

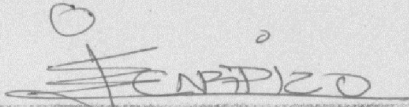
CARLOS ORIÓN NORZAGARAY LÓPEZ

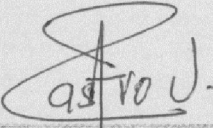
Aprobada por

  
Dr. José Martín Hernández Ayón  
Co-Director de tesis

Dr. Luis Eduardo Calderón Aguilera  
Co-Director de tesis

  
Dr. Héctor Reyes Bonilla  
Sinodal

  
Dr. Eugenio Carpizo Iruarte  
Sinodal

  
Dr. Rubén Castro Valdez  
Sinodal

## **DEDICATORIA**

*A mi querida familia (mis tres hermosas emes), mi madre Marcela, mi hermano Miguel y mi padre Miguel (Q.E.P.D.), por estar a mi lado en esta caminata, llenándola de amor, sabiduría y felicidad en las buenas, en las malas y en la peores.*

*A Umi, por estar a mi lado, brindarme paciencia y llenarme de la energía para perseguir los sueños (PSQTAM).*

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a mi familia y a Umi, ya que sin su apoyo incondicional esto nunca hubiera podido ser posible. ¡Muchas gracias! ¡Los amo! También a mis hermanos, David “Colas” y Juan Miguel, por su amistad.

Agradezco enormemente al Dr. José Martín Hernández Ayón por brindarme de forma desinteresada su apoyo, su laboratorio, su equipo, muchas horas de plática y enseñanzas, siempre entregando tu amistad. ¡Muchas gracias Martín!

Agradezco enormemente también al Dr. Luis Eduardo Calderón por creer en mí desde el inicio y bajo cualquier circunstancia, a pesar de todos los traspiés (lecciones) que aparecieron en el camino. Pero sobre todo por tus pláticas y tu amistad. ¡Muchas gracias leca!

Agradezco a mi comité de tesis, conformado por el Dr. José Martín Hernández Ayón, Dr. Luis Eduardo Calderón, Dr. Héctor Reyes, Dr. Eugenio Carpizo y por el Dr. Rubén Castro Valdez, por sus valiosos comentarios que apoyaron a mi formación académica.

Agradezco al Dr. Héctor Reyes por el apoyo para la toma de muestras para realizar el capítulo 3, el cual fue fundamental para este trabajo, también agradezco sus críticas y comentarios, ya que ayudaron a mejorar la calidad de los escritos aquí presentados.

Agradezco a la Dra. Ana Castro por su amistad y enorme apoyo durante la planeación, preparación y culminación del experimento de disolución, una parte muy importante para mi desarrollo personal y académico. Gracias Ana.

Al Oc. Mario Vega (CICESE) por las mediciones de calcio disuelto. Al Oc. I. Gradilla (UNAM) por la toma de imágenes de SEM. También al Dr. Hirata por su contribución con valiosos comentarios al escrito del artículo sobre disolución.

A los estudiantes y profesores que participaron en los seminarios de Química en el IIO, UABC, ya que sus valiosos comentarios ayudaron a construir y mejorar mi conocimiento sobre la química marina.

A las chicas ICMME, Lupy, Denisse, Bertha, Ale, Moly, Ale, Gisela, Yoli (y muchos más) por sus pláticas y momentos de trabajo-diversión sabatina recorriendo la playa.

A las chic@s del CO<sub>2</sub> de la UABC, Arturo Valencia, Norma, Gaby, Carmen, Cecy, y Ana, por su apoyo en enseñarme las técnicas de laboratorio, pero más que todo, por su alegría y buena vibra. ¡Muchas gracias y espero apoyar de vuelta!

A los chic@s del laboratorio de EPZC de CICESE, Tania, Geo, Jenny, Barby, Cecy, Rubén, Gina (y otros más) por sus pláticas y buenos momentos. Especialmente a Víctor Moreno, por apoyarme en el corte y pulido. ¡Muchas gracias!

A los chic@s del Laboratorio de Sistemas Arrecifales (UABCS) de la UABCS, Petatán, Triana, Daniel, Gaby Cruz, Héctor Reyes y otros estudiantes por su apoyo en el trabajo de campo de colecta de muestras de agua y por contagiar de buen humor el trabajo de campo. Particularmente al Biol. Mar. Arturo Ayala Bocos por su apoyo en campo y sus comentarios sobre el tercer capítulo ¡Muchas gracias a todos!

Al personal del ANP Parque Nacional Cabo Pulmo por brindar el apoyo para realizar las actividades. Especialmente al Biol. Mar. Ronald Zepeta. También quiero agradecer a los chicos de Cabo Pulmo Divers, Bryan, Mario, David, por su apoyo en la colecta de muestras.

Agradezco al Dr. Armando Trasviña por prestarme su estructura para la instalación del sensor SeapHOx en Cabo Pulmo.

Agradezco al Dr. Dr. Francisco Delgadillo y M.C. Vanesa Torres por permitirme usar el salinómetro, y al Dr. Delgadillo por brindar su conocimiento en los seminarios y en sus clases.

Agradezco al Dr. Reginaldo Durazo ya que lo aprendido en el curso de series de tiempo me permitió realizar una parte importante de esta tesis.

Agradezco al personal de la Radiología Burboa, Juan Carlos, Mayra y al Dr. Burboa, por su apoyo en la toma de placas radiográficas y por las horas de dedicación en mejorar la calidad de las imágenes de los corales. ¡Gracias!

Agradezco al CONACyT por el apoyo financiero otorgado durante mi periodo de doctorado a través del Programa de Becas Nacionales.

Agradezco al programa de doctorado en Ciencias en Oceanografía Costera del IIO/FCM, UABC, por haberme dado la oportunidad de superarme académicamente. Especialmente a Angélica Arce, por todo su apoyo en los trámites administrativos y por su buena actitud.

A mis amigos en Ensenada, Raúl, Jazz, Denise, Bertha, Ale, Moly, Norma, Augusto, y otros muy queridos, por su apoyo y momentos de diversión. Y a los que están repartidos por muchos otros lugares, muchas gracias por su amistad.

**¡Finalmente, gracias a todas las personas que directa o indirectamente me apoyaron para culminar esta parte de mi vida!**

**I. ÍNDICE**

	Página
Índice General.....	I
Lista de Tablas.....	III
Lista Figuras.....	IV
 INTRODUCCIÓN.....	 1
 JUSTIFICACIÓN.....	 8
 OBJETIVOS.....	 9
• Objetivo general	
• Objetivos específicos	
 CAPÍTULO I: Bajas tasas de calcificación y producción de carbonato de calcio en <i>Porites panamensis</i> en su distribución geográfica más norteña .....	 11
 CAPÍTULO II: Cinética de disolución y pruebas mecánicas de esqueletos en respuesta a la morfología entre genero de coral .....	 25
 CAPÍTULO III: Variaciones en la saturación de aragonita y pH en un arrecife de franja son fuertemente influenciados por condiciones oceánicas .....	 50
 CAPÍTULO IV: Variaciones de alta frecuencia en temperatura, pH y saturación de aragonita en el arrecife de Cabo Pulmo .....	 80
 CONCLUSIONES GENERALES.....	 111
LITERATURA GENERAL CITADA .....	114

**ANEXOS:**

ANEXO 1. Tablas con resultados de la cinética de disolución.....118

ANEXO 2. Relación de temperatura, salinidad y densidad para estimar la alcalinidad total en Cabo Pulmo.....120

## II. LISTA DE TABLAS

**Capítulo I. Tabla 1.** Mean  $\pm$  SD (n=number of colonies) of skeletal density, linear extension rate, calcification rate, reported for *Porites* at different study sites.

**Capítulo I. Tabla 2.** Mean annual  $\pm$  SD skeletal density, extension rate and calcification rate at study sites. (n) is the number of growth bands included in estimation by year.

**Capítulo I. Tabla 3.** A seven years based climatology of monthly mean sea-surface temperature (SST; °C)  $\pm$  SD from Bahía de Los Angeles, Cabo Pulmo and Islas Marietas. Average SST from the 2002 to 2008 period is shown.

**Capítulo II. Tabla 1.** Mean ( $\pm$  S. D.) reaction rate constant (k), mineral content, skeletal density and compressive strength of selected coral genus. The reaction order is also indicated (0 = zero; 1 = first). Compressive strength tests were based upon 4 coral samples. Exposure period of time to acidic solution was 10 min, excluding *Pocillopora* which was 20 min.

**Capítulo II. 2.** Kendall's correlation matrix based on averaged measured variables (n = 4). None of the relationships was significant ( $P \geq 0.05$ ).

**Capítulo III. Tabla 1.** Monthly mean  $\pm$  standard deviation (range) of temperature, salinity, DIC, pH<sub>sw</sub> (25 °C) and aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ) (n = 12; includes depths from 0 to 20 m). Months with presence of GCW are shaded.

**Capítulo IV. Tabla 1.** Valores de pH de muestras discretas y valores medidos por el sensor. Se aprecia que la diferencia en pH ( $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$ ) es mínima en los dos primeros valores, con un ligero desvío en el mes de junio.

**Capítulo IV. Tabla 2.** Estadística descriptiva de valores medidos de las series de temperatura, salinidad, pH<sub>sw</sub>, oxígeno disuelto (O. D.) y estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{\text{ara}}$ ). Se presentan la media  $\pm$  desviación estándar (n = 9970; \* n = 7073), el intervalo, y los valores máximo - mínimo. \*Variables calculadas con el programa CO2sys (Lewis et al, 1998) para datos medidos entre el 26 de noviembre de 2013 y el 22 de abril de 2014.

### III. LISTA DE FIGURAS

**Capítulo I. Figura 1.** Location of study sites. Bahía de Los Ángeles (A), Cabo Pulmo (B) and Islas Marietas (C).

**Capítulo I. Figura 2.** Positive X-ray image of *Porites panamensis* colony from Bahia de Los Angeles showing annual density banding pattern and estimated skeletal density along ROI (dotted rectangle).

**Capítulo I. Figura 3.** Vertical section of *Porites panamensis* positive X ray image, showing different width of growth bands from massive morphotype from Bahia de Los Angeles (A) and Cabo Pulmo (B), and encrusted in Islas Marietas (C). Scale bar 5 mm.

**Capítulo I. Figura 4.** Whisker plots of the median and 5th and 95th percentiles of skeletal density (A), extension rate (B) and calcification rate (C) at studied sites. Bahía de Los Ángeles (BLA; n=6), Cabo Pulmo (CP; n=9) and Islas Marietas (IM; n=9)

**Capítulo I. Figura 5.** Scatter diagram of calcification rate of *Porites panamensis* from Bahia de Los Angeles (BLA; crossed dots), Cabo Pulmo (CP; solid circles) and Islas Marietas (IM; solid triangles) vs. annual average SST. Regression lines (BLA solid line, CP dotted line and IM dashed line) and equation are shown. Annual average calcification (from each density band) and SST were evaluated for the 2002–2008 period.

**Capítulo II. Figura 1.** Coral skeleton images showing colony shape, including *Pocillopora* (A), *Porites* (B), *Pavona* (C), and *Psammocora* (D). Insets are a higher magnification image of the colony surface comprised by corallites. Scale bar 2.00 cm (white) and 0.25 cm (black).

**Capítulo II. Figura 2.** Plots of measured calcium ( $[Ca^{2+}]$ ) showed an evident decrease for *Porites* (A), and no trend in *Pocillopora* (B). Reaction order and reaction rate constant were obtained from best linear fit (solid lines) of cumulative calcium concentration by coral sample. Zero order reaction kinetics fit well for *Pocillopora* data (D) but not for *Porites* (C), which followed a first order reaction kinetics (E). Mean  $\pm$  S.D. (error bars) are presented.

**Capítulo II. Figura 3.** Zero order reaction kinetics plots for *Pocillopora* (A), *Pavona* (B) and *Psammocora* (C) genus. These genera followed a zero order kinetics. Mean  $\pm$  S. D. (error bars) are shown.

**Capítulo II. Figura 4.** Zero (A) and first (B) order reaction kinetics plots for *Porites* are shown. Best linear fit in B suggests *Porites* followed a first-order reaction kinetics. High variability was observed at  $\sim 3.5 \times 10^3$  s, likely caused by samples that required more acidic solution changes. Mean  $\pm$  S.D. (error bars) are presented.

**Capítulo II. Figura 5.** Scanning Electron Microscopy images from *Pocillopora* (A) and *Porites* (C), where distinct calyx structures are shown (black arrow), while B and D images (*Pocillopora* and *Porites*) shows vertically oriented growth, where internal structures are depicted (white arrow). Scale bar 500  $\mu$ m.

**Capítulo II. Figura 6.** Scanning Electron Microscopy images showing the same surface area from *Pocillopora* (A) and *Porites* (B) polished samples. In figures C and D successive dissolution stages of *Porites* skeleton after 10 and 20 min exposure to acidic solution are shown (HCl 0.3 M; pH < 3.5). Visible surface rugosity and semi-closed spaces in B has almost disappeared in D. Scale bar 500  $\mu$ m.

**Capítulo III. Figura 1.** Location of the study site. Inset A shows the study site, the location of the transect perpendicular to the beach, and the site of the temperature time series (SST  $^{\circ}$ C; black arrow). Inset B shows a diagram of the monthly collection, where each mark represents a discrete sample.

**Capítulo III. Figura 2.** Temperature and salinity plots. Dotted lines define the boundaries of the two surface water masses reported for the study area. STW = surface tropical water; GCW = Gulf of California water (Castro et al., 2006). B shows measured DIC values ( $\mu$ mol kg $^{-1}$ ), evidencing a marked seasonal gradient. C shows pH values measured at 25  $^{\circ}$ C, with higher values influenced by STW.

**Capítulo III. Figura 3.** Monthly mean values and depth for temperature (A), dissolved inorganic carbon (DIC; B), pH<sub>sw</sub> (C) and aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ; D). A good match

between the variables measured was observed, with a marked seasonal difference. Certain stratification was observed in July - August.

**Capítulo III. Figura 4.** Monthly averages (error bars are SD) for temperature, DIC and  $\Omega_{\text{arag}}$ . A: mean monthly temperature derived from satellite data for 2003 - 2014 (solid line) and in-situ temperature (open squares); B: monthly mean dissolved inorganic carbon (DIC); C: aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ). The seasonal variation in temperature is evident, resulting from the seasonal cooling related to advection of GCW, leading to higher DIC and lower  $\Omega_{\text{arag}}$  levels.

**Capítulo III. Figura 5.** Sea surface temperature (SST; °C) and annual harmonic fit (blue line) of the oceanic area near Cabo Pulmo (23 ° 32' N, -109 ° 20' W) during 1988 - 2010. This evidences that a large part of the variability in temperature ( $\approx 80\%$ ) is accounted for by seasonal variations.

**Capítulo III. Figura 6.** High-frequency measurements of temperature (blue line) and salinity (green line) reveal the presence of two water masses in Cabo Pulmo reef during December 2013 to April 2014. A SeapHOx sensor was deployed on the discrete transect at 15 m depth and 1.5 km from the shore. The red line defines the lower limit of the GCW regarding salinity, as defined by Castro et al. (2006).

**Capítulo III. Figura 7.** Effect of temperature on monthly saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ). A: in-situ  $\Omega_{\text{arag}}$  series (calculated from measured values of DIC,  $\text{pH}_{\text{sw}}$  at 25 °C and salinity; red line); and a  $\Omega_{\text{arag}}$  series set to 25 °C (blue line). B: difference between the two aragonite series ( $\Delta\Omega_{\text{arag}}$ ; bars) and temperature (red line).

**Capítulo IV. Figura 1.** Localización del área de estudio (A). En el recuadro se muestra el sitio donde se instaló el sensor SeapHOx (B y C) a 15 m de profundidad y alejado 1.5 km de la playa (estrella negra), y muestra el área con la presencia de corales (área azul).

**Capítulo IV. Figura 2.** Diferencia de pH ( $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$ ) entre el pH calculado con la referencia externa e interna. En A se muestra una serie de  $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$  reportada para ejemplificar dos escenarios no deseados: periodos de aclimatación del sensor SeapHOx (cuadros con línea discontinua) y un periodo de deriva, identificado por una marcada diferencia entre electrodos (Modificado de Bresnahan et al, 2014). En B se muestra el  $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$  obtenido

para Cabo Pulmo donde se observa un periodo inicial de aclimatación. Se indican las fechas de colecta de la muestra de calibración (círculo cerrado) y de las muestras usadas en la validación de la serie (círculos abiertos). La flecha indica la fecha del mantenimiento del sensor (con una duración de 2 h).

**Capítulo IV. Figura 3.** Evaluación de la serie de pH medida por el sensor. En A se muestra que las series de pH medidas por el sensor (líneas roja y azul) tienen una buena correspondencia con los dos primeros valores discretos (círculos negros), mientras que la serie de pH en equilibrio (línea verde) difiere del valor de pH de muestras discretas. En B se muestra que la serie de pH del sensor (línea azul) y la serie de pH en equilibrio (línea verde) tienen un patrón similar. La flecha negra indica el límite de la serie de pH usada para los análisis posteriores.

**Capítulo IV. Figura 4.** Ejemplo de periodograma usado. El periodograma corresponde a la serie de oxígeno disuelto, los picos indican las frecuencias más importantes en la serie, y se muestra el periodo de tiempo correspondiente.

**Capítulo IV. Figura 5.** Diagrama de temperatura y salinidad donde se aprecia la alternancia entre masas de agua. La línea continua define el límite inferior del AGC en salinidad (Castro et al, 2006). La escala de color corresponde a valores de pH medidos entre el 26 de noviembre de 2013 y el 22 de abril de 2014.

**Capítulo IV. Figura 6.** Registro de temperatura y salinidad (sin filtrar) medidos a 15 m de profundidad. Se incluyen imágenes del promedio semanal de TSM ( $^{\circ}\text{C}$ ; imágenes 1 - 9) y las anomalías del nivel del mar (m) para el periodo de estudio. La línea roja continua define el límite inferior del AGC (salinidad  $< 34.9$ ; Castro et al, 2000). La numeración de las imágenes de TSM y los recuadros en el gráfico de temperatura -salinidad corresponde a procesos oceanográficos explicados en el texto.

**Capítulo IV. Figura 7.** Diagramas de dispersión de valores de  $\text{pH}_{\text{sw}}$  y temperatura (A), salinidad (B) y oxígeno disuelto (C). La escala de color de cada gráfico corresponde a valores aragonita calculados ( $\Omega_{\text{ara}}$ ). En A se muestra que la relación entre el pH y aragonita con la temperatura separa los datos en dos grupos, lo cual indica la transición de ATS a AGC en diciembre.

**Capítulo IV. Figura 8.** Registro de temperatura (línea verde), salinidad (línea azul),  $\text{pH}_{\text{sw}}$ , y  $\Omega_{\text{ara}}$ . La línea roja en salinidad es el límite inferior del AGC. Se aprecia que el  $\text{pH}$  y  $\Omega_{\text{ara}}$  tuvieron buena correspondencia (las líneas rojas son una media móvil de 24 h). Las anotaciones indican episodios con la presencia de ATS y AGC.

**Capítulo IV. Figura 9.** Dos series de  $\Omega_{\text{ara}}$  medidas en Cabo Pulmo. Se presentan la serie estimada con datos del sensor (puntos grises son los datos y la línea roja continua es la media móvil de 15 días) de diciembre de 2013 a abril de 2014, y la serie mensual de mediciones discretas realizadas de diciembre de 2012 a abril de 2014 (línea negra continua; media  $\pm$  desviación estándar,  $n = 12$ ).

**Capítulo IV. Figura 10.** Series de  $\Omega_{\text{ara}}$  y temperatura medidas en el arrecife de Cabo Pulmo. Los cuadros rojos son datos de TSM de AVHRR (<http://podaac.jpl.nasa.gov/AVHRR-Pathfinder>). Los círculos negros son datos del monitoreo realizado en 2012-13. Las barras indican desviación estándar.

**Capítulo IV. Figura 11.** Serie temporal del  $\text{pH}$  en equilibrio. Abajo se contrastan los datos crudos de  $\text{pH}$ , temperatura, nivel medio del mar (m), y oxígeno disuelto (O. D.,  $\text{mL L}^{-1}$ ) para dos días: el 21 de diciembre de 2013 (izquierda) y el 22 de junio de 2014 (derecha).

## INTRODUCCIÓN

Este trabajo tuvo como propósito estimar las tasas de depósito de carbonato de calcio de corales hermatípicos en tres comunidades arrecifales del Pacífico mexicano, lo cual fue motivado por el creciente número de evidencias que apuntan hacia un descenso en el pH del océano por el fenómeno llamado “acidificación oceánica”, y sus efectos en los procesos biológicos y geoquímicos en los océanos (Kleypas et al, 1999; Manzello et al, 2008). Estos efectos no solo afectarían procesos relacionados a la calcificación de las estructuras carbonatadas, sino también a otros reservorios del carbonato de calcio como son los sedimentos en los arrecifes, los cuales están compuestos en gran parte por restos de esqueletos de coral. Por otra parte, detectar la señal de la acidificación oceánica en la zona costera es un gran reto, ya que las amplias variaciones en pH y estado de saturación de aragonita pueden llegar a enmascararla. Esto se debe a que la oceanografía de la zona costera es altamente variable, y además esa es una zona donde los procesos biogeoquímicos son muy activos, transformando, almacenando y transportando materia orgánica.

### *Dióxido de carbono y los arrecifes coralinos*

El océano ha absorbido cerca de la mitad de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, y en consecuencia el pH y la disponibilidad de carbonato ha disminuido (Feely et al, 2004). En la actualidad, la superficie del mar está sobresaturada con respecto a la calcita y aragonita (Kleypas et al, 1999), pero el pH del agua superficial de los océanos está disminuyendo a una tasa de ~0.002 unidades de pH por año (Feely et al, 2004), lo cual se

traduce en potenciales repercusiones negativas sobre la fisiología de organismos calcificadores (Allemand et al, 2011).

El sistema del CO<sub>2</sub> en agua de mar comprende el estudio del pH, el carbono inorgánico disuelto (CID), la alcalinidad total (AT) y la presión parcial del dióxido de carbono (pCO<sub>2</sub>; Riebesell et al., 2010). En el océano abierto, el CID y el pH se modifican por la actividad biológica, consumiendo CO<sub>2</sub> para la producción de materia orgánica, mientras que CO<sub>2</sub> es añadido por procesos de respiración de la materia orgánica, disolución de CO<sub>2</sub> atmosférico y por procesos de calcificación-disolución de estructuras calcáreas (Allemand et al, 2011). En arrecifes coralinos las variaciones del CID y pH se deben a una combinación de factores tanto físicos, químicos como biológicos (Venti et al, 2014). Todos estos ambientes, forman parte del sistema global del carbono.

Una variable clave en el estudio del sistema del CO<sub>2</sub> es el estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{ara}$ ), el cual indica el grado de saturación de una solución con respecto al mineral (Riebesell et al, 2010), y entre más saturada esté la solución, mejores son las condiciones para la precipitación inorgánica de cristales, y es definida como:

$$\Omega_{ara} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}}$$

En donde  $K_{sp}$  es el producto de solubilidad para una fase mineral de CaCO<sub>3</sub> (calcita, aragonita o calcita con alto contenido de magnesio). Un valor de  $\Omega_{ara} > 1$  significa que la solución está sobresaturada, y la precipitación inorgánica del mineral se ve favorecida. Ya que la concentración de calcio es casi constante, debido a que es un constituyente conservativo del agua de mar, el valor del  $\Omega_{ara}$  es mayormente función de la

concentración de iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Por otro lado, el  $\Omega_{\text{ara}}$  tiene también implícitos ciertos rasgos termodinámicos (temperatura, presión) y químicos (salinidad, carbono/pH), los cuales son considerados en su cálculo (Lewis et al, 1998).

Los corales hermatípicos son organismos coloniales simbioses que extraen carbono del agua de mar para calcificar sus esqueletos. Experimentos en laboratorio y en campo han mostrado que valores de  $\Omega_{\text{ara}} > 3$  son óptimos para el desarrollo coralino (Kleypas et al, 1999; Chan y Connolly, 2013), con una relación directa entre el  $\Omega_{\text{ara}}$  y la tasa de calcificación (Chan y Connolly, 2013). Sin embargo, esta relación no ha sido del todo comprendida (Allemand et al, 2011), pero es posible que esté relacionada con el gasto energético que conlleva alcalinizar el fluido interno del coral para así promover la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  (Cohen y Holcomb 2009; Bates et al, 2010; Cyronak et al, 2015).

Los pronósticos indican que a medida que el  $\Omega_{\text{ara}}$  disminuya, las tasas de calcificación disminuirán (Andersson y Gledhill, 2013). El  $\Omega_{\text{ara}}$  en los trópicos hace 100 años era  $4.6 \pm 0.2$ , actualmente es de  $4.0 \pm 0.2$ , y se ha proyectado que disminuirá a  $3.1 \pm 0.2$  para el año 2065, y a  $2.8 \pm 0.2$  para el 2100 (Kleypas et al, 1999). Estas condiciones adversas generan modificaciones morfológicas en los esqueletos, afectando su arquitectura interna y aumentando la porosidad, volviéndolos más frágiles (Tambutte et al, 2015). Por otra parte, experimentos de laboratorio han mostrado que un descenso en el  $\Omega_{\text{ara}}$  por disminución de 0.2 - 0.3 unidades en el pH, tiene un efecto sobre el reclutamiento y el crecimiento de corales adultos, disminuyendo su capacidad para competir por recursos como espacio y luz. Esto afecta la dinámica poblacional, modificando la estructura de la comunidad (Andersson et al, 2014; Venti et al, 2014). En este mismo sentido, Cabral-Tena et al, (2013) demostraron que *Porites panamensis*, la especie de coral masivo más

importante del Pacífico mexicano, calcifica distinto según el sexo de la colonia, por lo que los cambios en la química del CO<sub>2</sub> afectaría más a un sexo, y sugiere repercusiones negativas sobre su dinámica poblacional.

Para el Pacífico Oriental Tropical se han reportado valores bajos de  $\Omega_{\text{ara}}$ , pH y valores altos de pCO<sub>2</sub> relacionados a surgencias (Manzello et al, 2008); también se ha reportado que en los arrecifes coralinos del Pacífico mexicano se presenta un marcado patrón estacional en el  $\Omega_{\text{ara}}$  (Reyes-Bonilla et al, 2014). Esto resalta la importancia de conocer las magnitudes y causas de las variaciones naturales del sistema del CO<sub>2</sub> en estos ambientes, ya que esto permitiría conocer el régimen de valores de pH con mejor detalle. Lo anterior se traduciría en poder ajustar metodologías experimentales para que sean congruentes con condiciones medioambientales e inferir sobre posibles efectos de aclimatación de los organismos a condiciones variables de pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  (Hoffman et al, 2011; Price et al, 2012).

La zona costera se caracteriza por ser un ambiente altamente variable en términos del sistema del CO<sub>2</sub>, donde la combinación de procesos físicos y biológicos modifica la química del agua. Los procesos físicos modifican la oceanografía química de una región en el orden de horas (como son los efectos de mareas) (Price et al, 2012), días, a semanas (remolinos, frentes y surgencias; Manzello et al, 2008). En los arrecifes coralinos las variaciones en el sistema del CO<sub>2</sub> dependen de la marea (Price et al, 2012) o surgencias (Manzello et al, 2008), o por la actividad biológica de la comunidad arrecifal, que incluye los procesos de producción-respiración y calcificación-disolución (Venti et al, 2014). Sin embargo, el efecto de la actividad biológica va a depender de la geomorfología del arrecife, lo cual va a definir el tiempo de residencia del agua de mar (Lowe y Falter, 2015).

### ***Controles de la calcificación coralina***

El crecimiento de corales es controlado tanto por factores químicos como el pH y el  $\Omega_{\text{ara}}$ , como por factores físicos como la luz y la temperatura superficial del mar. La luz es un factor fundamental para los corales hermatípicos, ya que son organismos simbioses que requieren de la asociación con algas dinoflageladas, con los cuales intercambian nutrientes para completar sus procesos metabólicos (Gattuso et al, 1999). De la energía obtenida, los corales invierten alrededor del 30% en calcificar sus esqueletos, y es utilizada siguiendo una de las siguientes estrategias: 1) usar la energía en crecer longitudinalmente, es decir, invertir en crecimiento vertical, o bien, 2) emplear esta energía en desarrollar esqueletos más densos o resistentes (Allemand et al, 2011; Carricart-Ganivet, 2007).

Por otra parte, la temperatura superficial del mar es reportada como el principal control físico de la tasa de calcificación en la escala anual (Lough y Barnes, 2000). La temperatura tiene un efecto estacional sobre el patrón de bandeo de densidad en esqueletos de corales escleractinios, esto es, en temperaturas bajas el coral tiende a reducir su actividad metabólica, lo que se ve reflejado en la formación de bandas de baja densidad y un reducido crecimiento, en cambio frente a altas temperaturas el coral forma bandas de alta densidad y tiene un mayor crecimiento (Klein y Loya, 1991; Lough y Barnes, 2000; Venti et al, 2014). Así, un cambio estacional en las condiciones ambientales representa un fuerte cambio fisiológico para los organismos calcificadores. Sin embargo, en estudios de campo no resulta fácil discriminar entre variables ambientales, debido a la covarianza de parámetros de como luz, temperatura,  $\Omega_{\text{ara}}$ , y/o disponibilidad de alimento (Silverman et al, 2007, Venti et al, 2014).

En los arrecifes coralinos hay un balance en el sistema del  $\text{CaCO}_3$ , en donde la acreción coralina, junto con otros grupos de organismos calcificadores, mantienen la estructura arrecifal, superando las pérdidas de carbonato de calcio por intemperismo, disolución y bioerosión (Chave et al, 1972). Los esqueletos coralinos están a disposición del intemperismo, con una continua destrucción por agentes físicos, químicos y biológicos.

La mayoría de los corales formadores de arrecifes construyen sus esqueletos al precipitar estructuras de carbonato de calcio en forma de aragonita (Allemand et al, 2011). En los corales, la principal función de la estructura esquelética es proteger al pólipo de factores externos, pero la calcificación del esqueleto tiene funciones más allá que solo ser el sostén del organismo. En este sentido, Chamberlain (1978) reporta que las propiedades mecánicas de los esqueletos coralinos son tan importantes para su supervivencia que como para cualquier otro animal. Estas funciones pueden llegar a ser complejas, como es el caso de especies ramosas, en donde las características mecánicas de sus estructuras calcáreas, p.e., la dureza del esqueleto de una especie con un crecimiento ramoso, puede presentar una gama de posibles efectos como adaptaciones a las condiciones del flujo de agua (Paz-García et al, 2015) o ser la principal estrategia de reproducción. Así, las propiedades mecánicas de las estructuras esqueléticas, como la dureza, energía de absorción y patrones de fracturas, están relacionadas a adaptaciones a las condiciones del medio y tipos de vida.

En los sedimentos se ha probado que bajo condiciones de acidificación del océano las tasas de disolución de los sedimentos aumentan, en donde una fracción está compuesta por restos de esqueletos de coral de distintas especies (Comeau et al, 2014). Aunado a lo

anterior, la acidificación aumentaría la tasa de bioerosión por parte de esponjas y otros organismos, las cuales raspan o perforan los esqueletos de los corales (Nava y Carballo, 2008). Este tipo de destrucción puede debilitar al esqueleto del coral, ya que erosionan la parte interior y llegan a consumir cerca de 40% de la matriz de carbonato de calcio (Klein et al, 1991).

## JUSTIFICACIÓN

La variabilidad temporal del sistema del CO<sub>2</sub> en arrecifes de coral depende de procesos físicos y biológicos, y los reportes actuales sobre los parámetros del CO<sub>2</sub> en arrecifes coralinos en el Pacífico mexicano son estimaciones basadas en condiciones oceánicas; por otra parte, hay pocos estudios sobre la tasa de calcificación y sus controles ambientales en el Pacífico mexicano, y resulta aún más escasa la información sobre la disolución de las estructuras coralinas en estos ambientes. Es por esto que generar información del sistema del CO<sub>2</sub> en arrecifes coralinos, sobre el control de la temperatura del mar sobre la calcificación, y evaluar la disolución de estructuras calcáreas, contribuyen a lograr un mejor entendimiento de la influencia que tienen los factores físicos y químicos sobre los ambientes coralinos.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

Evaluar la tasa de calcificación en tres comunidades coralinas del Pacífico mexicano, los factores físico-químicos que la controlan, y las propiedades estructurales de sus esqueletos en el contexto de la acidificación del océano.

### Objetivos Específicos

- Caracterizar las tasa anual de calcificación de *Porites panamensis* en tres comunidades coralinas del Pacífico mexicano con el fin de comparar sus parámetros de crecimiento, evaluar el papel de la temperatura superficial del mar a lo largo de un gradiente latitudinal, y estimar la producción de carbonato de calcio en estos tres sitios.
- Evaluar la cinética de disolución y realizar una caracterización mecánica de esqueletos de los cuatro géneros más abundantes en el Pacífico mexicano (*Pocillopora*, *Pavona*, *Porites* y *Psammocora*) con el objetivo de determinar si la tasa de disolución difiere en relación a la morfología de sus esqueletos.
- Describir la variabilidad estacional del sistema del carbono en un arrecife del Pacífico mexicano (Cabo Pulmo, B. C. S.) con el fin de conocer las causas y la magnitud de estas variaciones a lo largo del año.
- Describir la variabilidad del estado de saturación de aragonita y pH mediante el monitoreo continuo con una alta resolución temporal en el arrecife de Cabo Pulmo

(B. C. S.) con la finalidad de conocer la influencia del patrón de circulación estacional y de procesos a una escala menor a la mensual sobre el sistema del CO<sub>2</sub>.

**CAPÍTULO I: Bajas tasas de calcificación y producción de carbonato de calcio en *Porites panamensis* en su distribución geográfica más norteña.**

**Trabajo publicado en la revista *Marine Ecology*: Norzagaray et al., (2014). *Low calcification rates and calcium carbonate production in *Porites panamensis* at its northern most geographic distribution. *Marine Ecology*. doi: 10.1111/maec.12227***

**RESUMEN:** *Porites panamensis* es un coral hermatípico presente en el Pacífico Oriental Tropical. Sus parámetros de crecimiento esquelético han sido reportados, pero los estudios sobre la relación entre las tasas de calcificación y sus controles ambientales son escasos. En este estudio investigamos sobre tres aspectos de la tasa anual de calcificación de *P. panamensis*: comparamos los parámetros de crecimiento entre tres poblaciones de esta especie; evaluamos el control de la temperatura superficial del mar sobre la tasa anual de calcificación a lo largo de un gradiente latitudinal; y la producción de carbonato de calcio en los tres sitios. Los parámetros de crecimiento variaron entre los sitios debido principalmente a la forma de crecimiento de las colonias. Las colonias masivas en el norte mostraron una mayor tasa de calcificación que las colonias incrustantes del sur (media:  $1.22 - 0.49 \text{ g CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ), donde las variaciones en las tasas de calcificación estuvieron relacionadas más a la tasa de crecimiento ( $0.91 - 0.38 \text{ cm año}^{-1}$ ) que a diferencias en la densidad esquelética (media global  $\pm$  SD,  $1.31 \pm 0.04 \text{ g CaCO}_3 \text{ cm}^{-3}$ ). Nuestros resultados mostraron una relación lineal entre la tasa de calcificación y la temperatura superficial del mar dentro de cada una de estas poblaciones de *P. panamensis*. Las diferencias fueron relacionadas a distintos ambientes oceanográficos (dentro y en la

entrada del Golfo de California) con diferentes temperaturas superficiales y otras propiedades químicas. Las poblaciones calcificaron bajo diferentes condiciones ambientales. La producción de carbonato de calcio fue dependiente de la tasa de calcificación y la cobertura de coral, por lo que la producción de carbonato fue mayor en el norte (12 % de cobertura de coral) que en el sur (3.5 % de cobertura de coral). En este sentido, los sitios estudiados mostraron una baja producción de carbonato (0.25 - 0.43 kg  $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ). Nuestros resultados mostraron reducidas tasas de calcificación, un control regional sobre la tasa de calcificación, formas de crecimiento diferentes, baja cobertura de coral y baja producción de carbonato por *P. panamensis*.

**Palabras Clave:** *Porites*; tasa de calcificación; temperatura superficial del mar; producción de carbonato; Pacífico mexicano

## ORIGINAL ARTICLE

## Low calcification rates and calcium carbonate production in *Porites panamensis* at its northernmost geographic distribution

Carlos Orión Norzagaray-López<sup>1</sup>, Luis Eduardo Calderon-Aguilera<sup>2</sup>, José Martín Hernández-Ayón<sup>1</sup>, Héctor Reyes-Bonilla<sup>3</sup>, Juan P. Carricart-Ganivet<sup>4</sup>, Rafael Andrés Cabral-Tena<sup>5</sup> & Eduardo Francisco Balart<sup>5</sup>

1 Facultad de Ciencias Marinas and Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California, México

2 Laboratorio de Ecología y Pesquerías de la Zona Costera, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California, México

3 Departamento de Biología Marina, Universidad Autónoma de Baja California Sur, La Paz, Baja California Sur, México

4 Unidad Académica de Sistemas Arrecifales, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Puerto Morelos, Quintana Roo, México

5 Laboratorio de Necton y Ecología de Arrecifes, Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, La Paz, Baja California Sur, México

### Keywords

Calcification rate; carbonate production; Mexican Pacific; *Porites*; SST.

