



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA



Efectos de procesos físicos, químicos y biológicos sobre parámetros del sistema del CO_2 en dos regiones costeras: El Golfo de California y una región de la Antártica.

TESIS

**Que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

José Martín Hernández Ayón

Ensenada, B.C.

Diciembre del 2000

Resumen general:

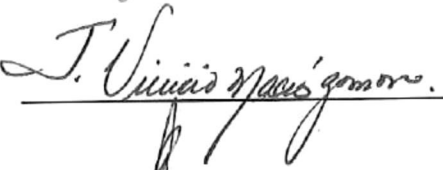
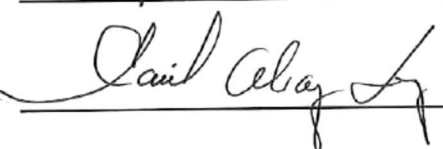
En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en dos cruceros oceanográficos: 1) MEGAMARCO I realizado del 14 al 28 de septiembre de 1996 en el Golfo de California y 2) AMLR LEGII (Antarctic Marine Living Resources) realizado del 14 al 24 de marzo de 1997 en la región aledaña a la isla Elefante en la Antártica. En el golfo, se presentan resultados superficiales y verticales de pH, CO₂ total, alcalinidad. En la Antártica, se realizaron mediciones, principalmente, en la superficie de pH, temperatura, salinidad y, adicionalmente mediciones de alcalinidad total superficial. En la vertical se efectuaron 16 lances con mediciones de pH, salinidad y temperatura. En el Golfo de California se analizó el efecto de bases extras, primero sobre la forma y altura de los picos de la derivada de la curva de titulación, y segundo sobre la alcalinidad medida cuando es comparada con la alcalinidad calculada (Ct-pH). El efecto encontrado por bases extras resultó ser de aproximadamente 80 μmoles .

De acuerdo a los resultados encontrados se pudo observar la intensidad de control de diferentes procesos para ambos lugares y su efecto en los componentes del sistema del CO₂. Por un lado, en el Golfo de California, se identificaron y cuantificaron tres procesos principales: 1) Mezcla, con un control vertical del CO₂ total y pH hasta en 80% observado en las aguas por debajo de los 50 m y que fue muy evidente en la región de las islas; 2) Remoción por fotosíntesis, localizada en los primeros 50 m, principalmente en las estaciones centrales, con una captación entre 40 y 140 μmolKg^{-1} . Para este punto, se estimó una productividad a partir de la hidrología de 0.3 $\text{grCm}^{-2}\text{dia}^{-1}$; 3) Remineralización-disolución, lo cual muestra que este proceso es muy fuerte en las estaciones del norte en toda la columna de agua y, con menor intensidad en las estaciones de las islas y del centro del golfo. Los promedios de remineralización-disolución fueron 72, 32 y 36 μmolKg^{-1} para las estaciones del norte, islas y centro, respectivamente. Los valores de pCO₂ de la región norte mostraron ser fuente de CO₂ a la atmósfera y los valores fueron más altos aun que los medidos en la región de las islas. Los valores de la región central del golfo muestran valores de pH, Ct y pCO₂ muy cercanos, o ligeramente por arriba al valor en equilibrio. En el caso de la Antártica, se identificaron cuatro procesos: 1) La mezcla mostró ser poco más aún que el golfo en

esta área; tuvo el control no menor del 90%. Estas regiones, como consecuencia, funcionan como una fuente de CO_2 a la atmósfera. Como resultado del alto control del proceso físico, el pH resultó ser un muy buen trazador de tipos de agua. 2) Remoción de Ct por fotosíntesis. 3) La estratificación e intensidad del viento. En estas regiones, la estratificación depende principalmente de la alta intensidad de los vientos y no tanto de la cantidad de calor. Los resultados señalan que valores por arriba del valor en equilibrio ocurrieron a velocidades del viento por debajo de los 12 ms^{-1} . Lo anterior señala que la estabilidad de la columna podría jugar un papel muy importante en el papel del pCO_2 superficial. En este trabajo, se pudo observar como el $\text{pCO}_2(\text{At-pH})$ calculado era removido, lo cual produce adicionalmente, incrementos en los valores de pH. Para esta zona, se encontró que la pCO_2 puede presentar flujos hacia la atmósfera o al océano, dependiendo el tipo de aguas de acuerdo a la clasificación hecha por Amos *et al.* (1997) y Holm-Hansen *et al.* (1997).

Finalmente, la relación pH-densidad mostró ser una buena herramienta que permite identificar y analizar procesos físicos y biológicos tanto en la superficie, como respuesta a fenómenos subsuperficiales.

Aprobado por:

Dr. Alberto R. Zirino Weiss		Director
Dr. Andrew G. Dickson		Sinodal
Dr. Vinicio Macías Zamora		Sinodal
Dr. S. Guido Marinone		Sinodal
Dr. Saúl Álvarez Borrego		Sinodal

Agradecimientos

Al Dr. Alberto Zirino por su valiosa dirección y formación académica recibida durante su paso por Ensenada. Tu gusto por la electroquímica marina dejó huella en esta tu casa y los que te conocimos lo compartimos.

A los miembros de mi comité de tesis, Dr. Andrew Dickson, Dr. Vinicio Macias, Dr. Guido Marinone y el Dr. Saúl Alvarez Borrego con quienes aprendí y sigo aprendiendo, y de quienes me siento sumamente satisfecho y muy contento en su labor como críticos académicos. Quiero resaltar y agradecer su gran disposición y horas de trabajo que invirtieron en la revisión de esta tesis, para mí fue una gran enseñanza.

Muy especialmente a Salvador Galindo por tu invaluable ayuda y guía en mi formación académica desde mis inicios como tu servicio social hasta ahora como amigos y compañeros de trabajo. Un día lo platicamos y lo planeamos, y hoy podemos ver que el tiempo pasa muy rápido y las cosas se pueden realizar. Muchas gracias Chava!!

Al apoyo brindado por Yadira y Lorena durante la segunda parte del crucero Megamarco I en el análisis de muestras, así mismo a la alegre y gentil tripulación del B/O Francisco Ulloa.

Al CONACYT por la beca otorgada en mis estudios de maestría y doctorado.

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas por su valiosa ayuda y apoyo en mi formación desde hace 10 años hasta la actualidad. Muchas gracias a todos ustedes por permitirnos superarnos.

Finalmente y de una forma muy especial a todos mis amigos con quienes comparto penas y alegrías en este instituto y que son parte de esta gran familia en la cual creemos todos: Francisco (Pilinqui), Julio, Primi, Lore, Vinicio, Chava, Gris, Armando, mi comadrita Beatriz (ya adoptamos en el IIO), Lulu, Walter, Affonso, Arturo, Albino, Arturo Ornelas, Atilano, Vicky, Victor, Adan, Larios, Rafa, Polo, Felix, Oscar, Roman y sin olvidar a nuestras secretarias Rosita, Chelys, Suemy, Midalia, Ortencia que personalmente tengo mucho que agradecerles.

A todas aquellas persona que de una u otra manera colaboraron en mi formación y que omití, gracias.

DEDICATORIA

A **DIOS** POR LA OPORTUNIDAD QUE ME DISTE DE VIVIR RODEADO DE UNA FAMILIA MARAVILLOSA Y PERMITIRME CON SALUD HACER LAS COSAS QUE A MI ME GUSTAN.

A MIS GRANDES TESOROS QUE SON MI MOTOR EN TODO LO QUE HAGO LA MAMITA DE LA CASA “MARY” Y MIS PEQUEÑOS CHIQUITINES “ALEXIA, XENIA Y YISAAK”.

A MI MAMÁ DE MANERA MUY ESPECIAL, POR ENSEÑARNOS A MI Y A MIS HERMANOS A PONER TODO EL EMPEÑO Y ALEGRIA EN TODO LO QUE HAGAMOS.

AL DIRECTOR DE TESIS DE ESTE TRABAJO “**ALBERTO ZIRINO**” POR QUE COMO MAESTRO, INVESTIGADOR Y PERSONA, ERES UN EJEMPLO A SEGUIR Y NOSOTROS TUVIMOS LA FORTUNA DE CONOCERTE.

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	11
CAPITULO I.....	23
INFLUENCIA DE BASES EXTRAS SOBRE LA ALCALINIDAD TOTAL EN AGUAS SUPERFICIALES DEL NORTE DEL GOLFO DE CALIFORNIA.	23
<i>Resumen</i>	23
<i>Introducción</i>	24
<i>Objetivos</i>	25
<i>Metodología</i>	25
<i>Resultados</i>	29
<i>Discusión</i>	40
<i>Referencias</i>	46
CAPITULO II.....	49
MECANISMOS IMPORTANTES DE CONTROL DEL SISTEMA DEL CO ₂ EN EL GOLFO DE CALIFORNIA EN CONDICIONES DE VERANO	49
<i>Resumen</i>	49
<i>Introducción</i>	50
<i>Objetivos</i>	51
<i>Metodología</i>	51
<i>Resultados</i>	54
<i>Discusión</i>	64
<i>Referencias</i>	78
CAPITULO III	82
EL PH SUPERFICIAL Y SUBSUPERFICIAL COMO UN INDICADOR HIDROGRÁFICO Y BIOLÓGICO EN LAS COSTAS DE LA ISLA ELEFANTE, ANTÁRTICA.....	82
<i>Resumen</i>	82
<i>Introducción</i>	83
<i>Objetivos</i>	86
<i>Metodología</i>	86
<i>Resultados</i>	91
<i>Discusión</i>	98
<i>Referencias</i>	119

CAPÍTULO IV.....	125
LA RELACIÓN PH- DENSIDAD: ¿EXISTE?	125
<i>Resumen</i>	125
<i>Introducción</i>	126
<i>Objetivos</i>	127
<i>Metodología</i>	127
<i>Discusión</i>	138
<i>Referencias</i>	147
CONCLUSIÓN GENERAL	149
REFERENCIAS.....	154

Lista de Figuras

Capítulo I

- Fig.1.- Estaciones de muestreo realizadas en septiembre de 1996 a bordo del barco "Francisco de Ulloa".....26
- Fig.2.- Titulación potenciométrica del CRM Batch 30. La gráfica muestra en azul la derivada de los milivolts con respecto al volumen de ácido; en rojo se muestra la curva de titulación. El pH se obtuvo del primer valor en milivolts.....30
- Fig.3.- Curva generada a partir del modelo a un mismo pH y Ct y superpuesta sobre la curva generada, experimentalmente, del CRM (Batch 30).....31
- Fig.4.- Determinaciones del modelo que muestran la sensibilidad de la altura y forma de los picos ante la presencia de bases extras de diferentes concentraciones.36
- Fig.5.- Disminución de la altura de los picos de la derivada usando el modelo como resultado de la adición de bases orgánicas.....37
- Fig.6.- Diferencias encontradas en los datos del Golfo de California entre los valores de At medida y la At calculada a partir de las constantes de Mehrbach.....39
- Fig.7.- Curvas de titulación derivada que comparan la forma y altura de los picos. La gráfica (a) corresponde al CRM batch 30, la gráfica (b) corresponde a la muestra de la estación 1 y la gráfica (c) corresponde a la estación 12. Las muestras de las estaciones 1 y 12 corresponden a muestras de 10 metros de profundidad.....41
- Fig.8.- Curvas de titulación generadas del modelo con y sin ligando. Las condiciones iniciales de la titulación sin ligando fueron las siguientes: pH de 7.961 y un Ct de $2104.8 \mu\text{moles kg}^{-1}$. La titulación con ligando se efectuó usando un pK de 7.55 incrementando la concentración hasta que se llegó al valor de At medido experimentalmente.42

Capítulo II

- Fig.1.- Área de estudio y ubicación de estaciones.....53
- Fig.2.- Las gráficas superiores muestran los valores superficiales a lo largo del golfo. La línea punteada, en el gráfico de pH y pCO_2 , señala el valor en equilibrio. Las gráficas del fondo muestran el comportamiento vertical del Ct, At y pH.....56

- Fig.3.- Las gráficas superiores muestran los valores superficiales, a lo largo del golfo, de salinidad, temperatura, nitratos y fosfatos. Las gráficas del fondo muestran el comportamiento vertical de las mismas variables.....57
- Fig.4.- Perfiles de sigma-t agrupados por regiones y de acuerdo a su forma de la estructura vertical. a) Región norte, b) Región sur y c) Región central. Las flechas indican la estación.....59
- Fig.5.- Parámetro de estratificación para los primeros 100m.....60
- Fig.6.- Ct y pH contra el parámetro de estratificación. a) Ct vs σ_t y b) pH vs σ_t . Los círculos negros representan la región norte. Los triángulos, la región de las islas; y los cuadros la región central.....62
- Fig.7.- Mediciones de Ct (a) y pH (b) de superficie y fondo contra la salinidad. Los círculos señalan la región norte. Los triángulos, representan la región de las islas; y los cuadrados a la región central. Los símbolos claros señalan a los datos superficiales (<50m) y los símbolos llenos señalan los datos de fondo (>50m). La línea continua representa el proceso de mezcla.65
- Fig.8.- Mediciones de Ct de superficie y fondo contra la diferencia del Ct medido menos el calculado. Los círculos señalan la región norte. Los triángulos, representan la región de las islas; y los cuadrados la región central. Los símbolos claros señalan a los datos superficiales (<50m) y los símbolos llenos señalan los datos de fondo (>50m).69
- Fig.9.- Alcalinidad específica de superficie y fondo con respecto a las estaciones indicadas en fig.1. Los círculos señalan la región norte. Los triángulos, representan la región de las islas; y los cuadrados, la región central. Los símbolos claros señalan los datos superficiales (<50m) y los símbolos llenos, los datos de fondo (>50m).....75

Capítulo III

- Fig.1.- Mapa que indica la ruta en la que se utilizó el sistema de flujo continuo y donde se realizaron los lances del CTD en la área de la Antártica.....87

Fig.2.- Datos del sistema de flujo continuo de temperatura, pH, transmitancia, salinidad y densidad.	92
Fig.3.- Diagramas de temperatura y salinidad agrupadas de acuerdo a Amos, (1997). Las figuras a), b) y c) corresponden respectivamente a las zonas 1, 3 y 6	97
Fig.4.- Perfiles de pH, sigma-t, temperatura, salinidad y oxígeno agrupados en tres grupos de acuerdo a la forma generada en el diagrama T-S mostrado en la figura 3. En la parte alta se muestran las correspondientes al grupo (a); las de la parte media, al grupo (b); y las de la parte del fondo al grupo (c). En cada gráfica se incluyó delineado en negro el perfil promedio. Los colores en cada grupo corresponden con las estaciones señaladas en la fig.3.....	99
Fig.5.- Relación de pH versus Ct obtenida manteniendo constante la At y salinidad.....	102
Fig.6.- pH versus sigma-t mostrando los tres tipos de estructuras distintas agrupadas de acuerdo a su señal T-S.....	105
Fig.7.- Esquema hipotético que muestra la posible formación de las tres señales encontradas en la gráfica entre el σ_t y pH.....	106
Fig.8.- Gráfica que muestra la distribución de clorofilas obtenidas un mes antes, sobrepuesta sobre la ruta realizada en este trabajo.	111
Fig.9.- Gráfica de la velocidad del viento (a) y el parámetro de estratificación (b) contra el pH.	113

Capítulo IV

Fig.1.- Área de estudio. (a) Antártica y (b) Península de Baja California. A ₁ , A ₂ y G ₁ , G ₂ indican los puntos donde se realizaron los perfiles.....	129
Fig.2.- Mediciones en flujo continuo de temperatura (c), salinidad (d) y pH (e) para la Antártica.....	131
Fig.3.- Mediciones en flujo continuo de pH (a), temperatura (b) y salinidad (c) para la península de Baja California. A, B y C indican la presencia de tres masas de agua que corresponden respectivamente al agua de la Corriente de California	

- (ACC), Agua Ecuatorial Subtropical (AES) y Agua del Golfo de California (AGC).....132
- Fig.4.- La figura muestra las características para el pH y densidad en la Antártica (a y b) y en la Costa Oeste de baja California (c y d).....134
- Fig.5.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación A₁ para la zona estratificada de la Antártica. Se presentan además las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.....136
- Fig.6.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación G₁ para la zona estratificada de la península. Se presentan además las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.....137
- Fig.7.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación A₂ para la zona poco estratificada de la Antártica. Se presentan además las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.....139
- Fig.8.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación G₂ para la zona poco estratificada de la península. Se presentan además las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.....140
- Fig.9.- Se muestra el control de la temperatura y salinidad sobre la densidad considerando alta y baja estratificación. Las líneas verticales representan el efecto por temperatura y las líneas horizontales indican el efecto por salinidad. A₁, A₂, G₁ y G₂ representan las condiciones medidas en la Antártica y la península.....142
- Fig.10.- (a) Diagrama T-S de los datos superficiales del flujo continuo que muestra la presencia de tres masas de agua; Agua de la Corriente de California (ACC), Agua Superficial Ecuatorial (ASE) y Agua del Golfo de California (AGC); (b y c) la relación entre el pH-salinidad y pH-temperatura y (d) la relación pH-densidad.....146

Lista de tablas

Capítulo I

Tabla I.- Resultados de las titulaciones de cinco réplicas del CRM con ácido estandarizado. El estándar se denominó por conveniencia como Batch 30"A" con un valor de 1988.78 ± 1.4 y $2201.88 \mu\text{mol/kg}$ para el Ct y At, respectivamente.....	25
Tabla II.- Resultado de las titulaciones usando el modelo con constantes condicionales de un ligando.....	27
Tabla III.- Resultados de titulaciones usando multicomponentes con un ligando orgánico con un pK_a de 7.35, Ct $2000 \mu\text{mol/kg}$ y un pH de 8.225.....	27
Tabla IV.- Diferencias entre el At medido y el calculado a partir del Ct y el pH medido de muestras del CRM Batch 30"B".....	31

Capítulo II

Tabla I.- Regresiones lineales (R^2) al 95% de confianza entre el Ct medido y el calculado por fracciones de masa en las diferentes regiones.....	63
---	----

Capítulo III

Tabla I: Coeficientes de correlación (R) en los parámetros medidos entre 1 y 4°C ($n = 10595$ a $p < 0.05$).....	88
Tabla II. Correcciones máximas para pH(2°C) para el estudio del área en la Isla Elefante.....	94
Tabla III. Porcentajes de procesos biológicos y de mezcla calculados para el promedio de los perfiles del grupo (b) y (c).....	100
Tabla IV. Parámetros medidos y calculados en el transecto de la estación 63 a la 49.....	108

Capítulo IV:

Tabla I: Coeficiente de correlación (R) entre los parámetros medidos. Para la Antártica se consideró datos entre 1 y 4°C ($n = 10595$, $p < 0.05$). Para la península se incluyó un $n = 4967$, $p < 0.05$	126
--	-----

Efectos de procesos físicos, químicos y biológicos sobre parámetros del sistema del CO₂ en dos regiones costeras: El Golfo de California y una región de la Antártica

Introducción

En los últimos años, se ha reportado que 40% del dióxido de carbono (CO₂) antropogénico se libera a la atmósfera y que el océano ha sido considerado como el principal captador (Takahashi *et al.*, 1997). Esto ha dado como consecuencia que se estén llevando a cabo, principalmente, los estudios concernientes al sistema del CO₂ en esa dirección. Sin embargo, ha sido muy poco estudiado en zonas costeras a pesar de su importancia como indicador de fotosíntesis y respiración (Whitfield y Turner, 1986; Boehme *et al.*, 1998). Una importancia adicional es el papel que juegan las zonas costeras con relación al ciclo del carbono ante la interrogante de si son fuentes o receptores de CO₂. Smith y Hollibaugh (1993) concluyeron que las zonas costeras fueron fuentes netas de CO₂ en eras preindustriales.

En la actualidad, la oceanografía química busca entender y conocer los procesos y la medida en que participan y controlan las variaciones del flujo del carbono en los océanos. Se sabe que procesos biológicos, como la llamada bomba biológica, pudieran jugar un papel importante sobre el control de la presión parcial del CO₂ (pCO₂) atmosférico, ya que transfieren compuestos inorgánicos disueltos de la zona eufótica a la zona profunda (Sarmiento y Siegenthaler, 1992; Copin-Montégut, 2000). En ambientes costeros, el nivel de intensidad y diversidad de los procesos físicos,

biológicos y químicos son los causantes de los distintos escenarios mostrados con relación al ciclo del carbono. Una descripción general de cómo estos procesos interaccionan es como sigue: la utilización de carbono inorgánico durante la productividad en zonas costeras es normalmente alta, y durante este proceso existe una compleja combinación de factores como la disponibilidad de nutrientes y luz, los cuales, a su vez están sujetos a procesos físicos que controlan y ponen a disposición dichos elementos. Ejemplos de estos procesos físicos son la calidad de luz que llega a la superficie del océano, mezcla por viento, estratificación, surgencias y advección.

De manera general los procesos físicos enriquecen la superficie con carbón inorgánico y nutrientes, y empujan la producción creando condiciones adecuadas para el crecimiento fotosintético. La biología, por su parte, reacciona ante dichas condiciones incrementando el número de células y consecuentemente altera o cambia la química del sistema del CO_2 en el agua del mar, ya sea removiéndolo por fotosíntesis o incrementándolo por remineralización. La fotosíntesis, por su parte, consume carbón inorgánico disuelto en la zona eufótica, lo cual favorece la introducción de dióxido de carbono de la atmósfera a los océanos. Una parte de este carbón es reciclada directamente dentro de la capa eufótica, otra parte es remineralizada en aguas subsuperficiales y profundas, dejando, así, más enriquecidas estas aguas por CO_2 que las aguas superficiales (Copin-Montégut, 2000). La cuantificación de dichos procesos nos permitiría entender y modelar el sistema para así poder efectuar posibles predicciones, y conocer las tasas de cambio a las que se movilizan los diferentes componentes del sistema. La cuantificación de estos procesos en zonas costeras es

pobre y donde se tienen grandes retos. En estas zonas se ha informado que el flujo de carbón orgánico particulado, disuelto, y el carbón inorgánico parecieran estar incrementándose debido a aportes antropogénicos (Wollast y Mackenzie, 1989). Como resultado de la presencia de altos niveles de componentes orgánicos y la variabilidad en nutrientes, salinidad y temperatura en zonas costeras, genera dificultades para obtener mediciones confiables de algunos parámetros del sistema del CO₂, situación que presiona a la necesidad de enfocar esfuerzos en técnicas y soluciones que permitan generar mediciones confiables de los parámetros del CO₂ en este tipo de ecosistemas.

Este trabajo, se enfocó a dos áreas costeras con características oceanográficas complejas y diversas.

Primero, el Golfo de California, que es considerado como una de las áreas más productivas en el mundo, con valores de productividad de hasta 4 grCm⁻²dia⁻¹ (Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991), y que potencialmente se podría considerar este proceso biológico como un importante removedor de CO₂. Además, los procesos físicos juegan un papel muy importante en la productividad primaria, ya que la entrada de agua profunda en combinación con la mezcla vertical en la región de las islas resulta en una fuente rica en CO₂ que favorece la alta productividad del golfo (Gaxiola-Castro *et al.*, 1995; Zirino *et al.*, 1997). La región de las islas es una región que, por mareas bombea agua subsuperficial a la superficie de manera continua formando una zona de surgencia claramente visible por imágenes de satélite, la cual está muy bien localizada y con valores máximos de pCO₂ (Simpson, Souza y Lavin, 1994; Santa Maria del Angel, *et*

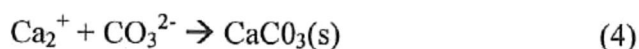
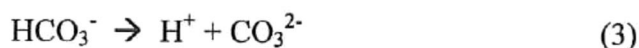
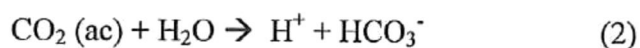
al., 1994; Zirino *et al.*, 1997). Por ello, esta zona ha sido considerada como una fuente potencial de CO₂ a la atmósfera (Hidalgo-González *et al.*, 1997).

Segundo, la región aledaña a la isla Elefante, Antártica, que cuenta con una hidrología compleja debido a la mezcla de diferentes masas de agua y efectos de isla, por lo cual se esperarían regiones que funcionan como fuente de CO₂ a la atmósfera. Esta región es considerada como una de las áreas de gran importancia con relación a la pesca comercial de kril, con valores de productividad de 2.5 grCm⁻²dia⁻¹ (Holm-Hansen y Mitchel, 1991). Aquí también, la remoción de CO₂ por procesos biológicos pudiera jugar un papel importante. Además, esta área incluye aguas provenientes del mar de Bellingshausen, Bransfield Strait, mar de Weddell y paso Drake, que influyen considerablemente en las características físicas y, por ende, en la química del sistema del CO₂ del agua de mar.

En ambas áreas existe muy poca información en relación con el sistema del CO₂ y su dinámica. Como se podrá observar, las condiciones y los procesos que ocurren en ambos lugares hacen suponer un efecto importante en los diferentes componentes del sistema del CO₂. En este trabajo, se discuten resultados entorno al efecto de procesos químicos, como el efecto de bases extras disueltas sobre componentes del sistema del CO₂; físicos como mezcla, viento y estratificación; y biológicos como remineralización y fotosíntesis.

El sistema de carbonatos

La mayor porción de carbón en los océanos ocurre en el sistema de los carbonatos. Este sistema considera los siguientes equilibrios:

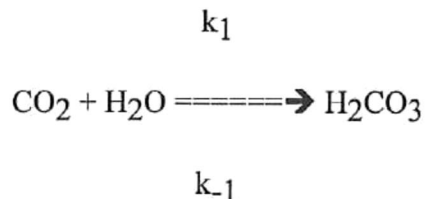


El sistema de carbonatos es muy importante como regulador de pH del agua de mar, como fuente carbono en la productividad primaria y como controlador de la circulación del CO_2 entre la biósfera, litósfera, atmósfera y océano (Millero, 1992). El CO_2 atmosférico entra al océano a través de la interface océano-atmósfera y participa en los procesos de equilibrio de las ecuaciones 1 a la 4. Igualmente el CO_2 puede ser usado por el fitoplancton en la productividad primaria.



La adsorción de CO_2 es algo complicada, desde que las razones de movimiento del gas a través de la interface y de la superficie a las profundidades varia con la latitud, estaciones del año y tiempo (Millero, 1992). Además, hay variaciones diurnas, y estacionales en el sistema de carbonatos causados por remoción fitoplanctónica y por calentamiento solar.

Cuando el CO_2 está en contacto con el agua, el equilibrio se define mediante la ecuación (1) a la (4).



Los valores en ambos sentidos de la reacción se usan para determinar la constante de equilibrio (Millero *et al.*, 1992).

$$K = k_1/k_{-1} = 0.03/20 = 1/670$$

Lo anterior indica que al equilibrio, la concentración de CO_2 es aproximadamente 670 veces más alto que el H_2CO_3 . Esto es lo que se conoce como la primera ionización del ácido carbónico (2). En la que la constante de asociación estequiométrica está definida por:

$$K^*_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*]$$

Donde el $[\text{CO}_2^*] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$. La concentración de CO_2 está relacionado a su presión parcial por:

$$[\text{CO}_2^*] = P_{\text{CO}_2} \alpha_{\text{CO}_2}$$

Donde α es el recíproco de la constante de la ley de Henry.

La estequiometría de la segunda constante de ionización del ácido carbónico está definido por:

$$K^*_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

Procesos que cambian en CO₂ en el océano

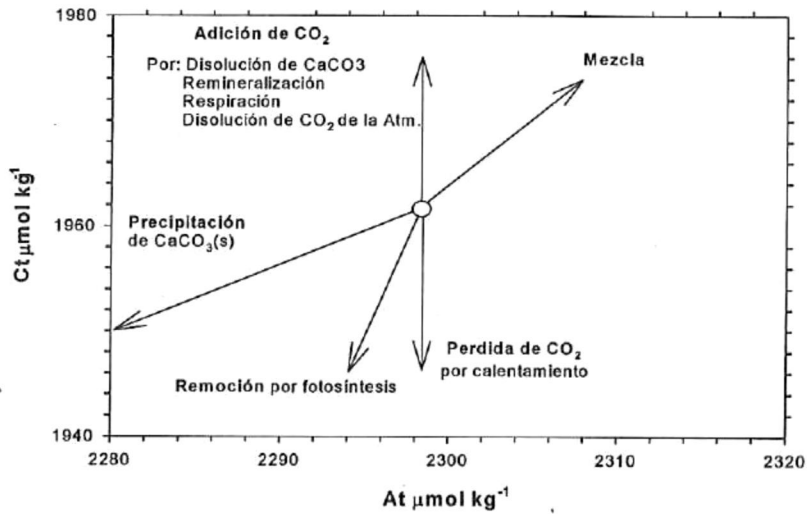
Procesos que lo remueven:

- 1) Fotosíntesis $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CHO}_2$
- 2) Precipitación de CaCO_3 $\text{CO}_3^{-2} + \text{Ca}^{+2} \rightarrow \text{CaCO}_3$
- 3) Calentamiento solar $\text{CO}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

Procesos que incrementan el CO₂

- 1) Oxidación del carbón orgánico
- 2) Respiración
- 3) Disolución del CaCO_3
- 4) Disolución del CO_2 de la atmósfera de la incineración de combustibles
(mscserver.cox.miami.edu/MS215/216carbon.htm).

El pH a una temperatura constante, depende del cociente entre la alcalinidad total y el CO_2 total disuelto. Así cambios en el pH pueden ser debidos a varios procesos oceanográficos que pueden afectar a dicho cociente (DelValls, 1999). En el esquema que se presenta a continuación se pueden observar procesos como mezcla, en las cuales el pH se puede comportar como un trazador de masas de agua; la disolución y precipitación de carbonato de calcio; y finalmente el efecto biológico en la remoción o respiración.



Procesos oceánicos que cambian el CO_2 (DeValls, 1999; modificado en este trabajo)

Para caracterizar los diferentes componentes del sistema de carbonatos se deben medir por lo menos dos parámetros de cuatro.

- 1.- pH
- 2.- Alcalinidad
- 3.- CO_2 total
- 4.- Presión parcial de CO_2

El pH fue definido por Sorensen en 1909 como la medida para la celda:

$\text{H}_2(\text{Pt})|\text{Sol.}(x)|\text{Puente salino}|\text{Electrodo de Referencia}$

la ecuación de Nernst nos da:

$$E = E^0 + (2.30RT/F)\text{pH}(x)$$

El valor de E^0 , fue determinado midiendo la fuerza electromotriz (fem) (E) en una solución NaCl-HCl con $[\text{H}^+]$ conocido determinado usando la conductividad. Sin embargo, debido a las diferencias en la fuerza iónica entre la solución problema y la solución puente de la referencia, este método no fue satisfactorio. Si los electrodos son calibrados usando amortiguadores preparados con agua de mar, la exactitud es ± 0.01 y la precisión puede ser de hasta ± 0.002 unidades de pH (Millero *et al.*, 1993). Ya que de no contar con amortiguadores con la misma fuerza iónica de la solución que se quiere medir, se puede caer en el error de incrementar el problema del potencial de unión. Este error considerado por muchos, como una de las desventajas de las técnicas potenciométricas y que puede tener variaciones en el potencial hasta de 7 mV (Culberson, 1981), actualmente se ha mejorado mucho en este caso particular, reduciendo el error al usar amortiguadores preparados en agua de mar hasta 0.005 unidades de pH (DOE, 1994; DelValls y Dickson, 1998).

La alcalinidad total del agua de mar (At), esta definida como la concentración de todas las bases que pueden aceptar protones, cuando se realiza una titulación con HCl al punto final del ácido carbónico. El valor del At esta dado por:

$$\begin{aligned} \text{At} = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \\ & [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{MgOH}^+] + \end{aligned}$$

$$2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{Bases extras}]$$

La At para el agua de mar está determinada titulando una cantidad de agua de mar hasta el punto de equivalencia del ácido carbónico, en la que en la titulación se mide (fem) con un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia.