### Correspondence

Luis Eduardo Calderon-Aguilera, Laboratorio de Ecología y Pesquerías de la Zona Costera, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.  
E-mail: leca@cicese.mx

Accepted: 1 September 2014

doi: 10.1111/maec.12227

### Abstract

*Porites panamensis* is a hermatypic coral present in the eastern Pacific Ocean. Skeletal growth parameters have been reported, but studies of the relationship between annual calcification rates and environmental controls are scarce. In this study, we investigated three aspects of the annual calcification rates of *P. panamensis*: growth parameters among three *P. panamensis* populations; the sea surface temperature as a calcification rate control spanning a latitudinal gradient; and calcium carbonate production among three sites. Growth parameters varied among the sites due to the colony growth form. Massive colonies in the north showed a higher calcification rate than encrusting colonies in the south (mean: 1.22–0.49 g CaCO<sub>3</sub> · cm<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>), where variations in calcification rates were related to growth rate (0.91–0.38 cm · yr<sup>-1</sup>) rather than to skeletal density differences (overall mean ± SD, 1.31 ± 0.04 g CaCO<sub>3</sub> · cm<sup>-3</sup>). Our results showed a positive linear relationship between annual calcification rates and sea surface temperatures within these *P. panamensis* populations. Differences were related to distinct oceanographic environments (within and at the entrance of the Gulf of California) with different sea surface temperature regimes and other chemical properties. Different populations calcified under different environmental conditions. Calcium carbonate production was dependent upon the calcification rate and coral cover and so carbonate production was higher in the north (coral cover 12%) than in the south (coral cover 3.5). Thus, the studied sites showed low calcium carbonate production (0.25–0.43 kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>). Our results showed reduced calcification rates, regional temperature regime control over calcification rates, different growth forms, low coral cover and low calcium carbonate production rates in *P. panamensis*.

### Introduction

Coral reefs provide goods and environmental services worth close to US\$352 billion per ha annually and are

valuable ecosystems (Costanza *et al.* 1998; de Groot *et al.* 2012). Coral reefs are highly diverse bioconstructions based on coral calcification. Hermatypic corals precipitate CaCO<sub>3</sub> through an organic matrix and chemical mediation

in a complex calcification process. The major drivers of coral calcification are temperature, light, aragonite saturation state and pH (Allemand *et al.* 2011).

Calcification rates in corals are estimated using three approaches: (i) chemical analyses of seawater, which measure carbon fluxes and evaluate stoichiometric relationships to assess calcification (Gattuso *et al.* 1998, 1999); (ii) bulk carbonate weight changes (Mallela 2007, 2013; Price *et al.* 2012); and (iii) sclerochronological analysis of coral skeletons (Hubbard *et al.* 1990; Barnes & Lough 1996; Lough & Barnes 2000; Carricart-Ganivet 2004; Carricart-Ganivet *et al.* 2012). The first method quantifies overall calcification, while the second and third methods only record macrocalcifiers.

Corals exhibit an optimum temperature (26–28 °C) for their maximum calcification rate that follows a bell-shaped relationship (Jokiel & Coles 1990; Kleypas *et al.* 1999a; Edmunds 2005). Tropical corals are adapted to a specific temperature range, and the calcification-temperature optimum is consequently dependent upon temperature adaptations. When this relationship shows a linear response, it suggests that the coral has not reached its optimum (Lough & Barnes 2000; Carricart-Ganivet 2004, 2011). The related cellular mechanisms remain elusive, but it is possible that temperature drives calcification rates by enhancing metabolic rates until the calcification optimum is reached. In general, metabolic processes are increased by temperature, but the processes may be thermodynamically constrained (Clarke 2004; Clarke & Fraser 2004).

The aragonite saturation state ( $\Omega_{\text{arag}}$ ) is important for corals because the skeletal material is built from this mineral form of calcium carbonate.  $\Omega_{\text{arag}}$  is calculated as follows:

$$\Omega_{\text{arag}} = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]}{K_{\text{sp}}} \quad (1)$$

where the parentheses represent concentrations,  $K_{\text{sp}}$  is the solubility product for aragonite and  $\Omega_{\text{arag}}$  is a variable that describes whether seawater is saturated ( $\Omega_{\text{arag}} > 1$ ) or subsaturated ( $\Omega_{\text{arag}} < 1$ ). Corals require basic pH conditions ( $\geq 8$ ) and supersaturated  $\Omega_{\text{arag}}$  values for calcification. Sea-surface waters are considerably supersaturated, *i.e.*  $\Omega_{\text{arag}} \sim 3$ . However, upwelling zones, such as the eastern boundary upwelling system, bring  $\text{CO}_2$  enriched waters to the surface, which decreases pH and  $\Omega_{\text{arag}}$ . This action consequently diminishes coral calcification (Feely *et al.* 2008).

Coral calcium carbonate production is the carbonate precipitating process through which scleractinian corals grow and a reef develops. Calcium carbonate production (p) by a macro-calcifying organism is the amount of  $\text{CaCO}_3$  deposited per unit area per year (kg

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ). This is estimated by biological surveys of species abundance and sclerochronological analysis of skeletons as:

$$p = g \cdot s_{\delta} \cdot cc_i \quad (2)$$

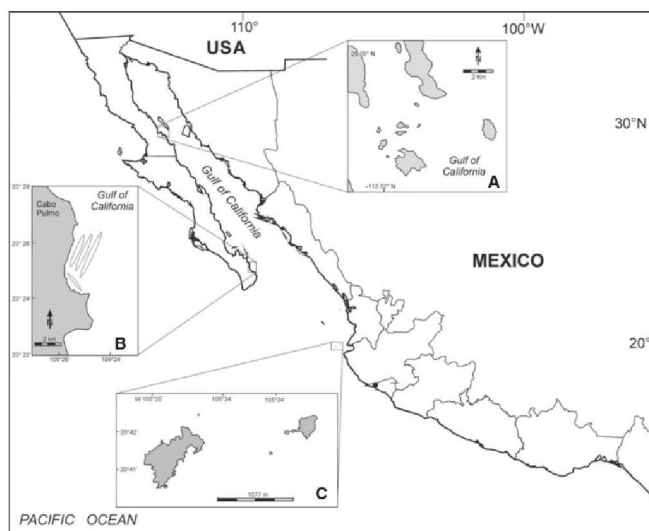
where  $g$  is the extension growth rate ( $\text{cm} \cdot \text{yr}^{-1}$ ),  $s_{\delta}$  is skeletal density ( $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) and  $cc_i$  is the cover of calcifying species  $i$  (Hubbard *et al.* 1990; Mallela 2007, 2013). Calcium carbonate production studies are based on multiple generalizations, assumptions and varied spatial scales, from local to regional areas (Vecsei 2004; Calderon-Aguilera *et al.* 2007; Shi *et al.* 2009) used for the assessment of  $\text{CaCO}_3$  production at the global scale (Kleypas *et al.* 1999b; Manzello *et al.* 2008).

*Porites panamensis* Verrill (1866) is a coral that is widely distributed along the eastern tropical Pacific Ocean (Reyes-Bonilla 1992, 2003). Coral reefs along the Mexican Pacific coasts grow under suboptimal conditions due to the narrow continental shelf, relatively low sea temperatures caused by upwelling zones, low pH values and concentrations of dissolved inorganic carbon (DIC) greater than  $2200 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  in the upper 50 m of water (Maske *et al.* 2010).

*Porites panamensis* shows high colony morphologic and physiological plasticity (Paz-García *et al.* 2008; Padilla-Gamiño *et al.* 2012) as a response to varied environmental conditions. *Porites panamensis* from the Mexican Pacific shows three different morphs: columnar, massive and encrusting (López-Pérez 2013), and information on their growth rates is scarce.

*Porites panamensis* from the inner Gulf of California (Fig. 1) shows different calcification rates in males and females, primarily due to extension rate differences, and the calcification rates vary along a latitudinal gradient within this region (Cabral-Tena *et al.* 2013).

Skeletal density has been reported for the species using different quantification methods (see Table 1), but there is no consensus on average values. In addition, information on the relationship between calcification rates and environmental variables is scarce, as well as on carbonate production in the Mexican Pacific reefs. Therefore, we conducted a quantitative estimate of calcium carbonate production by *P. panamensis* and explored the relationship between calcification rates and sea-surface temperature (SST) along a latitudinal gradient. The aims of the study were to: (i) compare *P. panamensis* growth parameters among three reefs; (ii) evaluate the relationship between calcification rates and SST along a latitudinal gradient and within each site; and (iii) estimate *P. panamensis* calcium carbonate production at the three sites. Our work reveals how the SST controls annual calcification rates, regardless of latitude, and how populations are



**Fig. 1.** Location of study sites Bahía de Los Ángeles (A), Cabo Pulmo (B) and Islas Marietas (C).

adapted to specific oceanographic conditions and have different growth morphotypes.

## Material and Methods

### Study area

The study area included three localities from the Mexican Pacific coast (Fig. 1): Bahía de Los Ángeles (29°00' N, 113°25' W), Cabo Pulmo (23°50' N, 109°25' W) and Islas Marietas (20°42' N, 105°33' W). The three localities have distinct oceanographic conditions.

Bahía de Los Ángeles is located in the Midriff Islands region of the Gulf of California (Fig. 1). This region is strongly influenced by tide currents and bathymetry (Castro *et al.* 2006), causing vertical mixing processes enriched with DIC in the surface water. Hernández-Ayón *et al.* (2013) reported that DIC values ranged from 2050  $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  in summer to 2260  $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  in winter. These high DIC concentrations were linked to low pH and aragonite saturation states ( $\Omega_{\text{arag}}$ ). Water mass volume and distribution varied spatially (vertical and horizontally) and seasonally. Overall, the Gulf of California Water (GCW) flows superficially, with salinity above 34.9, a temperature range between 18 °C and 35 °C, and low DIC. Subtropical subsurface water (StSsW) flows below the GCW and is colder, with a very high DIC concentration ( $\sim 2300 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) and low pH. The Bahía de Los Ángeles region is a surface DIC-enriched area due to seasonal mixing with the StSsW.

Cabo Pulmo (Fig. 1) is a coral reef located at the entrance of the Gulf of California. It shows dynamic surface oceanography. The area is located in a transition zone, where low salinity, higher temperature (compared with StSsW) and low DIC tropical surface water (TSW) converges with the GCW. The GCW is also a surface warm-water mass, but with high salinity ( $>35$ ) and a low DIC (Hernández-Ayón *et al.* 2013). The StSsW flows below these water masses, primarily during spring–summer seasons (Cepeda-Morales *et al.* 2013). In addition, the California current water (CCW) flows southward and is cold and less saline than the GCW. The CCW has a higher DIC concentration than GCW and TSW (Hernández-Ayón 2011). However, there are seasonal and inter-annual processes that affect the depth and distribution of these waters (Castro *et al.* 2000, 2006).

Islas Marietas is located at the northeast edge of Bahía de Banderas (Fig. 1) and is characterized by a steep and narrow continental shelf that widens to the north. The water column is strongly stratified in this zone, and the surface current pattern is primarily influenced by the convergence of TSW. This area can also be influenced by StSsW and even CCW. These water masses have been detected next to the offshore side of the island (Cepeda-Morales *et al.* 2013). The SST increases towards the coast to approximately 30 °C in summer and less than 28 °C in fall. The surface and subsurface waters have specific physical and chemical properties that modify  $\Omega_{\text{arag}}$  including TSW and GCW  $\Omega_{\text{arag}} > \text{StSsW}$ , whereas subsurface StSsW is  $\Omega_{\text{arag}}$  subsaturated (Hernández-Ayón 2011).

**Table 1.** Mean  $\pm$  SD (n = number of colonies) of skeletal density, linear extension rate, calcification rate, reported for *Porites* at different study sites.

species	study site	skeletal density (g CaCO <sub>3</sub> · cm <sup>-3</sup> )	extension rate (cm · yr <sup>-1</sup> )	calcification rate (g CaCO <sub>3</sub> · cm <sup>-2</sup> · yr <sup>-1</sup> )	reference
<i>Porites lutea</i> , <i>Porites lobata</i> , <i>Porites solida</i> , <i>Porites australensis</i> <i>Porites</i> sp.	Pandora, Aus.	1.33 $\pm$ 0.21 (12)	1.35 $\pm$ 0.35 (12)	1.77 $\pm$ 0.26 (12)	Barnes and Lough, (1994) <sup>a</sup>
	Rib, Aus.	1.41 $\pm$ 0.13 (15)	1.23 $\pm$ 0.24 (15)	1.71 $\pm$ 0.25 (15)	
	Myrmidon, Aus.	1.56 $\pm$ 0.16 (11)	0.82 $\pm$ 0.10 (11)	1.28 $\pm$ 0.12 (11)	Lough & Barnes (2000) <sup>a</sup>
	44 reefs, Aus.	1.28 $\pm$ 0.16 (245)	1.29 $\pm$ 0.34 (245)	1.63 $\pm$ 0.38 (245)	Carricart-Ganivet et al. (2007) <sup>a</sup>
	Rib, Aus.	1.40 $\pm$ 0.20 (24)	0.93 $\pm$ 0.16 (24)	1.30 $\pm$ 0.30 (24)	Lough and Barnes, (1997) <sup>b</sup>
<i>Porites lutea</i> , <i>Porites</i> sp.	35 reefs, Aus.	1.17 $\pm$ 0.10 (-)	1.48 $\pm$ 0.32 (-)	1.72 $\pm$ 0.36 (-)	Lough (2008) <sup>a</sup>
	49 reefs, Aus., N. Guinea, Arab. Gulf	1.37 $\pm$ 0.19 (260)	-	-	
	Luhvitou, China	1.31 $\pm$ 0.16 (10)	1.72 $\pm$ 0.42 (57)	2.25 $\pm$ 0.62 (10)	Shi et al. (2009) <sup>b</sup>
	Bahía de los Angeles, Mex.	0.92 (-) 0.91 $\pm$ 0.05 (-)	0.5 (-) 0.4 female, 0.5 male (-)	0.46 (-) 0.4 female, 0.5 male (-)	Hallfar et al. (2005) <sup>b</sup> Cabral-Tena et al. (2013) <sup>c</sup>
	Cabo Pulmo, Mex.	1.29 $\pm$ 0.05 (10)	0.81 $\pm$ 0.29 (10)	1.01 $\pm$ 0.38 (10)	this study
<i>Porites panamensis</i>	Cabo Pulmo, Mex.	1.22 (-)	1.00 (-)	1.22 (-)	Reyes Bonilla & Calderón-Aguilera (1994)
	Bahía Concepción, Mex.	1.35 $\pm$ 0.09 (10)	0.91 $\pm$ 0.29 (10)	1.22 $\pm$ 0.44 (10)	this study
	Bahía de La Paz, Mex.	1.1 female, 1.0 male (-)	0.4 (-)	0.5 (-)	Cabral-Tena et al. (2013) <sup>c</sup>
	Islas Marietas, Mex.	0.95 (-)	1.15 female, 1.30 male (-)	1.2 female, 1.35 male (-)	Cabral-Tena et al. (2013) <sup>c</sup>
		1.28 $\pm$ 0.09 (10)	0.38 $\pm$ 0.12 (10)	0.49 $\pm$ 0.16 (10)	this study

Densitometric technique used: <sup>a</sup>gamma densitometry; <sup>b</sup>gravimetric technique; <sup>c</sup>digital X-ray.  
Aus., Australia; Mex., Mexico.

### Fieldwork

*Porites panamensis* colonies were collected at Bahía de Los Ángeles in November 2009, Cabo Pulmo in February 2009 and Islas Marietas in March 2009 (Fig. 1). The collection sites were chosen because they had larger (height) colonies. The three sites were protected areas, and they encompassed the largest latitudinal gradient possible to conduct this type of study. The presence of *P. panamensis* is marginal further north or south of these sites (Reyes-Bonilla *et al.* 2005). Ten 10 to 25-cm height *P. panamensis* colonies were collected in shallow waters (<10 m) at each site. Each colony sample was separated by at least 5 m and the collection followed a depth contour as much as possible. Colonies were removed with a hammer and chisel. Two morphotypes were distinguished. Bahía de Los Ángeles and Cabo Pulmo colonies exhibited a massive-growth form and an encrusting morphotype was observed in Islas Marietas.

*Porites panamensis* coral cover was estimated using the point intercept method at 25-cm intervals along 25-m transects ( $n = 18$  transects at each location, except at Bahía de Los Ángeles where weather conditions limited us to six transects). Transects were deployed parallel to the shore at similar depth contours. This method recorded the presence of every substrate category, including sessile benthic organisms (Segal & Castro 2001; Nadon & Stirling 2006).

### Sample processing

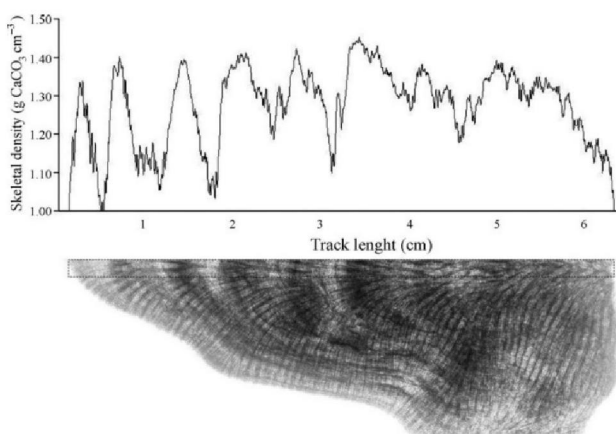
To assess annual skeletal density and extension rate, all colonies were cut vertically through the maximum growth axis using a high-speed diamond-edge saw (Barranca Diamond PF10) with water as lubricant. Approximately

0.8-cm-thick slices were washed and oven dried at 80 °C for 36 h. Slices were then examined by X-ray with a digital Senographe 600 T Semix HiF with 34–40 kVp for 60 s exposure at 30 cm from the source. Every radiographic plate was accompanied with an aragonite standard, a step wedge made with shells from *Tridacna maxima* of known density ( $2.83 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

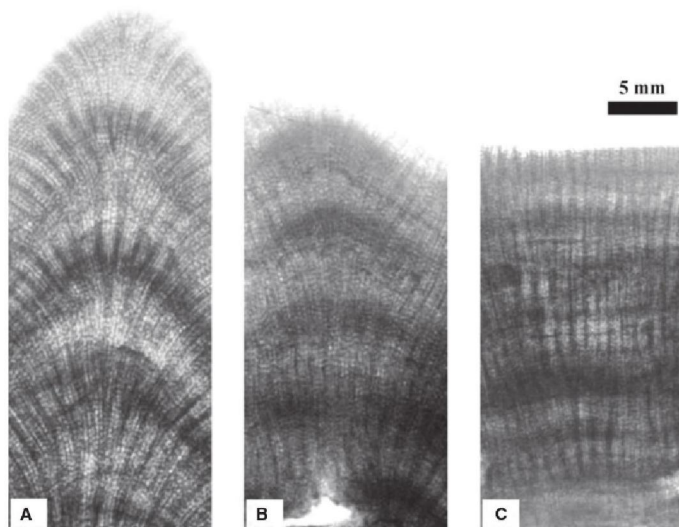
The X-ray digital image from the slice was used in IMAGE J (v. 1.41) software to examine the vertical growth axes of *Porites panamensis* colonies. A track, or region of interest (ROI), was selected and was 0.4 cm wide and of variable length. The ROI was plotted against optical density (OD) in grayscale (0–256 gray values), and the skeleton density ( $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) along the ROI was estimated using an OD technique (Fig. 2; Carricart-Ganivet & Barnes 2007). This approach associated the aragonite standard, the OD (grayscale) and the slice thickness to estimate skeleton density (Fig. 2). The aragonite-standard OD (central section blocks  $0.4 \times 0.4 \text{ cm}$ ) had a mean coefficient of variation (CV) = 7% (range from 2% to 16%), possibly due to film cassette differences and heating of the X-ray equipment.

Colony ages were estimated by three independent readers who validated the number of growth-band pairs. Coral colonies were aged by counting band pairs (light and dark density bands; Fig. 3) directly from the X-ray contact print. Among-reader age-reading precision was determined as the average percentage error (APE) and CV.

Each pair of bands was dated, assuming that the last low-density band in the ROI corresponded to the previous winter collection date. Some colonies were excluded from analysis due to high erosion or uncertain banding.



**Fig. 2.** Positive X-ray image of *Porites panamensis* colony from Bahía de Los Ángeles showing annual density banding pattern and estimated skeletal density along ROI (dotted rectangle).



**Fig. 3.** Vertical section of *Porites panamensis* positive X ray image, showing different width of growth bands from massive morphotype from Bahía de Los Ángeles (A) and Cabo Pulmo (B), and encrusted in Islas Marietas (C). Scale bar 5 mm.

#### Data analysis

The average annual skeleton density ( $\bar{S}_0$ ,  $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) was estimated from each pair of growth bands. The extension growth rate (GR,  $\text{cm} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) was the linear distance between two consecutive low-density minima (Table 2). Calcification rates (CR,  $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) were estimated as follows:

$$\text{CR} = \bar{S}_0 \cdot \text{GR}$$

A Pearson's correlation analysis was used to ascertain correlations using raw values with 95% confidence intervals and 10 000 bootstrap permutations (Manly 2006). Growth parameter differences were tested using one-way ANOVA (log-transformed) and a *post-hoc* Tukey's honest significant difference (HSD) test to discriminate among the study sites.

Monthly sea-surface temperatures (4-km resolution) were obtained from Advanced Very High Resolution Radiometer PATHFINDER v. 5 and v. 5.1 Sea-Surface Temperature (<http://oceanwatch.pifsc.noaa.gov/las/servlets>) to estimate the annual mean temperature for each site (Table 3). We tested for a correlation between annual average SST and annual raw calcification rates for each pair of bands at each study site (Table 2). We then examined the differences among the regression slopes (Zar 2009).

Calcium carbonate production per unit area ( $\text{kg CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) was estimated as the product of annual calcification rate and coral cover in each transect. The data were pooled by location.

#### Results

The average colony age varied among the study sites. Cabo Pulmo colonies ( $n = 10$ ) ranged from 3 to 16 years of age, with a mean of  $6.0 \pm 2.7$  years (APE >5%, CV = 42%). Islas Marietas colonies ( $n = 10$ ) had a mean of  $4.3 \pm 1.5$  years, with a range from 2 to 12 years (APE >5%, CV = 26%). Bahía de Los Ángeles colonies ( $n = 6$ ) were 3–8 years old, with a mean of  $5.8 \pm 2.0$  years (APE <5%, CV <10%).

Mean skeletal density was not significantly different among the three sites ( $F_{2,18} = 2.23$ ,  $P = 0.14$ ). Islas Marietas had a mean skeletal density of  $1.28 \pm 0.09 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , Bahía de Los Ángeles had a mean skeletal density of  $1.29 \pm 0.05 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$  and Cabo Pulmo had a mean skeletal density of  $1.35 \pm 0.09 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$  (Table 2 and Fig. 4A). Colonies collected during the lowest temperature period in Cabo Pulmo (February, 21 °C) and Islas Marietas (March, 19 °C) showed a low-density band forming at the axis edge of the colony. However, Bahía de Los Ángeles colonies collected in November exhibited a high-density band at the colony edge, despite the low temperature period (Table 3). An annual temperature range from ~17 °C to 30 °C was recorded in Bahía de Los Ángeles, ~21 °C to 30 °C in Cabo Pulmo and ~23 °C to 31 °C in Islas Marietas, which was the warmest of the three sites (Table 3).

*Porites panamensis* exhibited significantly different extension growth rates among the sites ( $F_{2,20} = 29.3$ ,  $P < 0.001$ ). Extension growth rates were significantly

**Table 2.** Mean annual  $\pm$  SD skeletal density, extension rate and calcification rate at study sites. (n) is the number of growth bands included in estimation by year.

year	skeletal density (g CaCO <sub>3</sub> · cm <sup>-3</sup> )			Extension rate (cm · yr <sup>-1</sup> )			Calcification rate (g CaCO <sub>3</sub> · cm <sup>-2</sup> · yr <sup>-1</sup> )		
	Bahía de los Ángeles	Cabo Pulmo	Islas Marietas	Bahía de los Ángeles	Cabo Pulmo	Islas Marietas	Bahía de los Ángeles	Cabo Pulmo	Islas Marietas
2002	–	1.38 ± 0.09 (5)	1.25 (1)	–	1.06 ± 0.40 (6)	0.61 (1)	–	1.57 ± 0.55 (5)	0.76 (1)
2003	1.29 (1)	1.36 ± 0.09 (5)	1.37 ± 0.16 (2)	0.81 (1)	0.88 ± 0.24 (6)	0.41 ± 0.01 (2)	1.04 (1)	1.19 ± 0.37 (5)	0.56 ± 0.08 (2)
2004	1.37 (1)	1.35 ± 0.09 (7)	1.28 ± 0.15 (4)	1.22 (1)	0.94 ± 0.24 (8)	0.42 ± 0.13 (4)	1.67 (1)	1.23 ± 0.34 (7)	0.54 ± 0.19 (4)
2005	1.28 (1)	1.33 ± 0.10 (7)	1.26 ± 0.12 (6)	0.94 (1)	0.71 ± 0.14 (7)	0.36 ± 0.11 (6)	1.21 (1)	0.95 ± 0.25 (7)	0.45 ± 0.11 (6)
2006	1.30 ± 0.03 (3)	1.31 ± 0.08 (7)	1.25 ± 0.11 (7)	0.59 ± 0.29 (3)	0.76 ± 0.24 (7)	0.42 ± 0.13 (7)	0.77 ± 0.39 (3)	1.00 ± 0.31 (7)	0.52 ± 0.16 (7)
2007	1.28 ± 0.07 (4)	1.30 ± 0.03 (7)	1.23 ± 0.07 (8)	0.82 ± 0.38 (4)	0.70 ± 0.19 (7)	0.31 ± 0.08 (8)	1.03 ± 0.43 (4)	0.90 ± 0.27 (7)	0.38 ± 0.11 (8)
2008	1.27 ± 0.04 (5)	–	1.27 ± 0.00 (2)	0.77 ± 0.28 (5)	–	0.39 ± 0.08 (2)	0.97 ± 0.34 (5)	–	0.49 ± 0.09 (2)

**Table 3.** A seven years based climatology of monthly mean sea-surface temperature (SST; °C)  $\pm$  SD from Bahía de los Ángeles, Cabo Pulmo and Islas Marietas. Average SST from the 2002 to 2008 period is shown.

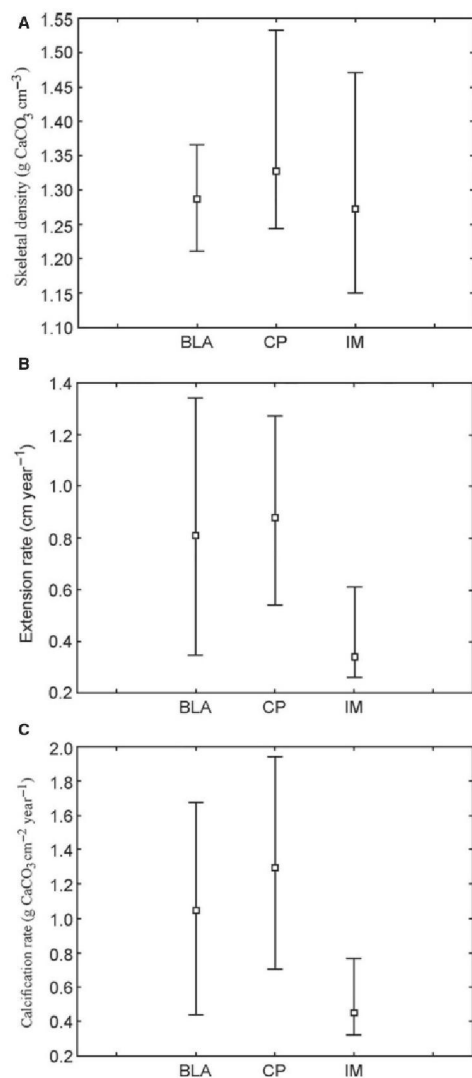
month	Bahía de Los Ángeles	Cabo Pulmo	Islas Marietas
Jan	17.2 ± 1.1	21.4 ± 1.1	24.4 ± 2.1
Feb	17.4 ± 1.1	21.1 ± 1.3	24.4 ± 1.2
Mar	18.5 ± 1.2	21.7 ± 1.0	23.6 ± 1.1
Apr	20.0 ± 0.7	23.2 ± 0.4	24.7 ± 0.8
May	23.3 ± 0.7	26.0 ± 0.9	26.4 ± 0.7
Jun	27.9 ± 1.1	27.0 ± 1.2	28.2 ± 1.4
Jul	29.6 ± 1.0	28.4 ± 1.3	30.2 ± 0.5
Aug	30.7 ± 0.5	30.2 ± 0.3	31.0 ± 0.3
Sep	30.1 ± 0.7	30.1 ± 0.5	30.8 ± 0.4
Oct	27.3 ± 1.4	29.5 ± 0.4	30.3 ± 1.3
Nov	23.3 ± 1.0	27.1 ± 0.5	28.2 ± 1.1
Dec	18.9 ± 1.9	23.5 ± 0.8	25.6 ± 1.6

lower for Islas Marietas compared with the other sites (Tukey's HSD,  $P < 0.05$ ). The mean extension rate was  $0.91 \pm 0.29$  cm · yr<sup>-1</sup> in Cabo Pulmo,  $0.81 \pm 0.29$  cm · yr<sup>-1</sup> in Bahía de Los Ángeles and  $0.38 \pm 0.12$  cm · yr<sup>-1</sup> in Islas Marietas (Table 2 and Fig. 4B).

Calcification exhibited significantly different rates among the sites ( $F_{2,18} = 26.3$ ,  $P = 0.001$ ) and was highly variable among colonies (CV >35%; Table 2 and Fig. 4C). Calcification rates were significantly lower in Islas Marietas ( $0.49 \pm 0.16$  g CaCO<sub>3</sub> · cm<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>) than in Bahía de Los Ángeles ( $1.01 \pm 0.38$  g CaCO<sub>3</sub> · cm<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>) and Cabo Pulmo ( $1.22 \pm 0.44$  g CaCO<sub>3</sub> · cm<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>).

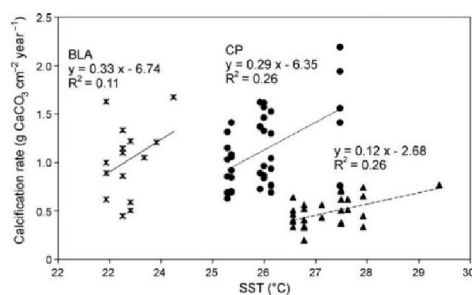
The mean SST and calcification rates were negatively correlated along the latitudinal gradient ( $r = -0.58$ ,  $r^2 = 0.34$ ). The correlation's P-value was not available due to the reduced sample size; *i.e.* SST and calcification data from only three study sites. Figure 5 depicts regression lines for annual mean SST data and annual calcification rate measurements evaluated over a 7-year period (2002 to 2008) in coral colonies. Correlations between calcification rates and SST were positive for the three sites and were significant for Cabo Pulmo and Islas Marietas ( $r = 0.51$ ,  $P < 0.005$ ) but not for Bahía de Los Ángeles ( $r = 0.33$ ,  $P = 0.22$ ). However, data fit was low in all cases ( $r^2 = 0.11-0.26$ ) and regression slopes differed among the sites ( $F_{3,80} = 43.8$ ,  $P < 0.05$ ).

Cabo Pulmo coral cover ranged from 0% to 5.2%, resulting in a mean CaCO<sub>3</sub> production rate of  $0.31$  kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> (range 0 to 0.43 kg). Islas Marietas had a mean coral cover range from 0% to 12% and a mean CaCO<sub>3</sub> production rate of  $0.18$  kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> (range 0 to 0.25 kg). Bahía de Los



**Fig. 4.** Whisker plots of the median and 5th and 95th percentiles of skeletal density (A), extension rate (B) and calcification rate (C) at studied sites. Bahía de Los Ángeles (BLA; n = 6), Cabo Pulmo (CP; n = 9) and Islas Marietas (IM; n = 9).

Ángeles mean coral cover was 3.5%, and the mean CaCO<sub>3</sub> production rate was 0.37 kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>.



**Fig. 5.** Scatter diagram of calcification rate of *Porites panamensis* from Bahía de Los Ángeles (BLA; crossed dots), Cabo Pulmo (CP; solid circles) and Islas Marietas (IM; solid triangles) vs. annual average SST. Regression lines (BLA solid line, CP dotted line and IM dashed line) and equation are shown. Annual average calcification (from each density band) and SST were evaluated for the 2002–2008 period.

## Discussion

### Growth parameters

Our results show that *Porites panamensis* morphs have different growth rates. These differences imply that this morphologic feature generates additional variability in calcification rate estimations on a latitudinal gradient, and that this could generate biased results. The massive morph from Cabo Pulmo and Bahía de Los Ángeles and the encrusting growth morph from Islas Marietas (Fig. 3) may reflect regional adaptations to environmental conditions. This has been reported previously in genetic and coral structure studies (Paz-García *et al.* 2008; López-Pérez 2013). These studies indicated that *P. panamensis* populations from the Mexican Pacific exhibited a characteristic geographic distribution pattern, in which populations from the south are distinct from populations in the Gulf of California region.

López-Pérez (2013) evaluated *Porites* corallite characteristics in patchy populations and reefs from the Gulf of California. The study concluded that there was low morphologic variation along a latitudinal gradient in *P. panamensis* and that it formed population aggregations with common characteristics related to regional oceanographic conditions. This is in agreement with Paz-García *et al.* (2008), who reported that *P. panamensis* exhibited genetic differentiation among populations along the Pacific coast of Mexico. The study proposed three genetically isolated and divergent geographic regions: (i) populations within the Gulf of California; (ii) populations inhabiting the entrance to the Gulf of California; and (iii) southern populations from the central Mexican Pacific coasts. The

results suggested that populations in the Gulf of California might be homogeneous. Differences among southern populations may be a response to the high frequency of natural phenomena, such as hurricanes and upwelling events, and to inter-annual events such as El Niño Southern Oscillation.

Different *P. panamensis* growth forms in the Mexican Pacific may also be related to oceanographic conditions. The three sites studied here displayed different oceanographic conditions, influenced by distinct water masses, and varied physical (temperature) and chemical (salinity, pH and  $\Omega_{\text{arag}}$ ) properties (Castro *et al.* 2006; Hernández-Ayón *et al.* 2013; Franco *et al.* 2014). These abiotic environmental factors may be important forces influencing coral development and, consequently, coral calcification rates, and may act in addition to temperature, which is the main factor controlling calcification rate on an annual scale. Alternatively, habitat may exert the primary effect on coral growth. A wave-exposed environment would favor an encrusted morphotype, because it would dissipate wave energy more effectively than a massive form. However, this hypothesis has not been tested, and it is therefore difficult to discriminate among this and other concomitant factors, such as light penetration, hard substrate availability and depth. *Porites panamensis* at Bahía de Los Ángeles and Cabo Pulmo were found in a less wave-exposed area than Islas Marietas, but samples were collected at  $\leq 10$  m depth in all locations.

In spite of the morphotype differences, non-significant differences were observed among skeletal density values. The estimated skeletal density variation (within study sites and without discriminating among years) was low and similar to other studies of *Porites* (Lough & Barnes 2000; Carricart-Ganivet & Barnes 2007). Our density values were distinct from those previously reported in *P. panamensis* studies (Table 1). This high variability is due to the variety of techniques used to estimate density.

Variability in pairs of density bands was likely responsible for the observations of highly variable growth parameters at Cabo Pulmo. However, this variability was not shared by all colonies at this site; *i.e.* there were some colonies that had narrower or wider growth bands but they were not coincident among colonies. This suggests that the life history of each colony greatly contributes to the high variability in extension rate estimations, perhaps due to sex or micro-habitat differences.

#### Temperature control over calcification rate

The sclerochronological results show a negative linear relationship between the mean annual calcification rates

and the mean annual SST among study sites. The regression equation was as follows:

$$\begin{aligned} \text{calcification rate (in g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}) \\ = -0.11 \text{ annual SST}(\text{°C}) + 3.58. \end{aligned}$$

If we assume that this regression analysis is significant and a strong temperature-latitude gradient exists, the linear results would indicate that the calcification rate linearly increased (reduced) according to latitude (temperature), until the change in calcification rate ceased at the 34 °C threshold. This analysis was biased due to the small sample size. Moreover, *Porites* calcification rates and SST relationship have been reported as being directly proportional to the latitudinal gradient (Lough & Barnes 2000; Carricart-Ganivet *et al.* 2012). It is reasonable to assume an alternative explanation related to the growth form, in which the two well-defined growth categories (massive and encrusting) may mask any calcification rate gradient along latitude.

We found a positive relationship between annual calcification rate and temperature at all sites. This means that corals have not reached optimum calcification levels (Allemand *et al.* 2011). This indicates that calcification proportionally increases with SST and does so more markedly in the Gulf of California (Bahía de Los Ángeles and Cabo Pulmo) populations than in the Islas Marietas population.

Regression slopes (with  $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$  units) suggested a hierarchical response that is higher in northern populations, where the SST annual range is wider, than in the south (Bahía de Los Ángeles > Cabo Pulmo > Islas Marietas; see Fig. 5). Different slopes among populations also reflected a differentiated SST control over coral calcification rates, which were higher for Bahía de Los Ángeles and Cabo Pulmo (0.33 and 0.29  $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ) than for Islas Marietas (0.12  $\text{g CaCO}_3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ). The well-differentiated calcification rates between *P. panamensis* populations within the Gulf of California and Islas Marietas indicated that these populations were adapted to regional environmental conditions, including different SST regimes and chemical properties.

Hermatypic corals invest approximately 30% of their generated metabolic energy in calcification (Allemand *et al.* 2011); in *Porites* this calcification material is destined to contribute to vertical growth rather than skeletal density (Carricart-Ganivet 2007; Carricart-Ganivet *et al.* 2012). Vertical growth explained more than 90% of calcification variability; *i.e.* we found strong correlation between both variables ( $r > 0.95$  and  $P < 0.05$  in all sites) (Lough & Barnes 2000).

In Fig. 5, the annual calcification and SST data show marked inter-annual variability, with warmer years showing higher calcification rates. However, calcification rates depict a wide range of values at same SST. This annual variability may be related to the previously mentioned biological causes.

Two sources of variability in calcification rate were identified. The first is spatial variability due to colony morphs, which inhabit distinct oceanographic conditions with markedly different physical and chemical environments, regardless of latitude gradient. This is in agreement with previous genetic and morphological studies. The second is variability within populations related to biological issues, such as male–female variation and life history.