El **CO₂ total** del agua de mar (Ct), está definido como la suma de las concentraciones de las especies de carbonatos, cuando se realiza una titulación con HCl puede ser determinado potenciométricamente utilizando la técnica de Edmond (1970) o la técnica descrita por Hernández Ayón (1995). El valor del Ct esta dado por:

$$\text{Ct} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

La Ct actualmente es determinado con una alta exactitud y precisión utilizando la coulometría mediante una titulación del CO₂ con OH⁻ con un electrodo de platino.

La presión parcial del CO₂ (pCO₂) en el agua de mar, es determinada equilibrando la muestra con aire o nitrógeno. El CO₂ en el gas equilibrado es medido utilizando cromatografía de gases o un analizador de infrarojo. El pCO₂ esta dado por:

$$\text{pCO}_2 = [\text{CO}_2^*] / K_o$$

A continuación se presentan las diferentes técnicas y su exactitud en la determinación de los cuatro componentes del sistema del CO₂ en el agua de mar (mscserver.cox.miami.edu/MS215/216carbon.htm):

pH	Potenciometría	± 0.005
	Espectrofotometría	± 0.002
At	Potenciometría	$\pm 2 \mu\text{M}$
	Espectrofotometría	$\pm 2 \mu\text{M}$
Ct	Potenciometría	$\pm 3 \mu\text{M}$
	Espectrofotometría	$\pm 1 \mu\text{M}$
pCO₂	Cromatografía de gases	$\pm 0.5 \mu\text{Atm}$
	Infrarojo	$\pm 0.5 \mu\text{Atm}$

Objetivos

- 1.- Analizar y cuantificar el efecto de bases extras sobre parámetros del CO_2 en el Golfo de California.
- 2.- Identificar los procesos que aportan o remueven el CO_2 inorgánico en dos sistemas, a lo largo del Golfo de California y en una región costera de la Antártica.

CAPITULO I

Influencia de bases extras sobre la alcalinidad total en aguas superficiales del norte del Golfo de California.

Resumen

Se colectaron datos de alcalinidad total para los primeros 100 metros de profundidad a lo largo del Golfo de California en septiembre de 1996. Se muestra que la posición relativa de los dos picos de la derivada de una curva de titulación potenciométrica (usado para determinar el CO_2 total) como lo describe Hernández-Ayón (1995), no se afecta por la interferencia de material orgánico disuelto para concentraciones de aproximadamente 1×10^{-4} M, mientras que la altura presentó sensibilidad.

Se analizó el efecto de bases extras usando la información anterior en muestras del Golfo de California en dos líneas de evidencia: (1) Efecto en la forma y altura de los picos obtenidos de las titulaciones con grandes diferencias en muestras de la parte interior del golfo y con una tendencia a disminuir hacia la parte oceánica. (2) Se observó un efecto en la alcalinidad total (At) medida cuando se comparó con At(Ct-pH) termodinámica. El efecto calculado por la base orgánica fue de alrededor de $80 \mu\text{mol}$. Subestimaciones erróneas pueden realizarse ante la presencia de bases extras en cálculos de pCO_2 al utilizar la combinación At-Ct. Por lo anterior, se recomienda realizar estudios del efecto de bases extras en los parámetros del CO_2 en zonas costeras.

Introducción

El dióxido de carbono (CO_2), ha sido muy poco estudiado en aguas estuarinas y costeras, a pesar de su importancia como indicador de fotosíntesis y respiración (Whitfield y Turner, 1986; Bakker *et al.*, 1996; Boehme *et al.*, 1998).

Algunos investigadores han sugerido que los balances de carbón han sido alterados dramáticamente por impactos humanos al ambiente (Walsh, 1991). Flujos de carbón orgánico particulado por ríos, carbón orgánico disuelto y carbón inorgánico disuelto parecen haberse incrementado (Wollast y Mackenzie, 1989). La presencia de altos niveles de componentes orgánicos y la variabilidad en la salinidad, nutrientes y temperatura en aguas costeras y estuarinas hacen difícil obtener buenas mediciones en algunos de los componentes del sistema del CO_2 .

Una importancia adicional está relacionada con el papel del ciclo global del carbón ante la pregunta de si las áreas costera y estuarinas actúan como sumidero o receptáculo de CO_2 . Smith y Hollibaugh (1993) concluyeron que las áreas costeras fueron fuentes netas de CO_2 a la atmósfera en épocas preindustriales.

Es conocido que en zonas costeras, toman lugar diversos procesos con mayor intensidad y variabilidad que en el océano. Además, el contenido de Ct es altamente variable como resultado de los aportes de ríos y forzamiento por mareas. El intercambio con los sedimentos en estas áreas someras afecta también el balance de carbón en la columna de agua (Bakker *et al.*, 1996).

La presencia de altos niveles de componentes orgánicos y la variabilidad de las zonas costeras tienen un efecto en los diferentes parámetros del sistema del CO_2 y su efecto limita nuestro conocimiento. Recientemente, se propuso una técnica de titulación

potenciométrica para medir tres componentes del sistema del CO_2 usando la técnica de la derivada, especialmente para zonas costeras (Hernández-Ayón *et al.*, 1995).

Objetivos

- Evaluar y cuantificar el efecto de bases extras en el Golfo de California.

Metodología

Se colectaron muestras a lo largo del Golfo de California en septiembre de 1996 a bordo del “Francisco de Ulloa”. Las muestras de agua de mar fueron tomadas para los primeros 100 m de profundidad en las estaciones que se muestran en la figura 1. Se midió el pH en la escala de protones totales, At y Ct. Una descripción completa del sistema de medición se presenta a continuación.

Descripción del sistema de titulación

El sistema incluye una celda de cristal de una forma alargada la cual, al llenarse, se gira en forma vertical con el tapón hacia abajo para un llenado completo y libre de burbujas. Cuenta con un tapón con rosca que puede retirarse para realizar limpiezas completas antes de iniciar su uso y entre muestras; a él van unidos los componentes mediante una capa gruesa de silicón. Durante las titulaciones, se evitó el contacto de las muestras con la atmósfera para evitar el intercambio de CO_2 . Las muestras se drenaron en la celda calibrada hasta llenarla completamente, la cual, por su diseño, evita que las burbujas se atrapen. El tapón de la celda contiene un electrodo de combinación, una bureta que va unida al titulador automático, un sensor de temperatura, la vía de acceso de la muestra y una jeringa hipodérmica de 2 ml que funciona como pistón, la cual se desplaza según el ácido añadido y mantiene el sistema cerrado.

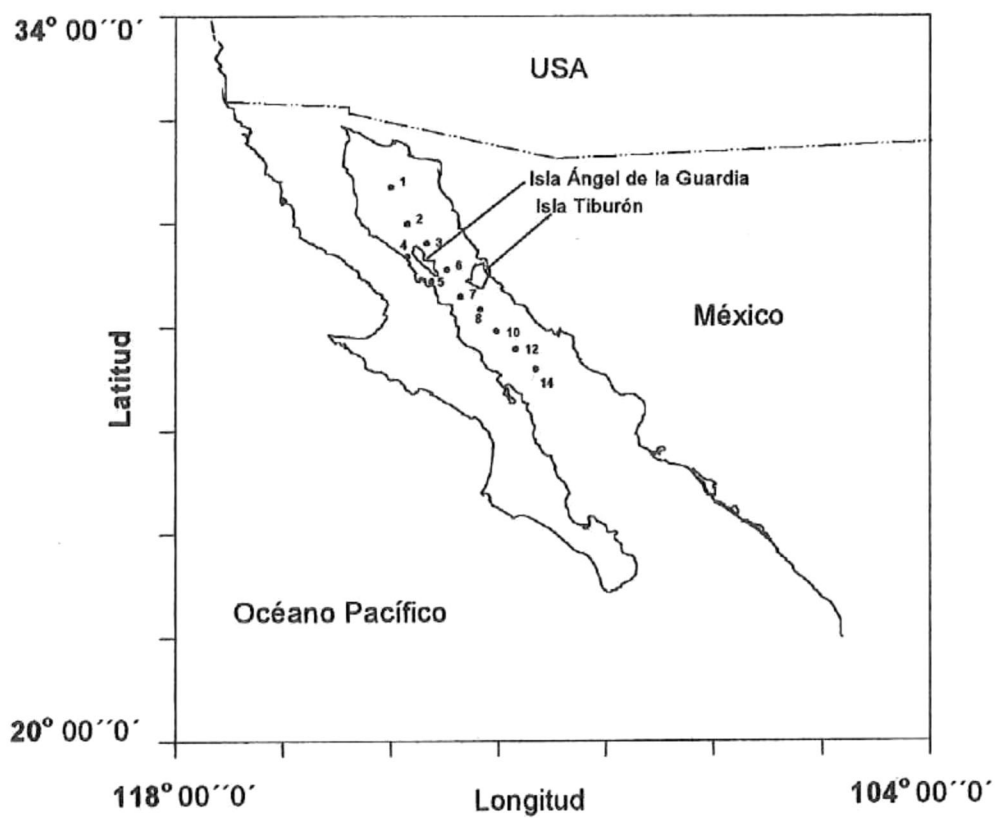


Fig.1.- Estaciones de muestreo realizadas en septiembre de 1996 a bordo del barco "Francisco de Ulloa".

En las titulaciones, la temperatura de las muestras comenzó a 25°C mediante un circulador de temperatura constante LO-Temtrol y fue revisada a través de un termistor interno en la celda para indicar la temperatura deseada. El ácido usado en la titulación (0.1M de HCl) fue mezclado con NaCl para llevar la solución a una fuerza iónica similar a la del agua de mar de 0.7 (Millero *et al.*, 1993). El ácido usado en la titulación fue estandarizado titulando estándares certificados proporcionados por la institución Scripps en San Diego. Las muestras de agua fueron drenadas teniendo los mismos cuidados utilizados en la técnica de oxígeno al realizar la colecta de la botella Niskin y el drenado a la celda. Para ello, se utilizaron jeringas de plástico de 50 ml con las cuales se extrajeron las muestras de las botellas; a la aguja se le colocaba un tapón de goma. Antes del análisis, las muestras fueron colocadas en el baño de temperatura constante cerca del termostato. Las muestras, se inyectaron a la celda mediante una unión que cuenta con una llave de acceso, cuidando de no atrapar burbujas. Se tomaron dos jeringas por muestra a analizar, lo que permitió realizar enjuagues con una, y con la otra, inyectar la muestra. Con anterioridad a los enjuagues, se efectuó un lavado con agua corriente y agua destilada y un secado de la celda mediante una secadora casera, con el fin de eliminar el CO₂ adsorbido en las paredes de la celda después de cada análisis. El volumen de la muestra fue determinado por gravimetría, utilizando agua destilada y usando la misma técnica de llenado explicado anteriormente. El electrodo fue calibrado con el estándar de agua de mar aminopiridina y trishidroximetilaminometano, "tris" (DOE, 1994; Millero *et al.*, 1993; Del Valls y Dickson, 1998). Llena la celda, se procedió a fijarla a un soporte universal sobre una

plancha de agitación y tanto el electrodo como la bureta, fueron conectados al potenciómetro, y a una jeringa programable marca KLOEHN controlados por un programa en Qbasic. Después de las titulaciones, los datos fueron procesados en un programa MATLAB, el cual calcula la derivada, interpola, filtra el ruido, calcula la posición de los picos (volumen 1 y 2) y, finalmente, proporciona el valor de pH, alcalinidad y CO_2 total (Ct).

Estudio con modelos

Como inicio, fue importante demostrar que la posición de los dos picos era resistente a interferencias así como su utilidad analítica. Para esto se utilizaron dos modelos termodinámicos de interacciones iónicas en agua de mar, los cuales simulaban las titulaciones con HCl. Estos modelos se desarrollaron usando el programa MICRQL (Westall, 1986) desarrollado en el programa Excel (Microsoft Corporation). En el primero, se usaron las constantes condicionales de Hansson-Mehrbach (Clayton *et al.*, 1995); en el segundo se usó las constantes condicionales de Mehrbach *et al.*, 1973 reajustadas por Dickson y Millero, 1987.

Cálculos termodinámicos

La descripción detallada de las ecuaciones que relacionan el Ct, At, pCO_2 y pH y las constantes de equilibrio, se reporta en DOE (1994) y Lewis y Wallace (1998). Para comparar el At medido del At (Ct-pH) calculado, se utilizó un programa desarrollado por Lewis y Wallace (1998). Para calcular el At, se utilizaron las constantes de Mehrbach *et al.* (1973), reajustadas por Dickson y Millero (1987).

Resultados

La figura 2 muestra los resultados de una titulación potenciométrica de un estándar certificado (Batch 30). Este estándar es agua de mar natural esterilizada, filtrada, irradiada por ultravioleta y con una adición pequeña de cloruro de mercurio para preservarla. La figura muestra claramente dos picos, el primero representa

$[\text{CO}_3^{2-}]_T + \text{H}^+ = [\text{HCO}_3^-]_T$, y el segundo representa la protonación de las especies de bicarbonato a ácido carbónico $\text{CO}_2(\text{ac})$, viz, $[\text{HCO}_3^-]_T + \text{H}^+ = \text{H}_2^*\text{CO}_3$. La mitad de los picos es determinada por el programa MATLAB y es usado para determinar el Ct y At (Fig.2). Aunque los puntos de inflexión son obtenidos empíricamente, se realizaron titulaciones y determinaciones muy precisas usando modelos con constantes condicionales en agua de mar (Fig. 3) que muestran que los equivalentes de ácido que se han combinado con las bases de Lewis al segundo punto de inflexión fueron aproximadamente 2 μmol iguales a la alcalinidad como la definió Dickson (1992), y donde la diferencia entre el punto de inflexión es equivalente al Ct dentro de 4 μmol . Esto fue de acuerdo a lo reportado y observado por McIntyre (1978), quien demostró que existe una pequeña diferencia sistemática entre el punto final de la titulación (a parte más alta de los picos) y los puntos de equivalencia estequiométricos de carbonatos y bicarbonatos.

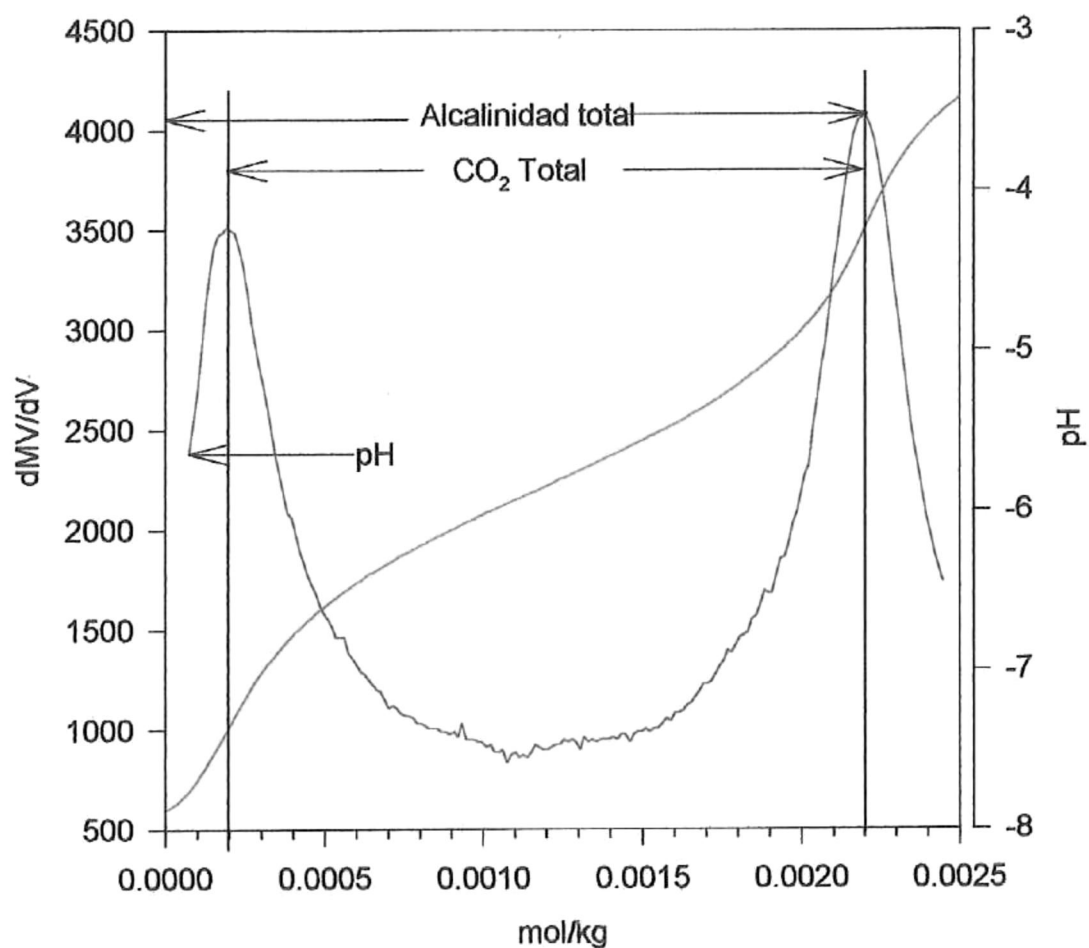


Fig.2.- Titulación potenciométrica del CRM Batch 30. La gráfica muestra en azul la derivada de los milivolts con respecto al volumen de ácido; en rojo se muestra la curva de titulación. El pH se obtuvo del primer valor en milivolts.