However, we must emphasize that the relationships presented here should be interpreted with caution due to the following factors. First, the sites exhibited different growth morphotypes (or colony traits), reflecting phenotypic plasticity that is explained in other reefs by water turbidity gradients, exposure to wave energy and morphological adaptations that exploit limited irradiation (Smith *et al.* 2007). Second, the positive linear relationship between calcification rates and SST does not consider any possible metabolic effect observed in calcification rate reduction resulting from an increased temperature and a subsequent non-linear fit between calcification rate and SST (Allemand *et al.* 2011). Therefore, results regarding such relationships must be examined carefully to evaluate long-term SST effects on growth rate (and, consequently, calcification rate). Finally, the temperature and growth rate relationship was based on a primary assumption that the organismal metabolic rate was associated with species or organisms pre-adapted to specific thermal environments on an evolutionary time scale (Clarke & Fraser 2004; Pigliucci *et al.* 2006).

#### Calcium carbonate production

This paper presents, for the first time, estimates of calcium carbonate production by *Porites panamensis* populations at three sites. It is important to note that our CaCO<sub>3</sub> production estimates represent the contribution of only a single coral species to the local calcium carbonate system, as annual biogenic CaCO<sub>3</sub> fluxes. Therefore, a balanced model of the entire calcium carbonate system should include other contributions and reservoirs. This should include CaCO<sub>3</sub> production by other calcifying taxa, the seawater CO<sub>2</sub> system and losses by weathering and bioerosion (Nava & Carballo 2013), which generates carbonate sediments (Chave *et al.* 1972).

*Porites panamensis* builds low-relief structures at higher latitudes than Cabo Pulmo (23°N). The species exhibits a patchy geographic distribution in the inner Gulf of California region. Our results are lower than those reported for the genus *Porites* at reef flat zones (reefs without slope), where calcium carbonate production depended primarily on coral cover (Shi *et al.* 2009). Shi *et al.* (2009) estimated 1.16 kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> in a flat reef, and 3.52 kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> in a slope reef from China, and concluded that biogenic calcium carbonate production is related to coral cover composition and spatial distribution in different coral species, as well as high variability in extension rates among genera. Harney & Fletcher (2003) recorded a low mean level of calcium carbonate production (1.22 ± 0.36 kg CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>) despite relatively high coral cover and attributed it to low calcification rates of encrusting species. This is consistent with our results at Islas Marietas, where *P. panamensis* exhibited an encrusting morphotype.

Chave *et al.* (1972) modeled carbonate production rates from hypothetical coral cover in addition to calcification rates and estimated that a flat reef with high coral abundance yielded between 3 and 8 kg of CaCO<sub>3</sub> · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>.

Our results indicate that calcium carbonate production in *P. panamensis* involves low calcification rates, low coral cover and a possible ecological component associated with reduced colony longevity compared with other well-developed reef structures. Thus, despite similar collection efforts at each site, large-sized colonies (>30 cm in height) were difficult to locate. In terms of calcium carbonate production, the dominance of young coral colonies (maximum colony age: 6 years in Cabo Pulmo, 12 years in Islas Marietas and 8 years in Bahía de Los Ángeles) reflected high population turnover rates, representing an important factor in ecologic and geologic issues for this coral population. Reyes Bonilla & Calderón-Aguilera (1994) reported a turnover rate of 12 years for *P. panamensis* at Cabo Pulmo.

Overall, our results showed low calcification rates with regional temperature control, different growth forms, low coral cover and reduced calcium carbonate production rates in *P. panamensis* along the Mexican Pacific.

#### Acknowledgements

D. Paz-García provided thorough comments on previous versions of this paper. This work was partially funded by CONACYT (grant 23390 to L. E. Calderon-Aguilera). Samples were obtained under permits CONAPESCA DGOPA.04973.190508.1232; DGOPA.11803.271109.4096 and DGOPA.04552.040711.1798.

## References

- Allemand D., Tambutté E., Zoccola D., Tambutté S. (2011) Coral calcification: cells to reefs. In: Dubinsky Z., Stambler E. (Eds), *Coral Reefs: An Ecosystem in Transition*. Springer, Berlin: 122–150.
- Barnes D., Lough J. (1992) Systematic variations in the depth of skeleton occupied by coral tissue in massive colonies of *Porites* from the Great barrier reef. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **159**, 113–128.
- Barnes D.J., Lough J.M. (1996) Coral skeletons: storage and recovery of environmental information. *Global Change Biology*, **2**, 569–582.
- Cabral-Tena R., Reyes-Bonilla H., Lluch-Cota S., Paz-García D., Calderon-Aguilera L., Norzagaray-López O., Balart E. (2013) Different calcification rates in males and females of the coral *Porites panamensis* in the Gulf of California. *Marine Ecology Progress Series*, **476**, 1–8.
- Calderón-Aguilera L.E., Reyes-Bonilla H., Carriquiry J.D. (2007) El papel de los arrecifes coralinos en el flujo de carbono en el océano: estudios en el Pacífico mexicano. In: Hernández de la Torre B., Gaxiola Castro G. (Eds). *Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México*. SEMARNAT-INECICSE, México: 215–226.
- Carricart-Ganivet J.P. (2004) Sea surface temperature and the growth of the West Atlantic reef-building coral *Montastraea annularis*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **302**, 249–260.
- Carricart-Ganivet J.P. (2007) Annual density banding in massive coral skeletons: result of growth strategies to inhabit reefs with high microborers' activity? *Marine Biology*, **153**, 1–5.
- Carricart-Ganivet J.P., Lough J.M., Barnes D.J. (2007) Growth and luminescence characteristics in skeletons of massive *Porites* from a depth gradient in the central Great Barrier Reef. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **351**, 27–36.
- Carricart-Ganivet J.P. (2011) Coral skeletal extension rate: an environmental signal or a subject to inaccuracies? *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **405**, 73–79.
- Carricart-Ganivet J.P., Barnes D.J. (2007) Densitometry from digitized images of X-radiographs: methodology for measurement of coral skeletal density. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **344**, 67–72.
- Carricart-Ganivet J.P., Cabanillas-Terán N., Cruz-Ortega I., Blanchon P. (2012) Sensitivity of calcification to thermal stress varies among genera of massive reef-building corals. *PLoS ONE*, **7**, e32859.
- Castro R., Mascarenhas A., Durazo R., Collins C. (2000) Seasonal variation of the temperature and salinity at the entrance to the Gulf of California, Mexico. *Ciencias Marinas*, **26**, 561–583.
- Castro R., Durazo R., Mascarenhas A., Collins C.A., Trasviña A. (2006) Thermohaline variability and geostrophic circulation in the southern portion of the Gulf of California. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **53**, 188–200.
- Cepeda-Morales J., Gaxiola-Castro G., Beier E., Godínez V.M. (2013) The mechanisms involved in defining the northern boundary of the shallow oxygen minimum zone in the eastern tropical Pacific Ocean off Mexico. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **76**, 1–12.
- Chave K.E., Smith S.V., Roy K.J. (1972) Carbonate production by coral reefs. *Marine Geology*, **12**, 123–140.
- Clarke A. (2004) Is there a Universal temperature dependence of metabolism? *Functional Ecology*, **18**, 252–256.
- Clarke A., Fraser K.P.P. (2004) Why does metabolism scale with temperature? *Functional Ecology*, **18**, 243–251.
- Costanza R., d'Arge R., Groot R.D., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K., Naeem S., O'Neill R.V., Paruelo J. (1998) The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Ecological Economics*, **25**, 3–15.
- Edmunds P. (2005) Effect of elevated temperature on aerobic respiration of coral recruits. *Marine Biology*, **146**, 655–663.
- Feely R.A., Sabine C.L., Hernandez-Ayon J.M., Ianson D., Hales B. (2008) Evidence for upwelling of corrosive "acidified" water onto the continental shelf. *Science*, **320**, 1490–1492.
- Franco A.C., Hernández-Ayón J.M., Beier E., Garçon V., Maske H., Paulmier A., Färber-Lorda J., Castro R., Sosa-Avalos R. (2014) Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes above the stratified oxygen minimum zone in the coastal region off Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **119**, 2923–2937.
- Gattuso J.P., Frankignoulle M., Wollast R. (1998) Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 405–434.
- Gattuso J.-P., Allemand D., Frankignoulle M. (1999) Photosynthesis and calcification at cellular, organismal and community levels in coral reefs: a Review on Interactions and Control by Carbonate Chemistry. *American Zoologist*, **39**, 160–183.
- de Groot R., Brander L., van der Ploeg S., Costanza R., Bernard F., Braat L., Christie M., Crossman N., Ghermandi A., Hein L. (2012) Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. *Ecosystem Services*, **1**, 50–61.
- Halfar J., Godínez-Orta L., Riegl B., Valdez-Holguín J.E., Borges J.M. (2005) Living on the edge: high-latitude *Porites* carbonate production under temperate eutrophic conditions. *Coral Reefs*, **24**, 582–592.
- Harney J., Fletcher C. III (2003) A budget of carbonate framework and sediment production, Kailua Bay, Oahu, Hawaii. *Journal of Sedimentary Research*, **73**, 856–868.
- Hernández-Ayón J.M. (2011) CO<sub>2</sub> system studies in Mexican coastal waters: Baja California and the connections with subtropical water. Mid-Term Strategy theme: air-sea gas fluxes at Eastern boundary. *SOLAS News Letter* 26–27.

- Hernández-Ayón J.M., Chapa-Balcorta C., Delgadillo-Hinojosa F., Camacho-Ibar V.F., Huerta-Díaz M.A., Santamaría-del-Angel E., Galindo-Bect S., Segovia-Zavala J.A. (2013) Dynamics of dissolved inorganic carbon in the Midriff Islands region of the Gulf of California: influence of water masses. *Ciencias Marinas* **39**, 65–83.
- Hubbard D.K., Miller A.I., Scaturro D. (1990) Production and cycling of calcium carbonate in a shelf-edge reef system (St. Croix, U.S. Virgin Islands): applications to the nature of reef systems in the fossil record. *Journal of Sedimentary Petrology*, **60**, 335–360.
- Jokiel P.L., Coles S.L. (1990) Response of Hawaiian and other Indo-Pacific reef corals to elevated temperature. *Coral Reefs*, **8**, 155–162.
- Kleypas J.A., Buddemeier R.W., Archer D., Gattuso J.-P., Langdon C., Opdyke B.N. (1999a) Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science*, **284**, 118–120.
- Kleypas J.A., McManus J.W., AB Menez L. (1999b) Environmental limits to coral reef development: where do we draw the line? *American Zoologist*, **39**, 146–159.
- López-Pérez R.A. (2013) Species composition and morphologic variation of *Porites* in the Gulf of California. *Coral Reefs*, **32**, 1–12.
- Lough J. (2008) Coral calcification from skeletal records revisited. *Marine Ecology Progress Series*, **373**, 257–264.
- Lough J.M., Barnes D. (1997) Centuries-long records of coral growth on the Great Barrier Reef. *Great Barrier Reef Marine Park Authority Workshop Series*, **17**, 149–157.
- Lough J.M., Barnes D.J. (2000) Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **245**, 225–243.
- Mallela J. (2007) Coral reef encruster communities and carbonate production in cryptic and exposed coral reef habitats along a gradient of terrestrial disturbance. *Coral Reefs*, **26**, 775–785.
- Mallela J. (2013) Calcification by reef-building sclerobionts. *PLoS ONE*, **8**, e60010.
- Manly B.F. (2006). *Randomization, Bootstrap and Monte Carlo Methods in Biology*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Manzello D.P., Kleypas J.A., Budd D.A., Eakin C.M., Glynn P.W., Langdon C. (2008) Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: possible insights into reef development in a high-CO<sub>2</sub> world. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**, 10450–10455.
- Maske H., Cajal Medrano R., Trasviña Castro A., Jiménez Mercado A., Almeda Jauregui C.O., Gaxiola Castro G., Ochoa J. (2010) Inorganic carbon and biological oceanography above a shallow oxygen minimum in the entrance to the Gulf of California in the Mexican Pacific. *Limnology and Oceanography*, **55**, 481.
- Nadon M.-O., Stirling G. (2006) Field and simulation analyses of visual methods for sampling coral cover. *Coral Reefs*, **25**, 177–185.
- Nava H., Carballo J.L. (2013) Environmental factors shaping boring sponge assemblages at Mexican Pacific coral reefs. *Marine Ecology*, **34**, 269–279.
- Padilla-Gamiño J.L., Hanson K.M., Stat M., Gates R.D. (2012) Phenotypic plasticity of the coral *Porites rus*: acclimatization responses to a turbid environment. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **434**, 71–80.
- Paz-García D.A., Correa-Sandoval F., Chávez-Romo H., Reyes-Bonilla H., López-Pérez R., Medina-Rosas P., Hernández-Cortés M. (2008) Genetic structure of the massive coral *Porites panamensis* (Anthozoa: Scleractinia) from the Mexican Pacific. *Proc 11th Int Coral Reef Sym.*
- Pigliucci M., Murren C.J., Schlichting C.D. (2006) Phenotypic plasticity and evolution by genetic assimilation. *Journal of Experimental Biology*, **209**, 2362–2367.
- Price N.N., Martz T.R., Brainard R.E., Smith J.E. (2012) Diel variability in seawater pH relates to calcification and benthic community structure on coral reefs. *PLoS ONE*, **7**, e43843.
- Reyes Bonilla H., Calderón-Aguilera L. (1994) Parámetros poblacionales de *Porites panamensis* (Anthozoa: Scleractinia), en el arrecife de Cabo Pulmo, México. *Revista de Biología Tropical*, **42**, 121–128.
- Reyes-Bonilla H. (1992) New records for hermatypic corals (Anthozoa: Scleractinia) in the Gulf of California, Mexico, with an historical and biogeographical discussion. *Journal of Natural History*, **26**, 1163–1175.
- Reyes-Bonilla H. (2003) Coral reefs of the Pacific coast of México. In: Cortés J. (Ed), *Latin American Coral Reefs*. Elsevier, Amsterdam: 331–349.
- Reyes Bonilla H., Calderon Aguilera L.E., Cruz Piñon G., Medina Rosas P., López Pérez R.A., Herrero Pérezrul M.D., Leyte Morales G. E., Cupul Magaña A. L., Beltrán J.D.C. (2005) *Atlas de los corales pétreos (Anthozoa: scleractinia) del Pacífico Mexicano*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Universidad de Guadalajara/Centro Universitario de la Costa, Universidad del Mar., Ensenada: 128 pp.
- Segal B., Castro C.B. (2001) A proposed method for coral cover assessment: a case study in Abrolhos, Brazil. *Bulletin of Marine Science*, **69**, 487–496.
- Shi Q., Zhao M., Zhang Q., Yu K., Chen T., Li S., Wang H. (2009) Estimate of carbonate production by scleractinian corals at Luhuitou fringing reef, Sanya, China. *Chinese Science Bulletin*, **54**, 696–705.
- Smith L., Barshis D., Birkeland C. (2007) Phenotypic plasticity for skeletal growth, density and calcification of *Porites lobata* in response to habitat type. *Coral Reefs*, **26**, 559–567.
- Vecsei A. (2004) A new estimate of global reefal carbonate production including the fore-reefs. *Global and Planetary Change*, **43**, 1–18.
- Zar J.H. (2009) *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, San Francisco.

## **CAPÍTULO II: Cinética de disolución y pruebas mecánicas de esqueletos en respuesta a la morfología entre géneros de coral.**

**Trabajo en preparación:** *Norzagaray et al., (2015). Skeletons dissolution kinetics and mechanical tests in response to morphology among coral genera.*

**RESUMEN:** Es ampliamente aceptado que la acidificación del océano es una amenaza para las poblaciones coralinas. Entre los efectos negativos se incluyen tasas de calcificación reducidas, gastos metabólicos aumentados, y un incremento en la disolución de esqueletos. A pesar de su importancia los estudios sobre disolución de estructuras calcáreas de las especies de coral y sus implicaciones en los sedimentos son escasos. En este trabajo examinamos la cinética de la disolución de esqueletos de cuatro de los géneros de coral hermatípicos más representativos de las costas del Pacífico. Para esto las muestras fueron expuestas a una solución altamente ácida por periodos de tiempo definidos, se midió el calcio disuelto ( $[Ca^{+2}]$ ) usando un espectrómetro de emisión, y se evaluó la cinética de la reacción de disolución de los esqueletos. Exceptuando a *Porites*, todos los géneros de coral mostraron un orden de reacción cero. *Porites* presentó una reacción de primer orden, incluyendo una reacción más rápida. Ni las pruebas mecánicas, ni la densidad esquelética estuvieron correlacionadas con la tasa de reacción. El género *Pavona* mostró una mayor dureza estructural. *Porites* fue más susceptible a la disolución ácida en comparación a los otros géneros de coral debido a su morfología, esto fue relacionado a que posee una mayor área superficial. Nuestros resultados sugieren que los esqueletos de *Porites* son más vulnerables en condiciones de bajo pH. Esta respuesta jerárquica en la

cinética de disolución entre los géneros de coral sugiere que el coral más soluble pudiera funcionar como amortiguador bajo condiciones de acidificación en los sedimentos de arrecifes coralinos.

**Palabras clave:** esqueletos de coral; sedimentos de arrecifes; cinética de disolución; caracterización esquelética

## **Skeletons dissolution kinetics and mechanical tests in response to morphology among coral genera**

Norzagaray *et al.*, en preparación. Primer borrador.

### **Abstract**

Ocean acidification (OA) is widely accepted as a primary threat to coral reef populations. Negative physiological effects could include decreased calcification rates, heightened metabolic energy expenditure, and increased dissolution of coral skeletons. Despite their importance studies on calcareous structures dissolution in coral species and their implications on sediments remain scarce. In this work, we examined skeletal dissolution kinetics from four of the most representative hermatypic corals of the Pacific coasts. Samples were treated with a highly acidic solution for defined periods of time, and emission spectrometer measurements of dissolved calcium ( $[Ca^{+2}]$ ) were used to evaluate the reaction kinetics of coral skeleton dissolution. All genera except *Porites* showed a zero reaction rate. *Porites* exhibited a first order reaction, including a faster reaction rate. Compression strength tests and skeletal density were not correlated with reaction rate. *Pavona* showed greater structural strength. *Porites* was the most susceptible to acidic dissolution compared to other genera due to its morphology, *i.e.*, possess the largest surface area. Our results suggested *Porites* skeletons are most vulnerable under low-pH conditions. This hierarchical response in dissolution kinetics among coral genera suggests that the most soluble coral might act as a buffer under OA conditions in coral reef sediments.

**Keywords:** coral skeletons; reef sediments; dissolution kinetics

## 1. INTRODUCTION

In coral reefs, the  $\text{CaCO}_3$  production and degradation processes are closely balanced, while coral accretion and other calcifying taxa maintain reef structure, mechanical weathering, dissolution, and bioerosion cause  $\text{CaCO}_3$  losses (Chave et al., 1972; Tribble, 1993; Eyre et al., 2015). Dissolution of anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the ocean's surface results in lowering seawater pH with adverse effects to marine calcifying organisms. This ocean acidification (OA) is a threat to reef-building corals, with negative effects predicting decreased calcification rates and skeletal density, as well as increased dissolution rates and bioerosion in coral reef ecosystems (Andersson and Gledhill, 2013; Kleypas et al., 1999; Tambutte et al., 2015).

Coral reefs sediments are produced by direct deposition of calcifying organisms (including the benthic foraminifera, molluscs, and other algae) and by destruction of the main  $\text{CaCO}_3$  frame (coral and encrusting coralline algae) (Harney and Fletcher III, 2003; Tribollet, 1993). In this cryptic environments, dissolution of calcareous structures occurs on the micron-scale, in interstitial spaces in pores and between grains, where the reaction rate is controlled by both physical and chemical factors, such as pH and temperature, as well as the contact area (surface area); therefore based upon inorganic factors, but linked to organic matter cycling that changes the pH in sediments.

A coral colony is essentially a collection of individual skeletons or corallites, where single polyps reside (Cohen and McConnaughey, 2003). Skeletal morphology varies among coral genera in the colony shape, in the arrangement of corallites within colony (macroarchitecture) and in the elements of corallites (mesoarchitecture) (Dodge et al, 1993). In many biogenic  $\text{CaCO}_3$  structures the mineral content is positively related to

enhanced stiffness (Currey 1990). In other hand, skeletons vary in their porosity among genera, which traduces in a larger contact area (Currey 1990; Laine et al, 2008). Despite their importance, studies focused on the negative effect of OA on  $\text{CaCO}_3$  dissolution in the reef remain scarce (Eyre et al, 2014), and few is known about material's characterization of coral fragments in sediments are scarce. Thus, evaluation of mechanical and kinetic properties in coral skeletons among different coral genera provide information required to characterize skeletal structures, and subsequently might elucidate potential impacts affecting future ocean acidification.

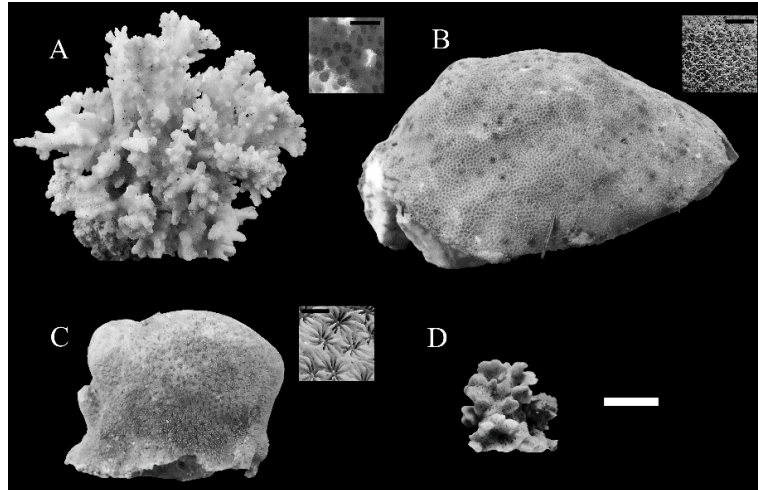
In the present study, we evaluated the dissolution kinetics of coral skeletons from four of the most abundant corals in the Mexican Pacific: *Pocillopora*, *Pavona*, *Porites* and *Psammocora*. The primary objective was to determine if morphological characteristics elucidated differences in dissolution rates. We also conducted skeletal mechanical tests and densitometric characterizations to evaluate relationships with reaction rates. We hypothesized the following: 1) a coral with an intricate structure (such as *Porites* and *Psammocora*) will show a higher reaction rate than those corals with a denser structure (*Pocillopora* and *Pavona*); and 2) a direct relationship should exist among mineral content, skeletal density, and compressive strength.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Coral sample collection**

Live colonies of the corals *Pocillopora damicornis*, *Porites panamensis*, *Pavona gigantea* (Fig. 1c) and *Psammocora stellata* (Fig. 1d) with 10 to 25 cm in height were removed with a hammer and chisel (Fig. 1a, b, respectively). Collection sites had similar

depth. All colonies were collected in shallow waters (< 15 m depth). Following collection, all colonies were sun dried.



**Figure 1.** Coral skeleton images showing colony shape, including *Pocillopora* (A), *Porites* (B), *Pavona* (C), and *Psammocora* (D). Insets are a higher magnification image of the colony surface comprised by corallites. Scale bar 2.00 cm (white) and 0.25 cm (black).

## 2.2. Scanning electron microscopy

*Porites* and *Pocillopora* skeleton pieces were selected for Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis. For colony surfaces, dried tissue residues were removed by water-jet, soaked with acetone (5%), washed with distilled water, and finally dried at room temperature. In other polished surfaces of coral cubic samples were used. SEM images were taken using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) (FEI-XL30, FEI Company, Oregon, USA), with a 5 kV electron beam.

## 2.3. Coral skeletal density

In the laboratory, massive coral colonies (*Porites* and *Pavona*) were cut through the vertical growth axis using a diamond saw lubricated with water. An ~ 0.8 cm thick coral slab was obtained from the middle of each colony, and slabs were then deeply

washed and oven dried at 80 °C for 36 h. Coral slabs were subsequently examined by X-ray imaging with a digital mammograph (Senographe 600 T Senix HF, Waukesha, WI) at 34-40 kVp for 60 s exposures and 40 cm from the energy source. Coral slabs were X-ray accompanied by an aragonite wedge made from giant clam shells (*Tridacna maxima*) of known density (2.83 g CaCO<sub>3</sub> cm<sup>-3</sup>), which were used to calculate coral skeletal density (Chalker and Barnes, 1990; Chalker et al., 1985; Carricart-Ganivet and Barnes, 2007). Annual skeletal density was calculated from each pair of bands (light and dark). For branched coral species, skeletal bulk density was estimated using the water displacement technique (Bucher et al., 1998).

#### **2.4. Mechanical tests**

Compression tests were performed for *Pocillopora*, *Porites*, and *Pavona*. *Psammocora* was excluded due to reduced height in collected colonies. Four coral pieces (7 x 5 x 5 mm) were obtained from each coral genus. All coral samples were vertically oriented as much as possible. Massive corals (*Porites* and *Pavona*) were sampled based on X-ray images to avoid bioerosion marks. For *Pocillopora*, a ramose coral species, samples were cut along vertical growth, toward the branch apex. Compression testing was performed with a 30 kN load cell universal testing machine (Instron 3367 Dual Column Testing System, Norwood, MA) with an external deflectometer SATEC model I3540 (Epsilon Technology Corp., Jackson, WY) was used in order to measure the small displacements (Novitskaya et al, 2011).

## 2.5. Experimental CaCO<sub>3</sub> dissolution kinetics

The growth of the central part of massive colonies is vertically oriented (*Pavona* and *Porites*), forming an annual alternating pattern of high and low skeletal density bands, and X ray images reveal the pattern as light and dark bands. Only high skeletal density regions were selected to remove a 5.5 x 5.5 x 5.5 mm cubic piece of coral. Coral X ray images were also used to locate and avoid bioerosion marks. Encrusting-like and ramose growth (*Psammocora* and *Pocillopora* respectively) (Figs. 1a and 1d) do not exhibit the evident *Porites* density banding pattern. Therefore, skeleton samples (cubic pieces 5.5 mm long) were cut from branch central zones. External bioerosion marks were also avoided. Coral samples were softly polished, thoroughly washed, and sludge produced from cuts was removed with a sonicator. Distilled water was used for cleaning processes.

Kinetic experiments were performed by addition of 40 ml of 0.3 M hydrochloric acid solution (HCl solution with pH < 3.5). The acidic solution was prepared with fresh distilled water instead of filtered or synthetic seawater, which are typically desired for this type of experiment. Our experimental conditions promoted CaCO<sub>3</sub> dissolution, and were intended to maintain low pH and consequently a low saturation state, far from equilibrium. A highly acidic solution was preferred, as better control over pH, to prevent calcium precipitation (Ca<sup>2+</sup> losses by adsorption or speciation are significant at pH > 3.5), and avoid changes in the ionic strength of the solution as possible, all this affects kinetic parameters. Therefore our experimental conditions were dominated by the reaction proposed by Plummer and Busenberg (1982) in which solid CaCO<sub>3</sub> reacts with a highly acidic solution, always under pH < 3.5; therefore, the carbonates system is dominated by

bicarbonate species ( $\text{HCO}_3^{-1}$ ). All experiments were conducted at room temperature (20 °C).

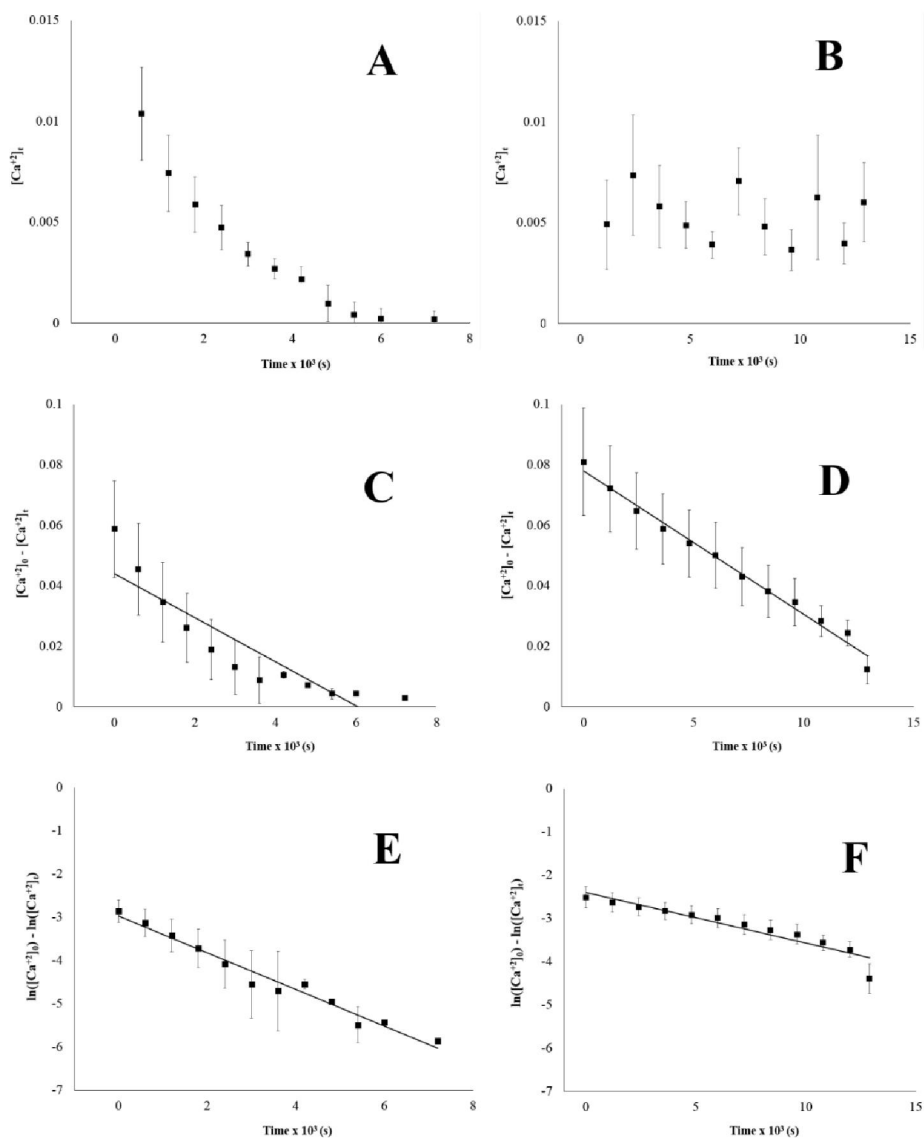
Used acidic solution was replaced by fresh solution at fixed periods of time (Table 1), and the replaced acidic solution was reserved for calcium content analysis ( $[\text{Ca}^{2+}]$ ). Exposure time varied among corals, and to establish exposure time per coral species, dissolution trials were conducted to examine coral sample durability vs. acidic concentration and exposure time.

Dissolved calcium concentrations in the acidic solution were analyzed in quadruplicate for each coral species with an emission spectrometer (ICP Emission Spectrometer, Varian Liberty 110, Palo Alto, CA). Acidic solution changes were repeated until calcium concentration was zero or the sample was completely dissolved.

The kinetic parameters of calcium dissolution were calculated using the rate equation (Masel, 2001):

$$\text{rate} = \frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = k[\text{Ca}^{2+}]^n \text{ (Eq. 1)}$$

where  $k$  is the rate constant,  $[\text{Ca}^{2+}]$  is the molar concentration of calcium, and  $n$  is the order of reaction. Reaction order and reaction rate constant were obtained from the best linear fit of cumulative calcium by coral samples. All coral samples showed a normal distribution in the cumulative calcium (Kolmogorov-Smirnov test). Results of linear fit for first and zero reaction order by coral sample are presented in appendix 1.



**Figure 2.** Plots of measured calcium ( $[Ca^{2+}]$ ) showed an evident decrease for *Porites* (A), and no trend in *Pocillopora* (B). Reaction order and reaction rate constant were obtained from best linear fit (solid lines) of cumulative calcium concentration by coral sample. Zero order reaction kinetics fit well for *Pocillopora* data (D) but not for *Porites* (C), which followed a first order reaction kinetics (E). Mean  $\pm$  S.D. (error bars) are presented.

## 2.6. Mineral content

Assuming calcium is the main cation in coralline  $CaCO_3$ , mineral content was estimated as the quotient of measured total calcium and sample weight, and expressed as

calcium milligrams per coral gram.

## 2.7. Data analysis

For  $k$ 's comparisons (i.e., one  $k$  value was obtained by coral sample) a non-parametric approach was preferred since the data did not fit a normal distribution, and due to a reduced sample size. Subsequently, reaction rate constant, mineral content, and compressive strength results were compared among coral genera applying Kruskal-Wallis tests. We also used the Kendall Tau's correlation analysis between averaged reaction rate constant, mineral content, compressive strength, and skeletal density. The *a priori* significance level was set at  $\alpha = 0.05$ .

## 3. RESULTS

### 3.1. Mineral content

There were no significant differences in mineral content among corals ( $H_{3,30} = 5.9$ ;  $P = 0.11$ ). The overall mean in mineral content was  $382.8 \text{ mg Ca g}^{-1} \text{ CaCO}_3$  ( $\pm 93.2 \text{ mg Ca g}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ) (Table 1).

**Table 1. Mean ( $\pm$  S. D.) reaction rate constant ( $k$ ), mineral content, skeletal density and compressive strength of selected coral genus. The reaction order is also indicated ( $^0$  = zero;  $^1$  = first). Compressive strength tests were based upon 4 coral samples. Exposure period of time to acidic solution was 10 min, excluding *Pocillopora* which was 20 min.**

	n	$k \times 10^{-6}$	Mineral content (mg Ca g <sup>-1</sup> coral)	Skeletal density (g CaCO <sub>3</sub> cm <sup>-3</sup> )	Compressive strength (MPa)
<i>Pocillopora</i> <sup>0</sup>	8	3.9 (0.9) <sup>b</sup>	446 (103)	1.54 (0.15)	292 (59.7)
<i>Porites</i> <sup>1</sup>	16	569.4 (177.9) <sup>a</sup>	378 (91)	1.32 (0.10)	191 (29.0)
<i>Pavona</i> <sup>0</sup>	3	9.4 (2.5) <sup>a</sup>	301 (38)	1.23 (0.30)	2538 (498.4)
<i>Psammocora</i> <sup>0</sup>	3	2.7 (0.5) <sup>a</sup>	367 (24)	1.50 (0.26)	---

### 3.2. Skeletal characterization: density and mechanical tests

Skeletal density was significantly different among genera ( $H_{3, 25} = 7.4$ ;  $P < 0.01$ ), and was highest in *Pocillopora*, followed by *Psammocora*, *Porites*, and *Pavona*. Compression tests (Young's modulus) showed a significant difference among the three genera tested ( $H_{2, 11} = 8.9$ ;  $P < 0.05$ ). *Pavona* samples performed better under similar strength conditions compared with *Pocillopora* or *Porites* (Table 1).

### 3.3. Reaction rate constant among coral genera

*Pocillopora* (2a), *Pavona* (2b), and *Psammocora* (2c) showed a zero order reaction, while *Porites* followed first order kinetics (Fig. 3b; Table 1). The mean reaction rate constant, hereafter  $k$ , was significantly different among coral genera ( $H_{3, 30} = 23.8$ ;  $P < 0.01$ ), whereas *Porites* showed the highest  $k$ , *i.e.*, the reaction rate was two orders of magnitude higher. This results suggested *Porites* structural components experienced a rapid initial dissolution reaction, followed by an asymptotic period, until reaching the end of the reaction (Figs. 3a and 3b), *i.e.*, when the sample was completely dissolved.

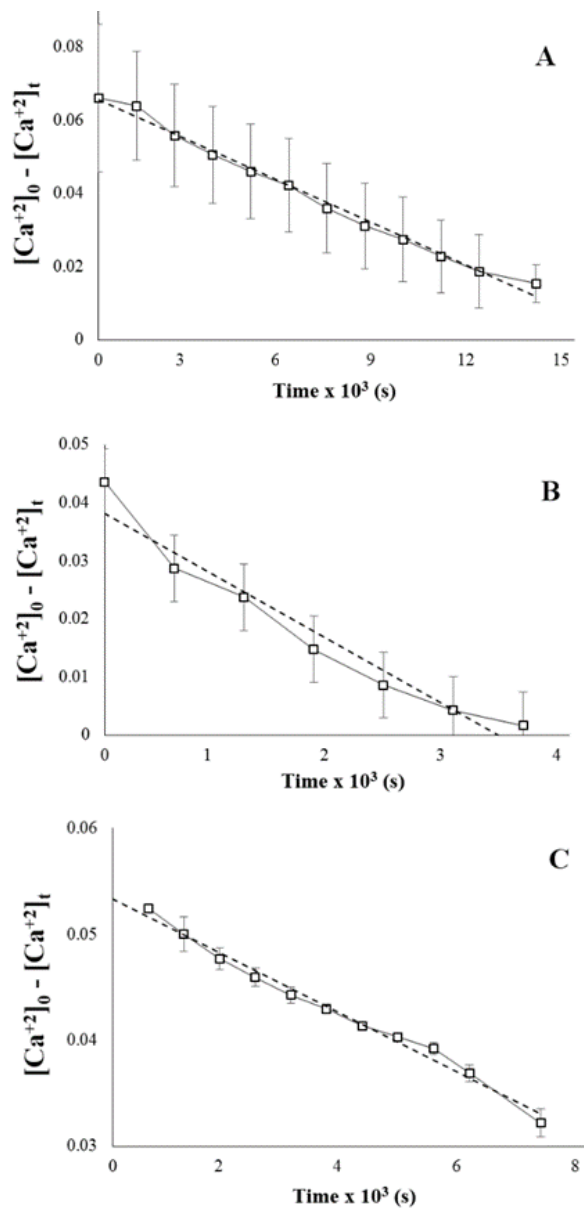


Figure 3. Zero order reaction kinetics plots for *Pocillopora* (A), *Pavona* (B) and *Psammocora* (C). These genera followed a zero order kinetics. Mean  $\pm$  S. D. (error bars) are shown.