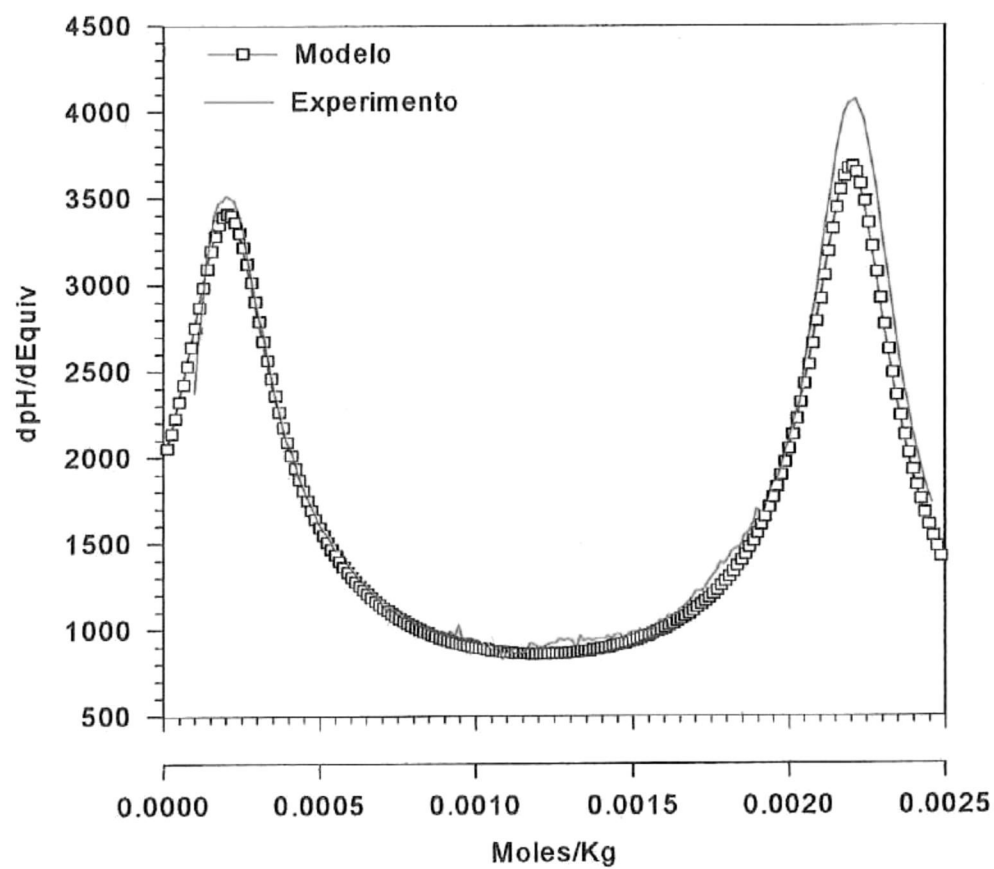


Fig.3.- Curva generada a partir del modelo a un mismo pH y Ct y superpuesta sobre la curva generada, experimentalmente, del CRM (Batch 30).

Precisión y exactitud

En la tabla I se presentan los resultados de la titulación de seis replicas de material certificado (CRM) con ácido CRM-estandarizado (se usó un estándar de diferente concentración). El error de cada componente incluye el error total en las mediciones durante el transporte de la muestra, el secado de la celda, la introducción de la muestra nueva, etc. La precisión del pH fue de ± 0.0022 unidades de pH, $\pm 0.18\%$ para At y un error de $\pm 0.39\%$ para el Ct. Las mediciones promedio de Ct fueron de 1997 $\mu\text{mol/kg}$ con un error en la exactitud de 7 $\mu\text{mol/kg}$ con respecto al CRM con un valor de 1988.78 $\mu\text{mol/kg}$. El valor recomendado de At para el CRM 30 fue de 2201.88 $\mu\text{mol/kg}$ y hubo una diferencia de 4 $\mu\text{mol/kg}$ con respecto a nuestras mediciones.

Tabla I.- Resultados de las titulaciones de cinco réplicas del CRM con ácido estandarizado. El estándar se denominó por conveniencia como Batch 30"A" con un valor de 1988.78 ± 1.4 y 2201.88 $\mu\text{mol/kg}$ para el Ct y At, respectivamente.

Muestra	At ($\mu\text{mol/kg}$)	CO₂ Total ($\mu\text{mol/kg}$)	pH
1	2201.88	1986.04	7.744
2	2203.77	1999.29	7.742
3	2209.45	2006.87	7.746
4	2201.88	1999.29	7.743
5	2207.56	1993.62	7.743
6	2211.35		7.746
Precisión	0.18%	0.39%	S = 0.0022
Promedio	x=2205.9	x=1997.0	x=7.7437

El uso del CRM para calibrar el ácido tiene ciertas ventajas: Primero, evita errores de estandarización del ácido (La mayor fuente de variabilidad de acuerdo a resultados recientes de intercomparaciones, A. Dickson comunicación personal). Segundo, se compensa los pequeños cambios de la posición de los picos causados por

diferentes razones de titulación. Finalmente, se compensan también las pequeñas diferencias entre el punto final y el punto de equivalencia.

Resultados de los modelos

El primer experimento tuvo como propósito simular la curva de titulación experimental del CRM Batch 30 usando constantes condicionales de Clayton *et al.*, (1995). El modelo se inició alimentándolo con los valores de Ct y pH y se generó como resultado la alcalinidad total. Se superpuso la curva de titulación del modelo con la medida experimentalmente del CRM (Fig. 3). Se puede observar claramente que ambas curvas están muy cercanas y son similares (La porción inicial experimental se perdió por la suavización). Sin embargo, existe una diferencia medible entre las alturas de los picos de las dos curvas, especialmente en el pico de los bicarbonatos, el cual puede indicar que las constantes condicionales no han sido completamente optimizadas.

Material orgánico.

Después del resultado anterior, se probó el efecto de la presencia de bases orgánicas en los puntos de inflexión. Inicialmente, se adicionó un ligando orgánico hipotético monoprótico con un pK de 9.0 al modelo calibrado con CRM. Este compuesto no incrementó la diferencia entre los dos picos (Tabla II) y, además, contribuyó directamente en la At pero no en el Ct. La contribución a la alcalinidad no fue cuantitativa; sin embargo, el pH, al cual se aplicó la titulación, fue de 7.875 y esto significa que una parte del ligando podría ya haber sido titulado.

Tabla II.- Resultado de las titulaciones usando el modelo con constantes condicionales de un ligando orgánico con un pK_a de 9.0, un Ct de 2000 $\mu\text{mol/kg}$ y un pH 7.875.

<i>Concentración del ligando orgánico (M)</i>	<i>At ($\mu\text{mol/kg}$)</i>	<i>CT ($\mu\text{mol/kg}$)</i>
0.0	2204	1997
1e-5	2220	1997
1e-4	2229	1997
3e-4	2243	1996

Posteriormente, se utilizó un modelo con multicomponentes con constantes de formación de $10^{7.35}$ con un pH inicial de 8.225 y un Ct de 2000 $\mu\text{M/kg}$. El pK utilizado es el valor de pK_a sugerido por Bradshaw y Brewer (1988a) como protolito presente en agua de mar y está muy cercano al pH en el cual ocurre el primer punto de inflexión. El resultado de este modelo se presenta en la tabla III.

Tabla III.- Resultados de titulaciones usando multicomponentes con un ligando orgánico con un pK_a de 7.35, Ct 2000 $\mu\text{mol/kg}$ y un pH de 8.225.

<i>Concentración del ligando (M).</i>	<i>At ($\mu\text{mol/kg}$)</i>	<i>Ct ($\mu\text{mol/kg}$)</i>
0.0	2397	1995
1e-5	2405	2000
1e-4	2498	2005
3e-4	2702	2019

Se puede observar que la alcalinidad es afectada cuantitativamente mientras que los cambios en Ct no son detectables hasta 100 $\mu\text{mol/kg}$ de base.

En conclusión, desde que la naturaleza del material orgánico es incierta si posee una constante de formación idéntico al ión carbonato (Buffle, 1988, Morel y Hering, 1993), es también muy improbable e incierto que interfiera en las mediciones de Ct con esta técnica. Por otro lado, todas las bases orgánicas en las muestras pueden contribuir con la At y en el pH.

De manera distinta, la altura y la forma de los picos fueron sensibles a interferencias. Se probó la sensibilidad de la altura de los picos ante bases orgánicas usando un modelo de multicomponentes con una mezcla de tres componentes orgánicos: acetato, malonato y catecol, los cuales están en varias proporciones que simulan una típica matriz de una sustancia húmica (Morel y Hering, 1993). Los resultados se presentan en las figuras 4 y 5. El acetato y el malonato tenían un pK de 3.8 y 4.5, respectivamente y afectaron solamente el pico 2, como se esperaba. Mientras que el catecol, con pK_1 efectivo de 9.4 y pK_2 de 12.6 modificó principalmente el primer pico. La disminución de la altura y ensanchamiento de los picos ante la presencia de los tres componentes ocurrió por debajo de concentraciones de 10^{-5} M (Fig.5). Por arriba de esta concentración, es casi lineal la relativa compresión de los picos, lo que se vuelve un indicador relativo de la presencia de ligandos.

Comparaciones termodinámicas

En la tabla IV, se pueden observar las diferencias entre el valor de At medido y el At calculado al usar muestras de CRM de un estándar denominado batch 30 "B". En dicha tabla, se muestran los valores de las diferentes determinaciones del nuevo estándar.

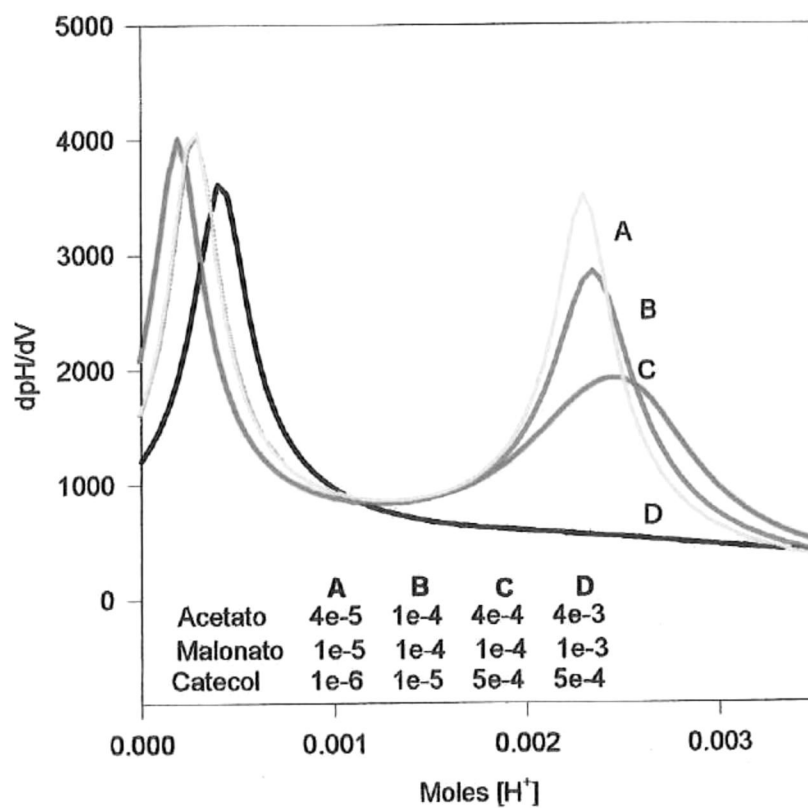


Fig.4.- Determinaciones del modelo que muestran la sensibilidad de la altura y forma de los picos ante la presencia de bases extras de diferentes concentraciones.

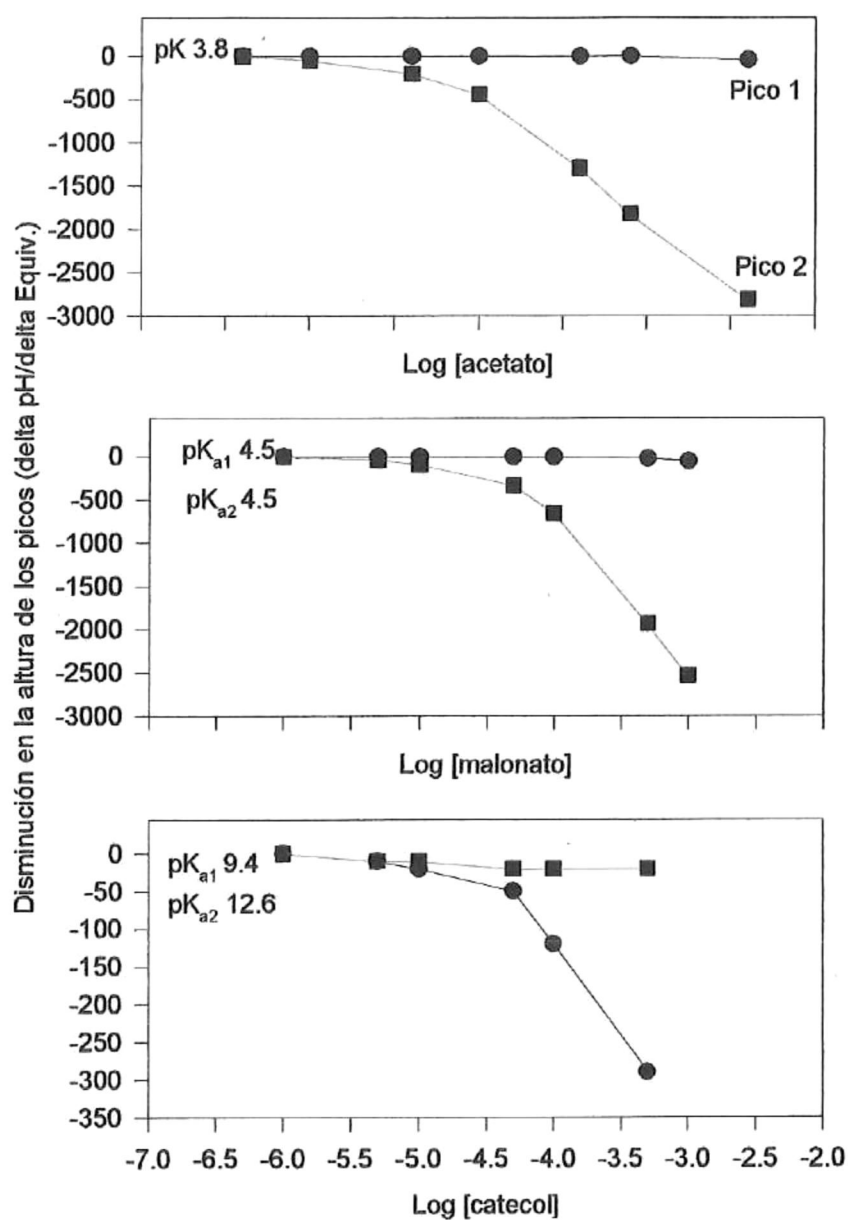


Fig.5.- Disminución de la altura de los picos de la derivada usando el modelo como resultado de la adición de bases orgánicas.

Tabla IV.- Diferencias entre el At medido y el calculado a partir del Ct y el pH medido de muestras del CRM Batch 30"B".

At $\mu\text{moleskg}^{-1}$	Ct $\mu\text{moleskg}^{-1}$	pH	At (pH-Ct) (calculado)	At -At (pH-Ct)
2211	2006	7.880	2201.8	9.2
2204	2004	7.883	2201.0	3.0
2201	2001	7.883	2197.9	3.1
2197	1989	7.886	2186.6	10.4
			prom.	6.4
			Desv.	3.9

En este caso, los valores que se pueden observar en ambas alcalinidades no distan de cero, ya que el promedio obtenido entre las diferencias de At medido y calculado fueron de sólo 6.4 ± 3.9 . Teniendo lo anterior en mente, se pueden ahora observar las diferencias obtenidas entre la At medida y calculada al usar las constantes de Merhbach para las muestras del Golfo de California (Fig.6). En general, es claro que los gradientes se presentan con valores más altos para la parte interior del golfo y con una clara tendencia a disminuir hacia la boca del golfo. Las primeras cinco estaciones presentaron las más altas diferencias, con un promedio de 76.16 ± 18.7 . Para el resto de las estaciones, la discrepancia fue menor, y llegaron a diferencias promedio en las últimas cinco estaciones de 16.4 ± 18 .

Comparación en la forma de los picos

En general, los análisis en los datos de la parte norte mostraron que hubo un efecto en la forma de los picos, principalmente en el primero de ellos. Por otro lado, todas las estaciones de la parte sur del golfo mostraron curvas sin un efecto evidente en la altura o forma de los picos.

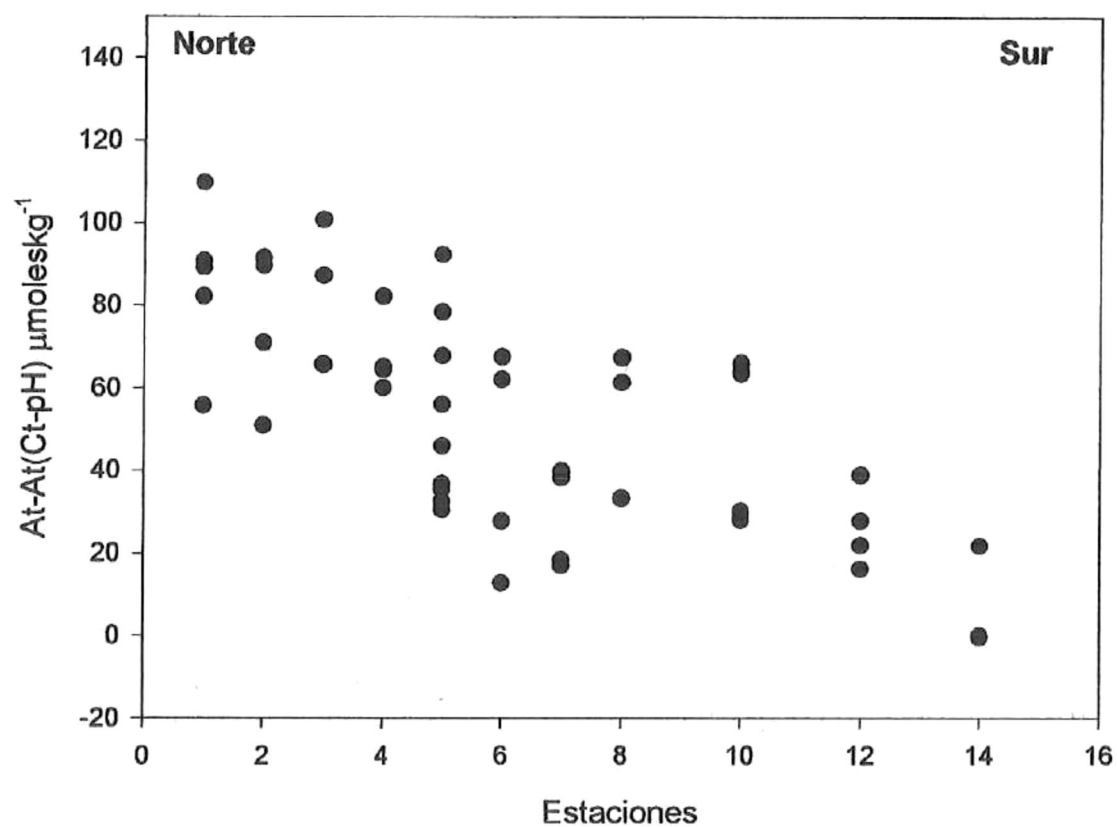


Fig.6.- Diferencias encontradas en los datos del Golfo de California entre los valores de At medida y la At calculada a partir de las constantes de Mehrbach.

En la figura 7, se muestran tres gráficas que comparan la forma y la altura de los picos con y sin efecto de bases. La gráfica "a" es la típica forma obtenida de un CRM; la gráfica "b" representa la típica curva con efecto de la extra base presente en la muestra de la estación 1, y, finalmente, la gráfica "c" presenta la curva de una muestra de la estación 12, en la que se puede observar que no hubo un efecto en las curvas. Se puede observar, además, que la curva de la estación 12 es muy similar a la obtenida del CRM (Fig. 7a, c).

De acuerdo a lo observado en la figura 7, se generó un modelo que incluía un ligando como base, con la idea de simular el posible efecto en A_t y en la forma del primer pico, como se mostró para la estación 1 para 10, 20 y 50m. Los resultados se presentan en la figura 8. Las condiciones iniciales para la curva sin ligando fueron de 7.961 y 2104.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ para el pH y el C_t , respectivamente. Para el caso con ligando, este se fue adicionando hasta que la alcalinidad llegó a la concentración medida. Para esto, se utilizó un pK del ligando de 7.55. Inicialmente, se puede observar que en la curva sin ligando el primer pico es más alto que la curva con ligando, tal y como se esperaba. Por otro lado, la A_t sin ligando necesitó alrededor de 70 μmoles del ligando para poder llegar a la alcalinidad medida para la estación uno. Este resultado fue similar al valor obtenido termodinámicamente.

Discusión

En este trabajo, se mostró que la posición de los dos picos (usados para determinar el C_t) es relativamente insensible a interferencias por bases orgánicas con concentraciones de aproximadamente $1 \times 10^{-4} \text{M}$, a diferencia de lo ocurrido con la altura

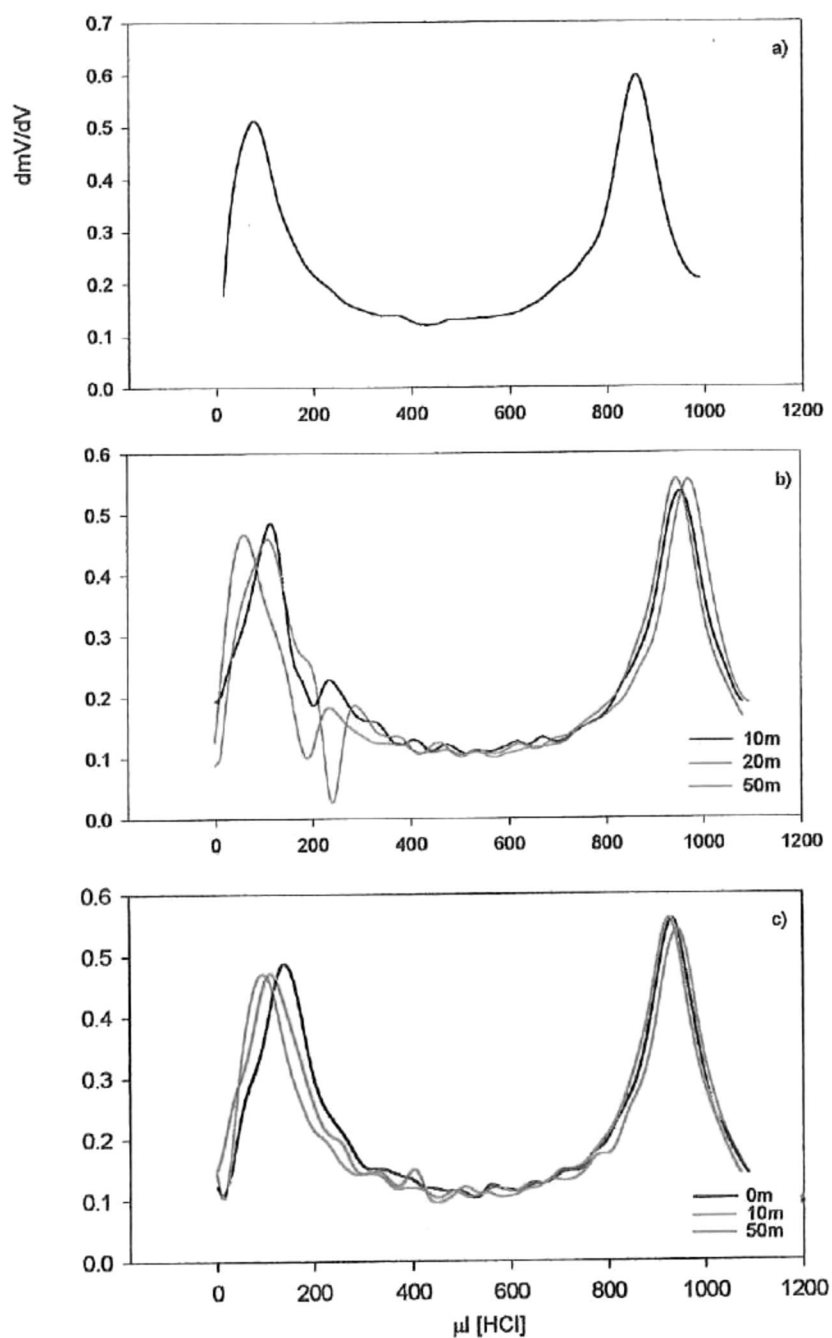


Fig.7.- Curvas de titulación derivada que comparan la forma y altura de los picos. La gráfica (a) corresponde al CRM batch 30; la gráfica (b) corresponde a la muestra de la estación 1 y la gráfica (c) corresponde a la estación 12.

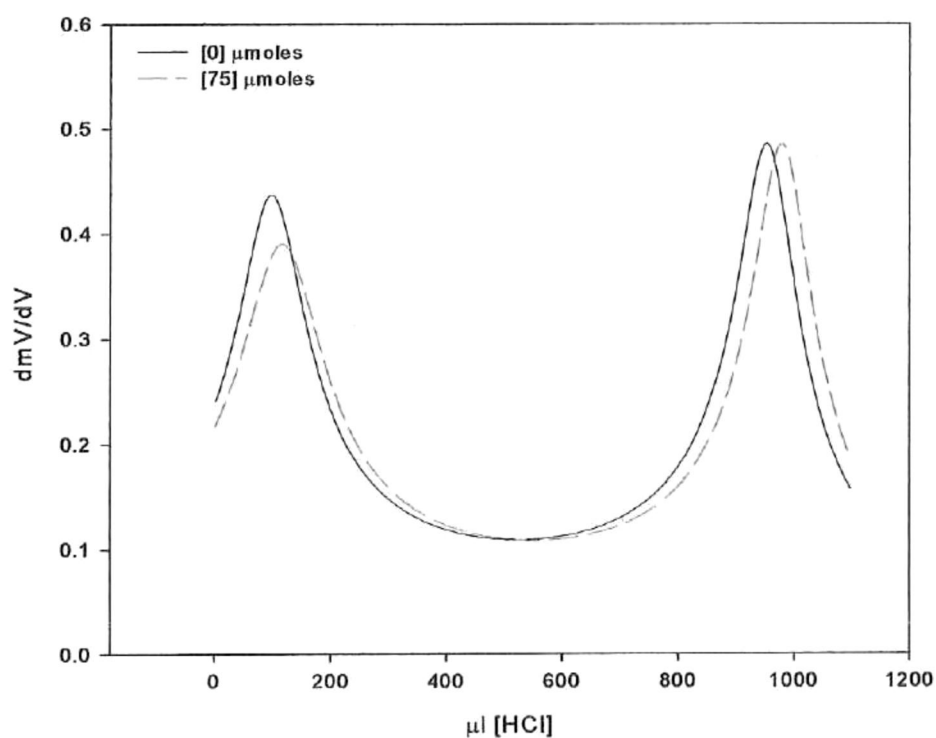


Fig.8.- Curvas de titulación generadas del modelo con y sin ligando. Las condiciones iniciales de la titulación sin ligando fueron las siguientes: pH de 7.961 y un Ct de 2104.8 $\mu\text{moles kg}^{-1}$. La titulación con ligando se efectuó usando un pK de 7.55 incrementando la concentración hasta que se llegó al valor de At medido experimentalmente.

de los picos. Usando la información anterior como herramienta, se analizó el efecto de bases extra en muestras del Golfo de California. Se observó un efecto sobre la A_t medida cuando se compara con valores de A_t calculado a partir del C_t y el pH. Las mayores diferencias se observaron en la parte interna del golfo (primeras cinco estaciones) con una tendencia a disminuir hacia la parte oceánica (Fig.7). Este resultado podría indicar la presencia de bases extras, bajo dos líneas de evidencias:

(1) La deformación de la curva derivada como un indicador de la presencia de bases extras durante mediciones de A_t . Mediante el análisis de los datos de campo con relación al efecto en la forma y altura de los picos de la derivada, fue posible detectar el efecto. Hernández-Ayón (1995) encontró resultados similares, pero con un efecto claro en el segundo pico de la derivada en muestras de una laguna costera. El mismo autor reportó que el efecto era más evidente hacia el interior del cuerpo costero. Estas observaciones fueron atribuidas a la presencia de bases extra titulables. En el golfo, el efecto fue claro en las muestras correspondientes a la parte interior del golfo (primeras cinco estaciones), principalmente, en el primer pico de la derivada (Fig.7). Usando el modelo, fue posible simular el efecto de la base extra. Para este cálculo, se consideró una muestra de la estación uno como representativa. La figura 8 muestra los resultados del modelo en el cual se observa el efecto de la base extra sobre la altura del primer picos de la derivada. La concentración requerida de ligando, para llegar a obtener la alcalinidad total medida, fue de aproximadamente 70 μM (Fig. 8).

(2) La necesidad de ajustar la alcalinidad medida hasta obtener valores similares a los calculados. El sistema del CO_2 en el agua de mar es sabido que puede ser caracterizado

conociendo dos de los cuatro componentes del sistema: Ct, At, pH y fugacidad ($f\text{CO}_2$) (McElligott *et al.*, 1998). El cálculo del $f\text{CO}_2$ a partir del At y Ct es una práctica común en estudios de mar abierto (Wanninkhof *et al.*, 1999), sin embargo, pero esta aplicación no ha sido probada para aguas costeras donde la salinidad, nutrientes, temperatura y aportes de material orgánico suelen ser muy altos. Lo anterior significa que es necesario evaluar la calidad de los datos medidos en este tipo de zonas. En el caso de la alcalinidad, por ejemplo, creemos que nuestro conocimiento y entendimiento de este parámetro es limitado. Para esto, primeramente, analizaremos cómo está definida la alcalinidad total para entender la segunda línea de evidencia. La definición de At se muestra a continuación:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{At} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] & & \\
 + [\text{B(OH)}_4^-] & & \\
 + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] & & \\
 + \text{Nutrientes} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{At} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ + [\text{B(OH)}_4^-] \\ + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ + \text{Nutrientes} \end{array}} \right] & \text{A} \\
 + \text{Bases extras} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{At} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ + [\text{B(OH)}_4^-] \\ + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ + \text{Nutrientes} \\ + \text{Bases extras} \end{array}} \right] & \text{B}
 \end{array}$$

Como se puede observar, At incluye todas las bases presentes en una típica muestra de agua de mar, ya que incluye la fracción A y B en una titulación. La fracción A es la At termodinámica calculada que se obtiene a partir del conocimiento de dos componentes del sistema del CO_2 ; en este caso, se usaron el Ct y el pH, la salinidad, la temperatura y las constantes K_1 y K_2 . La fracción B es la porción que se ignora, que, normalmente en mar abierto, es una cantidad muy pequeña, pero que, por otro lado,

creemos que, en zonas costeras, suele estar presente en grandes cantidades y ser muy variable. Creemos que una parte importante de la técnica de la derivada usada en este trabajo es que dicha fracción sólo afecta la alcalinidad y no la medición del Ct. Los experimentos mostrados anteriormente señalan que concentraciones $< 1 \times 10^{-4}$ sólo afecta a la At y no al Ct, mientras que la forma y altura de los picos si se ven afectados. En este trabajo, se estimó la presencia de la base extra en concentraciones promedio de $80 \mu\text{M}$. A partir de estos resultados, se sugiere utilizar la diferencia entre el At medido menos el calculado como una forma de detectar y cuantificar la presencia de bases extras en muestra de agua de mar.