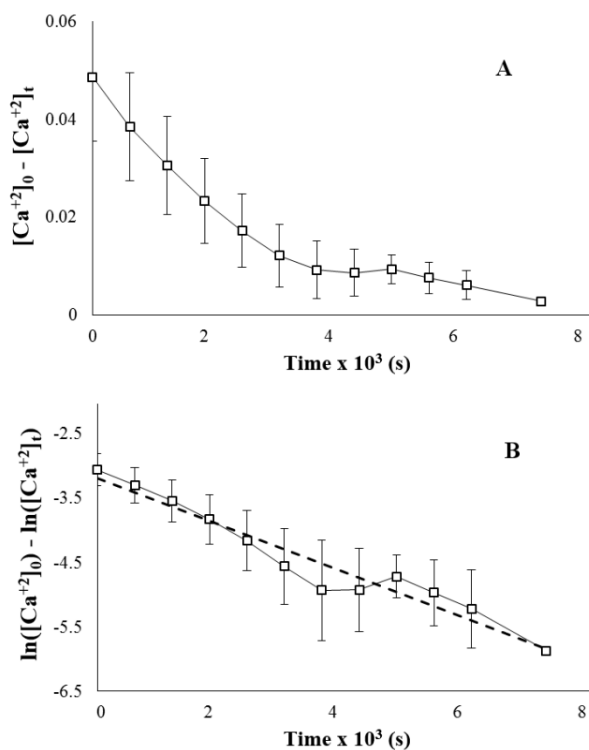


Figure 4. Zero (A) and first (B) order reaction kinetics plots for *Porites* are shown. Best linear fit in B suggests *Porites* followed a first-order reaction kinetics. High variability was observed at  $\sim 3.5 \times 10^3$  s, likely caused by samples that required more acidic solution changes. Mean  $\pm$  S.D. (error bars) are presented.

Table 2. Kendall's correlation matrix based on averaged measured variables ( $n = 4$ ). None of the relationships was significant ( $P \geq 0.05$ ).

	$-\log(k \times 10^{-6})$	Calcium content	Skeletal density
<b>Calcium content</b> (mg Ca $g^{-1}$ coral)	0.09	---	---
<b>Skeletal density</b> (g $CaCO_3$ $cm^{-3}$ )	0.54	0.82	---
<b>Compressive strength</b> (MPa)	0.14	-0.79	-0.74

### 3.4. Correlation among studied variables

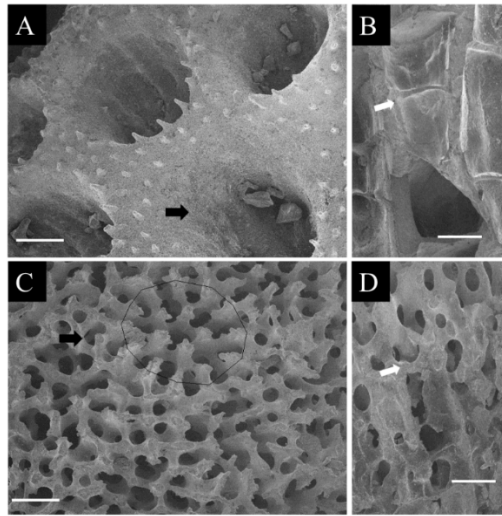
The correlation matrix is shown in Table 2; results did not detect significant correlations among variables ( $P \geq 0.05$ ).

## 4. DISCUSSION

### *Coral structure, density, and compressive strength*

Hermatypic coral skeletons have common morphological identifiable features including: theca, dissepiment, septa, and pali. However, architectural differences among studied coral genera are evident (Fig. 1), and even more discernible at the micron scale (macrostructures > 10 microns). Although this coral morphology description is not a novelty (Veron, 2000), it is relevant in order to explain our results on high rate reaction in *Porites*.

For example, markedly distinct internal structures differentiated *Pocillopora* (Fig. 4a and 4b) and *Porites* (Figs. 4c and 4d); *Pocillopora* showed a simpler internal framework compared to *Porites*, with defined septa and dissepiments. *Pocillopora* exhibited compact and large calyces, delimited by thick walls (Fig. 4a). Laterally fractured sections in *Pocillopora* showed internal surfaces with thinner endothelial dissepiment structures (Fig. 4b), which isolated the living tissue from the formed skeleton. This feature make this coral imperforate; therefore skeletal sections underlying the living tissue were completely isolated by relatively solid structures, and less porous overall than other genera.



**Figure 5.** Scanning Electron Microscopy images from *Pocillopora* (A) and *Porites* (C), where distinct calyx structures are shown (black arrow), while B and D images (*Pocillopora* and *Porites*) shows vertically oriented growth, where internal structures are depicted (white arrow). Scale bar 500  $\mu\text{m}$ .

In contrast, *Porites* showed a thinner architecture (Fig. 4c). Skeletons exhibited an intricate matrix associated with a homogeneous internal structural pattern (Fig. 4d). The genus is characterized by porous and highly perforated skeletons, therefore communication of interstitial fluid occurs through porous and intraseptal spaces within the internal framework (Laine et al., 2008). In addition, *Pocillopora* structures are distributed in a compact material relative to *Porites* (Figs. 4a and 4c), which showed an intricate architecture, with thinner and wider corallites structures (Holcomb et al., 2009; Nothdurft and Webb, 2007).

Our results on compression tests showed a distinct response among coral genera, *Pavona* demonstrated higher compression resistance than other genera. On the other hand, Currey (1988) reported mineral content increases material stiffness, which contradicted our results, since we found that *Pavona* exhibited the highest compressive strength despite presenting similar mineral content than other coralline genera. A poor relationship

between skeletal density and compressive strength had been observed in *Siderastrea siderea* (Jimenez and Cortes, 1993).

The mechanical characterization of certain materials shows an anisotropic behavior, where compression tests vary with material orientation (Currey, 1988; Novitskaya et al., 2011). The anisotropy in coral skeletal structure is related to growth orientation, corallite structural macro-architecture, and heterogeneous skeletal zones within each coral species (Chamberlain Jr, 1978; Shivaram et al., 2014). Our samples were vertically oriented for mechanical tests, in order to avoid as much as possible the variation in macro-architecture, and discard polyp vertical orientation changes (Fig. 3b, d). Accordingly, we suggested that larger and thicker vertical structures might lead to increased resistance in *Pavona*.

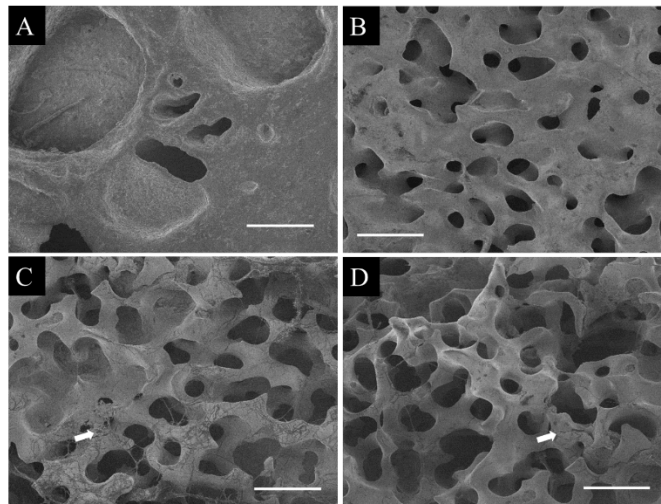
Material porosity also affect mechanical tests by reducing the material available to resist compression stress (porosity as a porous volume/skeletal volume index). This was reported in *Porites* skeletons, where porosity and stiffness were correlated (Wu et al, 2009). Consequently, in high porosity materials, fractures occur at lower compression levels (stress); therefore, morphology, orientation, porosity, and density of coral structures contribute to skeletal resistance.

Coral skeletons are biomineralized structures, formed by an organic phase (~ 5%) embedded in a mineral phase (~ 95%) composed of aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ), and the crystal shape and arrangement, which forms coral structures, varies among coral species (Cohen and McConnaughey, 2003; Holcomb et al, 2009). If we consider that coral skeletons are composed of nearly 95%  $\text{CaCO}_3$ , and the calcium molar fraction in a  $\text{CaCO}_3$  molecule is ~ 40%, and our mineral content results were close to the expected ~ 40%, we can see an

obvious mineral content-skeletal density relationship. Slight deviations from the expected ~ 40% were found among the coral genera examined; one explanation is organic matter adds weight to the organic material in the CaCO<sub>3</sub> matrix, and the CaCO<sub>3</sub> mass is consequently overestimated, *e.g.*, the organic phase is a mixture composed of living tissue, chitin fibers embedded in skeleton, and endolithic algae remnants.

### ***Dissolution reaction kinetics among coral genera***

We found zero-order reactions for *Pocillopora*, *Pavona*, and *Psammocora*, whereas *Porites* presented a first order reaction. The expected order for a heterogeneous reaction is zero, *i.e.*, two distinct phases reacting, solid CaCO<sub>3</sub> reacts with a strongly acidic solution (Brantley et al, 2008; Plummer and Busenberg, 1982). This implies constant material loss through time, therefore the reaction rate is surface dependent (Henrich and Wefer, 1986; Veal et al, 2010). The latter result is particularly relevant, since a heterogeneous reaction of zero order is dependent on exposure of the solid to solution; in contrast with a first order reaction, where the concentration of both reagents defines the reaction rate, a common attribute of homogeneous reactions (Chang, 1998; Stumm and Morgan, 1981). The first-order reaction observed in *Porites* implied the reaction was strongly dependent on CaCO<sub>3</sub> contact with the solution, which was related to different structural characteristics among genera, including increased porosity and an intricate morphological structure which modified reaction rate (Fig. 6).



**Figure 6.** Scanning Electron Microscopy images showing the surface area from *Pocillopora* (A) and *Porites* (B) polished samples. In figures C and D successive dissolution stages of *Porites* skeleton after 10 and 20 min exposure to acidic solution are shown (HCl 0.3 M; pH < 3.5). Visible surface rugosity and semi-closed spaces in B has almost disappeared in D. Scale bar 500  $\mu\text{m}$ .

Our reaction rate results among genera were congruent with a coralline porosity characterization determined by Laine et al (2008), where perforate skeletal genera, such as *Porites*, showed higher reaction rates compared with imperforate genera, including *Pocillopora* and *Pavona* (van Woesik et al, 2013; Walter and Morse, 1984). Porosity variation among coral genera is also an indicator of materials permeability (Fig. 5c). Bucher et al (1998) explained growth forms were responsible for porosity, where rapid growth coral genera have perforate structures, which enhanced the surface area available for chemical interchange, proportionally affecting the reaction rate (Laine et al., 2008; van Woesik et al., 2013).

The coral genera sampled showed differences in reaction rates, which were attributed to skeletal morphology, related to a different corallite structure, including distinct surface area. *Porites* was more susceptible to dissolution than other coral genera, and differences in internal architecture were the most plausible explanation, since these

corals are composed of an intricate, thin structural network, resulting in greater surface area exposure which accelerate dissolution rate constant (Brantley et al, 2008; Shivaram et al, 2014).

### ***Hierarchical dissolution in coral reef sediments***

Clearly, our experimental conditions were not designed to replicate OA scenarios or are quantitatively applicable in  $\text{CaCO}_3$  budgets, since our experimental conditions were quite different from field conditions (regarding pH and ionic strength); but they are useful to estimate dissolution rates among coral species for comparative purposes, and qualitatively assess vulnerability among coral genera, because they showed a hierarchical dissolution among corals.

OA experiments are intended to replicate predicted scenarios with low pH and low mineral saturation (and consequently high solubility) conditions during certain periods of time (ranging from hours to months). This low-saturation conditions has an effect on live coral, in preformed  $\text{CaCO}_3$  skeletons beneath the live tissue (Tambutte et al, 2015), and in sediments (Comeau et al, 2015). And since this low-pH condition is constantly maintained in this experiments (where a pH around 7.8 is set) the solution cannot be buffered and  $\text{CaCO}_3$  structures dissolves through time. This is noticeable by an increased dissolved inorganic carbon flux from sediments (coral rubble and small grain coral sand) to the water column has been observed, which indicates that calcareous structures dissolution occurs and it is altered by pH changes (Comeau et al, 2015).

Under this enhanced solubility the dissolution becomes sequential, following

polymorph solubility (high-magnesium calcite > aragonite > calcite), and surface area (porosity and grain size) (Eyre et al, 2014). This implies that coral reefs with low-saturation events, like upwelling events as well as high organic matter remineralisation, the most soluble coral structure might act as a buffer, and since a fraction in coral reef's sediments are composed by biogenic carbonates, mostly coral structures, there will be a sequential dissolution, where *Porites*' rubble will dissolve firstly than other coral genera. In addition, low-solubility CaCO<sub>3</sub> structures, thinner biogenic CaCO<sub>3</sub> and inorganically precipitated reduced-size grain material, also dissolves at this time, which might be a natural buffer mechanism on those environments (Eyre et al, 2014). On the other hand, coral reef sediments are susceptible to mechanical weathering, where weaker coral rubble structures are more vulnerable to breakage. In this sense, under an acidified ocean, skeletons and rubble from the coral genera with reduced stiffness, reduced skeletal density and enhanced dissolution kinetics by morphology, will be more vulnerable, such as *Porites*.

## 5. CONCLUSION

1. Experimental treatment results showed *Porites* was most vulnerable to dissolution in an acidic environment compared with *Pocillopora*, *Psammocora*, and *Pavona*. *Porites* exhibited the highest reaction rate constant, which can be explained by its skeletal morphology; the genus possesses the largest surface area among all four corals examined.
2. Structural morphology differences among the four coral genera also suggested a distinct mechanic response. *Pavona* exhibited higher mechanical resistance, *i.e.*, compressive strength, but mineral content was not significantly different from the other genera.

Anisotropic skeletal behavior, coupled with thicker structures, might explain higher resistance in *Pavona*.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This Project was partially funded by CONACYT (Ref. 023390 to LECA). We are grateful to I. Gradilla (UNAM) for SEM images, Mario Vega (CICESE) for IPC measurements and Héctor Reyes-Bonilla (UABCS) for providing museum coral samples and useful comments.

## REFERENCES

- ANDERSSON, A.J., GLEDHILL, D., 2013. Ocean acidification and coral reefs: effects on breakdown, dissolution, and net ecosystem calcification. *Annual review of marine science* 5, 321-348.
- BRANTLEY, S.L., KUBICKI, J.D., WHITE, A.F., 2008. Kinetics of water-rock interaction. Springer.
- BUCHER, D.J., HARRIOTT, V.J., ROBERTS, L.G., 1998. Skeletal micro-density, porosity and bulk density of acroporid corals. *Journal of experimental marine biology and ecology* 228, 117-136.
- CARRICART-GANIVET, J.P., BARNES, D.J., 2007. Densitometry from digitized images of X-radiographs: Methodology for measurement of coral skeletal density. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 344, 67-72.
- CASTRO-CESEÑA, A., NOVITSKAYA, E., CHEN, P.-Y., HIRATA, G., MCKITTRICK, J., 2011. Kinetic studies of bone demineralization at different HCl concentrations and temperatures. *Materials Science and Engineering: C* 31, 523-530.
- CHALKER, B., BARNES, D., 1990. Gamma densitometry for the measurement of skeletal density. *Coral Reefs* 9, 11-23.

- CHALKER, B., BARNES, D., ISDALE, P., 1985. Calibration of X-ray densitometry for the measurement of coral skeletal density. *Coral Reefs* 4, 95-100.
- CHAMBERLAIN JR, J.A., 1978. Mechanical properties of coral skeleton: compressive strength and its adaptive significance. *Paleobiology*, 419-435.
- CHANG, R., 1998. *Chemistry*. McGraw-Hill.
- CHAVE, K.E., SMITH, S.V., ROY, K.J., 1972. Carbonate production by coral reefs. *Marine Geology* 12, 123-140.
- COHEN, A.L., MCCONNAUGHEY, T.A., 2003. Geochemical perspectives on coral mineralization. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 54, 151-187.
- CURREY, J.D., 1988. The effect of porosity and mineral content on the Young's modulus of elasticity of compact bone. *Journal of biomechanics* 21, 131-139.
- CURREY, J. D., 1990. Physical characteristics affecting the tensile failure properties of compact bone. *J. Biomechanics* 23(8), 837.
- DE'ATH, G., FABRICIUS, K.E., SWEATMAN, H., PUOTINEN, M., 2012. The 27-year decline of coral cover on the Great Barrier Reef and its causes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 17995-17999.
- DODGE, R.E., A.M. SZMANT, R. GARCIA, P.K. SWART, A. FORESTER, LEDER, J.J.. 1993. Skeletal structure basis of density banding in the reef coral *montastrea annularis*. *Proceedings of the 7th International Coral Reef Symposium* (1), 186-195.
- EHRlich, H., KOUTSOUKOS, P.G., DEMADIS, K.D., POKROVSKY, O.S., 2009. Principles of demineralization: Modern strategies for the isolation of organic frameworks: Part II. Decalcification. *Micron* 40, 169-193.
- EYRE, B. D, ANDERSSON A. J. AND CYRONAK T. 2014. Benthic Coral Reef Calcium Carbonate Sediment Dissolution in an Acidifying Ocean. *Nature Climate Change*, 4:969-976. doi: 10.1038/NCLIMATE2380
- HENRICH, R., WEFER, G., 1986. Dissolution of biogenic carbonates: effects of skeletal structure. *Marine Geology* 71, 341-362.
- HOLCOMB, M., COHEN, A.L., GABITOV, R.I., HUTTER, J.L., 2009. Compositional and morphological features of aragonite precipitated experimentally from

- seawater and biogenically by corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4166-4179.
- JIMENEZ, C. AND CORTES J. 1993 Density and compressive strength of the coral *Siderastrea siderea* (Scleractinia: Siderastreidae): Intraspecific variability. *Rev. Biol. Trop.* 41:39-43
- KLEYPAS, J.A., BUDDEMEIER, R.W., ARCHER, D., GATTUSO, J.-P., LANGDON, C., OPDYKE, B.N., 1999. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science* 284, 118-120.
- LAINE, J., LABADY, M., ALBORNOZ, A., YUNES, S., 2008. Porosities and pore sizes in coralline calcium carbonate. *Materials Characterization* 59, 1522-1525.
- MASEL, R.I., 2001. *Chemical Kinetics & Catalysis*, 1st ed. Wiley-Interscience.
- NOTHDURFT, L.D., WEBB, G.E., 2007. Microstructure of common reef-building coral genera *Acropora*, *Pocillopora*, *Goniastrea* and *Porites*: constraints on spatial resolution in geochemical sampling. *Facies* 53, 1-26.
- NOVITSKAYA, E., CHEN, P.-Y., LEE, S., CASTRO-CESEÑA, A., HIRATA, G., LUBARDA, V.A., MCKITTRICK, J., 2011. Anisotropy in the compressive mechanical properties of bovine cortical bone and the mineral and protein constituents. *Acta biomaterialia* 7, 3170-3177.
- PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90° C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1011-1040.
- SHIVARAM, A., BOSE, S., BANDYOPADHYAY, A., 2014. Compressive deformation behaviour of coral *Porites Cylindrica*. *Materials Letters* 133, 155-157.
- SNOEYINK, V. L., JENKINS, D., 1980. *Water Chemistry*. 1st Edition. John Wiley.
- STUMM, W., MORGAN, J.J., 1981. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley.
- TAMBUTTÉ E, VENN A, HOLCOMB M, SEGONDS N, TECHER N, ZOCCOLA D, ALLEMAND D, TAMBUTTÉ S (2015) Morphological plasticity of the coral skeleton under CO<sub>2</sub>-driven seawater acidification. *Nature communications* 6

- TRIBBLE, G. W. 1993. Organic matter oxidation and aragonite diagenesis in a coral reef. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63:523-527, doi: 10.1306/D4267B45-2B26-11D7-8648000102C1865D
- VAN WOESIK, R., VAN WOESIK, K., VAN WOESIK, L., VAN WOESIK, S., 2013. Effects of ocean acidification on the dissolution rates of reef-coral skeletons. *PeerJ* 1, e208.
- VEAL, C., CARMI, M., FINE, M., HOEGH-GULDBERG, O., 2010. Increasing the accuracy of surface area estimation using single wax dipping of coral fragments. *Coral reefs* 29, 893-897.
- VERON, J.E.N., 2000. Corals of the world. M. Stafford-Smith (Ed.) Australian Institute of Marine Science, Townsville, Australia. 1382 p.
- WALTER, L.M., MORSE, J.W., 1984. Reactive surface area of skeletal carbonates during dissolution: effect of grain size. *Journal of Sedimentary Research* 54.
- WU, Y.C., LEE T.M., CHIU K.H., SHAW S.Y., YANG C.Y. 2009. A comparative study of the physical and mechanical properties of three natural corals based on the criteria for bone-tissue engineering scaffolds. *J Mater Sci Mater Med*. 20:1273-80, doi: 10.1007/s10856-009-3695-3

**CAPÍTULO III: Variaciones en la saturación de aragonita y pH en un arrecife de franja son fuertemente influenciadas por condiciones oceánicas.**

**Trabajo sometido:** *Norzagaray et al., (2015). Aragonite saturation and pH variation in a fringing reef are strongly influenced by oceanic conditions. Coral Reefs.*

**RESUMEN:** Las variaciones del sistema del CO<sub>2</sub> del agua de mar para los arrecifes coralinos son comúnmente controladas tanto por procesos químico-biológicos, y también por características oceanográficas regionales en combinación con el tiempo de residencia del océano adyacente. Este estudio reporta la variabilidad del sistema del CO<sub>2</sub> a lo largo de un año a partir de mediciones de carbono inorgánico disuelto (CID) y pH registradas en Cabo Pulmo, un arrecife de franja del Pacífico mexicano. Se encontraron dos condiciones en el arrecife: verano con la presencia del Agua Tropical Superficial (ATS), caracterizada por una alta temperatura, bajos niveles de CID, y un elevado estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{\text{arag}}$ ); e invierno con la presencia del Agua del Golfo de California (AGC), cuando ocurre lo contrario. Esta variación estacional se debió a la advección horizontal de dos masas de agua superficiales: AGC durante el invierno y ATS el resto del año como resultado de la circulación oceánica en la entrada al Golfo de California. El área de estudio está influenciada significativamente por el mar abierto sobre las aguas costeras donde las profundidades son menores a 20 m. La variación en  $\Omega_{\text{arag}}$  entre meses con la presencia de AGC y ATS fueron las más amplias reportadas para un arrecife de coral ( $\Delta\Omega_{\text{arag}} = 0.5$  unidades). Nuestros resultados sugieren que la comunidad coralina no puede modificar el agua oceánica entrante con respecto a  $\Omega_{\text{arag}}$  o pH, y que

esta condición pudiera ser extrapolada a otros arrecifes de franja, en donde el uso de pronósticos de modelos de acidificación es adecuado.

**Palabras clave:** arrecife coralino; variación estacional; aragonita; Cabo Pulmo

**Aragonite saturation and pH variation in a fringing reef are strongly influenced by oceanic conditions**

Norzagaray *et al.*, (2015). Trabajo sometido a Coral Reefs.

**Abstract**

Seasonal variations of the CO<sub>2</sub> system in seawater for coral reefs are often controlled by both chemical-biological processes, but also by regional oceanographic features in combination with the residence time of the adjacent water. This study reports the seasonal variability of the CO<sub>2</sub> system throughout a year by dissolved inorganic carbon (DIC) and pH measurements recorded in Cabo Pulmo, a fringing reef from the Mexican Pacific. Two conditions were found on the reef: summer with the presence of Tropical Surface Water (TSW), characterized by high temperature, lower DIC levels, and a higher aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ); and winter with Gulf of California water (GCW), when the opposite occurred. This seasonal variation was due to the horizontal advection of two surface water masses: GCW during winter and TSW the rest of the year as a result of the ocean circulation at the entrance of the Gulf of California. The study area is significantly influenced by open ocean on coastal waters where depth is less than 20 m. The variation in  $\Omega_{\text{arag}}$  between months with presence of GCW and TSW were the broadest reported for a coral reef ( $\Delta\Omega_{\text{arag}} = 0.5$  units). Our results suggest that the reef community cannot modify the incoming ocean water as regards aragonite or pH, and this could be extrapolated to other fringing reefs, where the use of ocean acidification forecast models is suitable.

**Key words:** coral reef; seasonal variation; aragonite; Cabo Pulmo

## 1. INTRODUCTION

Coral reefs are exposed to several natural and anthropogenic stressors. The latter range from local economic development activities, such as eutrophication, diving and fishing, (Silverman et al. 2007; Veron et al, 2009), to global effects, such as the rise in temperature (Hoegh-Guldberg et al, 2007) and the lowering of ocean pH caused by CO<sub>2</sub> emissions (Feely et al, 2004).

The increase in anthropogenic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions to the atmosphere has led to the increased dissolution of this gas in seawater, resulting in a drop in pH and aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ) in the ocean, with potential negative effects on calcifying species (Kleypas et al, 1999b; Chan and Connolly 2013). For instance, lower pH and  $\Omega_{\text{arag}}$  levels would translate into an impaired ability to build calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) skeletons (Hoegh-Guldberg et al, 2007; Veron et al, 2009), affecting skeletal morphology and internal architecture, thus increasing porosity and leading to brittleness (Tambutté et al, 2015). Furthermore, laboratory experiments have shown that a drop in  $\Omega_{\text{arag}}$  by decreasing pH in 0.2 - 0.3 units affects the recruitment and growth of adult corals, reducing their ability to compete for resources such as space and light; this in turn affects their population dynamics and ultimately changes the structure of the whole community (Andersson et al, 2014; Venti et al, 2014).

Coastal zones are highly variable environments, and for that reason the assessment of the effects of acidification on coral ecosystems requires determining the magnitude and causes of variations in pH and  $\Omega_{\text{arag}}$ , as well as the range of tolerance to which these communities are adapted (Price et al, 2012). Forecasts on the decline in the pH of open ocean surface waters are in the range of 0.002 units per year (Feely et al, 2004; Dore et al,

2009); however, determining the anthropogenic influence on pH levels in coastal areas is a complex issue because diurnal variations of this indicator are in the order of 0.1 to 0.5 units (Kayanne et al, 2005; Hofmann et al, 2011; Price et al, 2012; Hagens et al, 2015).

Seasonal fluctuations in CO<sub>2</sub> parameters in reef areas have been explained by several mechanisms: biological activity mediated by processes at the benthic community level (Bates et al, 2010; Andersson et al, 2014); seasonal changes in temperature (Kayanne et al, 2005; Silverman et al, 2007); or physical forcing, such as mixing of surface water with CO<sub>2</sub>-rich subsurface water transported by upwelling events (Manzello et al, 2008). However, these mechanisms are strongly related to reef geomorphology, which defines the exchange of chemical properties between the reef and the adjacent sea, by regulating the flow of seawater and its residence time.

Coral reefs from the eastern tropical Pacific (ETP) are characterized by an open geomorphology, usually growing along narrow continental shelves that directly communicate with the adjacent ocean (Cortes and Cortes 2003; Riegl et al, 2007; Manzello et al, 2008). In most cases, corals do not build significant geological structures because their CaCO<sub>3</sub> production is modest (in the order of 3.84 kg CaCO<sub>3</sub> m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>; Reyes-Bonilla 2003; Calderon-Aguilera et al, 2007). The reason for this condition is that the environment is not completely favorable for scleractinians as temperature is relatively low, nutrient concentration is high (Reyes-Bonilla et al, 2013), and particularly, currents and surface water masses transport with different carbon chemistry (Castro et al, 2006; Manzello et al, 2008; Hernandez-Ayon et al, 2013; Franco et al, 2014).

There are scarce reports on the seasonal variations of pH and  $\Omega_{\text{arag}}$  in coral reefs located in the Mexican Pacific, and the data currently available are either recorded

primarily in oceanographic cruises (Hernandez-Ayon et al, 2013; Franco et al, 2014) or calculated from data on temperature, salinity and nutrients from the World Ocean Atlas considering atmospheric pCO<sub>2</sub> measurements (Manzello et al, 2008; Cabral-Tena et al, 2013; Saavedra-Sotelo et al, 2013; Reyes-Bonilla et al, 2014), which may not reflect the true values and the level of variability along the coast or the region's oceanic islands of the region.

One of the best preserved reefs in the eastern Pacific is located in the southwestern Gulf of California (GC), within the Cabo Pulmo National Park (Aburto-Oropeza et al, 2011). The area is quite famous because of its enormous fish biomass (Reyes-Bonilla et al, 2013). Interestingly enough, Cabo Pulmo is potentially under the influence of the oxygen minimum zone (OMZ) of the eastern Pacific, where the reported upper limit is as shallow as ~ 70 m, and becomes even shallower as a result of coastal oceanographic processes (Godinez et al, 2010; Cepeda-Morales et al, 2013; Franco et al, 2014). The conditions of this subsurface water are suboptimal for coral reef development, as it has low levels of pH (and  $\Omega_{\text{arag}}$ ), almost no dissolved oxygen, and low temperature (Kleypas et al, 1999a; Allemand et al, 2011; Franco et al, 2014).

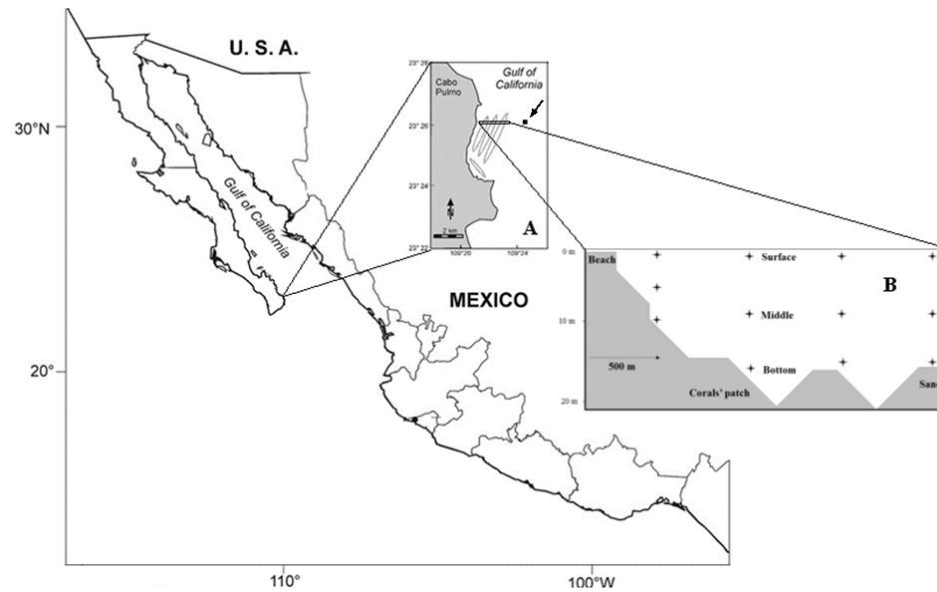
The status of the elements of the carbonate system in coral reefs worldwide is still very much unknown, as direct measures are needed to actually quantify the baselines values and diel variations as well as the effects of the conditions on the local fauna and flora. These kinds of data are in dire need as a baseline for the current status of reefs, and to correctly evaluate the potential effects of likely future global change scenarios.

The objective of this paper was to describe the seasonal variability of the carbonate system in a reef in the Mexican Pacific. Here we show how the chemistry of the CO<sub>2</sub> variables (DIC, pH and  $\Omega_{\text{arag}}$ ) in our study area is significantly influenced by the open ocean. We also observed seasonal influence of two surface ocean water masses on coastal waters where the depths is less than 20 m and indicates that seasonal advection was the main driver of the CO<sub>2</sub> system.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Study area**

The study area was Cabo Pulmo reef (23° 25' N, 109° 25' W) located at the entrance of the Gulf of California (Fig. 1), a transition zone where different surface water masses converge and in which the distribution of horizontal and vertical water masses is affected by a number of seasonal and interannual processes (Castro et al, 2000; Castro et al, 2006). The Gulf of California Water (GCW) has the highest salinity in the area ( $\geq 34.9$ ) and a very variable temperature ( $> 12^{\circ}\text{C}$  annual range), while the less salty ( $< 34.9$ ) and relatively warmer Tropical Surface Water (TSW) enters from the Pacific Ocean (Beier 1997; Lavin and Marinone 2003; Gutiérrez et al, 2004). The Subtropical Subsurface Water (SSW) is found beneath these surface waters characterized by high dissolved inorganic carbon ( $> 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ), low temperature and little dissolved oxygen (Hernandez-Ayon et al, 2013; Franco et al, 2014) along with the California Current Water (CCW), which occurs seasonally and is characterized by cold temperature and salinity levels, but is richer in oxygen relative to the other three water masses just mentioned (Castro et al, 2000; Castro et al, 2006).



**Figure 1.** Location of the study site. Inset A shows the study site, the location of the transect perpendicular to the beach, and the site of the temperature time series (SST °C; black arrow). Inset B shows a diagram of the monthly collection, where each mark represents a discrete sample.

The eastern tropical Pacific has a narrow continental shelf, hence constraining the development of coral reefs. At the Gulf of California, coral reefs are located in a limited region to the southwest (on the Baja California Peninsula), are small in size (less than 100 ha) and have narrow frameworks (less than 2 m in height; Calderón-Aguilera et al, 2007). Cabo Pulmo is the main reef in the area, with a morphology that reflects a direct communication with the open sea (Fig. 1), and is considered as the northernmost reef in the eastern Pacific (Brusca and Thomson 1975; Cortes and Cortes 2003; Reyes-Bonilla 2003; Riegl et al, 2007). The coral community in Cabo Pulmo comprises a total of 12 species of hermatypes, with dominance of the genus *Pocillopora* followed by *Porites*, *Pavona* and *Psammocora* (Reyes-Bonilla, 2003). Coral cover is less than 18% (unpublished data), and colonies have a patchy distribution over a carbonate and volcanic rocky bottom.

## 2.2. Sample collection and CO<sub>2</sub>-system measurement and analysis

Water samples were collected every month from September 2012 to August 2013 at four stations separated 500 m from each other, and along a 2000-m linear transect perpendicular to the beach (Fig. 1). Seawater was collected at three depths: surface, mid-water and bottom, comprising depths from 0 to 20 m; this yielded twelve samples per month (Fig. 1b). Transects were located in a reef area that included coral ridges measuring ~ 2 km long by several hundred meters wide (Reyes-Bonilla 2003).

Water samples were collected with a Niskin bottle, from which 500 ml were transferred to borosilicate bottles. Unfiltered water was fixed with 100  $\mu$ l of a mercury chloride (HgCl<sub>2</sub>) saturated solution. Samples were stored in the laboratory until analysis. Temperature was determined *in situ* with a digital thermometer (4600 Precision Thermistor;  $\pm$  0.015 °C) directly from the Niskin bottle. Salinity was measured in the laboratory with a probe (YSI 3100;  $\pm$  0.1 ppt).

The concentration of dissolved inorganic carbon was analyzed by coulometry with an uncertainty of  $\leq$  3.0  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> (Dickson et al, 2007). A certified reference material (CRM AG Dickson, Scripps Institution of Oceanography) was used to ensure accurate readings within  $\leq$  0.15 %. The pH was measured at 25 °C using an Orion potentiometer with an Orion glass electrode. The electrode slope was calculated 24 hours before the analysis using NBS buffers with pH values of 7.01 and 4.01, and then the sensor was immersed in filtered seawater. The certified reference material was used as standard seawater for pH. To this end, pH was calculated in the seawater scale (pH<sub>sw</sub>) using the certified salinity, DIC and AT values using the CO<sub>2</sub>sys software (Lewis et al, 1998). The

millivoltage of the reference material was measured at the beginning and end of each session.

*In-situ* pH and aragonite saturation levels were calculated with the CO2sys software using discrete DIC and pH<sub>sw</sub> measurements (25 °C). We used the dissociation constants proposed by Mehrbach et al (1973) and modified by Dickson and Millero (1987), which resulted in a precision of  $\pm 0.04$  pH units and  $\pm 0.08$  units for  $\Omega_{\text{arag}}$ . Estimates of  $\Omega_{\text{arag}}$  for December were performed based on DIC measurements and considering a fixed total alkalinity calculated from monthly measurements with the same salinity in the presence of GCW, i.e. March ( $n = 12$ ; Total alkalinity =  $2307 \pm 14 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ).

For the statistical analyses, mean values of temperature and CO<sub>2</sub> parameters (DIC, pH<sub>sw</sub> and aragonite saturation) were compared between water masses (e.g., GCW and TSW) by the unpaired Welch's *t* test, which accounts for an unequal variance and a normal distribution. We also explored the oceanic influence on the reef by testing for differences in DIC and *in-situ* temperature between the station at the beach and the one 2 km off the coast. Differences were considered statistically significant at  $p < 0.05$ .