Finalmente, con la discusión anterior, es claro que los estudios del sistema del CO_2 en zonas costeras y estuarinas requieren de estudiar y evaluar el efecto de bases extras sobre la calidad de los parámetros del sistema del CO_2 . Por ejemplo, la estimación del pCO_2 usando la combinación At-Ct en muestras superficiales de la estación 1 y 2 de este trabajo vierten los siguientes resultados. Sin corregir la At, los valores para la estación 1 y 2 fueron 401.2 y $412.6 \mu\text{atm}$ respectivamente, mientras que, con corrección, (eliminando la fracción "B") los valores fueron 569.5 y $599.4 \mu\text{atm}$, respectivamente. Con lo anterior, queda claro que se cae en errores de subestimación y que la interpretación sería que esa región se comporta cercano al equilibrio cuando en realidad es fuente de CO_2 . De esta manera, podemos concluir que la técnica de la derivada en conjunto con modelos termodinámicos son herramientas útiles en estudios del sistema del CO_2 en zonas costeras.

Referencias

- Bakker, D. C.E., H. J.W. de Baar, Hein P.J. de Wilde (1996). Dissolved carbon dioxide in Dutch coastal waters. *Mar. Chemistry*. 55, 247-263.
- Boehme, Susan E, Christopher L. Sabine, Clare E. Reimers (1998). CO₂ fluxes from a coastal transect: a time-series approach. *Marine Chemistry* 63, 49-67.
- Bradshaw, A.L. y Brewer, P.G. (1988a). High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 1. Presence of unknown protolyte (s)? *Mar. Chem.*, 23: 69-86.
- Buffle, J. (1988). *Complexation Reactions In Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Published by Ellis Horwood Limited
- Clayton, D. T., Byrne, R. H., Breland, J. A., Feely, R. A., Millero, F. J., Campbell, D. M., Murphy, P. P. y Lamb, M. F. (1995). The role of pH in modern oceanic CO₂-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Res.*, 42: 411-429.
- DelValls, T.A. y A.G. Dickson (1998). The pH of buffer based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep-Sea Research I*, 45: 1541-1554.
- Dickson, A. G. y Millero, F. J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Research* 34:1733-1743.
- Dickson, A.G. (1992). The development of the alkalinity concept in marine chemistry. *Marine Chemistry*. 40, 49-63.

- DOE, (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. ORNL/CDIAC-74. Eds. Dickson A.G. and Goyet C.
- Lewis y Wallace, D. W. R. (1998). Program developed for CO₂ system calculation. Oak Ridge National Laboratory. ORNL/CDIA-105.
- Hernández-Ayón J. M. (1995). Desarrollo de un sistema automático, sencillo y preciso de medición de CO₂ total, alcalinidad y pH. Tesis de maestria. Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California.
- McElligott, S., R.H. Byrne, K. Lee, R. Wanninkhof, F.J. Millero, R.A. Feely, (1998). Discrete water column measurements of CO₂ fugacity and pHT in seawater: comparison of direct measurements and thermodynamic calculations. *Marine Chemistry* 60, 63-73.
- McIntyre, F. (1978). End point and equivalence point: a tribute to John Lyman. *Mar. Chem.*, 6:187-192.
- Mehrbach, C., Culbertson, C. H., Hawley, J. E., y Pytkowicz, R. M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, *Limnology and Oceanography* 18:897-907.
- Millero, F.J., J.-Z. Zhang, K. Lee y Douglas M. Campbell (1993). Titration alkalinity of seawater. *Marine Chemistry* 44, 153-165.
- Morel, M. M., J.G. Hering (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley.

- Smith, S. V. y Hollibaugh, J.T. (1993). Coastal metabolism and the oceanic balance. *Rev. Geophys.*, 31(1): 75-89.
- Walsh, J.J., (1991). Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature* 350, 53-55.
- Wanninkhof Rik, Ernie Lewis, Richard A. Feely y Frank J. Millero. (1999). The optimal carbonate dissociation constants for determining surface water pCO_2 from alkalinity and total inorganic carbon. *Marine Chemistry* 65, 291-301.
- Westall J.C. (1986). Microql, Chemical Equilibrium Program In Basic, version2, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis Oregon 97331.
- Whitfield, M. y D.R. Turner (1986). The carbon dioxide system in estuaries-An inorganic perspective. *The Science of the Total Environment*. 49:235-255.
- Wollast, R. y Mackenzie, F. T. (1989). Global biogeochemical cycles and climate. In: Berger, A., Schneider, S., Duplessy, J.-C. (Eds.), *Climate and Geo-Sciences*. Kluwer Academic Publisher, pp. 453-473.

CAPITULO II

Mecanismos importantes de control del sistema del CO₂ en el Golfo de California en condiciones de verano

Resumen

Se presentan los resultados obtenidos durante el crucero oceanográfico MEGAMARCO I realizado del 14 al 28 de septiembre de 1996, de un total de 16 estaciones en las cuales se realizaron lances de CTD y se analizaron variables como: nutrientes (NO₃⁻ y PO₄⁻³), oxígeno disuelto, salinidad, pH, alcalinidad total (At) y CO₂ total (Ct). Se identificaron tres procesos principales que modificaron las concentraciones de CO₂ total: 1) Mezcla, con un control vertical del CO₂ total y pH hasta en 80% observado en las aguas por debajo de los 50 m. Esto fue evidente en la región de las islas. 2) Remoción por fotosíntesis, localizada en los primeros 50m, principalmente en las estaciones centrales con una captación de Ct entre 40 y 140 μmolKg^{-1} . Para este punto se estimó una productividad a partir de la hidrología de 0.3 $\text{grCm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. 3) Remineralización-disolución. Este mecanismo se considera que es muy fuerte en las estaciones del norte en toda la columna de agua y tiene menor intensidad en las estaciones de las islas y del centro del golfo. Los promedios de remineralización-disolución fueron 72, 32 y 36 μmolKg^{-1} para las estaciones del norte, islas y centro, respectivamente. Finalmente, los valores de pCO₂ de la región norte mostraron ser fuente de CO₂ a la atmósfera y los valores fueron más altos aun que los medidos en la región de las islas. Los valores de la región central del golfo muestran valores de pH, Ct y pCO₂ muy cercanos, o ligeramente por arriba, al valor en equilibrio.

Introducción

El Golfo de California es una de las áreas más productivas en el mundo (Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). Cuenta con una región que, por mareas, bombea agua subsuperficial a la superficie de manera continua formando una zona de surgencia claramente visible a través imágenes de satélite. Esta zona está bien localizada y muestra valores máximos de $p\text{CO}_2$ (Simpson, Souza y Lavin, 1994; Santa María del Ángel *et al.*, 1994; Zirino *et al.*, 1997). Ahí los procesos físicos juegan un papel muy importante en la productividad primaria de este ecosistema (Gaxiola-Castro *et al.*, 1995), ya que incrementan las tasas de la productividad primaria y dan como resultado un aumento en la disponibilidad de carbono y nutrientes. La entrada de agua profunda, en combinación con la mezcla vertical en la región de las islas, provoca ser fuente rica en nutrientes y carbono que favorece la alta productividad del golfo (Zirino *et al.*, 1997). Así, las tasas de producción nueva son transferidas a los organismos de niveles tróficos más altos y, de esta manera, apoyan la diversa y compleja cadena alimenticia de esta región.

En el golfo han sido pocos los estudios concernientes al estudio del sistema del CO_2 . Gaxiola Castro *et al.* (1978) en un muestreo espacial en todo el golfo, describieron el comportamiento del pH, alcalinidad total (At) y el CO_2 total (Ct) para la estación de primavera. Encontraron que los valores más bajos de pH y los más altos de Ct se presentaron en la región de las islas. Más recientemente, Zirino *et al.* (1997) sobre la base de la relación encontrada de pH-temperatura por Zirino y Lieberman, (1985), estudiaron la viabilidad de estimar la presión parcial del bióxido de carbono utilizando

mediciones de temperatura, pH y alcalinidad específica, y encontraron viable esta propuesta. Hidalgo-González *et al.* (1997) estudiaron el efecto de las mareas posvivas y posmuertas sobre la $p\text{CO}_2$ en la región de las grandes islas. Encontraron que la marea es una bomba física que acarrea CO_2 de profundidades intermedias a la superficie y de ahí, a la atmósfera. Finalmente, Montes-Hugo *et al.* (1998) estudiaron los flujos netos de $p\text{CO}_2$ en la región norte del Golfo de California en invierno y encontraron que no son significativos.

Como se puede observar, los estudios en torno al sistema del CO_2 han sido muy pocos y la información generada es insuficiente aun para poder conocer y cuantificar los mecanismos de control del ciclo del carbono. El golfo es ideal para este tipo de estudios, ya que cuenta con regiones bien estratificadas, así como áreas con fuertes surgencias y lengüetas costeras o chorros. De esta manera, los cambios de las distintas variables, debidos a los diferentes procesos, tienen un amplio intervalo, comparable a diferencias encontradas en grandes distancias oceánicas.

Objetivos

- Identificar los mecanismos que participan en el sistema del CO_2 .
- Evaluar la medida en que los procesos físicos, biológicos y químicos participan en el ciclo del carbono para el verano

Metodología

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos durante el crucero oceanográfico MEGAMARCO I realizado del 14 al 28 de septiembre de 1996 a bordo del barco "Francisco de Ulloa" en el Golfo de California. Se presentan resultados de un

total de 16 estaciones con un transecto principal a lo largo de la parte media del golfo (Fig.1).

Se realizaron 16 lances usando un CTD Sea-Bird 911 Plus, equipado con sensores de oxígeno, salinidad, temperatura y presión. El CTD estuvo fijo a una roseta con capacidad de 12 botellas muestreadoras marca Niskin de las cuales, se colectaron muestras discretas de nutrientes (NO_3 y PO_4), oxígeno disuelto, salinidad, pH, alcalinidad total (At) y CO_2 total (Ct). Las muestras de nutrientes fueron colectadas en botellas de plástico, las cuales fueron congeladas y, posteriormente, analizadas en el laboratorio utilizando la técnica de Strickland y Parsons, (1972). Los datos de nutrientes fueron generados por Torres-Valdez, (2000). El oxígeno disuelto fue analizado en el barco utilizando el método Winkler con un sistema de microbureta. La salinidad fue determinada utilizando un salinómetro conductímetro marca Beckman y el análisis de pH, At y Ct se realizó de igual forma en el barco, utilizando la técnica de titulación potenciométrica descrita por Hernández-Ayón *et al.*, (1995).

El electrodo fue calibrado utilizando amortiguadores de Tris (hidroximetil)-aminometano (TRIS) y aminopiridina en HCl utilizando agua de mar sintética (DOE, 1994; DelValls y Dickson, 1998). Las titulaciones se realizaron a una temperatura constante de 25°C , mediante un circulador de temperatura constante LO-Temtrol y fue monitoreada mediante un termistor interno en la celda, la cual indicaba que la temperatura fuera la deseada. El ácido usado en la titulación (0.1M de HCl) fue mezclado con NaCl, para llevar la solución a una fuerza iónica similar a la del agua de mar de 0.7.

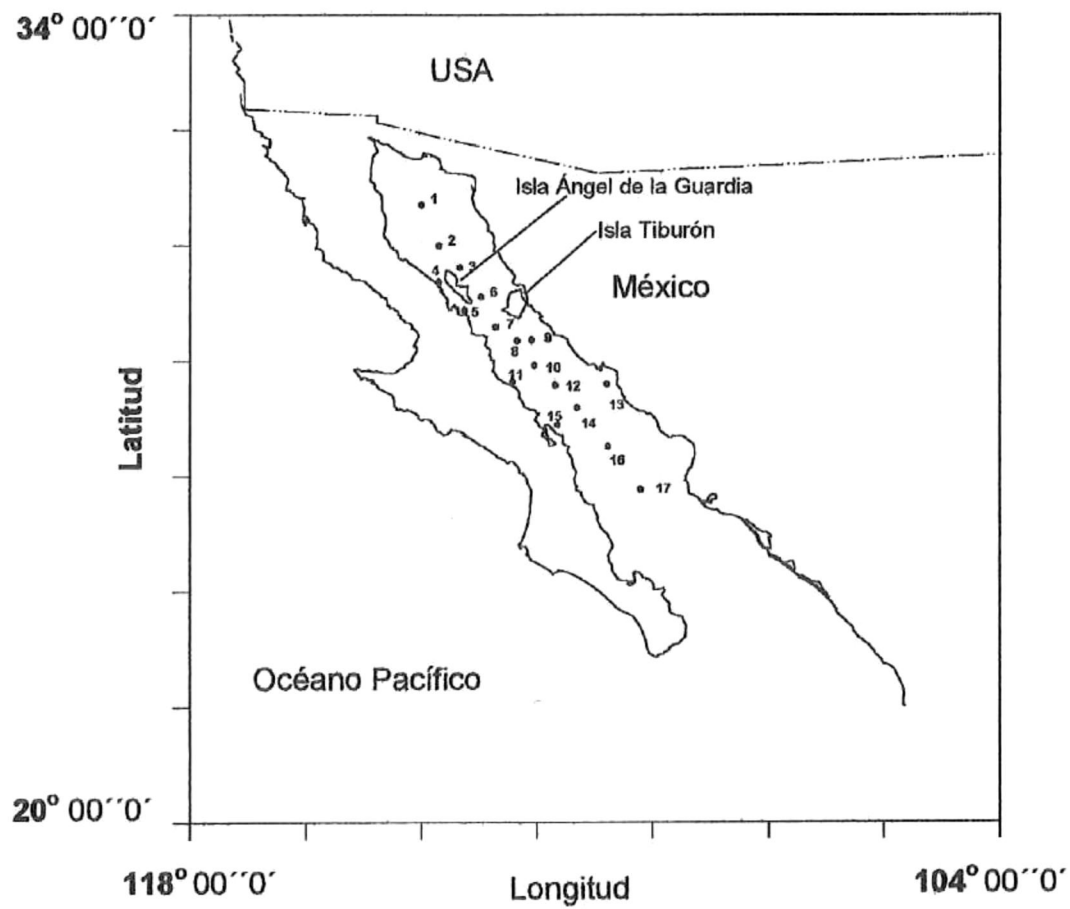


Fig.1.- Área de estudio y ubicación de estaciones.

El ácido usado en la titulación fue estandarizado titulando estándares certificados proporcionados por el Dr. A. Dickson de la Institución Scripps en San Diego. Los análisis de Ct, At y pH, se realizaron de la misma forma como se describió en el capítulo anterior.

El cálculo de la presión parcial del CO₂ se realizó usando el programa CO2SYS (Lewis y Wallace, 1998). Para el cálculo del pCO₂ se utilizó la combinación At-Ct de acuerdo a Lueker *et al.* (2000).

Se calculó también el parámetro de estratificación (ϕ) entre 0 y 100 m como una medida de la mezcla vertical de la columna de acuerdo a Simpson *et al.* (1981).

$$\phi = 1/h \int_0^h (\rho - \bar{\rho})gzdz$$

$$\bar{\rho} = 1/h \int_0^h \rho dz$$

donde h es la profundidad de la columna de agua, ρ es la densidad del agua, $\bar{\rho}$ es la densidad promedio de la columna de agua, g es la aceleración de la gravedad y z es la profundidad. Valores altos de ϕ indican una columna de agua estratificada, mientras que valores bajos indican una columna de agua mezclada.