### **2. 3. Sea surface temperature**

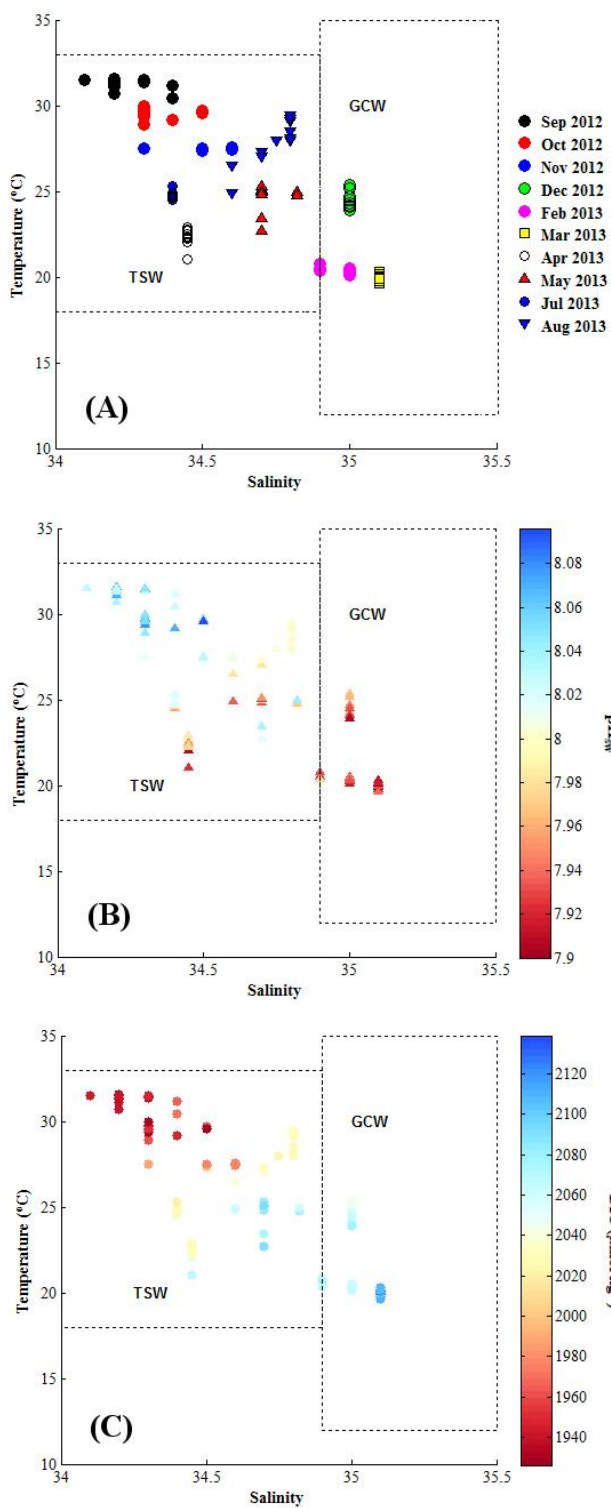
In order to assess whether the temperature in the reef is influenced by oceanic conditions, we tested for differences in temperature measured at the reef vs. the open sea. Monthly sea surface temperature (SST) data were obtained from NASA's *Giovanni* server ([http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/DAAC-bin/G3/gui.cgi?instance\\_id=ocean\\_month](http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/DAAC-bin/G3/gui.cgi?instance_id=ocean_month); Berrick et al, 2009) with a 3.5 x 3.5-pixel grid (pixel resolution = 4 km) for September 2012 to August 2013. The time series was obtained at 23 ° 32' N, -109 ° 20 'W, at a distance

of ~ 3 km from the coast (Figure 1). Simple linear regressions and Pearson's correlation coefficient were calculated to assess the association between *in-situ* temperature and oceanic temperature. Finally, to confirm that seasonal variations explain much of the SST variability at the study site, an harmonic function was fitted to the temperature series to obtain the harmonic mean with period  $T$  ( $T = 12$ ) and frequency  $F_{\text{annual}}$  ( $F_{\text{annual}} = 2\pi/T$ ).

### 3. RESULTS

#### *Analysis of water masses and their relationship with DIC and pH*

The analysis of temperature and salinity (T-S; Fig. 2; Table 1) confirmed that the study area was influenced by two water masses, which were present in different seasons of the year: GCW was observed from December to March, while TSW occurred the rest of the year (Fig. 2a; Table 1). This coincides with the findings by Castro et al (2006) on the circulation at the entrance of the Gulf, where GCW flows outwards to the Pacific from December to May near the coast where the study site is located, while TSW from the tropical Pacific occurred the rest of the year.

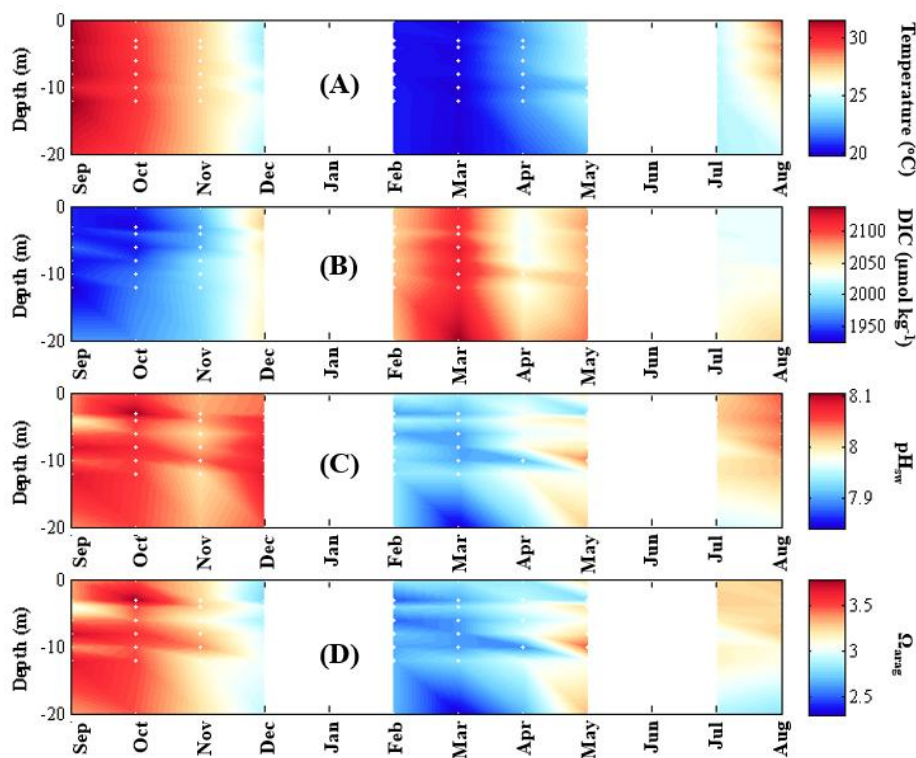


**Figure 2.** Temperature and salinity plots. Dotted lines define the boundaries of the two surface water masses reported for the study area. TSW = surface tropical water; GCW = Gulf of California water (Castro et al., 2006). B shows measured DIC values ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ), evidencing a marked seasonal gradient. C shows pH values measured at 25 °C, with higher values influenced by STW.

**Table 1. Monthly mean  $\pm$  standard deviation (range) of temperature, salinity, DIC, pH<sub>sw</sub> (25 °C) and aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ) (n = 12; includes depths from 0 to 20 m). Months with presence of GCW are shaded.**

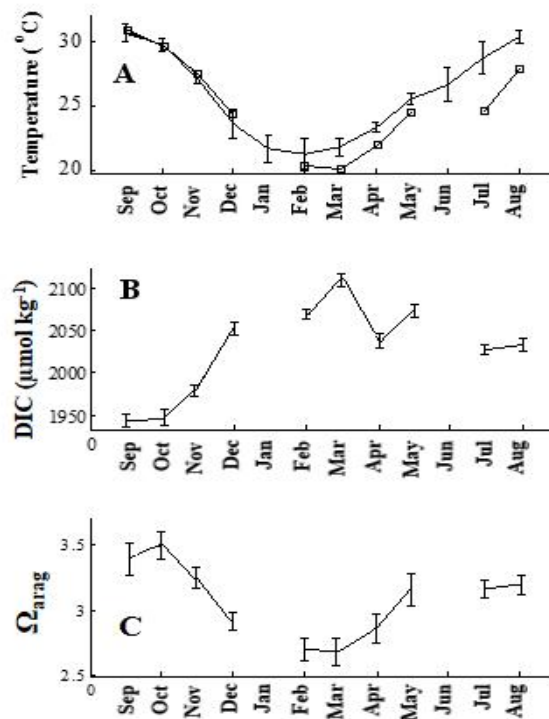
		Temperature	Salinity	DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	pH <sub>sw</sub>	$\Omega_{\text{arag}}$
2012	Sep	31.3 $\pm$ 0.4 ( 1.2 )	34.3	1944 $\pm$ 12 ( 44 )	8.04 $\pm$ 0.03 ( 0.10 )	3.39 $\pm$ 0.22 ( 0.69 )
	Oct	29.5 $\pm$ 0.3 ( 1.1 )	34.4	1947 $\pm$ 15 ( 43 )	8.06 $\pm$ 0.03 ( 0.08 )	3.50 $\pm$ 0.17 ( 0.59 )
	Nov	27.5 $\pm$ 0.1 ( 0.2 )	34.5	1986 $\pm$ 9 ( 25 )	8.02 $\pm$ 0.02 ( 0.06 )	3.23 $\pm$ 0.13 ( 0.45 )
	Dec	24.5 $\pm$ 0.4 ( 1.5 )	35.0	2056 $\pm$ 11 ( 34 )	7.95 $\pm$ 0.02 ( 0.05 )	2.89 $\pm$ 0.11 ( 0.36 )
2013	Jan	---	---	---	---	---
	Feb	20.4 $\pm$ 0.2 ( 0.7 )	35.0	2068 $\pm$ 6 ( 20 )	7.93 $\pm$ 0.03 ( 0.11 )	2.70 $\pm$ 0.16 ( 0.62 )
	Mar	20.0 $\pm$ 0.2 ( 0.7 )	35.1	2114 $\pm$ 10 ( 38 )	7.92 $\pm$ 0.04 ( 0.11 )	2.69 $\pm$ 0.19 ( 0.57 )
	Apr	22.4 $\pm$ 0.5 ( 1.9 )	34.5	2037 $\pm$ 13 ( 43 )	7.97 $\pm$ 0.04 ( 0.13 )	2.86 $\pm$ 0.22 ( 0.74 )
	May	24.7 $\pm$ 0.8 ( 2.6 )	34.7	2076 $\pm$ 10 ( 32 )	7.99 $\pm$ 0.04 ( 0.14 )	3.19 $\pm$ 0.24 ( 0.74 )
	Jun	---	---	---	---	---
	Jul	24.8 $\pm$ 0.2 ( 0.8 )	34.4	2031 $\pm$ 7 ( 22 )	8.00 $\pm$ 0.02 ( 0.06 )	3.16 $\pm$ 0.13 ( 0.41 )
	Aug	28.0 $\pm$ 1.4 ( 4.5 )	34.7	2033 $\pm$ 11 ( 40 )	7.99 $\pm$ 0.01 ( 0.03 )	3.20 $\pm$ 0.14 ( 0.49 )

GCW was detected between December and March, when the highest salinity ( $\geq 34.9$ ) and the lowest temperature ( $21.6 \pm 2.1$  °C) were recorded (Table 1; Figs. 2a, 3a and 4a). The presence of GCW also coincided with the highest DIC concentrations in the study, with an average of  $2079 \pm 27$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  (from the surface down to 20 m depth), ranging between 2056 and 2114  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  and reaching peak levels in March (Figs. 3b and 4b; Table 1). In the GCW months, peak DIC levels coincided with the lowest pH<sub>sw</sub> ( $7.93 \pm 0.02$  pH units; Figs. 2c and 3c; Table 1). The mean  $\Omega_{\text{arag}}$  for the GCW months was  $2.8 \pm 0.11$  units, with the lowest levels being recorded in March ( $2.7 \pm 0.2$  units; Figs. 3d and 4c).



**Figure 3. Monthly mean values and depth for temperature (A), dissolved inorganic carbon (DIC; B),  $\text{pH}_{\text{sw}}$  (C) and aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ; D). A good match between the variables measured was observed, with a marked seasonal difference. Certain stratification was observed in July - August.**

In contrast, TSW was recorded from mid spring (April-May), in summer (June through August), and until fall (September to November; Fig. 2a). This eight-month period showed peak temperatures in September ( $31.3 \pm 0.4$  °C) and water was significantly warmer than when GCW was present ( $n = 84$ ;  $t_{2} = -10.99$ ,  $p < 0.0001$ ), with a mean temperature of  $26.9 \pm 2.9$  °C. On the other hand, mean DIC was  $2008 \pm 48$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  during TSW, and levels were significantly lower relative to the months when GCW occurred in the area ( $t_{109} = 10.39$ ,  $p < 0.0001$ ; Figs. 2b and 3b; Table 1); to note, a difference of  $\sim 70$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  in mean DIC levels between two water masses is relevant for the carbonate system, i.e., during the TSW months, DIC ranged between 1944 and 2076  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ; during the GCW months, it ranged between 2056 and 2114  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ .



**Figure 4. Monthly averages (error bars are SD) for temperature, DIC and  $\Omega_{\text{arag}}$ .** **A:** mean monthly temperature derived from satellite data for 2003 - 2014 (solid line) and *in-situ* temperature (open squares); **B:** monthly mean dissolved inorganic carbon (DIC); **C:** aragonite saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ). The seasonal variation in temperature is evident, resulting from the seasonal cooling related to advection of GCW, leading to higher DIC and lower  $\Omega_{\text{arag}}$  levels.

The statistical analysis of pH also revealed significant differences. TSW months recorded the highest pH values (TSW =  $8.01 \pm 0.03$  vs. GCW =  $7.93 \pm 0.02$  pH<sub>sw</sub> units;  $t_{109} = -13.97$ ,  $p < 0.0001$ ; Figs. 2c and 3c; Table 1), as from July to November, mean pH<sub>sw</sub> was nearly 8.01, with slight variations ( $\pm 0.03$  pH units). Under TSW, mean  $\Omega_{\text{arag}}$  was  $3.2 \pm 0.3$  units. The seasons showed significant differences in  $\Omega_{\text{arag}}$  (TSW =  $3.2 \pm 0.3$  vs. GCW =  $2.8 \pm 0.2$  units;  $t_{94} = -11.30$ ,  $p < 0.0001$ ; Figs. 3d and 4c, Table 1), which implies that water with higher DIC levels, lower pH and less carbonate availability occurred in the reef during approximately a span of four months in winter and early spring. This difference of

~ 0.5 units (14 %) in  $\Omega_{\text{arag}}$  between GCW and TSW months defines two seasonal regimes with different environmental conditions for calcifying organisms.

### ***Coast vs. ocean analysis for temperature and DIC***

Results of the coast-ocean time series in satellite temperature (Fig. 4a) and the seasonal changes of surface water masses jointly suggest that conditions in the area where Cabo Pulmo is located are highly dynamic and dominated by advection processes, since the coast *versus* open ocean comparison revealed similar values, and no clear temperature (or DIC) gradients were observed between stations in any sampling event. Note that, as expected, satellite and measured SST values showed a strong correlation, with *in-situ* temperature being lower than monthly SST ( $\textit{in-situ} = \text{SST} - 1.1$ ,  $r = 0.96$ ,  $p < 0.0001$ ,  $n = 10$ ; Fig 4a).

Similar to the temperature analysis, there were no significant differences in DIC between the station in the reef and the one 2 km away from the coast ( $t_{57} = -0.71$ ,  $p = 0.48$ ,  $n = 30$ ). This indicates that conditions in the reef are similar to those recorded offshore (adjacent ocean water or open sea), suggesting that the composition of water in the reef is controlled by physical processes that carry surface water masses throughout the year.

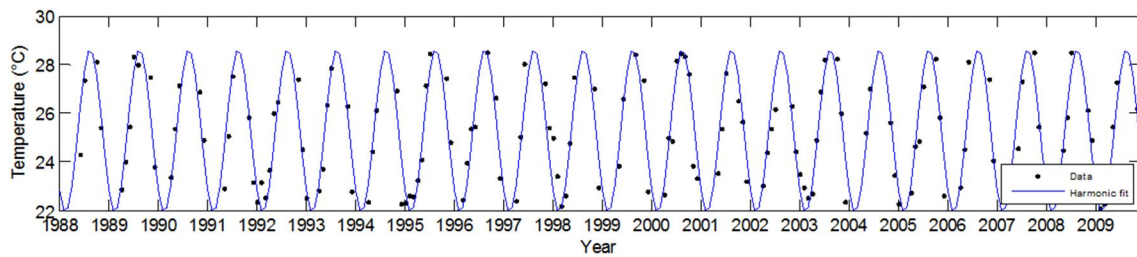
## **4. DISCUSSION**

### ***Influence of surface water masses in the study area***

Temperature and salinity revealed the seasonal influence of two surface water masses in the reef: GCW in the winter (December to March) and TSW during the rest of the year (Fig. 2a). The seasonal variability of these two water masses, which results from

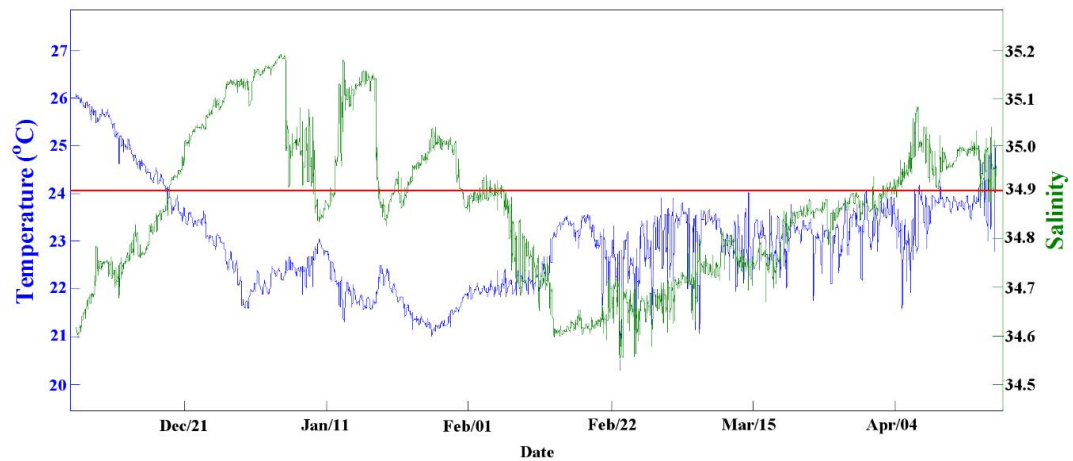
the regional oceanographic conditions, facilitates understanding the key role of physical processes that take precedence over chemical and biological ones. On the other hand, the fact that this oceanic signal on DIC, salinity and temperature was measured in the reef evidenced that Cabo Pulmo is a fringing reef with direct communication with the open ocean.

The seasonal variability in water masses in GC results from forcing events, including: 1) the entrance of ocean water from the Pacific, 2) the monsoon wind regime, and 3) the air-ocean heat exchange (Beier 1997; Lavin and Marinone 2003). The first and second points are described by studies at the entrance of GC which show that water circulation follows a seasonal pattern where water from the Pacific Ocean enters the gulf by the mainland coast during summer and flows out near the peninsular coast during winter. The outward flow of GCW is promoted by the wind coming from the north, while TSW comes from the Pacific (Castro et al, 2000; Castro et al, 2006). Seasonal circulation patterns explains much of the local variability; in this sense, surface circulation based on satellite altimetry analyses for the entrance of GC confirmed that seasonal coastal processes account for up to 60% of the variability in sea level (Godinez et al, 2010). This can also be observed in the harmonic function fitted to temperature results, which follow the seasonal variability (Fig.5).



**Figure 5. Sea surface temperature (SST; °C) and annual harmonic fit (blue line) of the oceanic area near Cabo Pulmo (23 ° 32' N, -109 ° 20' W) during 1988 - 2010. This evidences that a large part of the variability in temperature ( $\approx 80\%$ ) is accounted for by seasonal variations.**

Nonetheless, the presence of surface water masses in the reef is more complex than the one described in this work; it is worth noting that TSW and GCW were recorded intermittently at the same site during winter 2014, where high-frequency measurements of temperature and salinity showed the presence of GCW for  $\sim 45$  days beginning in late December, rather than during four consecutive months (December to March), as observed in our discrete samples in this study (Fig. 6). In other words, TSW was detected until mid-December, followed by GCW from late December to February, when TSW was detected again and remained until April. Abrupt changes in salinity, evidenced as consecutive peaks above and below the salinity limit for GCW ( $\geq 34.9$ ; Castro et al, 2006) during winter (December to February), suggest that coastal processes mix GCW with TSW. California Current water was not detected in the coastal zone during our sampling period, but its presence has been described for the oceanic region of the GC entrance (Castro et al, 2006; Godinez et al, 2010).



**Figure 6.** High-frequency measurements of temperature (blue line) and salinity (green line) reveal the presence of two water masses in Cabo Pulmo reef during December 2013 to April 2014. A SeapHOx sensor was deployed on the discrete transect at 15 m depth and 1.5 km from the shore. The red line defines the lower limit of the GCW regarding salinity, as defined by Castro et al (2006).

The likely cause of the difference in DIC between surface water masses described here derives from their origin: TSW comes from the tropical Pacific, where local precipitation processes dilute DIC due to the lower salinity; in contrast, GCW shows higher DIC and salinity levels because it derives from SSW that undergoes evaporation in the northern Gulf of California (Fiedler and Talley, 2006; Hernandez-Ayon et al, 2013; Franco et al, 2014; Lavin et al, 2014). Other studies show the same relationship: GCW with higher DIC concentration than TSW at the surface of certain oceanic regions of the Mexican Pacific. For GCW in the southern Gulf of California, Hernandez-Ayon et al (2007) recorded surface DIC concentrations ranging between 2000 and 2050  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , while Franco et al (2013) reported values between 1950 and 1980  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  for TSW in the north equatorial tropical Pacific (NETP).

### ***Seasonal variability of the carbonate system in the reef***

In Cabo Pulmo reef, we suggest the cause of the variation in the CO<sub>2</sub> system results from the combination of 1) the ridge-like geomorphology, which facilitates water circulation (Rielg et al, 2007); 2) direct communication with the adjacent ocean; and 3) seasonal changes in the oceanographic conditions in the area.

Cabo Pulmo reef experienced a marked variability in  $\Omega_{\text{arag}}$ , with a difference of 0.5 units depending on which water mass was present (TSW or GCW). This discrepancy is the highest recorded in reefs worldwide, for example, Saboga and Uva coral reefs located in the Gulf of Panama changed at most 0.17 units between the wet and dry seasons (with and without upwelling, respectively; Manzello et al, 2008), while a  $\Delta\Omega_{\text{arag}}$  of 0.16 units between the wet and dry seasons, and of 0.3 units between summer and winter, occur at Bermuda (Bates et al, 2010; Venti et al, 2014). In the Great Barrier Reef (data from several inshore reefs), a  $\Delta\Omega_{\text{arag}}$  of 0.2 between the wet and dry seasons has been calculated (Uthicke et al, 2014). Finally, in the northern Red Sea (Nature Reserve Reef), Silverman et al (2007) reported a seasonal variability in  $\Omega_{\text{arag}}$  of 0.15 units between winter and summer. This finding is highly relevant, as Cabo Pulmo reef experiences the biggest difference in seasonal  $\Omega_{\text{arag}}$ , even when compared with reefs that undergo seasonal upwelling events and are hence influenced by undersaturated CO<sub>2</sub>-rich water (Manzello et al, 2008).

Our DIC and temperature analyses confirmed a direct communication with open sea for Cabo Pulmo, a fringing reef where seasonal variations in the carbonate availability follows oceanic conditions. This implies that biological processes described for other coral reefs, such as the seasonal feedback between calcifiers and producers, do not modify the

CO<sub>2</sub> system. This distinctive condition can be extrapolated to other fringing reefs, i.e., environments in which this biological buffer effect cannot take place, making these environments more exposed to unmodified oceanic conditions. For instance, based on observations, fringing reefs cannot promote a rise in aragonite saturation either by inorganic carbon uptake through benthic carbon fluxes (Andersson et al, 2014) or by concentrating CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> through evaporation (Silverman et al, 2007). The latter is relevant as regards ocean acidification forecasts, which are based on measured oceanic data (Kleypas et al, 1999b; Feely et al, 2004; Dore et al, 2009), and can be valid mainly for fringing reefs which are under a direct oceanic influence, such as Cabo Pulmo reef. By contrast, other reefs, such as barrier reefs or atolls, characterized by a greater control of aragonite saturation or pH and with a high residence time, are capable of functioning as buffers of seawater entering the reef through biological processes. (Kleypas et al, 2011; Venti et al, 2014).

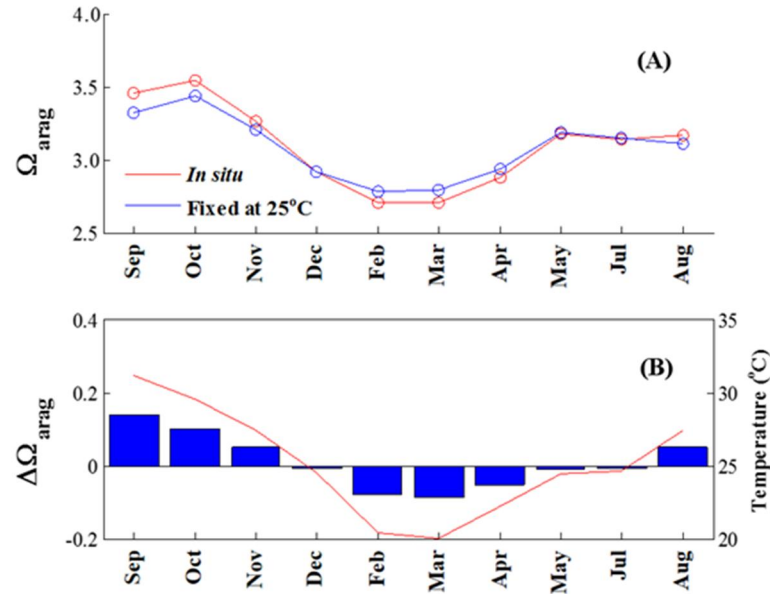
At the annual scale,  $\Omega_{\text{arag}}$  varied between 2.7 and 3.5 units, with a mean of 3.1; these values are much lower than those previously reported in other reefs, i.e. mean  $\Omega_{\text{arag}} > 3.3$  units in all cases (Bates et al, 2010; Andersson et al, 2014). This marked difference might be related to the presence of GCW with a high DIC content, which is always higher than in TSW, as explained above. On the other hand, pH<sub>sw</sub> displayed similar seasonal pattern than aragonite. When TSW influences the reef, pH<sub>sw</sub> was  $8.01 \pm 0.03$ ; while in the presence of GCW, it lowered to  $7.93 \pm 0.02$ . The overall average pH<sub>sw</sub> for the whole sampling period was  $7.99 \pm 0.05$  (n = 108), with a range of 0.14 units (7.92 to 8.06). In both cases, figures were not markedly different from those reported for other reefs (Andersson et al, 2014). This implies that changes in the aragonite saturation were more

marked than variations in pH throughout the year at Cabo Pulmo. These conditions have biological consequences, as the aragonite saturation status defines two regimes at the local scale: one that is more suitable for coral calcification (during spring and summer and under the presence of TSW), and a second in winter, when GCW occurs.

Seasonal variations in pH and  $\Omega_{\text{arag}}$  in reefs can be modified due to thermodynamic conditions (omega covaries positively with temperature), upwelling events (carrying CO<sub>2</sub>-rich water to the surface; Manzello et al, 2008) or because of biological processes, including photosynthesis-respiration and calcification-dissolution of CaCO<sub>3</sub>, both regulated by the growth of primary producers and calcifying organisms like algae and corals (Gattuso et al, 1999; Bates et al, 2010; Hofmann et al, 2011).

The parameter  $\Omega_{\text{arag}}$  covaries with temperature, and seasonal warming is the main source of variability in the carbonate system in reefs of the Red Sea (Silverman et al, 2007) and the Ryukyu Islands (Kayanne et al, 2005); this is not a general phenomenon, though, since  $\Omega_{\text{arag}}$  changes only 0.03 units per 2 °C in the Great Barrier Reef (Uthicke et al, 2014). The role of seasonal variations in temperature on our monthly series of  $\Omega_{\text{arag}}$  was assessed calculating the difference between the *in-situ*  $\Omega_{\text{arag}}$  series, which includes the effect of seasonal variations in temperature, and another theoretical series of  $\Omega_{\text{arag}}$  set at 25 °C (Fig. 8). Both series followed the same seasonal pattern, suggesting that temperature plays a minor role in the  $\Omega_{\text{arag}}$  saturation status in Cabo Pulmo, and therefore confirmed that seasonal fluctuations (Fig. 7) derive from changes in carbon concentration associated with different surface water masses differing in salinity and DIC in the study area (GCW in winter and spring, and TSW the rest of the year). Our conclusion is that the carbonate

system in Cabo Pulmo reef is dominated by the regional circulation and regulated by water masses of different origin and biogeochemical history (TSW and GCW).



**Figure 7.** Effect of temperature on monthly saturation ( $\Omega_{\text{arag}}$ ). **A:** *in-situ*  $\Omega_{\text{arag}}$  series (calculated from measured values of DIC,  $\text{pH}_{\text{sw}}$  at 25 °C and salinity; red line); and a  $\Omega_{\text{arag}}$  series set to 25 °C (blue line). **B:** difference between the two aragonite series ( $\Delta\Omega_{\text{arag}}$ ; bars) and temperature (red line).

Current forecasts indicate that the effect of anthropogenic acidification will lead to a lower buffering capacity of seawater, making it less able to mitigate changes in pH, which in turn will result in increasingly broader seasonal variations (Hagens et al, 2015). This suggests that the already broad seasonal variations in the carbonate availability ( $\Delta\Omega_{\text{arag}} = 0.5$ ) in Cabo Pulmo reef could be intensified; an intensification of seasonal variations by weakening the buffering capacity of the water masses could lead to potential large-scale impacts that are likely to affect the ecosystem's metabolic processes (Veron et al, 2009; Andersson et al, 2014). The weakened capacity to modulate  $\Omega_{\text{arag}}$  in fringing reefs may probably impact calcifying organisms and contribute to promote ecosystem shifts in composition and dominance, probably from calcifying organisms (corals) to

producers (algae). In this way, the local calcification-dissolution balance would be impaired, and the quality of environmental services will decrease. This also implies that corals in particular would be forced to adapt to this environmental changes at the same pace for them to prevail.

In this study we reported the magnitude ( $\Delta\Omega_{\text{arag}} = 0.5$ ) and the causes of seasonal variations of the CO<sub>2</sub>-parameters in a subtropical fringing reef. Coral reefs in the eastern tropical Pacific are oceanographically heterogeneous, with processes that modify their biogeochemistry in relation to carbon, either due to the advection of different surface water masses (this study), or by upwelling events that carry subsurface waters seasonally (Glynn and Morales 1997; Manzello et al, 2008). However, we want to highlight that fringing reefs have a direct communication with oceanic conditions (Jokiel 2015); consequently, oceanic seasonal processes, probably acting at regional scale, would drive the carbonate system in these reefs, a phenomenon that could probably be extrapolated to other fringing reefs.

## **5. CONCLUSION**

The Cabo Pulmo reef is under the influence of two water masses with different chemical and physical traits: TSW from May to November, with high temperatures, lower DIC concentrations, and higher  $\Omega_{\text{arag}}$  levels; and GCW from December to April, where the opposite conditions occur. This variation is due to the horizontal transport of two surface water masses (GCW and TSW), which corresponds to the regional circulation pattern. Cabo Pulmo is a fringing reef where advection prevails over the biological effects as a result of the short residence time, since the study area is dynamic and communicates

directly with the open sea. The ensuing variations in  $\Omega_{\text{arag}}$  are the largest reported for a coral reef ( $\Delta\Omega_{\text{arag}} = 0.5$  units) and are related to different carbon chemistry ( $\Delta\text{DIC} = 70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) between surface water masses rather than to temperature. This oceanic influence indicated that the reef community cannot modify the quality of the incoming ocean water regarding either aragonite or pH. This might be extrapolated to other fringing reefs where ocean acidification forecasts models are suitable for application.

## REFERENCES

- ABURTO-OROPEZA O, ERISMAN B, GALLAND GR, MASCAREÑAS-OSORIO I, SALA E, EZCURRA E. 2011. Large Recovery of Fish Biomass in a No-Take Marine Reserve. PLoS ONE 6(8): e23601. doi:10.1371/journal.pone.0023601
- ALLEMAND D, TAMBUTTÉ É, ZOCCOLA D, TAMBUTTÉ S. 2011. Coral calcification, cells to reefs Coral reefs: an ecosystem in transition. Springer, pp119-150
- ANDERSSON AJ, YEAKEL KL, BATES NR, DE PUTRON SJ. 2014. Partial offsets in ocean acidification from changing coral reef biogeochemistry. Nature Climate Change 4:56-61
- BATES N, AMAT A, ANDERSSON A. 2010. Feedbacks and responses of coral calcification on the Bermuda reef system to seasonal changes in biological processes and ocean acidification. Biogeosciences 7:2509-2530
- BEIER E. 1997. A numerical investigation of the annual variability in the Gulf of California. Journal of Physical Oceanography 27:615-632
- BERRICK SW, LEPTOUKH G, FARLEY JD, RUI H. 2009. Giovanni: a web service workflow-based data visualization and analysis system. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on 47:106-113
- BRUSCA RC, THOMSON DA. 1975. Pulmo reef: the only "coral reef" in the Gulf of California. Ciencias Marinas 1:37-53

- CABRAL-TENA R, REYES-BONILLA H, LLUCH-COTA S, PAZ-GARCÍA D, CALDERÓN-AGUILERA L, NORZAGARAY-LÓPEZ O, BALART E. 2013. Different calcification rates in males and females of the coral *Porites panamensis* in the Gulf of California. *Mar Ecol Prog Ser* 476:1-8
- CALDERON-AGUILERA LE, REYES BONILLA H, CARRIQUIRY-BELTRAN JD. 2007. El papel de los arrecifes coralinos en el flujo de carbono en el océano: estudios en el Pacífico mexicano. En: G. Gaxiola-Castro y B. Hernández, Editores, "Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México". Instituto Nacional de Ecología. 215-226
- CASTRO R, MASCARENHAS A, DURAZO R, COLLINS C. 2000. Seasonal variation of the temperature and salinity at the entrance to the Gulf of California, Mexico. *Ciencias Marinas* 26:561-583
- CASTRO R, DURAZO R, MASCARENHAS A, COLLINS CA, TRASVIÑA A. 2006. Thermohaline variability and geostrophic circulation in the southern portion of the Gulf of California. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 53:188-200
- CEPEDA-MORALES J, GAXIOLA-CASTRO G, BEIER E, GODÍNEZ VM. 2013. The mechanisms involved in defining the northern boundary of the shallow oxygen minimum zone in the eastern tropical Pacific Ocean off Mexico. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 76:1-12
- CORTES J, CORTÉS J. 2003. Coral reefs of the Americas: an introduction to Latin American coral reefs. *Latin American Coral Reefs Elsevier, Amsterdam*:1-7
- CHAN N, CONNOLLY SR. 2013. Sensitivity of coral calcification to ocean acidification: a meta-analysis. *Global change biology* 19:282-290
- DICKSON A, MILLERO F. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research Part A Oceanographic Research Papers* 34:1733-1743
- DORE JE, LUKAS R, SADLER DW, CHURCH MJ, KARL DM. 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106:12235-12240

- FEELY RA, SABINE CL, LEE K, BERELSON W, KLEYPAS J, FABRY VJ, MILLERO FJ. 2004. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans. *Science* 305:362-366
- FIEDLER PC, TALLEY LD. 2006. Hydrography of the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography* 69:143-180
- FRANCO AC, HERNÁNDEZ-AYÓN JM, BEIER E, GARÇON V, MASKE H, PAULMIER A, FÄRBER-LORDA J, CASTRO R, SOSA-ÁVALOS R. 2014. Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes above the stratified oxygen minimum zone in the coastal region off Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 119:2923-2937
- GATTUSO J-P, ALLEMAND D, FRANKIGNOULLE M. 1999. Photosynthesis and calcification at cellular, organismal and community levels in coral reefs: a review on interactions and control by carbonate chemistry. *American Zoologist* 39:160-183
- GLYNN P, MORALES GL. 1997. Coral reefs of Huatulco, West Mexico: reef development in upwelling Gulf of Tehuantepec. *Revista de Biología Tropical* 45:1033-1047
- GODÍNEZ VM, BEIER E, LAVÍN M, KURCZYN J. 2010. Circulation at the entrance of the Gulf of California from satellite altimeter and hydrographic observations. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 115
- GUTIÉRREZ O, MARINONE S, PARÉS-SIERRA A. 2004. Lagrangian surface circulation in the Gulf of California from a 3D numerical model. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 51:659-672
- HAGENS M, SLOMP C, MEYSMAN F, SEITAJ D, HARLAY J, BORGES A, MIDDELBURG J. 2015. Biogeochemical processes and buffering capacity concurrently affect acidification in a seasonally hypoxic coastal marine basin. *Biogeosciences* 12:1561-1583
- HERNÁNDEZ-AYÓN JM, DELGADILLO-HINOJOSA F, CAMIRO-VARGAS T, LÓPEZ-MARISCAL M. 2007b. Estudio de las variables del CO<sub>2</sub> en la región de las grandes islas en el golfo de California en condiciones de invierno. Capítulo IV. CO<sub>2</sub> en aguas costeras y lacustres. In: *Carbono En Ecosistemas Acuáticos de*

- México. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. ISBN: 978968-817-855-3.
- HERNÁNDEZ-AYÓN JM, CHAPA-BALCORTA C, DELGADILLO-HINOJOSA F, CAMACHO-IBAR VF, HUERTA-DÍAZ MA, SANTAMARÍA-DEL-ANGEL E, GALINDO-BECT S, SEGOVIA-ZAVALA JA. 2013. Dynamics of dissolved inorganic carbon in the Midriff Islands region of the Gulf of California: Influence of water masses Dinámica del carbono inorgánico disuelto en la región de las grandes islas del golfo de California: Influencia de las masas de agua. *Ciencias Marinas* 39:183-201
- HOEGH-GULDBERG O, MUMBY P, HOOTEN A, STENECK R, GREENFIELD P, GOMEZ E, HARVELL C, SALE P, EDWARDS A, CALDEIRA K. 2007. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science* 318:1737-1742
- HOFMANN GE, SMITH JE, JOHNSON KS, SEND U, LEVIN LA, MICHELI F, PAYTAN A, PRICE NN, PETERSON B, TAKESHITA Y. 2011. High-frequency dynamics of ocean pH: a multi-ecosystem comparison. *PloS one* 6:e28983
- JOKIEL, P. L. 2015. Predicting the impact of ocean acidification on coral reefs: evaluating the assumptions involved. *ICES Journal of Marine Science*. doi:10.1093/icesjms/fsv091
- KAYANNE H, HATA H, KUDO S, YAMANO H, WATANABE A, IKEDA Y, NOZAKI K, KATO K, NEGISHI A, SAITO H. 2005. Seasonal and bleaching-induced changes in coral reef metabolism and CO<sub>2</sub> flux. *Global biogeochemical cycles* 19
- KLEYPAS JA, MCMANUS JW, AB MEÑEZ L. 1999a. Environmental limits to coral reef development: where do we draw the line? *American Zoologist* 39:146-159
- KLEYPAS JA, BUDDEMEIER RW, ARCHER D, GATTUSO J-P, LANGDON C, OPDYKE BN. 1999b. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science* 284:118-120
- KLEYPAS JA, ANTHONY KRN, GATTUSO, JP. 2011. Coral reefs modify their seawater carbon chemistry – case study from a barrier reef (Moorea, French Polynesia). *Glob. Change Biol.*, 17: 3667–3678