Resultados

Las figuras 2 y 3 presentan los datos verticales y superficiales de salinidad, temperatura, nitratos (NO₃⁻), fosfatos (PO₄⁻³), Ct, At, pH y pCO₂ (At-Ct). En ambas figuras se presentan los datos de las estaciones centrales colectadas en la embarcación “Francisco de Ulloa”. En general, los datos superficiales de S, Ct, At mostraron un comportamiento similar con valores más altos al norte, los cuales disminuyeron gradualmente hacia el sur del golfo (Fig. 2 y 3). Estas variables mostraron cambios de

35.8 a 34.8, de 2190 a 2050 μmolKg^{-1} y de 2555 a 2370 μmolKg^{-1} , respectivamente. El pH, por el contrario, tuvo valores más bajos de 7.88 en la parte norte y se incrementaron hacia el sur hasta valores de 8.1 en la estación 16 (Fig.2). Cabe señalar que, en las estaciones ubicadas en las islas, los valores de Ct, At y pCO_2 fueron altos e indican la fuerte mezcla que es ya conocida y que transporta aguas ricas en CO_2 a la superficie. Esto se puede observar claramente en las isolíneas verticales de Ct y At en las estaciones 6 a 8 (Fig.2). Las isolíneas del pH, por el contrario, en esas estaciones, muestra valores bajos de pH que llegan a la superficie.

Los resultados verticales y superficiales de temperatura y nutrientes corroboran lo antes mencionado. Por ejemplo, la temperatura muestra valores ligeramente menores de 29°C para la región norte; posteriormente, baja drásticamente hasta valores de aproximadamente 26.5°C entre las estaciones 6-8, como resultados del afloramiento de agua más fría, y se incrementa gradualmente hacia el sur. El nitrato y los fosfatos presentaron un comportamiento inverso al presentado por la temperatura. Ambos nutrientes mostraron valores relativamente altos en la parte norte (3.0 y $0.6 \mu\text{M}$) y aumentan considerablemente en las estaciones de las islas con valores de 6.9 y $0.78 \mu\text{M}$, respectivamente. Para el resto del golfo, los nutrientes disminuyeron hasta presentar, en algunas estaciones, valores no detectables (Fig.3).

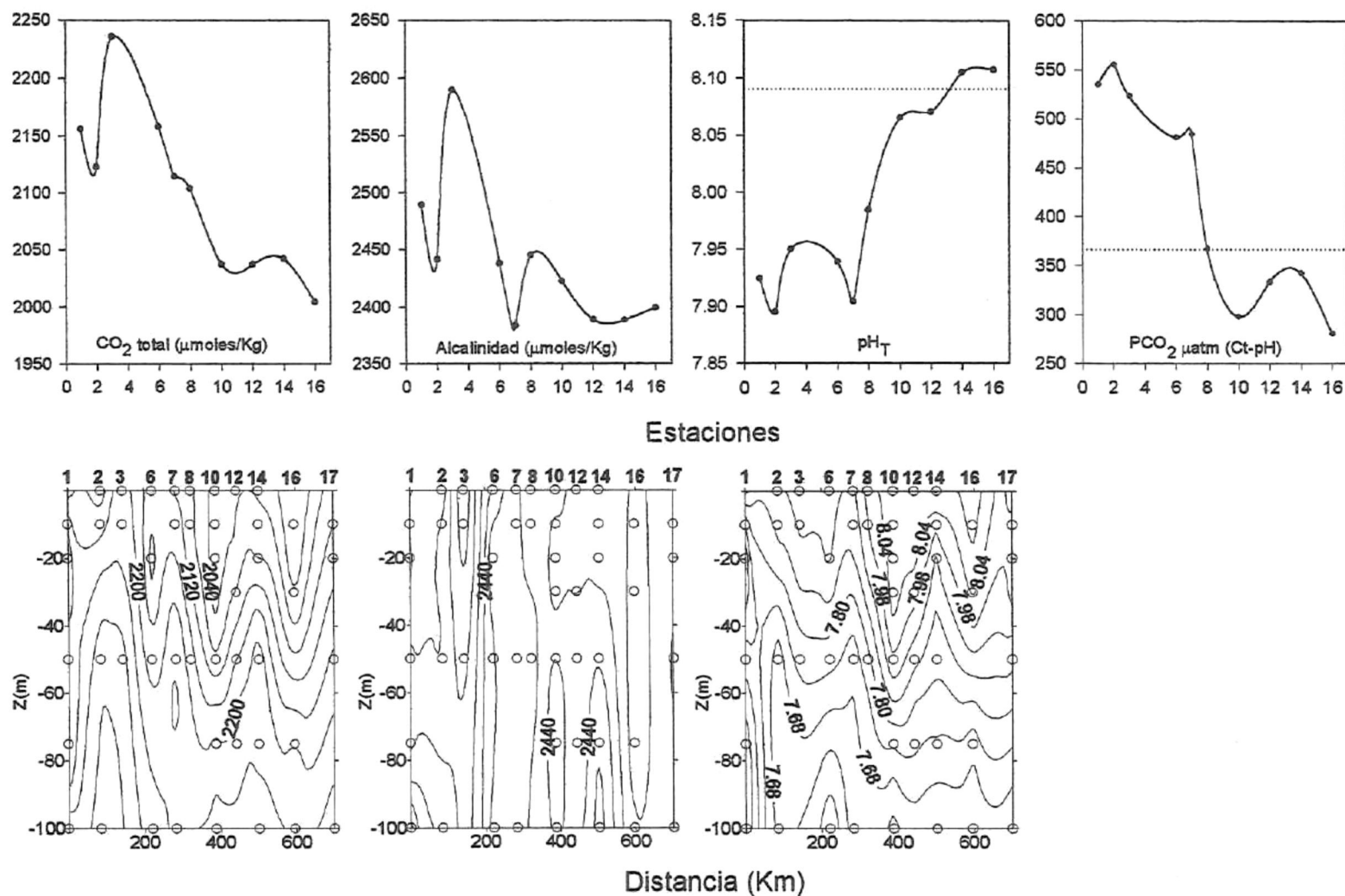


Fig.2.- Las gráficas superiores muestran los valores superficiales a lo largo del golfo. La línea punteada en el gráfico de pH y pCO₂ señala el valor en equilibrio. Las gráficas del fondo muestran el comportamiento vertical del Ct, At y pH.

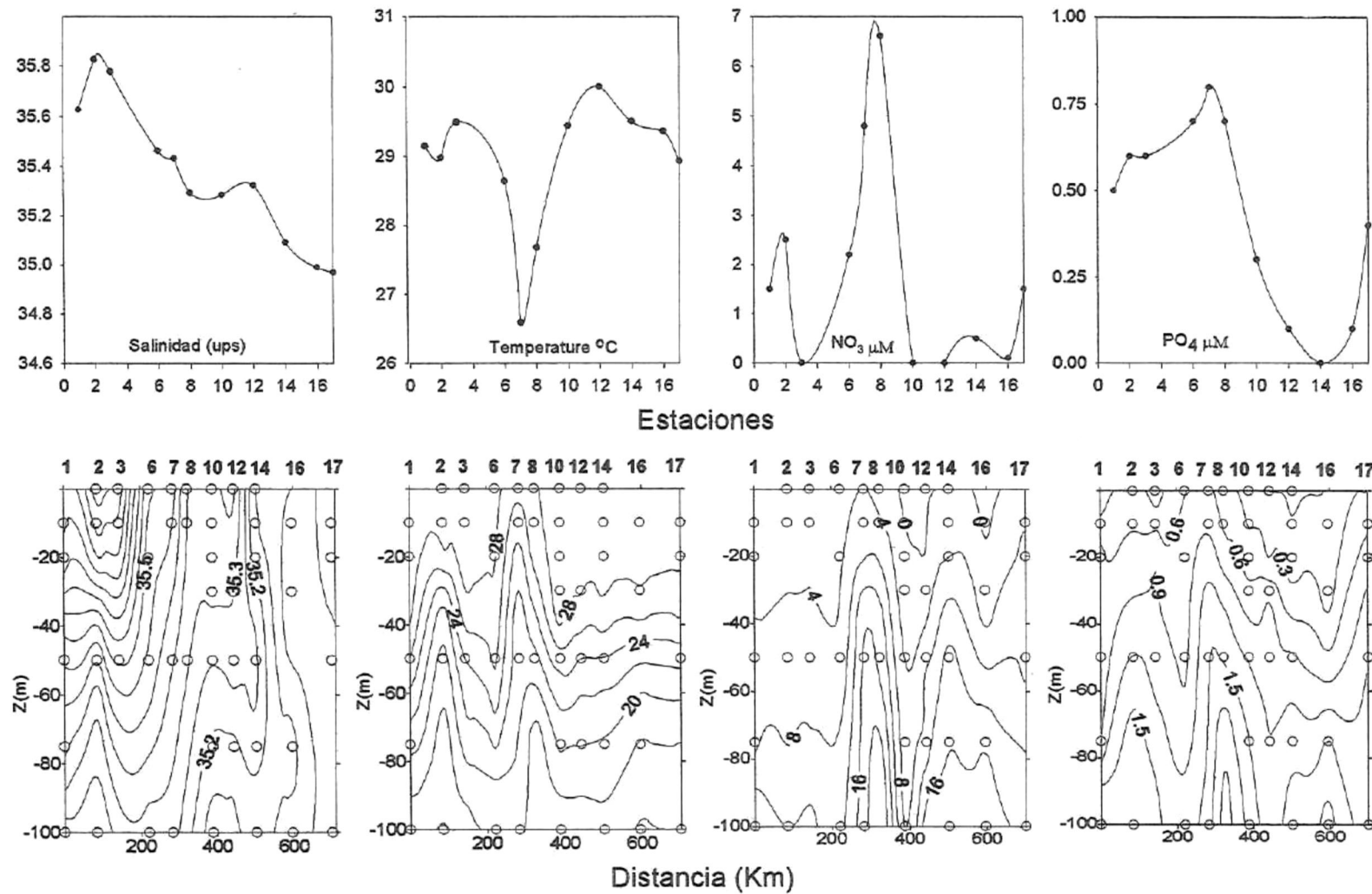


Fig.3.- Las gráficas superiores muestran los valores superficiales, a lo largo del golfo de salinidad, temperatura, nitratos y fosfatos. Las gráficas del fondo muestran el comportamiento vertical de las mismas variables.

La figura 4 muestra los perfiles verticales de sigma-t, los cuales indican la profundidad de las capas de mezcla en distintas estaciones, separadas en tres grupos: (a) estaciones del norte, (b) estaciones de las islas y (c) las estaciones del centro del golfo. La separación se hizo de acuerdo a la similitud mostrada en la forma del perfil y a la provincia biogeoquímica señalada por Delgadillo *et al.* (2000). Primeramente, se puede observar que, en la figura (a), la capa de mezcla fluctúa entre los 20 y los 40 m. Por el contrario, en la figura (b), perteneciente a las islas, la capa de mezcla es muy pequeña y no está claramente definida. En la gráfica (c), se observan perfiles de las estaciones centrales y, en ellas, se puede ver la similitud en su forma y en la capa de mezcla.

Relación pH, Ct vs estratificación

Es importante señalar que en las estaciones 10 a 16, los nutrientes y el Ct disminuyeron su concentración notablemente y el pH aumentó. En dichas estaciones, como se señaló, las capas de mezcla fluctuaron entre 50 y 60 m. La profundidad de la capa de mezcla nos sugiere las condiciones de energía que predominan en esas regiones, como alta o baja mezcla por viento o alta o baja incidencia de calor. Para esto, ayudándonos del parámetro de estratificación (ϕ), es posible asignar un valor que nos represente tal proceso físico indicando que tan mezclada está la columna de agua (Fig.5). El parámetro de estratificación asigna valores cercanos a cero cuando la columna está bien mezclada y el valor se incrementa de manera proporcional conforme se estratifica más el agua. En el golfo, como se observa en la figura 4, los perfiles de densidad muestran diferencias de sigma-t entre superficie y fondo, de 4.5 para el norte

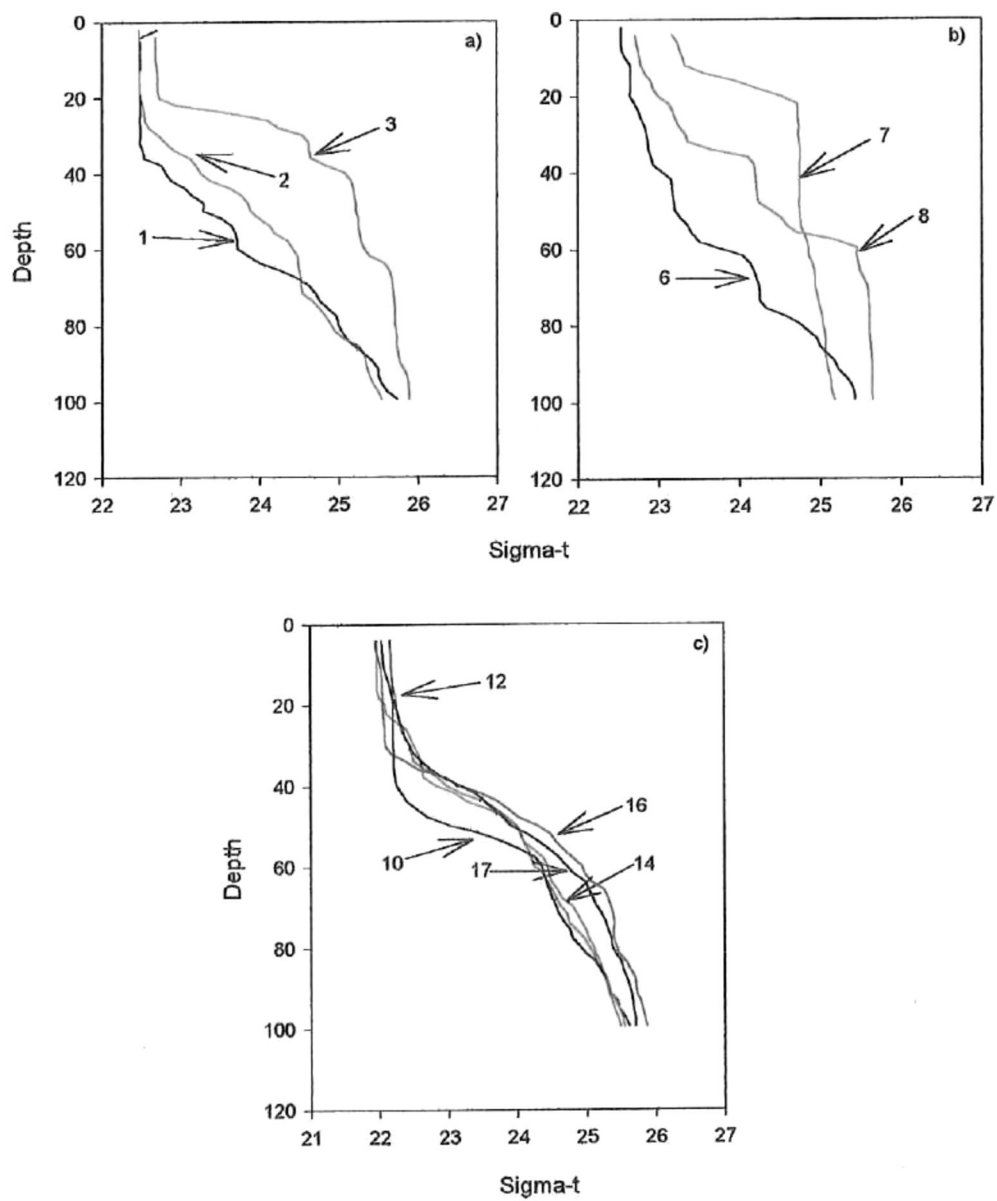


Fig.4.- Perfiles de Sigma-t agrupados por regiones y de acuerdo a su forma de la estructura vertical. a) Región norte, b) Región sur y c) Región central. Las flechas indican la estación.