- LAVÍN M, MARINONE S. 2003. An overview of the physical oceanography of the Gulf of California Nonlinear processes in geophysical fluid dynamics. Springer, pp173-204
- LAVÍN M, CASTRO R, BEIER E, CABRERA C, GODÍNEZ VM, AMADOR-BUENROSTRO A. 2014. Surface circulation in the Gulf of California in summer from surface drifters and satellite images (2004–2006). *Journal of Geophysical Research: Oceans* 119:4278-4290
- LEWIS E, WALLACE D, ALLISON LJ. 1998. Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy Tennessee
- MANZELLO DP, KLEYPAS JA, BUDD DA, EAKIN CM, GLYNN PW, LANGDON C. 2008. Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: Possible insights into reef development in a high-CO<sub>2</sub> world. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105:10450-10455
- MEHRBACH C, CULBERSON C, HAWLEY J, PYTKOWICX R. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* 18:897-907
- PRICE NN, MARTZ TR, BRAINARD RE, SMITH JE. 2012. Diel variability in seawater pH relates to calcification and benthic community structure on coral reefs. *PLoS One* 7:e43843
- REYES-BONILLA H. 2003. Coral reefs of the Pacific coast of Mexico. *Latin American coral reefs*:331
- REYES-BONILLA H, ESCOBOSA-GONZÁLEZ LE, CUPUL-MAGAÑA AL, MEDINA-ROSAS P, CALDERÓN-AGUILERA LE. 2013. Estructura comunitaria de corales zooxantelados (Anthozoa: Scleractinia) en el arrecife coralino de Carrizales, Pacífico Mexicano. *Rev. biol. trop.* 61
- REYES-BONILLA H, CALDERÓN-AGUILERA LE, MOZQUEDA-TORRES MC, CARRIQUIRY JD. 2014. Presupuesto de carbono en arrecifes coralinos de México. *Interciencia* 39:645

- RIEGL B, HALFAR J, PURKIS SJ, GODINEZ-ORTA L. 2007. Sedimentary facies of the eastern Pacific's northernmost reef-like setting (Cabo Pulmo, Mexico). *Marine Geology* 236:61-77
- SAAVEDRA-SOTELO NC, CALDERON-AGUILERA LE, REYES-BONILLA H, PAZ-GARCÍA DA, LÓPEZ-PÉREZ RA, CUPUL-MAGAÑA A, CRUZ-BARRAZA JA, ROCHA-OLIVARES A. 2013. Testing the genetic predictions of a biogeographical model in a dominant endemic Eastern Pacific coral (*Porites panamensis*) using a genetic seascape approach. *Ecology and evolution* 3:4070-4091
- SILVERMAN J, LAZAR B, EREZ J. 2007. Effect of aragonite saturation, temperature, and nutrients on the community calcification rate of a coral reef. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 112
- TAMBUTTÉ E, VENN A, HOLCOMB M, SEGONDS N, TECHER N, ZOCCOLA D, ALLEMAND D, TAMBUTTÉ S. 2015. Morphological plasticity of the coral skeleton under CO<sub>2</sub>-driven seawater acidification. *Nature communications* 6
- UTHICKE S, FURNAS M, LØNBORG C. 2014. Coral Reefs on the Edge? Carbon Chemistry on Inshore Reefs of the Great Barrier Reef. *PloS one* 9:e109092
- VENTI A, ANDERSSON A, LANGDON C. 2014. Multiple driving factors explain spatial and temporal variability in coral calcification rates on the Bermuda platform. *Coral Reefs* 33:979-997
- VERON J, HOEGH-GULDBERG O, LENTON TM, LOUGH JM, OBURA DO, PEARCE-KELLY P, SHEPPARD CRC, SPALDING M, STAFFORD-SMITH MG, ROGERS AD. 2009. The coral reef crisis: The critical importance of <350 ppm CO<sub>2</sub>. *Marine Pollution Bulletin* 58:1428-1436

#### **CAPÍTULO IV: Variaciones de alta frecuencia en temperatura, pH y saturación de aragonita en el arrecife de Cabo Pulmo.**

**RESUMEN:** La geomorfología del arrecife controla las variaciones del sistema del CO<sub>2</sub>, ya que define el tiempo de residencia del agua de mar y el intercambio de propiedades con el océano adyacente. En este sentido, los arrecifes de franja tienen una fuerte influencia oceánica, pero resulta necesario conocer si los procesos oceanográficos ocurriendo a una escala temporal menor que la escala mensual modifican el sistema del CO<sub>2</sub> en el arrecife. En este escrito se establecieron dos preguntas: Cual es la temporalidad en la presencia de distintas masas de agua sobre el arrecife, y cuáles son las variaciones temporales dominantes en el sistema del CO<sub>2</sub>, dentro de una escala en el orden de días y menor a la estacional. Para responder a esto se analizaron las variaciones mensuales y periodogramas de frecuencia de las variables medidas. Los resultados mostraron dos aspectos importantes: 1) se observó la transición entre invierno-primavera-verano como el cambio en la presencia del agua Tropical Superficial (ATS) y agua del Golfo de California, lo cual era esperado para la zona en esa época del año, pero se detectó la intrusión de una masa de agua estando la otra presente, posiblemente relacionado a procesos de meso-escala (remolinos) identificados a partir de imágenes de temperatura superficial del mar; y 2) las variaciones más amplias en el pH y el estado de saturación del aragonita en el arrecife se debieron a la advección, seguida por las variaciones diurnas y semi-diurnas. Estos resultados demuestran que la comunidad coralina que habita en el arrecife está adaptada a una alta variabilidad en la temperatura y a cambios de las variables del sistema del CO<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** Cabo Pulmo; arrecife; aragonita; pH; variabilidad

## 1. INTRODUCCIÓN

Pronósticos del aumento en la emisión de CO<sub>2</sub> antropogénico indican una disminución en el pH y del estado de saturación del agua de mar con respecto a la aragonita ( $\Omega_{\text{ara}}$ ; Feely et al. 2004). Estudios de laboratorio y de campo señalan que la acidificación del océano provocaría un decremento en la calcificación coralina, al mismo tiempo que las tasas de bioerosión y disolución se verían aumentadas, volviendo a las estructuras coralinas más frágiles y susceptibles a romperse frente a tormentas (Andersson y Gledhill 2013).

Estos pronósticos están basados mayormente en mediciones de la región oceánica (Martz et al, 2010). La aplicación de estos pronósticos a ambientes costeros, como son los arrecifes coralinos, implica suponer que las condiciones de temperatura, salinidad y sistema del CO<sub>2</sub> son iguales a las condiciones oceánicas. Esto resulta válido para arrecifes que tienen una comunicación directa con el océano adyacente y un corto tiempo de residencia de sus aguas (Capítulo 3; Reyes-Bonilla et al, 2014).

Estudios sobre la biogeoquímica del carbono inorgánico en ecosistemas arrecifales han mostrado que el metabolismo de la comunidad biológica (algas y corales) modifica el sistema el estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{\text{ara}}$ ) por procesos a nivel de comunidad de manera estacional, como lo son la producción-respiración o calcificación-disolución (Bates et al, 2010). Asimismo, otros arrecifes el calentamiento estacional controla las condiciones del sistema del CO<sub>2</sub> mediante la evaporación del agua de mar y la consecuente concentración del ion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) (Silverman et al, 2007). Por otro lado, otros

arrecifes son influenciados por surgencias estacionales, las cuales acarrearán agua subsuperficial con un bajo pH y baja temperatura (Manzello et al, 2008).

Los procesos biológicos y físicos antes mencionados están finalmente ligados a la geomorfología del arrecife y al tiempo de residencia del agua de mar, lo cual se traduce en la acumulación de la señal biológica o la temperatura. En el capítulo 3 de este estudio se resaltó que el arrecife de Cabo Pulmo tiene una fuerte influencia oceánica debido a su geomorfología abierta, lo cual favorece un rápido intercambio de propiedades con el mar adyacente, y que da lugar a que la señal de los procesos biológicos no sea detectable, y además, que la temperatura no se modifique durante su paso por el arrecife. Lo anterior permitió detectar en el arrecife el patrón estacional reportado para la región oceánica de la entrada del Golfo de California (GC) (Castro et al, 2000).

El capítulo 3 de este escrito se basó en mediciones discretas de agua de mar con una frecuencia mensual, lo cual permitió describir variaciones estacionales, pero se desconoce la influencia de las variables del sistema del CO<sub>2</sub> de procesos con una escala de tiempo menor, como es en el orden de horas a días. Es aquí donde el monitoreo continuo mediante instrumentos *insitu* permite describir con una mayor definición temporal las variaciones y los procesos oceanográficos que ocurren en el arrecife (Hoffmann et al, 2011; Price et al, 2012; Manzello et al, 2013).

Con respecto al patrón estacional del sistema del CO<sub>2</sub>, se sabe que el arrecife de Cabo Pulmo tiene una fuerte influencia oceánica, por lo que las corrientes oceánicas, que transportan dos masas de agua, modifican las condiciones de la química del carbono a lo largo del año. Con esto como antecedente, se plantearon las siguientes preguntas de investigación: ¿la presencia de cada masa de agua presente en el arrecife tiene una

temporalidad distinta a la mensual?, y ¿cuáles son las frecuencias dominantes en el arrecife?

En este trabajo se describen los principales resultados sobre el monitoreo de alta frecuencia de temperatura, salinidad, pH y oxígeno disuelto en el arrecife de Cabo Pulmo durante un lapso de tiempo de aproximadamente 5 meses. Se detectó la transición de masas de agua entre otoño-invierno-primavera reportada para la zona, y además se identificaron algunas señales presentes en las series medidas, con una periodicidad que abarcó desde la variación semidiurna hasta variaciones mensuales.

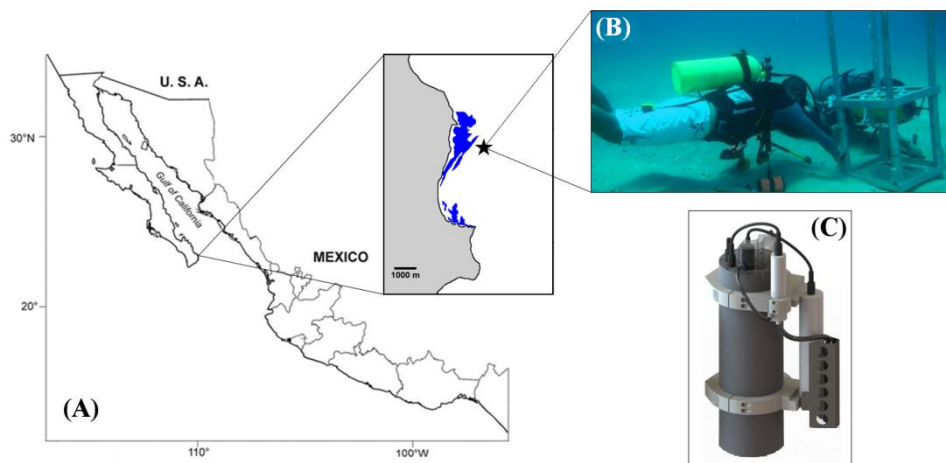
## **2. MÉTODOS**

### **2.1. Sitio de estudio**

El sitio de estudio fue el arrecife en Cabo Pulmo (23° 25' N, 109° 25' W), el cual está ubicado en la zona de la entrada al Golfo de California (Fig. 1). Esta región tiene una oceanografía compleja, debido a que es una zona de transición donde convergen distintas masas de agua superficiales como es el agua tropical superficial (ATS), el agua del Golfo de California (AGC), y el agua de la Corriente de California (ACC). Las primeras dos aguas son superficiales y están presentes en la zona de Cabo Pulmo de manera estacional, lo cual corresponde con la circulación reportada para esta región del Golfo (Castro et al, 2006).

El ATS proviene de Pacífico, y está caracterizada por tener una mayor temperatura ( $\geq 18$  °C), y una salinidad  $< 34.9$ , mientras que al AGC tiene un mayor rango en temperatura ( $> 12$  °C), y valores de salinidad entre  $\geq 34.9$  y 38 en la parte más norteña del GC (Castro et al., 2000; 2006; Lavin et al, 2009). Estas masas de agua arriban a la zona

de estudio con una distinta concentración de carbono, lo cual da lugar a que se presenten dos regímenes estacionales con relación al carbono inorgánico disuelto (CID), pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  (Norzagaray et al, en prep.), en donde el ATS presenta una menor concentración de CID, mayor pH y mayor  $\Omega_{\text{ara}}$  que el AGC. También se ha reportado la presencia del agua de la Corriente de California (ACC), con una salinidad  $< 34.5$  y una temperatura entre 12 a 18 °C. Por debajo de estas masas de agua superficiales está el agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), con una mayor concentración de CID  $> 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (Franco et al, 2014), menor temperatura (entre 9 a 18 °C) y una salinidad entre 34.5 y 35 (Castro et al, 2000; Castro et al, 2006; Lavin et al, 2009).



**Figura 1. Localización del área de estudio (A). En el recuadro se muestra el sitio donde se instaló el sensor SeapHOx (B y C) a 15 m de profundidad y alejado 1.5 km de la playa (estrella negra), y muestra el área con la presencia de corales (área azul).**

## 2.2. Medición de temperatura, salinidad, pH y oxígeno disuelto

Se instaló un sensor SeapHOx en Cabo Pulmo durante siete meses, abarcando el periodo del 22 de noviembre de 2013 al 27 de junio de 2014 (Fig. 1c; Todd Martz, Laboratorio de sensores autónomos, MESOM, UCSD). El sensor SeapHOx es un sistema

integrado de electrodos que miden la temperatura y salinidad (SBE37, Sea-Bird Electronics; <http://www.seabird.com/sbe37si-microcat-ctd>), el oxígeno disuelto a partir de un sensor óptico (Oxygen Optode 4835, Aanderaa Instruments; <http://www.aanderaa.com/media/pdfs/Oxygen-Optode-3835-4130-4175.pdf>), un sensor de pH con doble referencia (Durafet 7777DVP, Honeywell; Martz et al, 2010; Martz et al, 2015), todo esto contenido en una celda que es alimentada con agua de mar por una bomba a intervalos definidos. El sensor fue instalado sobre una estructura de acero inoxidable, a 15 m de profundidad y a 1.5 km de la playa, muy cercano a una zona de crestas (Fig. 1b). El intervalo de muestreo fue de 30 minutos, lo cual permitió obtener mediciones de las variables con una alta frecuencia.

### **2.3. Calibración de la serie de pH**

En el sensor, el electrodo Durafet mide la diferencia de potencial (voltaje) de una muestra de agua de mar con respecto a dos referencias, una interna (la cual forma parte del mismo electrodo Durafet) y un electrodo de cloruros externo; con este sistema se obtienen dos series de voltaje con el que se calcula el pH del agua de mar, y deben arrojar valores de pH similares (Bresnahan et al, 2014; Martz et al, 2015). La calibración de la serie de pH fue posterior a la recolecta de datos, donde ambas series de voltaje registradas por el sensor fueron convertidas a unidades de pH siguiendo el procedimiento recomendado por Martz et al, (2015) y Bresnahan et al, (2014), los cuales indican que se establezca el potencial de la celda ( $E_o$ ) bajo condiciones de temperatura, salinidad y un único valor de pH, valores obtenidos a partir de una muestra discreta colectada junto al sensor.

La muestra discreta usada en la calibración, colectada junto al sensor el día 26 de febrero de 2014 a las 11:30 h, formaba parte del monitoreo mensual en la zona de estudio que constaba de 12 muestras discretas colectadas a lo largo de un transecto lineal playa-oceano de 2 km y ubicado sobre una formación de barras de coral – rocas (ver Capítulo 3). La colecta de muestras discretas se realizó con botella Niskin, de donde se extrajeron 500 ml de agua de mar y se colocaron en botellas de borosilicato. El agua se fijó con una solución saturada de 100  $\mu\text{l}$  de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ). La temperatura fue medida *in situ* con un termómetro digital directamente de la botella Niskin (4600 Precision Thermistor;  $\pm 0.015$  °C).

En el laboratorio, a las muestras discretas se les midió la salinidad con un salinómetro (Autosal Salinometer 8400B, Guildline;  $\pm 0.0001$ ); el carbono inorgánico disuelto (DIC) por coulometría, con una incertidumbre de  $\leq 3.0$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ; y la alcalinidad total (AT) fue medida por titulación en una celda abierta como lo describe Dickson et al. (2003), pero usando la técnica de Hernández-Ayón et al (1999) para la determinación de la concentración con una incertidumbre de  $\leq 5.0$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Se usó material de referencia certificado (CRM de A.G. Dickson, Scripps Institution of Oceanography) para determinar la exactitud en las mediciones de DIC y TA.

Posteriormente se calculó el pH de las muestras discretas usando los valores de salinidad, CID y AT mediante el programa CO2sys (Lewis et al. 1998). Con respecto a las unidades de pH, para la calibración y validación se usaron valores de pH en la escala total ( $\text{pH}_{\text{Tot}}$ ), mientras que los resultados se presentan en la escala de agua de mar ( $\text{pH}_{\text{sw}}$ ). El valor de  $\text{pH}_{\text{Tot}}$  de la muestra discreta usada en la calibración fue de 7.99 unidades, con 2027  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  de DIC y AT de 2284  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Sin embargo, para calibrar la serie se

decidió emplear el promedio de  $\text{pH}_{\text{Tot}}$  de las muestras del transecto en lugar de un valor único de pH, ya que los valores medidos de  $\text{pH}_{\text{Tot}}$ , DIC y AT fueron consistentes a lo largo del transecto playa-océano, dando lugar a un  $\text{pH}_{\text{Tot}}$  promedio de  $8.01 \pm 0.03$  (media  $\pm$  SD;  $n = 12$ ), DIC de  $2031 \pm 12 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , y una AT promedio de  $2303 \pm 9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ .

La serie de oxígeno disuelto medido no fue calibrada, pero los valores obtenidos fueron considerados como válidos por dos razones: 1) el sensor nuevo venía directamente calibrado desde su lugar de fabricación, y 2) la empresa que fabrica los sensores de oxígeno asegura su uso continuo durante un año sin necesidad de calibración (Oxygen Optode 4835, Anderaa Instruments; <http://www.aanderaa.com/media/pdfs/Oxygen-Optode-3835-4130-4175.pdf>).

#### **2.4. Control de calidad de la serie de pH**

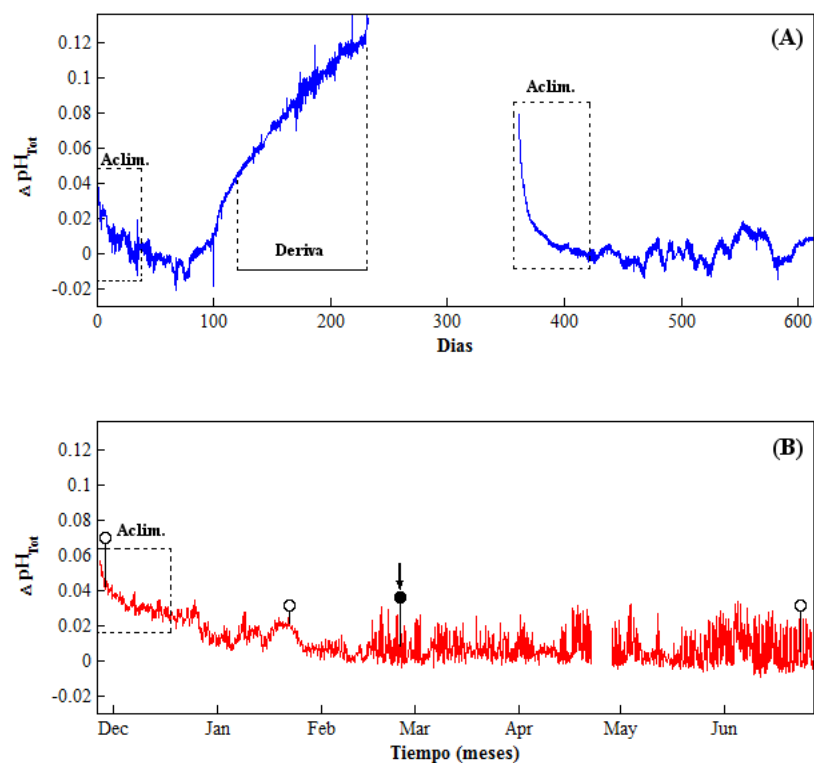
Después de la calibración de la serie de pH se procedió a evaluar la calidad de los datos medidos, lo cual incluyó: a) descartar deriva y bioincrustación (contaminación por crecimiento biológico), y b) validar la serie de pH con datos discretos medidos colectados a lo largo del estudio.

##### *a) Descartando deriva y bioincrustación*

Como se mencionó anteriormente, las dos series de pH obtenidas con el sensor (electrodo Durafet vs. referencia interna y referencia externa) deben ser muy similares entre sí, y la desviación relativamente grandes entre ambas series de pH es usado como un indicador de algún problema asociado con: 1) deriva electrónica de los electrodos, o 2) efecto biológico por sobrecrecimiento de algas y otra fauna.

Con respecto a la deriva pH, no se encontró ninguna desviación importante al comparar la serie de  $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$  entre electrodos (Fig. 2b), esto es, ambos electrodos midieron relativamente los mismos valores a lo largo de la serie, lo cual sugiere que por medio de este criterio de la calidad se pudo descartar alguna anomalía entre los electrodos del pH.

Con relación a la bioincrustación, al evaluar la respuesta de los electrodos de pH ( $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$ ) no se observaron desviaciones importantes que indicaran que procesos de respiración-producción afectaran las mediciones (Fig. 2b; Bresnahan et al, 2014). Por otra parte, el sensor viene equipado con uniones metálicas de cobre en el sistema de bombeo, lo cual ayuda a prevenir el crecimiento de algas; esto fue corroborado durante el mantenimiento y la recuperación del sensor, donde se observó que la celda y el sistema de bombeo estuvieron libres de sobre-crecimiento de algas, pero la superficie del sensor sí presentó una capa delgada de algas filamentosas y esponjas.



**Figura 2.** Diferencia de pH ( $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$ ) entre el pH calculado con la referencia externa e interna. En A se muestra una serie de  $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$  reportada para ejemplificar dos escenarios no deseados: periodos de aclimatación del sensor SeapHOx (cuadros con línea discontinua) y un periodo de deriva, identificado por una marcada diferencia entre electrodos (Modificado de Bresnahan et al, 2014). En B se muestra el  $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$  obtenido para Cabo Pulmo donde se observa un periodo inicial de aclimatación. Se indican las fechas de colecta de la muestra de calibración (círculo cerrado) y de las muestras usadas en la validación de la serie (círculos abiertos). La flecha indica la fecha del mantenimiento del sensor (con una duración de 2 h).

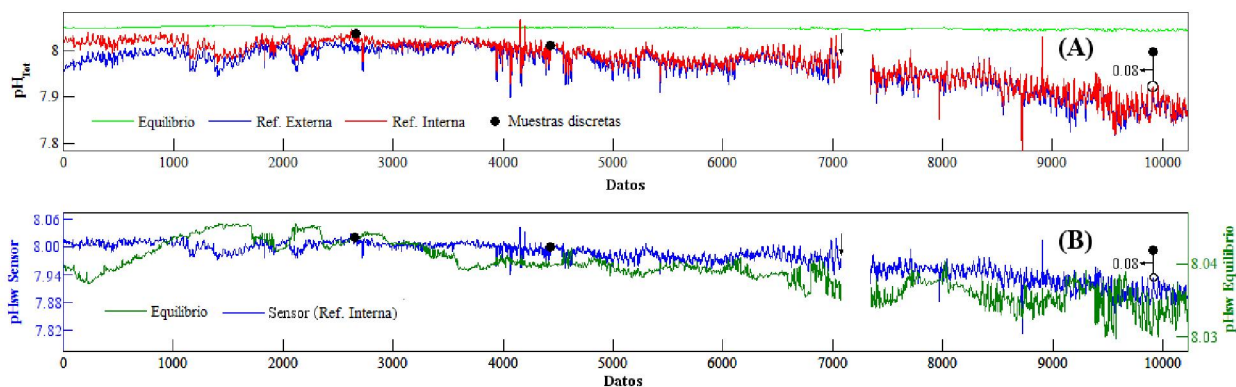
### b) Validación de la serie de pH

Para validar la serie de  $\text{pH}_{\text{Tot}}$  medida por el sensor se contrastaron los valores medidos con valores de pH de las muestras discretas, encontrándose una buena correspondencia al inicio de la serie (Tabla 1); pero hacia el final del estudio (junio) los valores medidos por el sensor se desviaron ligeramente (Fig. 3a). La discrepancia alrededor de  $\sim 0.01$  unidades de pH al inicio de la serie, pero aumentando a  $\sim 0.08$  hacia finales del muestreo en junio de 2014 (Fig. 3a) fue considerado como indicador de

bioincrustación, por lo que se seleccionaron los primeros 4.9 meses de muestreo (flecha negra en Figs. 3a y 3b), ya que fueron considerados como libres de este efecto biológico.

**Tabla 1.** Valores de pH de muestras discretas y valores medidos por el sensor. Se aprecia que la diferencia en pH ( $\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$ ) es mínima en los dos primeros valores, con un ligero desvío en el mes de junio.

Fecha de colecta	$\text{pH}_{\text{Tot}}$ muestra discreta	$\text{pH}_{\text{Tot}}$ sensor	$\Delta\text{pH}_{\text{Tot}}$
20 de enero de 2014	8.04	8.02	-0.01
26 de febrero de 2014	8.01	8.01	0.00
26 de junio de 2014	8.00	7.92	-0.08



**Figura 3.** Evaluación de la serie de pH medida por el sensor. En A se muestra que las series de pH medidas por el sensor (líneas roja y azul) tienen una buena correspondencia con los dos primeros valores discretos (círculos negros), mientras que la serie de pH en equilibrio (línea verde) difiere del valor de pH de muestras discretas. En B se muestra que la serie de pH del sensor (línea azul) y la serie de pH en equilibrio (línea verde) tienen un patrón similar. La flecha negra indica el límite de la serie de pH usada para los análisis posteriores.

## 2.5. Estimación del estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{\text{ara}}$ )

Se calcularon valores de  $\Omega_{\text{ara}}$  para los primeros 5 meses de registro de datos, esto es, donde los valores de pH se consideran libres de la señal de la bioincrustación. Se calculó el  $\Omega_{\text{ara}}$  usando la serie de temperatura, salinidad, pH y alcalinidad total, y el programa CO2sys (Lewis et al, 1998), con las constantes de disociación de Mehrbach et al (1973), modificadas por Dickson y Millero (1987). La serie de alcalinidad total fue

calculada a partir de una relación múltiple de salinidad y temperatura estimada con datos mensuales discretos medidos en Cabo Pulmo (ver anexo 2).

## **2.6. Imágenes de satélite de temperatura superficial del mar (TSM)**

Se utilizaron imágenes semanales de satélite de temperatura superficial del mar (TSM) como complemento a la información de temperatura registrada por el sensor para comprobar la presencia de algún evento en particular en la zona durante el periodo de estudio. Para esto, imágenes de TSM semanales correspondientes al periodo de muestreo fueron obtenidas del satélite MODIS-TERRA (<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/l3>), con una resolución espacial de 4 km para las fechas comprendidas entre el 25 de noviembre de 2013 y el 17 de junio de 2014.

## **2.7. Análisis de los datos**

Para abordar la pregunta sobre si los procesos de advección a una escala regional modifican las condiciones en el arrecife, se usó la serie completa de temperatura y salinidad medidas (datos medidos del 26 de noviembre de 2013 al 27 de junio de 2014); mientras que para las series de  $\text{pH}_{\text{sw}}$ , el  $\Omega_{\text{ara}}$  y el oxígeno disuelto se reportan datos entre el 26 de noviembre de 2013 y el 22 de abril de 2014 (4.9 meses; Fig. 3b). Las series fueron filtradas con una media móvil con una ventana temporal de 15 días para quitar las señales de alta frecuencia y así poder visualizar mejor las variaciones mensuales. Posteriormente se revisó visualmente si estas variaciones en las series de temperatura, salinidad,  $\text{pH}_{\text{sw}}$ ,  $\Omega_{\text{ara}}$  y oxígeno disuelto coincidían con procesos a otras escalas (en el orden de meses);

para esto se identificaron visualmente cambios abruptos en temperatura y salinidad. Cabe señalar que la salinidad fue usada como un trazador de las masas de agua reportadas para la zona (AGC - ATS). Con el fin de determinar la presencia de algún evento oceanográfico de mayor escala espacial que pudiera estar ocurriendo durante el periodo de estudio, se contrastaron datos diarios de la altura superficial del mar (m) obtenidos de AVISO (<http://www.aviso.altimetry.fr/en/data/data-access.html>; 23.3750 N, 109.3750 W) con las imágenes de TSM semanales generadas, como complemento a la información de temperatura-salinidad medida con el sensor.

Por otra parte, con el fin identificar las frecuencias periódicas dominantes, se realizaron análisis espectrales a las series de temperatura, salinidad,  $\text{pH}_{\text{sw}}$ ,  $\Omega_{\text{ara}}$  y oxígeno disuelto. Se usaron periodogramas de frecuencia de las anomalías de las series de interés (Fig. 4), considerando un periodo  $T = 1/F$ , donde  $T$  es el periodo y  $F$  la frecuencia en ciclos por unidad de tiempo. Las anomalías de las series fueron obtenidas de la siguiente manera: 1) las series fueron filtradas con una ventana temporal de 2 h para eliminar variaciones de corto período; 2) se supuso que la tendencia observada en cada serie era un componente lineal monótono, que cambia a una tasa constante a lo largo de tiempo, por lo que resultó adecuado usar un ajuste lineal simple de la serie contra el tiempo; y 3) se calcularon las anomalías de las series como la diferencia entre la serie observada y el ajuste lineal de cada serie obtenido en el punto anterior.

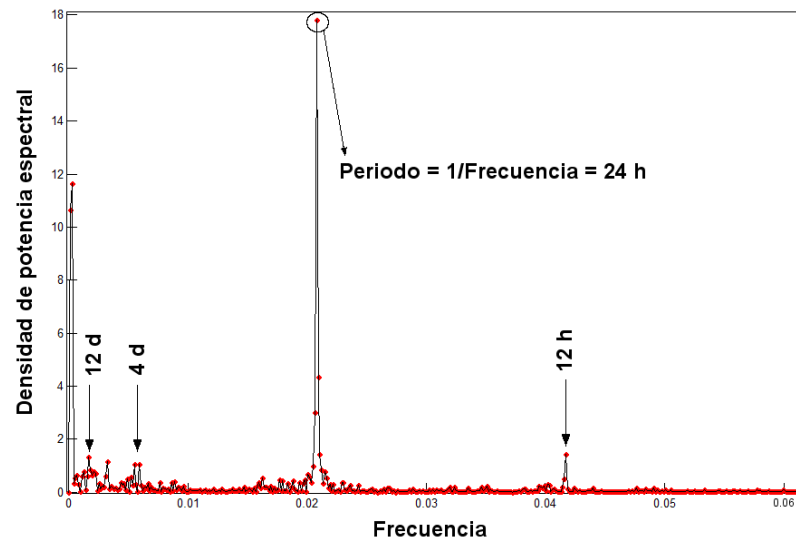
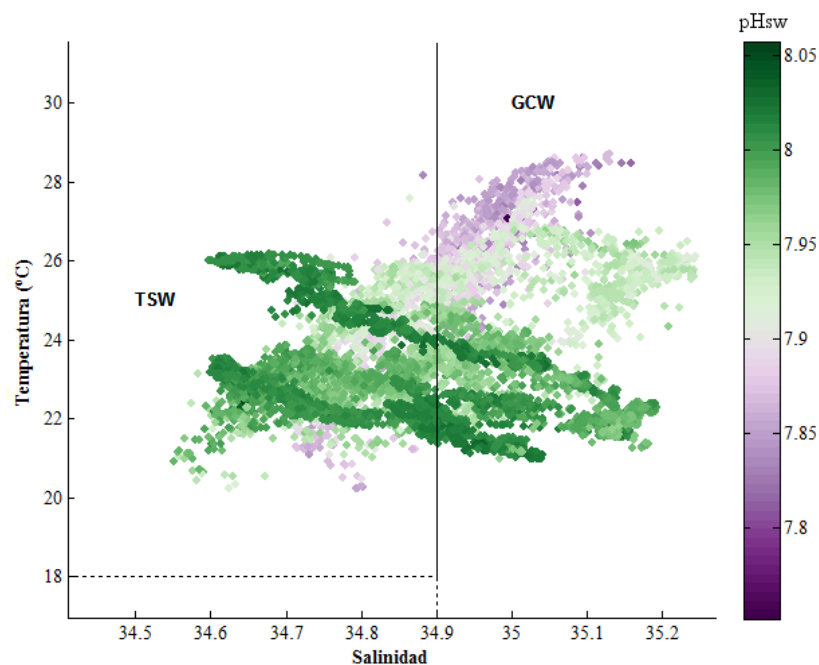


Figura 4. Ejemplo de periodograma usado. El periodograma corresponde a la serie de oxígeno disuelto, los picos indican las frecuencias más importantes en la serie, y se muestra el periodo de tiempo correspondiente.

### 3. RESULTADOS

#### *Efecto de la presencia de masas de agua sobre los parámetros del CO<sub>2</sub> en el arrecife*

El período de estudio abarcó desde el inicio del invierno de 2013 hasta inicios de verano de 2014, y el diagrama de temperatura y salinidad muestra que el sensor registró la presencia de dos masas de agua, ATS y AGC, lo cual corresponde con lo esperado para la circulación estacional en la región (Fig. 5). La presencia del AGC durante el invierno en la región de la entrada del GC se debe al forzamiento del viento del noroeste, seguida por la presencia del ATS proveniente del Pacífico en primavera – verano (Castro et al, 2006). El ATS estuvo presente el 53% del tiempo, mientras que el AGC durante el 47% del tiempo, pero de manera alternada. También se observó una marcada variabilidad en el pH a lo largo del estudio (Fig. 5).



**Figura 5.** Diagrama de temperatura y salinidad donde se aprecia la alternancia entre masas de agua. La línea continua define el límite inferior del AGC en salinidad (Castro et al, 2006). La escala de color corresponde a valores de pH medidos entre el 26 de noviembre de 2013 y el 22 de abril de 2014.

**Tabla 2.** Estadística descriptiva de valores medidos de las series de temperatura, salinidad,  $\text{pH}_{\text{sw}}$ , oxígeno disuelto (O.D.) y estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{\text{ara}}$ ). Se presentan la media  $\pm$  desviación estándar ( $n = 9970$ ; \*  $n = 7073$ ), el intervalo, y los valores máximo - mínimo. \*Variables calculadas con el programa CO2sys (Lewis et al, 1998) para datos medidos entre el 26 de noviembre de 2013 y el 22 de abril de 2014.

	Media $\pm$ DE	Rango	Max-Min
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	23.8 $\pm$ 1.7	8.5	28.7 - 20.2
Salinidad	34.89 $\pm$ 0.15	0.69	35.24 - 34.55
$\text{pH}_{\text{sw}}$ *	7.99 $\pm$ 0.02	0.14	8.06 - 7.92
O.D. ( $\text{mL L}^{-1}$ )	4.4 $\pm$ 0.2	2.1	5.4 - 3.4
$\Omega_{\text{ara}}$ *	2.98 $\pm$ 0.16	1.11	3.44 - 2.33

De manera global, los valores de salinidad fluctuaron entre 34.55 y 35.24, mientras que la temperatura estuvo entre un mínimo de 20.2 y un máximo de 28.7  $^{\circ}\text{C}$  (Tabla 2; Fig. 5). La temperatura presentó el patrón estacional reportado para la zona, con el inicio del invierno (mediados de diciembre) marcado por una disminución inicial de la temperatura

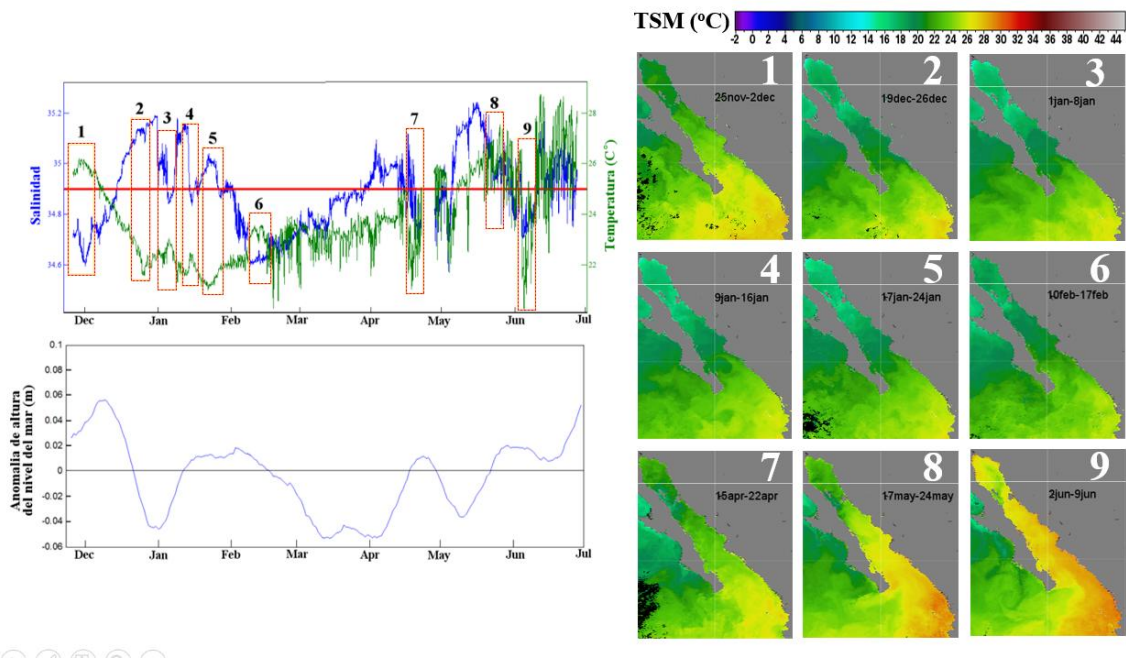
y la presencia del AGC, con una baja temperatura durante un periodo de  $\sim 3$  meses (Fig. 6). Los datos de anomalía del nivel del mar (m) mostraron una disminución del nivel del mar durante la presencia del AGC. A partir de abril y hasta junio se presentó un aumento sostenido de la temperatura, lo cual corresponde a la primavera e inicio del verano, con una mayor presencia del ATS. Tanto en invierno como en primavera se presentaron episodios con variaciones abruptas en la temperatura y salinidad (Fig. 6).

La presencia de cada masa de agua sobre el arrecife no fue constante, sino de manera alternada (Figs. 5 y 6) y estas variaciones intermitentes en salinidad y temperatura correspondieron con procesos de mesoescala, los cuales tuvieron una duración en el orden de semanas y que posiblemente promovieron la mezcla de aguas superficiales. A partir de las imágenes de TSM fue posible detectar procesos de mesoescala ocurriendo en la región oceánica cercana la zona. Aunque la salinidad es la variable ideal para discriminar entre la presencia del ATS y AGC, aquí se usó la TSM como trazador debido a: 1) las imágenes de TSM tienen mejor resolución espacio-temporal que la salinidad, y 2) el AGC es relativamente más fría que el ATS lo que permite identificar visualmente procesos de mesoescala.

Lo anterior permitió identificar la presencia de dos eventos de intrusión del ATS estando presente el AGC (imágenes 3, 4 y 5, Fig. 6). Lo anterior se debió a la formación de una estructura con la forma de remolino anticiclónico en la entrada del GC, misma que duró aproximadamente las primeras 3 semanas de enero (imágenes 3, 4 y 5, Fig. 6) y acumuló agua cálida. El remolino estuvo situado a  $\sim 102$  km al noroeste de Cabo Pulmo, y aunque su margen externo estuvo a  $\sim 70$  km del arrecife, el sensor registró su efecto sobre la temperatura, salinidad y pH. Las causas de la formación de esta estructura están

fuera del alcance de este estudio, pero es posible que esté relacionada con la dinámica de la salida (entrada) del AGC (ATS) hacia (desde) el Pacífico (Lavin et al, 2009).

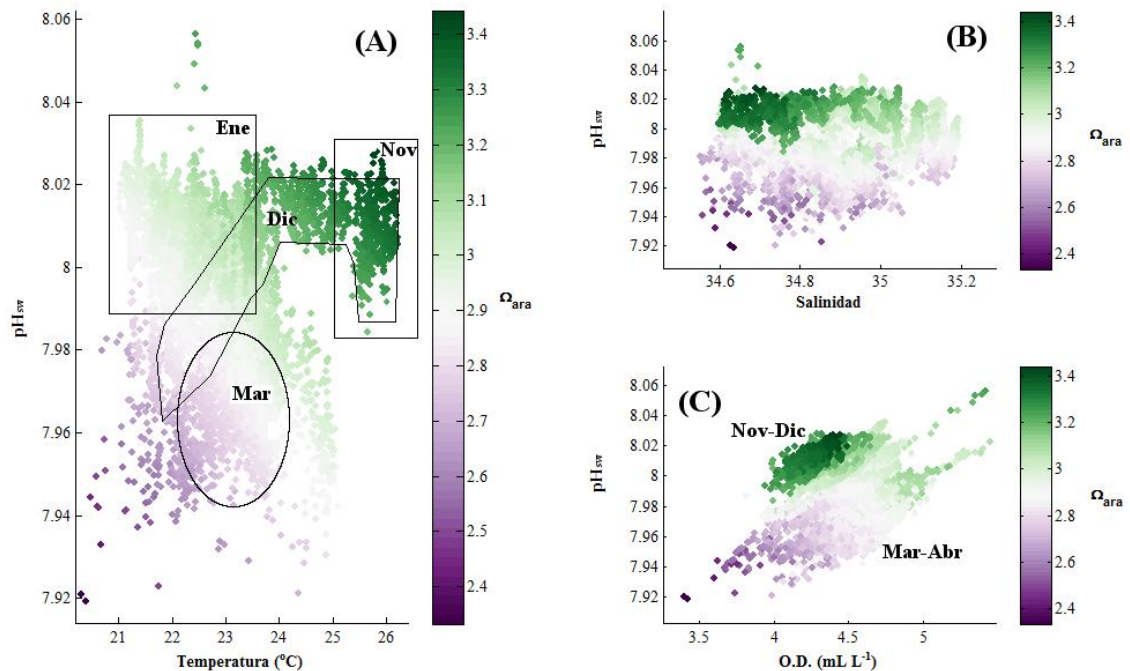
Posteriormente se presentó en el arrecife una intrusión de AGC estando el ATS (imagen 6, Fig. 6), aunque ligeramente más cálida en comparación a diciembre-enero (imagen 7 vs. imagen 2, Fig. 6). Por último, durante finales de mayo a inicios de junio el sensor registró una menor salinidad y menor temperatura estando el ATS presente, y las imágenes de TSM mostraron una estructura en forma de lengüeta de agua con menor temperatura, lo que sugiere la presencia de agua de la Corriente de California (8 y 9 en Fig. 6).



**Figura 6.** Registro de temperatura y salinidad (sin filtrar) medidos a 15 m de profundidad. Se incluyen imágenes del promedio semanal de TSM (°C; imágenes 1 - 9) y las anomalías del nivel del mar (m) para el periodo de estudio. La línea roja continua define el límite inferior del AGC (salinidad < 34.9; Castro et al, 2000). La numeración de las imágenes de TSM y los recuadros en el gráfico de temperatura -salinidad corresponde a procesos oceanográficos explicados en el texto.

Con relación a las variables del carbono, en la figura 7a se observa que los únicos 4 días registrados para noviembre e inicios de diciembre presentaron las condiciones más

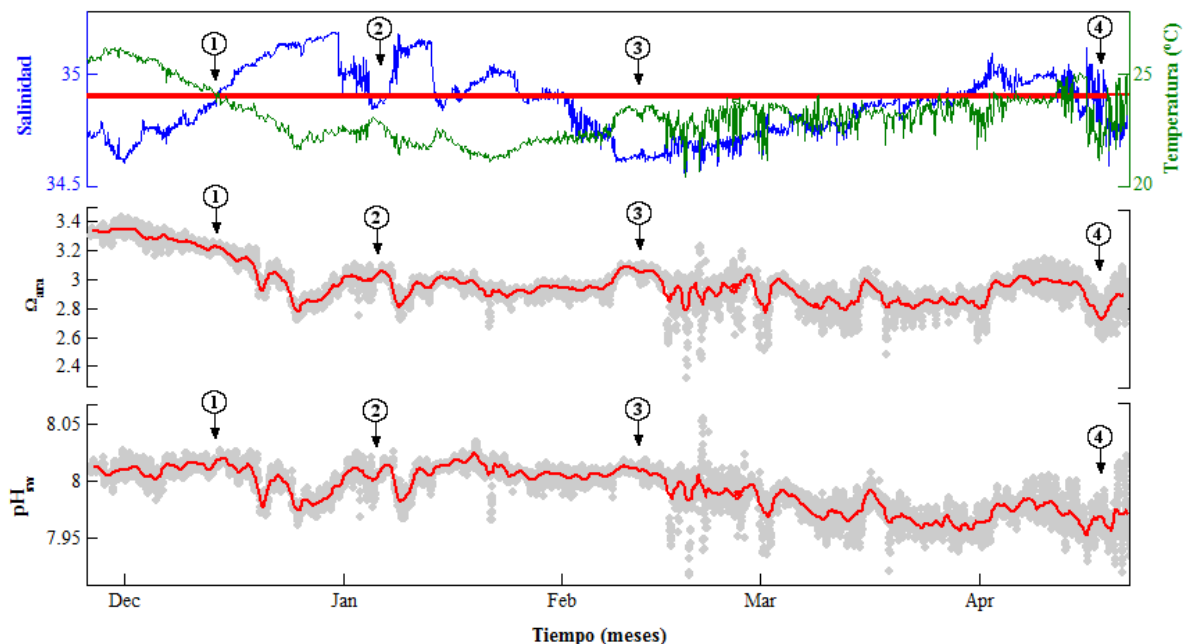
favorables para la calcificación, con el mayor valor de  $\Omega_{\text{ara}}$ , la mayor temperatura y un pH relativamente alto, seguido por la transición entre ATS a AGC, entre noviembre-diciembre, donde se presentó el gradiente más grande en temperatura,  $\Omega_{\text{ara}}$  y pH registrado en toda la serie; (Fig. 7a). En otros meses se registraron valores más constantes, como fue el caso de enero con AGC y marzo con ATS (Fig. 7a). Tanto el oxígeno como la salinidad no presentaron un patrón evidente como lo fue entre el pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  con la temperatura (Figs. 7b y 7c). Además, se observa en general que aguas con mayor pH presentan un mayor  $\Omega_{\text{ara}}$ .



**Figura 7.** Diagramas de dispersión de valores de  $\text{pH}_{\text{sw}}$  y temperatura (A), salinidad (B) y oxígeno disuelto (C). La escala de color de cada gráfico corresponde a valores aragonita calculados ( $\Omega_{\text{ara}}$ ). En A se muestra que la relación entre el pH y aragonita con la temperatura separa los datos en dos grupos, lo cual indica la transición de ATS a AGC en diciembre.

Por otra parte, las series temporales de pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  mostraron una buena correspondencia (Fig. 8). En esta figura se puede apreciar que al inicio de la serie, y en

presencia del ATS (últimos días de noviembre e inicios de diciembre), se registraron los valores más altos en  $\Omega_{\text{ara}}$ , con el agua más cálida, pero no la más salina, como se comentó anteriormente. Esto fue seguido por la transición de ATS a AGC dando lugar a condiciones con una mayor salinidad (de 34.7 a 35.1 unidades), menor temperatura (de 25.5 a 21.6 °C), menor pH (8.01 a 7.99 unidades) y menor saturación de aragonita (3.3 a 2.94 unidades; anotación 1 en Fig. 8). Finalmente, en febrero se registró la transición de AGC a ATS, la cual estuvo presente hasta finales de marzo; durante este lapso de tiempo se registró un aumento en el  $\Omega_{\text{ara}}$ , pero sin alcanzar los valores reportados en noviembre-diciembre (notas 1 y 4 en Fig. 8).



**Figura 8.** Registro de temperatura (línea verde), salinidad (línea azul), pH<sub>sw</sub>, y  $\Omega_{\text{ara}}$ . La línea roja en salinidad es el límite inferior del AGC. Se aprecia que el pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  tuvieron buena correspondencia (las líneas rojas son una media móvil de 24 h). Las anotaciones indican episodios con la presencia de ATS y AGC.

Los procesos de mesoescala antes descritos (Fig. 8) estuvieron relacionados con cambios en el pH y en el  $\Omega_{\text{ara}}$ . En este sentido, las anotaciones 2 y 3 en la figura 10 sugieren

episodios de intrusiones del ATS estando el AGC presente, lo cual se vio reflejado con un aumento en el  $\Omega_{\text{ara}}$  y la temperatura, pero esta variación no fue tan evidente en el pH. Por último, en abril se presentó un episodio de intrusión de AGC estando el ATS presente, donde se registraron valores bajos de  $\Omega_{\text{ara}}$ , similares a los registrados a finales de diciembre (anotación 1 vs. 4, Fig. 8).

### ***Análisis de frecuencias***

Con el análisis espectral se pudo determinar que en la serie de temperatura dominaron las bajas frecuencias, seguidas por las variaciones semi-diurna y diurna. Las bajas frecuencias corresponden a procesos muy energéticos, en términos de potencia espectral, que tienen una periodicidad en el orden de 0.6 a 1.3 meses, lo cual posiblemente esté relacionado al movimiento de las corrientes sobre el arrecife. Las señales semidiurna y diurna, con un ciclo de 12 y 24 h, estuvieron relacionadas con el ciclo de mareas; esto fue corroborado mediante el análisis de la serie de presión del sensor y una serie del nivel medio del mar (m) de predicción de mareas (Estacion Los Cabos, B.C.S.; <http://redmar.cicese.mx/nmar/>), las cuales indican que la zona de estudio tiene un ciclo de marea mixtas (Marinone y Lavin 1997). También se detectó un conjunto de señales con una periodicidad entre 10 a 15 días, pero no fue posible identificar el proceso oceanográfico relacionado.

De manera similar a la temperatura, la salinidad presentó un dominio de la frecuencia mensual, posiblemente relacionadas con los procesos de advección antes descritos. Las frecuencias semidiurna y diurna estuvieron ausentes en la serie de salinidad.

Con relación a las variables del  $\text{CO}_2$ , en la serie de pH dominaron las frecuencias bajas, seguidas por la frecuencia diurna (periodos de 24 h), la cual fue más energética que

las otras señales como la semidiurna (12 h) o las frecuencias en el orden de 10 y 15 días. Mientras que en la serie de  $\Omega_{\text{ara}}$  las frecuencias más importantes fueron la frecuencia diurna y frecuencias en el orden de 10 a 15 días. Por otra parte, en la serie de oxígeno disuelto la frecuencia diurna fue la más energética, seguida por la semidiurna; también se presentaron las frecuencias de 10 a 15 días.

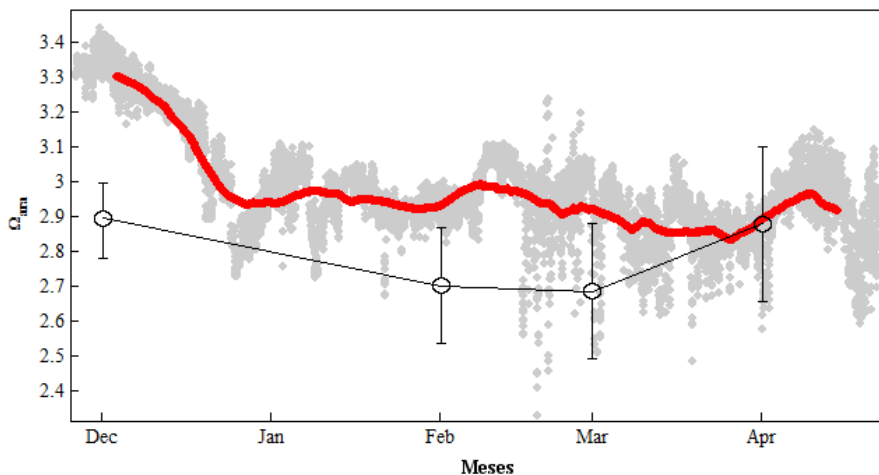
#### 4. DISCUSIÓN

##### *Procesos de advección modifican el sistema del CO<sub>2</sub>*

El gradiente más amplio en el  $\Omega_{\text{ara}}$  ( $\Delta\Omega_{\text{ara}} = 0.54$  unidades) ocurrió durante la transición del otoño a invierno (ATS a AGC), con una tasa de  $-0.02$  unidades de  $\Omega_{\text{ara}}$  por día. Este gradiente fue mayor al  $\Delta\Omega_{\text{ara}} = 0.5$  unidades reportado para Cabo Pulmo entre los meses con ATS-AGC en este estudio (Capítulo 3). La circulación distribución de estas masas de aguas superficiales fueron claramente registradas en el arrecife debido a que aparentemente domina la advección estacional sobre los controles biológicos o temperatura, ya que el arrecife tiene una geomorfología abierta, y comunicación directa con el océano abierto (Rielg et al, 2007; Reyes-Bonilla, 2003; Capítulo 3).

Aunque estos resultados coinciden con lo reportado para Cabo Pulmo en un muestreo discreto realizado de septiembre de 2012 a agosto de 2013 (Capítulo 3; Fig. 9) y con lo reportado por Reyes-Bonilla et al (2014), aquí se muestra que existe una fuerte variación en temperatura y salinidad, con pulsos de intrusión de ATS menos salina, con mayor temperatura y mayor  $\Omega_{\text{ara}}$ , con una duración en el orden de 7 - 8 días; así como de AGC más fría y con menor  $\Omega_{\text{ara}}$  con una duración mayor (~28 días) (Figs. 6 y 8). Por otra

parte, los datos de temperatura y salinidad sugieren que para esta época del año se registró ACC, a manera de lengüeta de agua fría, menos salina, lo cual ya ha sido reportado para el mes de junio de 2004 (imagen 9 en Fig. 6; Lavin et al, 2009).

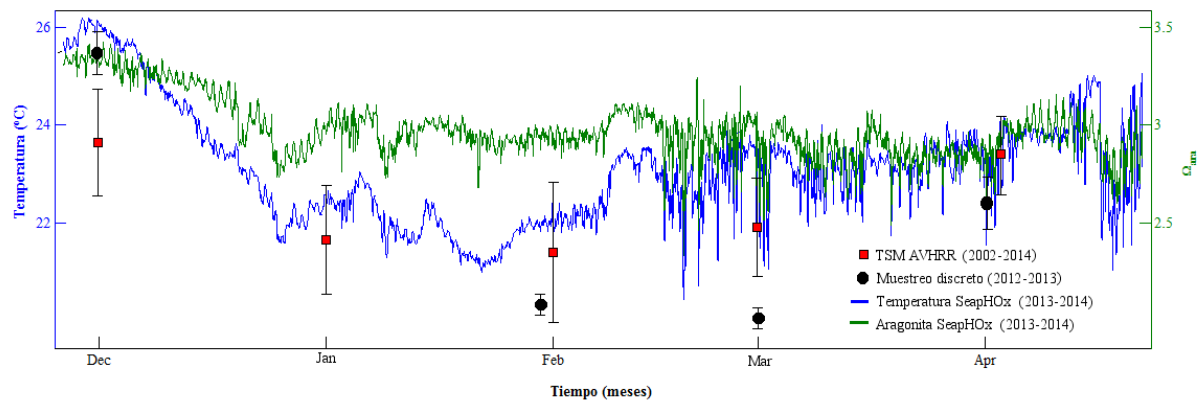


**Figura 9.** Dos series de  $\Omega_{ara}$  medidas en Cabo Pulmo. Se presentan la serie estimada con datos del sensor (puntos grises son los datos y la línea roja continua es la media móvil de 15 días) de diciembre de 2013 a abril de 2014, y la serie mensual de mediciones discretas realizadas de diciembre de 2012 a abril de 2014 (línea negra continua; media  $\pm$  desviación estándar,  $n = 12$ ).

Por otra parte, los reportes sobre las variaciones estacionales en pH y  $\Omega_{arag}$  en arrecifes coralinos en el Pacífico mexicano son escasos (Capítulo 3; Cabral-Tena et al, 2013; Saavedra-Sotelo et al, 2013; Reyes -Bonilla et al, 2014) y concuerdan en el patrón general. Sin embargo, los datos aquí presentados demuestran la compleja variabilidad de la zona. Complementar las series de tiempo de temperatura, salinidad y  $\Omega_{ara}$  medidas por el sensor con series temporales de sensores remotos (TSM) permitió verificar que: 1) la zona es altamente variable en su circulación y masas de agua, y 2) la presencia procesos oceánicos a una escala  $> 100$  km. Este fue el caso de la presencia de un remolino anticiclónico durante el periodo de estudio, el cual tuvo un papel importante en la circulación oceánica junto al arrecife, con una vida en el orden de semanas, y que

influyeron sobre la zona costera modificando la temperatura, pH, y  $\Omega_{\text{ara}}$ . La presencia de remolinos ya ha sido reportado para la región más sureña del GC (también reportan remolinos anticiclónicos), y su formación depende del intercambio con el Océano Pacífico y las mareas (Zirino et al, 1997).

El año 2013 fue catalogado por la NOAA como condiciones de ENSO-neutral ([http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/expert\\_assessment/](http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/expert_assessment/)), lo cual puede considerarse como un escenario con condiciones normales en el arrecife. Mientras que el 2014 se desarrolló un evento ENSO, en donde el invierno de 2014 presentó una mayor temperatura y  $\Omega_{\text{ara}}$  en comparación al invierno de 2013, lo cual pudiera sugerir la influencia del evento ENSO (Figs. 9 y 10). Los valores registrados para el invierno de 2014 estuvieron ligeramente por encima del promedio de 12 años de la TSM (Fig. 13). Los eventos ENSO pueden dar lugar a eventos de blanqueamiento de corales zooxantelados si se presenta un aumento en la temperatura superior a la normal durante varias semanas (Reyes-Bonilla et al, 2002). Durante estos eventos el patrón de circulación en la región oceánica de la entrada del Golfo se ve modificada (Castro et al, 2000). Esta condición se reportó para el evento de ENSO de 1982, en donde se generó una mayor influencia del ATS hacia el interior del golfo (Soto-Mardones et al, 1999). A pesar de que esta condición estuvo presente en el 2014, el valor de temperatura más alto registrado por el sensor fue al inicio de verano con 28.7 °C, valor menor a la temperatura registrada para primavera-verano del 1997 en Cabo Pulmo, cuando se registraron eventos de blanqueamiento (verano con temperaturas  $\geq 30$  °C; Reyes-Bonilla et al, 2002). Por lo que es posible que este evento no sea tan intenso como el ENSO de 1997, al menos para esta zona.



**Figura 10.** Series de  $\Omega_{\text{ara}}$  y temperatura medidas en el arrecife de Cabo Pulmo. Los cuadros rojos son datos de TSM de AVHRR (<http://podaac.jpl.nasa.gov/AVHRR-Pathfinder>). Lo círculos negros son datos del monitoreo realizado en 2012-13. Las barras indican desviación estándar.

### *Variaciones dominantes en el arrecife*

El pH y el  $\Omega_{\text{ara}}$  medidos en Cabo Pulmo tuvieron una estructura relacionada tanto a procesos periódicos de marea/producción-respiración como a procesos episódicos como la intrusión esporádica de masas de agua. Esto último no había sido observado en otros estudios con mediciones de alta frecuencia del pH (Price et al, 2012), en cambio las variaciones del pH en estos arrecifes son dominadas por las variaciones diurnas (atolón Palmyra y arrecife de franja Kingman, E. U.; Hofmann et al, 2011; Price et al, 2012).

En este sentido, la presencia de procesos con una frecuencia de 24 h, indica una fuerte actividad diurna que puede estar relacionada a: 1) el efecto de la marea, la cual modula la entrada de agua sobre el arrecife diluyendo/concentrando propiedades del agua de mar (Fig. 12); o bien, 2) un componente biológico relacionado a procesos de producción-respiración de la materia orgánica (Fig. 12). Si consideramos que el arrecife de Cabo Pulmo tiene una geomorfología abierta, lo cual da lugar a una comunicación directa con condiciones oceánicas, y por consiguiente, el tiempo de residencia es corto, es

válido sugerir que la señal diurna observada en el  $\text{pH}_{\text{sw}}$  y en el oxígeno disuelto corresponden a procesos biológicos relacionados con la actividad fitoplanctónica oceánica, más que a procesos metabólicos de la comunidad coralina.

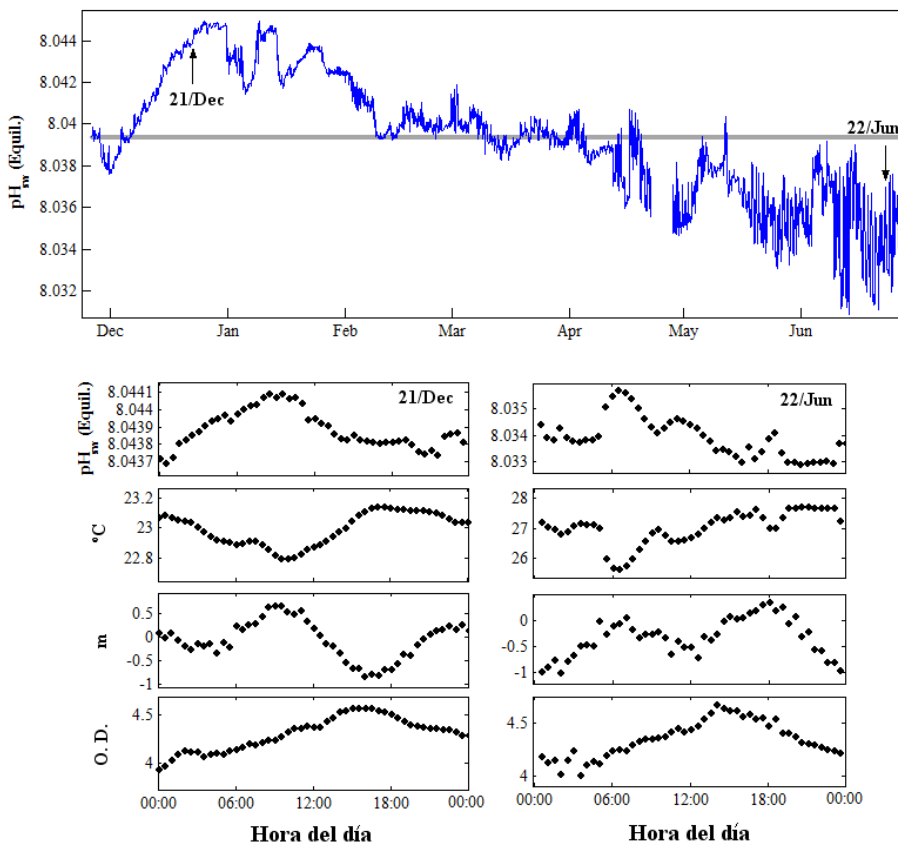


Figura 11. Serie temporal del pH en equilibrio. Abajo se contrastan los datos crudos de pH, temperatura, nivel medio del mar (m), y oxígeno disuelto (O. D.,  $\text{mL L}^{-1}$ ) para dos días: el 21 de diciembre de 2013 (izquierda) y el 22 de junio de 2014 (derecha).

Por otra parte, las variaciones mensuales estuvieron presentes en todas las series exceptuando el oxígeno. En salinidad y temperatura tales variaciones pudieran corresponder con transporte de agua en la zona de estudio, siendo más marcadas en la salinidad que en la temperatura.

Con respecto a lo anterior, medir el espectro de potencia de una señal en el tiempo permite conocer en cuales componentes de la señal está contenida la potencia. Este fue el caso de las frecuencias diurnas y semidiurnas, siendo las más importantes en el oxígeno disuelto,  $\text{pH}_{\text{sw}}$  y  $\Omega_{\text{ara}}$ , en este orden. Las variaciones diurnas estuvieron ausentes en la serie de salinidad, lo que probablemente se debió a que la magnitud de las variaciones diurnas fue mucho menor a las variaciones mensuales en salinidad (Fig. 12). Sin embargo, resulta importante definir el papel que juega otros procesos diurnos sobre las variables biológicas, como por ejemplo el viento y el calentamiento diurno.

Nuestros resultados indican que el arrecife se desarrolla en condiciones de pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  variables, donde resalta que en el lapso de 5 meses la variación global para el  $\Omega_{\text{ara}}$  fue de 1.11 unidades (0.14 unidades de pH). Por otra parte, la variación debida a la transición de masas de agua fue de 0.54 unidades de  $\Omega_{\text{ara}}$ , mientras que la variaciones diurnas (basando en un día típico calculado como el promedio de cada hora del día por mes) fueron de 0.12 unidades (0.018 unidades de pH), esto es, la variación diurna fue 70% menor al episodio de la transición de masas de agua. Lo anterior sugiere que la comunidad coralina que habita Cabo Pulmo está adaptada a un amplio rango de condiciones, con variaciones en temperatura y  $\Omega_{\text{ara}}$  que tienen una duración que va desde una escala de días y semanas, a fuertes variaciones estacionales. Esto fue debido a que el arrecife tiene una comunicación directa con el océano, por lo que no pueden modificar las condiciones del  $\text{CO}_2$  y temperatura del agua oceánica entrante, por lo que pudieran experimentar primero los pronósticos de acidificación (Andersson y Gledhill 2013).

Estas variaciones en el pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  forman parte del repertorio de condiciones a las que la comunidad biológica en Cabo Pulmo está adaptada. Así, estas adaptaciones podrían brindar a los organismos de una mayor capacidad para resistir los cambios relacionados a la acidificación; sin embargo, si esta comunidad fuese resistente a los efectos de la acidificación, es posible que se deba la capacidad de compensar su presupuesto de energía, lo que pudiera indicar que intervienen otros factores relacionados con el ambiente, como son los nutrientes, alimentación, y/o la temperatura.

## 5. CONCLUSIÓN

La temperatura, salinidad, pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  mostraron una alta variabilidad relacionada a: 1) procesos periódicos, donde resaltan la advección estacional de masas de agua y las variaciones diurnas relacionadas posiblemente al ciclo de marea, o la producción-respiración, y 2) procesos episódicos como la intrusión esporádica de masas de agua.

El gradiente más amplio en el  $\Omega_{\text{ara}}$  ( $\Delta = 0.54$  unidades) se presentó durante la transición del otoño a invierno (ATS a AGC), mientras que las variaciones diurnas estuvieron en el orden de 0.12 unidades. Estos resultados sugieren que la comunidad coralina que vive en Cabo Pulmo se desarrolla en un ambiente con condiciones de pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  variables.

## REFERENCIAS

ANDERSSON A. J., GLEDHILL D. 2013. Ocean acidification and coral reefs: effects on breakdown, dissolution, and net ecosystem calcification. *Ann Rev Mar Sci.* 5:321-48. doi: 10.1146/annurev-marine-121211-172241. Epub 2012 Jul 9.

- BRESNAHAN, JR. P. J., MARTZ T. R., TAKESHITA Y., JOHNSON K. S., LASHOMB M. 2014. Best practices for autonomous measurement of seawater pH with the Honeywell Durafet. *Methods in Oceanography* 9:44–60, doi:10.1016/j.mio.2014.08.003.
- BRUSCA, R. C. AND D. A. THOMSON. 1975. Pulmo reef: the only" coral reef" in the Gulf of California. *Ciencias Marinas* 1:37-53.
- BUSTOS-SERRANO, H. AND R. CASTRO-VALDEZ. 2006. Flux of nutrients in the Gulf of California: Geostrophic approach. *Marine Chemistry* 99:210-219.
- CABRAL-TENA, R., H. REYES-BONILLA, S. LLUCH-COTA, D. PAZ-GARCÍA, L. CALDERÓN-AGUILERA, O. NORZAGARAY-LÓPEZ, AND E. BALART. 2013. Different calcification rates in males and females of the coral *Porites panamensis* in the Gulf of California. *Mar Ecol Prog Ser* 476:1-8.
- CASTRO, R., A. MASCARENHAS, R. DURAZO, AND C. COLLINS. 2000. Seasonal variation of the temperature and salinity at the entrance to the Gulf of California, Mexico. *Ciencias Marinas* 26:561-583.
- CASTRO, R., R. DURAZO, A. MASCARENHAS, C. A. COLLINS, AND A. TRASVIÑA. 2006. Thermohaline variability and geostrophic circulation in the southern portion of the Gulf of California. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 53:188-200.
- CHAN, N. AND S. R. CONNOLLY. 2013. Sensitivity of coral calcification to ocean acidification: a meta-analysis. *Global change biology* 19:282-290
- CORTES, J. AND J. CORTÉS. 2003. Coral reefs of the Americas: an introduction to Latin American coral reefs. *Latin American Coral Reefs*. Elsevier, Amsterdam:1-7.
- DICKSON, A., J. AFGHAN, AND G. ANDERSON. 2003. Reference materials for oceanic CO<sub>2</sub> analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry* 80:185-197.
- FEELY, R. A., C. L. SABINE, K. LEE, W. BERELSON, J. KLEYPAS, V. J. FABRY, AND F. J. MILLERO. 2004. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans. *science* 305:362-366.

- FRANCO AC, HERNÁNDEZ-AYÓN JM, BEIER E, GARÇON V, MASKE H, PAULMIER A, FÄRBER-LORDA J, CASTRO R, SOSA-ÁVALOS R (2014) Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes above the stratified oxygen minimum zone in the coastal region off Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **119**:2923-2937.
- HAGENS M, SLOMP C, MEYSMAN F, SEITAJ D, HARLAY J, BORGES A, MIDDELBURG J (2015) Biogeochemical processes and buffering capacity concurrently affect acidification in a seasonally hypoxic coastal marine basin. *Biogeosciences* **12**:1561-1583.
- HERNÁNDEZ-AYÓN, J. M., S. L. BELLI, AND A. ZIRINO. 1999. pH, alkalinity and total CO<sub>2</sub> in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Analytica Chimica Acta* **394**:101-108.
- HOFMANN, G. E., J. E. SMITH, K. S. JOHNSON, U. SEND, L. A. LEVIN, F. MICHELI, A. PAYTAN, N. N. PRICE, B. PETERSON, AND Y. TAKESHITA. 2011. High-frequency dynamics of ocean pH: a multi-ecosystem comparison. *PLoS One* **6**:e28983.
- KLEYPAS, J. A., R. W. BUDDEMEIER, D. ARCHER, J.-P. GATTUSO, C. LANGDON, AND B. N. OPDYKE. 1999. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *science* **284**:118-120.
- LAVIN, M. F., CASTRO, R., BEIER, E., GODINEZ, V. M., AMADOR, A., GUEST, P. 2009. SST, thermohaline structure, and circulation in the southern Gulf of California in June 2004 during the North American Monsoon Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 114, C02025, doi:10.1029/2008JC004896.
- LEWIS, E., D. WALLACE, AND L. J. ALLISON. 1998. Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy Tennessee.
- MANZELLO, D. P., J. A. KLEYPAS, D. A. BUDD, C. M. EAKIN, P. W. GLYNN, AND C. LANGDON. 2008. Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: Possible insights into reef development in a high-CO<sub>2</sub> world. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**:10450-10455.

- MANZELLO, D., ENOCHS I., MUSIELEWICZ S., CARLTON R., GLEDHILL D. 2013. Tropical cyclones cause CaCO<sub>3</sub> undersaturation of coral reef seawater in a high-CO<sub>2</sub> world. *Journal of Geophysical research: Oceans*, **118**:5312–5321, doi:10.1002/jgrc.20378.
- MARTZ, T. 2014. SeaFET & SeapHOx User Guide\_V2.1. Manual Version. Scripps Institution of Oceanography, University of California San Diego.
- MARTZ, T. R., CONNERY J. G., JOHNSON K. S. 2010. Testing the Honeywell Durafet for seawater pH applications. *Limnol. Oceanogr.: Methods* **8**:172–184
- MARTZ, T., MCLAUGHLIN K., WEISBERG S. B. 2015. Best Practices for autonomous measurement of seawater pH with the Honeywell Durafet pH sensor. California Current Acidification Network (C-CAN).
- MEHRBACH C, CULBERSON C, HAWLEY J, PYTKOWICX R (1973) Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* **18**:897-907.
- PRICE, N. N., T. R. MARTZ, R. E. BRAINARD, AND J. E. SMITH. 2012. Diel variability in seawater pH relates to calcification and benthic community structure on coral reefs. *PLoS One* **7**:e43843.
- REYES -BONILLA, H., CALDERÓN -AGUILERA, L. E., MOZQUEDA -TORRES, M. C., CARRIQUIRY, J. D. Presupuesto de carbono en arrecifes coralinos de México. *Interciencia* [online] 2014, 39 (Septiembre-Septiembre): [Date of reference: 27 / junio / 2015] Available in: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33932147006>> ISSN 0378-1844
- REYES-BONILLA, H., J. CARRIQUIRY, G. LEYTE-MORALES, AND A. CUPULMAGANA. 2002. Effects of the El Niño-Southern Oscillation and the anti-El Niño event (1997-1999) on coral reefs of the western coast of Mexico. *Coral Reefs* **21**:368-372.
- RIEGL, B., J. HALFAR, S. J. PURKIS, AND L. GODINEZ-ORTA. 2007. Sedimentary facies of the eastern Pacific's northernmost reef-like setting (Cabo Pulmo, Mexico). *Marine Geology* **236**:61-77.

- SAAVEDRA-SOTELO, N. C., L. E. CALDERON-AGUILERA, H. REYES-BONILLA, D. A. PAZ-GARCÍA, R. A. LÓPEZ-PÉREZ, A. CUPUL-MAGAÑA, J. A. CRUZ-BARRAZA, AND A. ROCHA-OLIVARES. 2013. Testing the genetic predictions of a biogeographical model in a dominant endemic Eastern Pacific coral (*Porites panamensis*) using a genetic seascape approach. *Ecology and evolution* 3:4070-4091.
- SILVERMAN, J., B. LAZAR, AND J. EREZ. 2007. Effect of aragonite saturation, temperature, and nutrients on the community calcification rate of a coral reef. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 112.
- SOTO-MARDONES, L., S. MARINONE, AND A. PARÉS-SIERRA. 1999. Variabilidad espacio temporal de la temperatura superficial del mar en el Golfo de California / Time and spatial variability of sea surface temperature in the Gulf of California. *Ciencias Marinas* 25:1-30.
- ZIRINO, A., HERNANDEZ-AYON J. M., FUHRMANN R. A., ALVAREZ-BORREGO S., GAXIOLA-CASTRO G., LARA-LARA R., BERNSTEIN R. L. 1997. Estimaciones superficiales de pCO<sub>2</sub> en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite. *Ciencias Marinas* 23(1):1-22.

## CONCLUSIONES GENERALES

A partir del trabajo realizado en esta tesis, se puede establecer que *Porites panamensis* presenta tasas de crecimiento distintas entre poblaciones que habitan dentro y fuera del Golfo de California, y que estas variaciones tuvieron repercusiones sobre la tasa de calcificación y producción de  $\text{CaCO}_3$ . Las poblaciones de esta especie que se encuentran dentro del Golfo de California calcifican más que las poblaciones fuera Golfo. Esta baja calcificación junto a una baja cobertura coralina se reflejó en una baja producción de carbonato de calcio por esta especie. Por otra parte, se observó que la calcificación de esta especie tiene una relación positiva con la temperatura anual para cada sitio, esto es, años cálidos estuvieron asociados a valores altos de calcificación; pero esta relación no se observó latitudinalmente. El hecho de que cada población de *P. panamensis* presentara una relación distinta entre la tasa de calcificación y la temperatura denota que cada población está adaptada a distintos regímenes oceanográficos, con temperaturas promedio más bajas hacia el norte del Golfo de California, lo cual también sugiere que su sensibilidad o respuesta térmica podría ser mayor.

Un reservorio importante en el sistema de los carbonatos en arrecifes coralinos es la formación de sedimentos, los cuales incluyen estructuras de diversos organismos calcificadores, en donde los más productivos son los corales hermatípicos. Cuando el coral muere, eventualmente su esqueleto se rompe y termina formando parte del sedimento, el cual está a merced del intemperismo, la erosión biológica, o la disolución. La disolución ocurre cuando agua subsaturada tiene contacto con las estructuras calcáreas, también cuando son consumidos o erosionados por organismos, o bien, cuando se forma un

ambiente corrosivo (subsaturado) debido a procesos biológicos relacionados a la remineralización de la materia orgánica. Cuando estas estructuras esqueléticas se disuelven aumentan la alcalinidad del agua, formando parte de un sistema amortiguador en los arrecifes. A partir del estudio sobre la cinética de disolución de esqueletos se pudo determinar que el género *Porites* fue más vulnerable a la disolución frente una condición ácida, en comparación a los géneros *Pocillopora*, *Psammocora*, y *Pavona*. Esto fue relacionado a que el género presenta una mayor área superficial, esto es, tiene un intrincado arreglo de estructuras que brindan más área de contacto con la solución. Lo anterior sugiere que este género de coral tiene una importancia particular en los procesos de calcificación - disolución del ecosistema. Bajo los pronósticos de acidificación, un posible escenario es que la tasa de producción de  $\text{CaCO}_3$  por parte de los arrecifes de coral pudiera disminuir, mientras que la tasa de bioerosión y disolución pudiera incrementarse, dando lugar a un desbalance entre la calcificación – disolución, en donde el papel amortiguador de los sedimentos pudiera no ser suficiente.

Con respecto al sistema del  $\text{CO}_2$  en las aguas aledañas al arrecife de Cabo Pulmo, se encontró que este sitio tiene la influencia de dos masas de agua, las cuales están presentes de manera estacional: agua del Golfo de California (AGC) en el invierno, y agua Tropical Superficial (ATS) el resto del año. Las comparaciones realizadas entre estas masas de agua permitieron determinar que el AGC tiene una mayor concentración de carbono inorgánico, menor pH y menor  $\Omega_{\text{ara}}$  que el ATS. Esto se traduce en que el arrecife de Cabo Pulmo experimenta una alta variación estacional. Sin embargo, la presencia de estas dos masas de agua sobre el arrecife son indicadoras de una fuerte influencia oceánica, misma que recambia el agua constantemente, no permitiendo que se detecte la señal de

procesos de calcificación-disolución del arrecife. Esto tiene implicaciones importantes, ya que los arrecifes de franja, con comunicación directa con condiciones oceánicas y corto tiempo de residencia de sus aguas, podrían sufrir los efectos de la acidificación, ya que no tienen la capacidad de modificar el agua de mar que entra en el arrecife.

Además, la temperatura, salinidad, pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  en Cabo Pulmo mostraron una alta variabilidad relacionada a: 1) procesos periódicos, donde resaltan la advección estacional de masas de agua y las variaciones diurnas relacionadas a marea/producción-respiración, y 2) procesos episódicos como la intrusión esporádica de masas de agua. El gradiente más amplio en el  $\Omega_{\text{ara}}$  ( $\Delta = 0.54$  unidades) se presentó durante la transición del otoño a invierno (ATS a AGC). Estos resultados sugieren que la comunidad coralina que se desarrolla en Cabo Pulmo está adaptada a un ambiente con condiciones de pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  variables, por lo que es posible que los pronósticos de disminución del pH no tengan un efecto directo sobre la calcificación de estos organismos, sin embargo, esto no descarta la posibilidad de otros posibles efectos negativos a nivel de ecosistema.

Las conclusiones generadas en este estudio contribuyen al conocimiento de los procesos que ocurren en los arrecifes coralinos, y que podrían servir como base para continuar con estudios sobre la biogeoquímica del carbono y plantearse preguntas científicas más elaboradas; así como realizar experimentos para evaluar la tasa de calcificación – disolución considerando las distintas escalas temporales de temperatura, pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  en aquí reportadas. Incluso, algunos de estas conclusiones pudieran ser extrapoladas a otros arrecifes que compartan características geomorfológicas, tal es el caso de arrecifes de franja en el mundo.

### LITERATURA GENERAL CITADA

- ALLEMAND, D., É. TAMBUTTÉ, D. ZOCCOLA, AND S. TAMBUTTÉ. 2011. Coral calcification, cells to reefs. Pages 119-150 *Coral reefs: an ecosystem in transition*. Springer.
- ANDERSSON, A.J., GLEDHILL, D., 2013. Ocean acidification and coral reefs: effects on breakdown, dissolution, and net ecosystem calcification. *Annual review of marine science* 5, 321-348.
- ANDERSSON, A. J., K. L. YEAKEL, N. R. BATES, AND S. J. DE PUTRON. 2014. Partial offsets in ocean acidification from changing coral reef biogeochemistry. *Nature Climate Change* 4:56-61.
- BATES, N., A. AMAT, AND A. ANDERSSON. 2010. Feedbacks and responses of coral calcification on the Bermuda reef system to seasonal changes in biological processes and ocean acidification. *Biogeosciences* 7:2509-2530.
- CABRAL-TENA, R., H. REYES-BONILLA, S. LLUCH-COTA, D. PAZ-GARCÍA, L. CALDERÓN-AGUILERA, O. NORZAGARAY-LÓPEZ, AND E. BALART. 2013. Different calcification rates in males and females of the coral *Porites panamensis* in the Gulf of California. *Mar Ecol Prog Ser* 476:1-8.
- CARRICART-GANIVET, J.P. (2007) Annual density banding in massive coral skeletons: result of growth strategies to inhabit reefs with high microborers' activity? *Marine Biology*, 153(1), 1-5.
- CHAMBERLAIN JR, J.A., 1978. Mechanical properties of coral skeleton: compressive strength and its adaptive significance. *Paleobiology*, 419-435.
- CHAN, N. AND S. R. CONNOLLY. 2013. Sensitivity of coral calcification to ocean acidification: a meta-analysis. *Global change biology* 19:282-290.
- CHAVE, K.E., SMITH, S.V., ROY, K.J., 1972. Carbonate production by coral reefs. *Marine Geology* 12, 123-140.
- COHEN, A. L. AND M. HOLCOMB. 2009. Why corals care about ocean acidification: uncovering the mechanism. *The Oceanography Society* 22.

- COMEAU, S., CARPENTER R. C., LANTZ C. A., EDMUNDS P. J. 2015. Ocean acidification accelerates dissolution of experimental coral reef communities. *Biogeosciences*, 12:365–372, doi: 10.5194/bg-12-365-2015
- CYRONAK, T., K. G. SCHULZ, AND P. L. JOKIEL. 2015. The Omega myth: what really drives lower calcification rates in an acidifying ocean. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*.
- CYRONAK, T., K. G. SCHULZ, AND P. L. JOKIEL. 2015. The Omega myth: what really drives lower calcification rates in an acidifying ocean. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*.
- RIEBESSELL U., FABRY V. J., HANSSON L. & GATTUSO J.-P. (Eds.), 2010. Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting, 260 p. Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- FEELY, R. A., C. L. SABINE, K. LEE, W. BERELSON, J. KLEYPAS, V. J. FABRY, AND F. J. MILLERO. 2004. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans. *science* 305:362-366.
- GATTUSO, J.-P., DENIS ALLEMAND. 1999. Photosynthesis and calcification at cellular, organismal and community levels in coral reefs: A Review on Interactions and Control by Carbonate Chemistry. *American Zoologist*, 39(1), 160-183.
- HOLCOMB, M., COHEN, A.L., GABITOV, R.I., HUTTER, J.L., 2009. Compositional and morphological features of aragonite precipitated experimentally from seawater and biogenically by corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4166-4179.
- KLEIN, R., MOKADY O., LOYA Y. 1991. Bioerosion in ancient and contemporary corals of the genus *Porites*: patterns and palaeoenvironmental implications. *Marine Ecology Progress Series*, 77:245-251
- KLEYPAS, J.A., BUDDEMEIER, R.W., ARCHER, D., GATTUSO, J.-P., LANGDON, C., OPDYKE, B.N., 1999. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science* 284, 118-120.

- LEWIS E, WALLACE D, ALLISON LJ (1998) Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy Tennessee.
- LOUGH, J.M., D.J. BARNES (2000) Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 245(2), 225-243.
- LOWE, R. J. AND J. L. FALTER. 2015. Oceanic Forcing of Coral Reefs. *Annual Review of Marine Science* 7:43-66.
- MANZELLO, D. P., J. A. KLEYPAS, D. A. BUDD, C. M. EAKIN, P. W. GLYNN, AND C. LANGDON. 2008. Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: Possible insights into reef development in a high-CO<sub>2</sub> world. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105:10450-10455.
- NAVA, H. AND CARBALLO J.L. 2008. Chemical and mechanical bioerosion of boring sponges from Mexican Pacific coral reefs. *The Journal of Experimental Biology* 211:2827-2831, doi:10.1242/jeb.019216.
- PAZ-GARCIA, D. A., ALDANA-MORENO, A., CABRAL-TENA, R. A., GARCIA-DE-LEON, F. J., HELLBERG, M. E., BALART, E.F. 2015. Morphological variation and different branch modularity across contrasting flow conditions in dominant *Pocillopora* reef-building corals. *Oecologia*. DOI 10.1007/s00442-014-3199-9.
- PRICE, N. N., T. R. MARTZ, R. E. BRAINARD, AND J. E. SMITH. 2012. Diel variability in seawater pH relates to calcification and benthic community structure on coral reefs. *PLoS One* 7:e43843.
- REYES -BONILLA, H., CALDERÓN -AGUILERA, L. E., MOZQUEDA -TORRES, M. C., CARRIQUIRY, J. D. Presupuesto de carbono en arrecifes coralinos de México. *Interciencia* [online] 2014, 39 (Septiembre-Septiembre): [Date of reference: 27 / junio / 2015] Available in:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33932147006>> ISSN 0378-1844.
- SILVERMAN, J., B. LAZAR, AND J. EREZ. 2007. Effect of aragonite saturation, temperature, and nutrients on the community calcification rate of a coral reef. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 112.

- SUZUKI, A. AND H. KAWAHATA. 2003. Carbon budget of coral reef systems: an overview of observations in fringing reefs, barrier reefs and atolls in the Indo-Pacific regions. *Tellus B* 55:428-444.
- TAMBUTTE, E., VENN A. A., HOLCOMB W., SEGONDS N., TECHER N., ZOCCOLA D., ALLEMAND D., TAMBUTTE S. 2015. Morphological plasticity of the coral skeleton under CO<sub>2</sub>-driven seawater acidification. *Nature communications*. 6:7368. Doi: 10.1038/ncomms8368
- VENTI, A., A. ANDERSSON, AND C. LANGDON. 2014. Multiple driving factors explain spatial and temporal variability in coral calcification rates on the Bermuda platform. *Coral Reefs* 33:979-997.

### ANEXO 1. Tablas con resultados de la cinética de disolución.

Se presentan los resultados del análisis de regresión simple usados para calcular la tasa de reacción ( $k$ ; pendiente de la recta) evaluado dos órdenes de reacción, cero y de primer orden. Para esto se evaluó el ajuste de los datos a una reacción de orden cero empleando la ecuación  $[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_{t0} - kt$ . Mientras que una reacción de primer orden tiene la forma  $\ln([Ca^{2+}]) = \ln([Ca^{2+}]_{t0}) - kt$ . Se comprobó que los datos de calcio disuelto ( $[Ca^{2+}]$ ) tuvieran una distribución normal con la prueba Shapiro-Wilk. Se empleó una significancia de  $p < 0.05$ . Las muestras de *Porites* presentaron un orden de reacción cero, mientras que las muestras de *Pocillopora*, *Pavona* y *Psammocora* presentaron un orden de reacción cero.

**Tabla 1. Resultados del análisis de regresión simple para muestras de *Porites*.**

	Orden cero					Primer orden					
	$r^2$	$k \times 10^{-5}$	Intercepto ( $[Ca^{2+}]$ )	$F_{(g,1)}$	p	$r^2$	$k \times 10^{-4}$	Intercepto ( $\ln[Ca^{2+}]$ )	Intercepto ( $[Ca^{2+}]$ )	$F_{(g,1)}$	p
Muestra 1	0.954	-1.02	0.049	166.6 (1, 8)	< 0.0001	0.972	-5.75	-2.61	(0.074)	170.5 (1, 5)	< 0.0001
Muestra 2	0.921	-0.95	0.044	93.8 (1, 8)	< 0.0001	0.974	-6.94	-2.61	(0.073)	186.7 (1, 5)	< 0.0001
Muestra 3	0.922	-0.98	0.053	106.8 (1, 9)	< 0.0001	0.983	-6.32	-2.27	(0.103)	402.2 (1, 7)	< 0.0001
Muestra 4	0.942	-0.88	0.043	128.8 (1, 8)	< 0.0001	0.986	-5.22	-2.89	(0.056)	428.4 (1, 6)	< 0.0001
Muestra 5	0.902	-0.60	0.039	82.9 (1, 9)	< 0.0001	0.992	-2.86	-3.14	(0.043)	1134.9 (1, 9)	< 0.0001
Muestra 6	0.927	-0.87	0.053	114.2 (1, 9)	< 0.0001	0.996	-3.61	-2.75	(0.064)	2276.0 (1, 9)	< 0.0001
Muestra 7	0.915	-0.63	0.029	86.1 (1, 8)	< 0.0001	0.980	-6.41	-3.19	(0.041)	301.3 (1, 6)	< 0.0001
Muestra 8	0.919	-0.65	0.044	102.4 (1, 9)	< 0.0001	0.996	-2.72	-3.03	(0.048)	2512.9 (1, 9)	< 0.0001
Muestra 9	0.928	-1.06	0.039	77.4 (1, 6)	0.0001	0.947	-8.98	-2.82	(0.060)	89.7 (1, 5)	0.0002
Muestra 10	0.946	-1.11	0.042	105.8 (1, 6)	< 0.0001	0.967	-7.28	-2.86	(0.057)	144.3 (1, 6)	< 0.0001
Muestra 11	0.953	-1.40	0.071	160.8 (1, 8)	< 0.0001	0.979	-4.96	-2.38	(0.092)	331.6 (1, 7)	< 0.0001
Muestra 12	0.872	-0.78	0.048	68.3 (1, 10)	< 0.0001	0.998	-4.41	-2.75	(0.064)	5149.7 (1, 10)	< 0.0001
Muestra 13	0.956	-1.34	0.041	86.6 (1, 4)	0.0007	0.988	-7.90	-3.00	(0.050)	322.2 (1, 4)	0.0001
Muestra 14	0.914	-0.85	0.029	53.1 (1, 5)	0.0008	0.994	-7.22	-3.30	(0.037)	898.8 (1, 5)	< 0.0001
Muestra 15	0.969	-0.78	0.035	186.5 (1, 6)	< 0.0001	0.986	-4.77	-3.17	(0.042)	418.1 (1, 6)	< 0.0001
Muestra 16	0.973	-0.86	0.033	183.6 (1, 5)	< 0.0001	0.983	-5.75	-3.23	(0.040)	295.5 (1, 5)	< 0.0001

**Tabla 2. Resultados del análisis de regresión simple para muestras de *Pocillopora*.**

	Orden cero					Primer orden					
	$r^2$	$k \times 10^{-5}$	Intercepto ([Ca <sup>2+</sup> ])	F <sub>(g,1)</sub>	p	$r^2$	$k \times 10^{-4}$	Intercepto (ln[Ca <sup>2+</sup> ])	Intercepto ([Ca <sup>2+</sup> ])	F <sub>(g,1)</sub>	p
Muestra 1	0.993	-0.44	0.064	1129.6 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001	0.969	-1.38	-2.54	(0.079)	246.3 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001
Muestra 2	0.994	-0.39	0.052	1467.8 <sub>(1,9)</sub>	< 0.0001	0.896	-1.75	-2.70	(0.067)	77.7 <sub>(1,9)</sub>	< 0.0001
Muestra 3	0.980	-0.33	0.043	344.2 <sub>(1,7)</sub>	< 0.0001	0.978	-2.02	-2.69	(0.068)	317.0 <sub>(1,7)</sub>	< 0.0001
Muestra 4	0.993	-0.29	0.063	1198.2 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001	0.998	-0.68	-2.70	(0.067)	3262.8 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001
Muestra 5	0.992	-0.44	0.071	1045.9 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001	0.969	-1.38	-2.34	(0.097)	250.5 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001
Muestra 6	0.995	-0.50	0.090	2122.3 <sub>(1,10)</sub>	< 0.0001	0.930	-1.02	-2.28	(0.102)	132.6 <sub>(1,10)</sub>	< 0.0001
Muestra 7	0.994	-0.49	0.083	1385.2 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001	0.985	-1.01	-2.37	(0.094)	519.7 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001
Muestra 8	0.995	-0.27	0.054	1867.8 <sub>(1,9)</sub>	< 0.0001	0.994	-0.74	-2.87	(0.057)	1605.9 <sub>(1,9)</sub>	< 0.0001

**Tabla 3. Resultados del análisis de regresión simple para muestras de *Pavona*.**

	Orden cero					Primer orden					
	$r^2$	$k \times 10^{-5}$	Intercepto ([Ca <sup>2+</sup> ])	F <sub>(g,1)</sub>	p	$r^2$	$k \times 10^{-4}$	Intercepto (ln[Ca <sup>2+</sup> ])	Intercepto ([Ca <sup>2+</sup> ])	F <sub>(g,1)</sub>	p
Muestra 1	0.962	-0.73	0.026	75.9 <sub>(1,3)</sub>	0.0032	0.962	-9.37	-3.00	(0.050)	76.4 <sub>(1,3)</sub>	0.0032
Muestra 2	0.975	-0.88	0.033	154.9 <sub>(1,4)</sub>	0.0002	0.972	-7.77	-2.91	(0.054)	138.1 <sub>(1,4)</sub>	0.0003
Muestra 3	0.982	-1.22	0.041	273.7 <sub>(1,5)</sub>	< 0.0001	0.887	-10.21	-2.66	(0.070)	39.2 <sub>(1,5)</sub>	0.0015

**Tabla 4. Resultados del análisis de regresión simple para muestras de *Psammocora*.**

	Orden cero					Primer orden					
	$r^2$	$k \times 10^{-5}$	Intercepto ([Ca <sup>2+</sup> ])	F <sub>(g,1)</sub>	p	$r^2$	$k \times 10^{-4}$	Intercepto (ln[Ca <sup>2+</sup> ])	Intercepto ([Ca <sup>2+</sup> ])	F <sub>(g,1)</sub>	p
Muestra 1	0.992	-0.32	0.055	1058.4 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001	0.983	-0.78	-2.87	(0.057)	469.1 <sub>(1,8)</sub>	< 0.0001
Muestra 2	0.982	-0.26	0.053	486.1 <sub>(1,9)</sub>	< 0.0001	0.979	-0.62	-2.92	(0.054)	426.8 <sub>(1,9)</sub>	< 0.0001
Muestra 3	0.990	-0.22	0.051	700.6 <sub>(1,7)</sub>	< 0.0001	0.990	-0.52	-2.97	(0.051)	722.1 <sub>(1,7)</sub>	< 0.0001

## **ANEXO 2. Relación de temperatura, salinidad y densidad para estimar la alcalinidad total en Cabo Pulmo.**

Las variables del CO<sub>2</sub> en agua de mar son el pCO<sub>2</sub>, pH, carbono inorgánico disuelto (CID) y la alcalinidad total (AT). Conociendo dos de las cuatro variables del sistema del CO<sub>2</sub> se pueden calcular el resto de variables en una muestra de agua de mar. La alcalinidad total de una muestra de agua es definida como el número de moles del ion hidrógeno equivalentes al exceso de las especies de aceptores de protones (bases formadas por ácidos débiles con una disociación termodinámica  $K > 10^{-4.5}$  a 25 °C) sobre las especies donadores de protones en un kilogramo de agua, lo que se traduce en la siguiente ecuación (Hernández -Ayón et al, 2007):

$$AT = [\text{CO}_3^{-2}] + 2[\text{HCO}_3^{-1}] + [\text{B}(\text{OH})_4^{-1}] + [\text{OH}^{-1}] + [\text{HPO}_4^{-2}] + 2[\text{PO}_4^{-3}] + [\text{Si}(\text{OH})_3^{-1}] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^{-1}] - [\text{H}^{+1}]_f - [\text{HSO}_4^{-1}] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{otras bases menores} - \text{otros ácidos menores}]$$

Donde los corchetes son concentraciones, y  $f$  en  $[\text{H}^{+1}]_f$  es la concentración del ion hidrógeno libre. Sin embargo, describir completamente el sistema del CO<sub>2</sub> mediante mediciones discretas para periodos largos de tiempo, o bien para áreas extensas del océano resulta complicado y costoso; en cambio, se pueden usar variables proxy de los parámetros del CO<sub>2</sub>. Este es el caso de la estimación de la alcalinidad total (AT) usando datos de temperatura y salinidad. Se han propuesto este tipo de relaciones para varias regiones oceánicas, por ejemplo, Lee et al (2006) proponen una función simple para calcular la AT basándose en valores superficiales de salinidad y temperatura. Por otra parte, se han propuesto otras funciones usando también temperatura y salinidad, pero orientadas a

regiones oceánicas particulares, tal es el caso de Alin et al (2012) para el sistema de la Corriente de California.

Estos dos trabajos parten de la base de que la alcalinidad está fuertemente relacionada a la salinidad, la que a su vez es una propiedad bastante constante en el océano, y donde las variaciones pueden deberse a factores físicos como la adición y remoción de agua fresca (precipitación y evaporación), surgencias y mezcla de aguas con distintas salinidad y temperatura; y a la advección horizontal de masas de agua con distinta salinidad y temperatura. En este mismo sentido, el análisis de la alcalinidad total en muestras discretas en el área de estudio (ver capítulo 3) no mostraron efectos biológicos a lo largo del transecto de colecta, o de haberlos, estos fueron tan bajos que no fueron detectados, por lo que se asumió que no hay un efecto importante de la calcificación-disolución de la comunidad coralina sobre la alcalinidad del agua de mar en el arrecife, en cambio ésta se ve modificada por cambios en salinidad (advección de masas de agua).

Estas funciones ha sido usadas en estudios sobre el CO<sub>2</sub>, por ejemplo, la función de AT propuesta por Alin et al, (2012), junto a datos de pCO<sub>2</sub> medidos, se usaron para estimar valores de pH en la zona de mantos de macroalgas en La Jolla, CA (Bresnahan et al, 2014). Mientras que la función de Lee et al, (2006), en conjunto a datos atmosféricos de pCO<sub>2</sub>, y datos de temperatura, salinidad, fosfatos y silicatos del World Ocean Atlas (<https://www.nodc.noaa.gov/OC5/indprod.html>), se han usado para calcular el estado de saturación de aragonita ( $\Omega_{\text{ara}}$ ) en arrecifes coralinos. Estos valores calculados de pH y  $\Omega_{\text{ara}}$  se han usado para describir patrones estacionales (Manzello et al, 2008; Reyes-Bonilla et al, 2014), patrones espaciales (Cabral-Tena et al, 2013), o bien, usados como valores de referencia climatológicos (Price et al, 2012; Bresnahan et al, 2014). Con base en lo

anterior, a partir de valores de alcalinidad total, temperatura, salinidad y densidad del agua de mar medidos en Cabo Pulmo (ver capítulo 3) se generó un relación lineal para estimar la AT, misma que fue utilizada para calcular valores de  $\Omega_{\text{ara}}$  a partir de los datos registrados por un sensor SeapHOx instalado en Cabo Pulmo (ver capítulo 4).

Para esto se usaron los valores discretos medidos mensualmente entre 2012 y 2014. Estas muestras fueron colectadas a lo largo de un transecto orientado perpendicularmente a la playa, con una longitud de 2000 m y con cuatro estaciones de colecta con una profundidad de 0 a 20 m. Para colecta se usó botella Niskin, de la cual se extrajeron 500 ml de agua de mar en botellas de borosilicato. Las muestras fueron fijadas con una solución saturada de 100  $\mu\text{l}$  de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ). La temperatura de la muestra fue medida *in situ* con un termómetro digital directamente de la botella Niskin (4600 Precision Thermistor;  $\pm 0.015$  °C). En el capítulo 3 se describen las mediciones de laboratorio realizadas para medir el pH, el CID, la AT y la salinidad.

Se usaron un total de 194 muestras de AT, temperatura, salinidad y densidad del agua de mar. La AT fue medida directamente en 74 muestras, y fue calculada en 120 muestras a partir de mediciones de  $\text{pH}_{\text{sw}}$  (25 °C) y CID (Tabla 1; ver capítulo 3). A continuación se presenta el resumen de los datos obtenidos.

**Tabla 1. Número de muestras mensuales colectadas por año. Se indica el par de variables del  $\text{CO}_2$  medidas por año.**

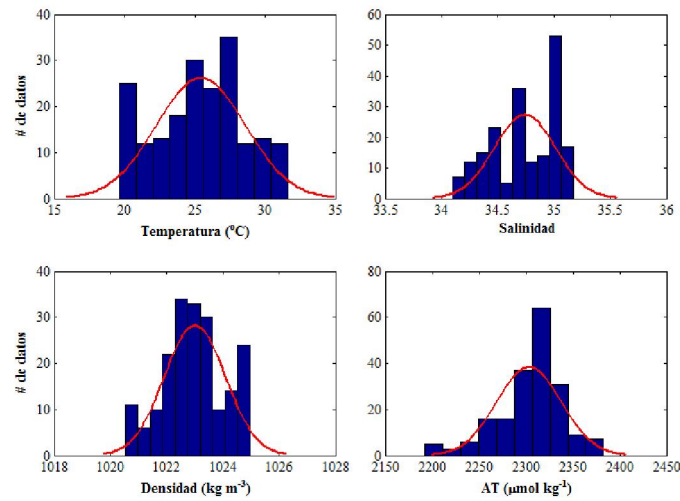
													Variables del $\text{CO}_2$ medidas		
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Total	CID - AT	CID - pH <sub>sw</sub>
2012						26			12	12	12	12	74	26 (13%)	48 (25%)
2013		12	12	12	12		12	12		12			84	12 (6%)	72 (37%)
2014	12	12				12							36	36 (19%)	---
<b>Total</b>	12	24	12	12	12	38	12	12	12	24	12	12	<b>194</b>		

*Junio 2012 con 14 muestras: 12 muestras en transecto lineal y 5 de otros sitios.*

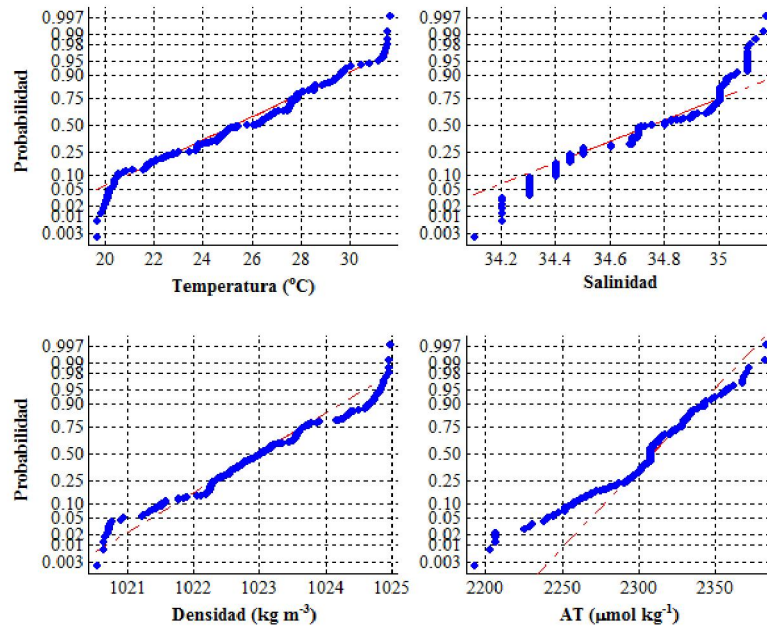
**Tabla 2. Estadística descriptiva de salinidad, alcalinidad total, temperatura y densidad del agua de mar. Se presenta media  $\pm$  desviación estándar ( $n = 194$ ), valores máximo – mínimo y el intervalo entre ellos. Además se presenta el valor de sesgo y resultados de la prueba de normalidad de W de Shapiro-Wilk.**

	Media	Desv. Est.	Mín.	Máx.	Intervalo	Sesgo	S-W	
							W*	<i>p</i>
Salinidad	34.7 $\pm$	0.3	34.1	35.2	1.1	-0.4	0.93	< 0.000
AT ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	2303 $\pm$	34.6	2192	2383	191	-0.7	0.96	< 0.000
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	25.4 $\pm$	3.2	19.6	31.6	12.0	-0.1	0.97	< 0.000
Densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )	1023.0 $\pm$	1.1	1020.5	1025.0	4.4	-0.1	0.97	0.001

A diferencia del estadístico W (Tabla 2), que indica que las muestras no presentan una distribución normal, los histogramas de frecuencias y gráficos de probabilidad normal sugieren que los datos siguen una distribución similar a la curva normal (Figs. 1 y 2), por lo que se asumió que provenían de una población con distribución normal. Por otra parte, las variables estandarizadas (cociente de cada valor y la media) no cumplieron con el supuesto de homogeneidad de varianzas (prueba de Levene;  $F_{(3,772)} = 411$ ;  $p < 0.000$ ), en donde la temperatura mostró la mayor variabilidad con respecto las otras variables, incluso después de probar con distintas transformaciones, como la logarítmica y raíz cuadrática. Con respecto a esto, fue necesario asumir homogeneidad de varianzas, ya que el modelo requiere incluir necesariamente las variables de temperatura y salinidad, ya que ambas reflejan la presencia de dos masas de agua diferentes, así como sus condiciones con respecto a la AT.



**Fig. 1. Histograma de frecuencia de la temperatura, salinidad, densidad del agua de mar y alcalinidad total (AT). Se aprecia que los datos (barras azules) siguen la forma de la curva normal esperada (línea roja).**



**Fig. 2. Gráficos de probabilidad normal. Se aprecia que los datos observados (puntos azules) están cercanos a la línea normal esperada (línea discontinua roja); el gráfico resalta que valores bajos de temperatura, salinidad y AT se desvían ligeramente.**

Las variables tienen una dependencia lineal, lo cual se observa en la tabla de correlaciones (Tabla 3).

**Tabla 3. Correlaciones entre variables. La relación más notable es entre AT y salinidad, la cual indica la relación esperada en este trabajo; mientras que la densidad está fuertemente relacionada a la salinidad-temperatura, ya que su cálculo depende de estas.**

	Salinidad	Temperatura	Densidad	AT
Salinidad	1			
Temperatura (°C)	-0.46	1		
Densidad (kg m <sup>-3</sup> )	0.60	-0.98	1	
AT (μmol kg <sup>-1</sup> )	0.69	-0.57	0.65	1

Posteriormente, se ajustaron varias ecuaciones (Tabla 4) usando los 194 datos de AT, temperatura, salinidad y/o densidad del agua de mar; también se probaron las ecuaciones establecidas por Lee et al (2006) y Hernández-Ayón (datos sin publicar). Se usó el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) para seleccionar la función que presentara el mejor ajuste de los datos al modelo (Tabla 4).

**Tabla 4. Listado de las funciones evaluadas para estimar la alcalinidad total (ATest). Se presentan las funciones evaluadas, su origen (Muestreo = valores medidos en Cabo Pulmo), las variables incluidas y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ).**

Función	Referencia	Variables	$r^2$
$AT = -9.4367 + 66.372 * Sal$	GC (Hernandez-Ayon)	Sal	0.48
$AT = -736 + 87 * Sal$	Muestreo	Sal	0.48
$AT = -102.63 * Sal^2 + 7208 * Sal - 124233$	Muestreo	Sal	0.51
$AT = 2305 + 58.66 * (Sal-35) + 2.32 * (Sal-35)^2 - 1.41 * (Temp-20) + 0.04 * (Temp-20)^2$	Lee et al. (2006)	Sal - Temp	0.52
$AT = 1.18 + 68.82 * Sal - 3.49 * Temp$	Muestreo	Sal - Temp	0.56
$AT = -160892.73 - 53.67 * Sal + 45.54 * Temp + 160.22 * Dens$	Muestreo	Sal - Temp - Dens	0.61
$AT = -4700.21 + 316.8 * Sal - 3.63 * Sal^2 + 34.56 * Temp - 0.76 * Temp^2$	Muestreo	Sal - Temp	0.61
$AT = 13671.23 - 1020.96 * Sal + 15.03 * Sal^2 - 15.99 * Temp + 0.62 * Temp^2 + 481.45 * Sigma - 9.12 * Sigma^2$	Muestreo	Sal - Temp - Sigma	0.62

Se seleccionó la función múltiple  $AT = -160892.73 - 53.67 * Salinidad + 45.54 * Temperatura + 160.22 * Densidad$ , ya que explicaba el 61% de la variabilidad en AT ( $r^2$ ; Fig. 5). El modelo de regresión fue significativo e incluyó a las tres variables propuestas y el intercepto (Tablas 5 y 6).

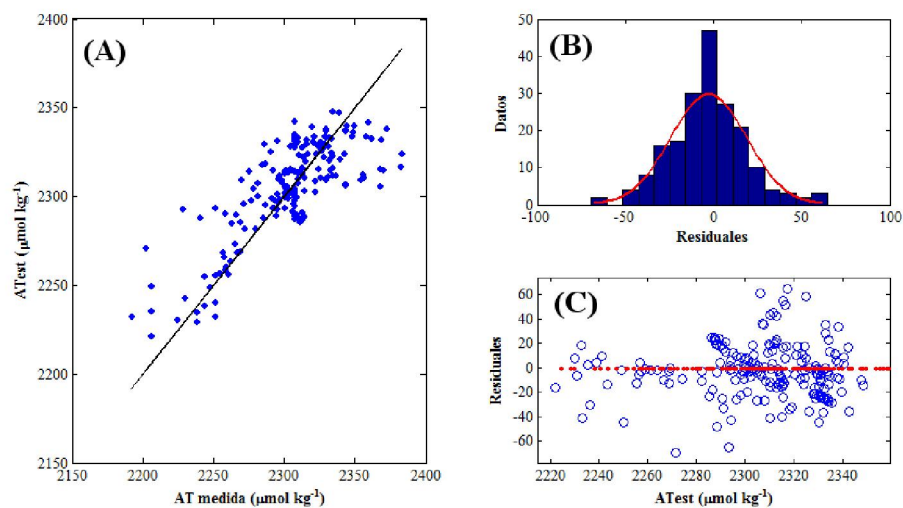
**Tabla 5. Resultados del modelo de regresión.**

	Coefficientes	t <sub>(190)</sub>	p
Intercepto	-160892.73	-4.9	< 0.000
Salinidad	-53.67	-2.1	0.041
Temperatura	45.54	4.5	< 0.000
Densidad	160.22	4.9	< 0.000

**Tabla 6. Resultados de ANOVA.**

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrados medios	F	p
Regresión	139970	3	46657	97.5	< 0.000
Residual	90952	190	479		
Total	230922	193			

El gráfico de la AT medida versus AT estimada (Fig. 3a) indica un buen ajuste, salvo en los extremos superior ( $> 2350 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ), donde el modelo subestima los valores de AT. Finalmente, la ecuación obtenida fue usada para calcular el estado de saturación de aragonita del sensor (ver capítulo 4).



**Fig. 3.** En A se muestra que la alcalinidad total medida (AT) versus alcalinidad total estimada (ATest) muestran un buen ajuste. En B se presenta el histograma de frecuencias de los residuales, donde se aprecia que los residuales están centrados y siguen la curva normal (línea roja). En C se presenta el diagrama de dispersión de ATest versus residuales, con el patrón aleatorio esperado.

**REFERENCIAS**

- ALIN, S. R., FEELY R. A., DICKSON A. G., HERNÁNDEZ- AYÓN J. M., JURANEK L. W., OHMAN M. D., 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). *Journal of Geophysical Research* **117**: C05033, doi: 10.1029/2011JC007511.
- BRESNAHAN, JR. P. J., MARTZ T. R., TAKESHITA Y., JOHNSON K. S., LASHOMB M. 2014. Best practices for autonomous measurement of seawater pH with the Honeywell Durafet. *Methods in Oceanography* **9**:44–60, doi:10.1016/j.mio.2014.08.003.
- CABRAL-TENA, R., H. REYES-BONILLA, S. LLUCH-COTA, D. PAZ-GARCÍA, L. CALDERÓN-AGUILERA, O. NORZAGARAY-LÓPEZ, AND E. BALART. 2013. Different calcification rates in males and females of the coral *Porites panamensis* in the Gulf of California. *Mar Ecol Prog Ser* **476**:1-8.
- HERNÁNDEZ-AYON, J. M., ZIRINO A., DICKSON A. G., CAMIRO-VARGAS T., VALENZUELA-ESPINOZA E. 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnology and Oceanography: Methods* **5**:225–232, doi: 10.4319/lom.2007.5.225.
- LEE, K., TONG L. T., MILLERO F. J., SABINE C. L., DICKSON A. G., GOYET C., PARK G., WANNINKHOF R., FEELY R. A., KEY R. M. 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Journal of Geophysical Research* **33**: L19605 doi: 10.1029/2006GL027207.
- MANZELLO, D. P., J. A. KLEYPAS, D. A. BUDD, C. M. EAKIN, P. W. GLYNN, AND C. LANGDON. 2008. Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: Possible insights into reef development in a high-CO<sub>2</sub> world. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**:10450-10455.
- PRICE, N. N., T. R. MARTZ, R. E. BRAINARD, AND J. E. SMITH. 2012. Diel variability in seawater pH relates to calcification and benthic community structure on coral reefs. *PLoS One* **7**:e43843.

REYES -BONILLA, H., CALDERÓN -AGUILERA, L. E., MOZQUEDA -TORRES, M. C., CARRIQUIRY, J. D. Presupuesto de carbono en arrecifes coralinos de México. *Interciencia* [online] 2014, 39 (Septiembre-Septiembre): [Date of reference: 27 / junio / 2015] Available in:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33932147006>> ISSN 0378-1844.