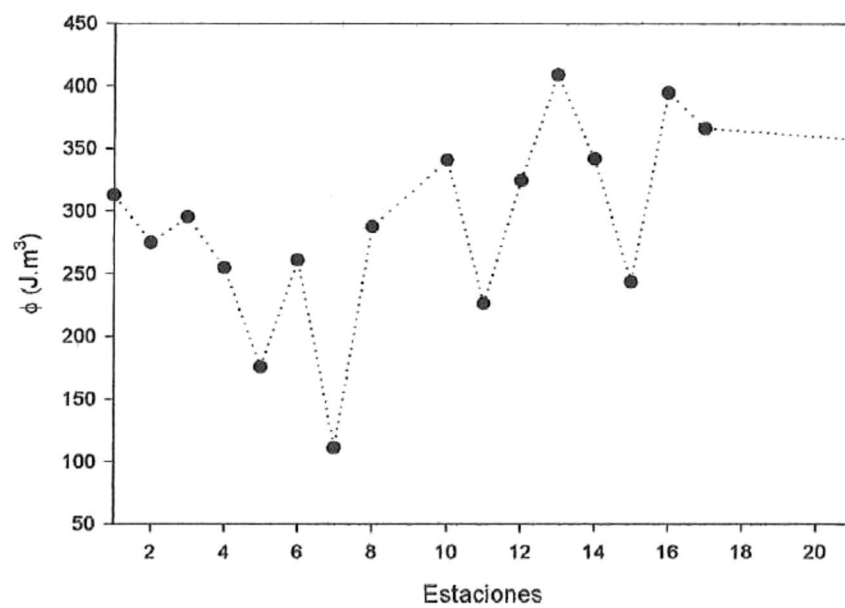


Fig.5.- Parámetro de estratificación para los primeros 100m.

del golfo, de 2.5 en las islas y de 5 para la parte central del golfo. La región de las islas mostró las más bajas temperaturas que se asocian con los más bajos valores de estratificación entre 110 J m^{-3} , los cuales se incrementan gradualmente hacia el sur llegando a valores de 420 J m^{-3} . En el caso de la parte norte del golfo, se encontraron valores máximos de 300 J m^{-3} (Fig.5).

Cuando graficamos pH vs ϕ podemos ver que existe una relación directa y una inversa entre el Ct vs ϕ (Fig.6). Ambos casos señalan un mismo proceso y es que los procesos biológicos están eliminando del medio al CO_2 inorgánico, debido a procesos de fotosíntesis, lo que se ve reflejado en la disminución del Ct. Por otro lado, al ser removido el Ct, el pH aumenta ante la liberación de OH^- durante el consumo de Ct. Lo interesante en este punto es que los organismos, al obtener condiciones óptimas de temperatura y estabilidad de la columna, efectúan su labor en la fotosíntesis y lo reflejan en los valores altos de pH y bajos de Ct.

pH en equilibrio

El sistema del CO_2 puede ser descrito al conocer dos de los cuatro componentes de este sistema. Si se pretende conocer el Ct o el pH en equilibrio con la atmósfera, un camino es determinar la alcalinidad específica y la concentración de la PCO_2 de la atmósfera. En la figura 2, se mostró como la alcalinidad y la salinidad se incrementan claramente de sur a norte, pero con dos rasgos característicos. Uno corresponde a los valores de las estaciones del norte de las islas con los valores superficiales más altos de alcalinidad. El promedio obtenido para esa región para los primeros 50 m fue $2468.76 \mu\text{molKg}^{-1} \pm 19.52$. La segunda característica fue que los valores fueron más pequeños

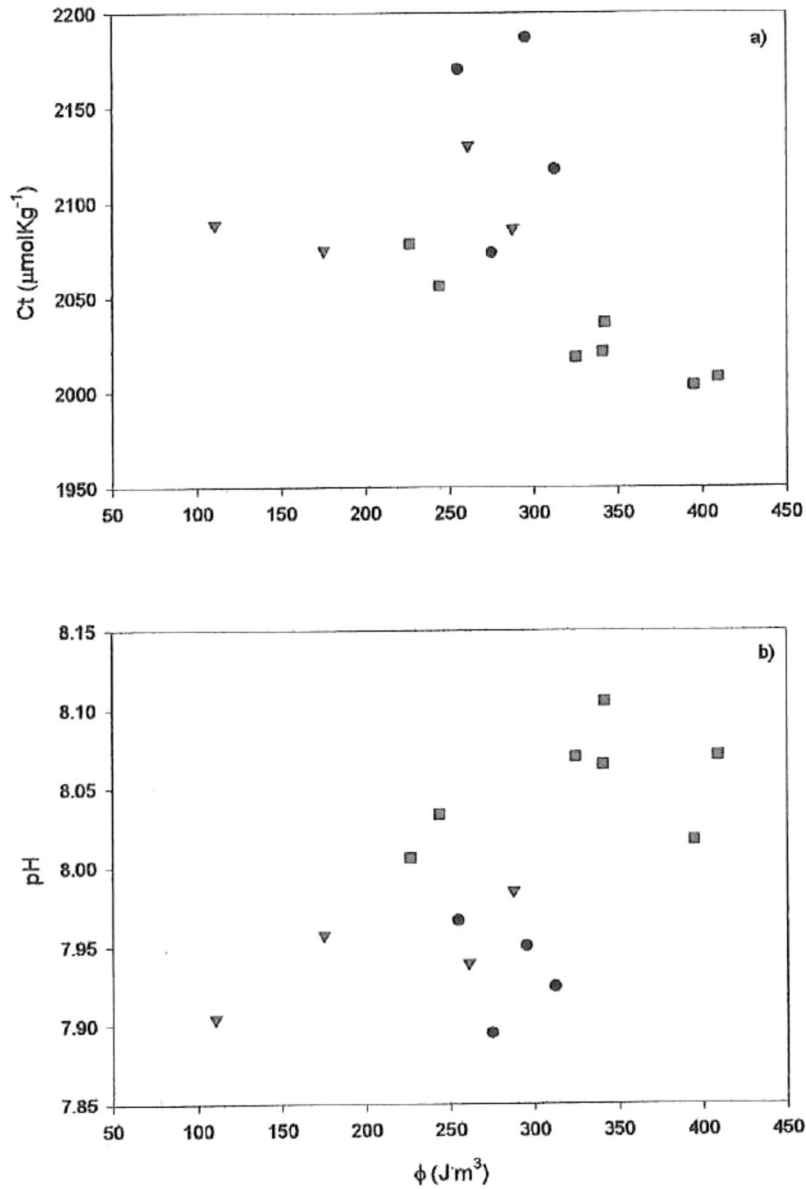


Fig.6.- C_t y pH contra el parámetro de estratificación. a) C_t vs ϕ y b) pH vs ϕ . Los círculos negros representan la región norte. Los triángulos, la región de las islas; y los cuadros la región central.

para las estaciones al sur de las islas con un promedio, en los primeros 50 m, de $2375.7 \pm 26 \mu\text{molKg}^{-1}$. Con los datos de la región sur de las islas, se obtuvo la alcalinidad específica con un valor de 0.1226 ± 0.0015 . No se utilizaron los valores del norte debido a la presencia de bases extras; este tema se explicó ampliamente en el capítulo anterior. En marzo de 1997, se realizó otro muestreo a bordo del “Francisco de Ulloa” y se determinó la alcalinidad específica para los primeros 50m en las estaciones del sur 14 a 21 utilizando un sistema de titulación distinto a cargo del Dr. Andrew Dickson. El valor obtenido fue de 0.1222 y se puede observar que dicho valor es prácticamente igual al medido en este trabajo.

Con esta información y considerando que la concentración de la PCO_2 en la atmósfera es de $360 \mu\text{atm}$, se determinó que los valores de pH y Ct en equilibrio fueron de 8.09 y $2014 \mu\text{molKg}^{-1}$, respectivamente. En la figura 2, se pueden ver las gráficas correspondientes al Ct, pH y pCO_2 , que, por un lado, muestran que las estaciones de las islas hacia el norte están saturadas con CO_2 y que el sistema actúa como fuente de CO_2 . Por otro lado, las estaciones del sur de las islas muestran insaturación con CO_2 e indican que el sistema para esta región actúa como sumidero de CO_2 .

Discusión

Relación pH, CT vs salinidad

Se graficó salinidad contra el Ct y el pH con el objetivo de tratar de identificar procesos diferentes a los debidos a mezcla (Fig.7). En ambas figuras, se puede observar el comportamiento con relación al área y también respecto a si es superficial ó profundo. En la figura 7a, por ejemplo, se puede observar el Ct y su relación con la salinidad. En ésta se nota claramente la separación de tres grupos de datos: 1) Los que están sobre la línea de mezcla y que indican que las concentraciones medidas se pueden explicar por procesos de mezcla. En este punto se pueden observar datos de niveles profundos de las tres regiones que están sobre la línea; sin embargo, los datos pertenecientes a las islas, en su mayoría, siguen la línea de mezcla. 2) Los datos que están por debajo de la línea de mezcla y que indican que estos valores de Ct, de alguna manera, están siendo removidos del medio. Esta remoción se podría explicar por fotosíntesis, ya que se puede ver claramente que son datos superficiales. Otros procesos serían precipitación o liberación de CO_2 a la atmósfera. 3) Los datos que están por arriba de la línea de mezcla y que señalan que, de alguna forma, están siendo añadidos al medio. En este grupo, se observa que los datos, tanto profundos como superficiales, pertenecen principalmente a la región norte y sugieren que su procedencia sea el resultado de remineralización, respiración o disolución.

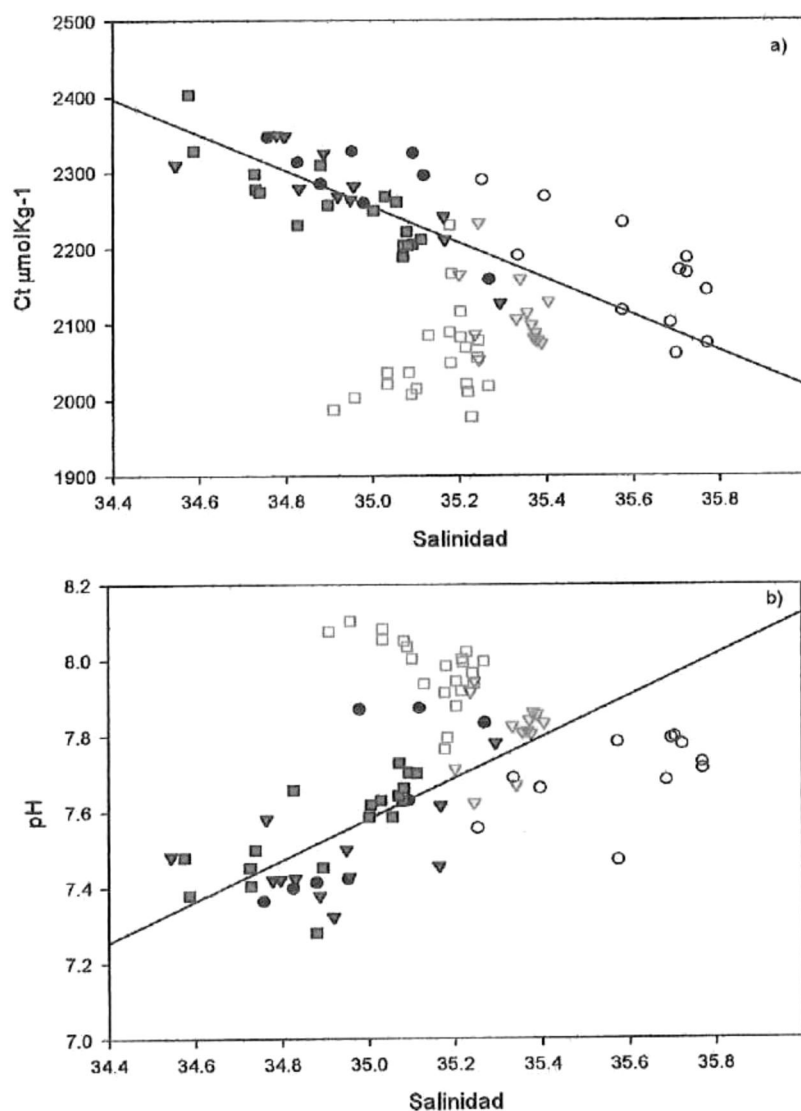


Fig.7.- Mediciones de Ct (a) y pH (b) de superficie y fondo contra la salinidad. Los círculos señalan la región norte. Los triángulos, representan la región de las islas; y los cuadrados a la región central. Los símbolos claros señalan a los datos superficiales (<50m) y los símbolos llenos señalan los datos de fondo (>50m). La línea continua representa el proceso de mezcla.

En el caso del pH, se observa un proceso similar en la figura 7b. Se observan valores altos de pH en datos superficiales de la región central, datos sobre la línea de mezcla pertenecientes a la región de las islas y datos de bajo pH que están por debajo de la línea de mezcla pertenecientes a la región norte. Es importante señalar que la medición del pH y del Ct fueron independientes y que generaron la misma información. Lo anterior corrobora que el pH es una medida de cambios de Ct.

De acuerdo a la información anterior, se puede mencionar que, de la información generada y para el mes en que se colectó la información, tres son los procesos que se pueden notar claramente. Por un lado, en la región norte se encontraron los valores más altos de $p\text{CO}_2$ y Ct que indican la saturación de CO_2 , probablemente debido al alto contenido de material orgánico suspendido reportado en esa región (García-de Ballesteros y Larroque, 1976) y por la alta tasa de respiración del mismo material (Montes-Hugo *et al.*, 1997). Por otro lado, la región de las islas con altos valores de $p\text{CO}_2$ son resultado del alto efecto de mezcla (Zirino *et al.*, 1997; Hidalgo-Gonzalez *et al.*, 1997). Cabe señalar que los valores de $p\text{CO}_2$ de la región norte fueron más altos que los medidos en la región de las islas. Finalmente, la región central del golfo muestra valores de pH, Ct y $p\text{CO}_2$ muy cercanos o ligeramente por arriba del valor en equilibrio. Hasta este punto, resulta interesante cuantificar los tres efectos antes mencionados:

- 1) Proceso de mezcla observado en las aguas por debajo de los 50 m y que fue muy evidente en la región de las islas; 2) Procesos de remoción ocurrido en los primeros 50m, principalmente, en la región central, debidos a procesos como fotosíntesis,

precipitación o flujo de CO₂ a la atmósfera y 3) El aporte de Ct muy probablemente debido a procesos de remineralización, disolución o respiración.

Efectos de mezcla sobre el Ct

Para realizar estimación del efecto por mezcla, se utilizaron las fracciones de las masas de agua para este muestreo por Delgadillo (2000), quien identificó la presencia de cuatro masas de agua: Agua del Golfo de California (AGC), Agua Superficial Ecuatorial (ASE), Agua Subsuperficial Subtropical (ASST) y Agua Intermedia del Pacífico (AIP). Para calcular las fracciones de las diferentes masas de agua, se utilizó un método conocido como "Optimum Multiparameter Analysis" (OMP). Para esto, el autor realizó un análisis hidrográfico usando los datos de temperatura, salinidad y oxígeno. El método consiste en resolver un sistema de ecuaciones lineales, en el cual estén representadas las ecuaciones de conservación de volumen, de conservación de sal (S), de conservación de calor (T) y de conservación de oxígeno (O), respectivamente, dado que fueron cuatro masas de agua. Las ecuaciones son:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

$$x_1 * S_1 + x_2 * S_2 + x_3 * S_3 + x_4 * S_4 = S_{obs}$$

$$x_1 * T_1 + x_2 * T_2 + x_3 * T_3 + x_4 * T_4 = T_{obs}$$

$$x_1 * O_1 + x_2 * O_2 + x_3 * O_3 + x_4 * O_4 = O_{obs}$$

x_i = representa la fracción de cada una de las masas de agua fuente. S_{obs} , T_{obs} y O_{obs} son la salinidad, la temperatura y el oxígeno medido a cada profundidad en cada una de las estaciones de cada crucero. En notación matricial, el sistema se puede expresar como $A * x = d$, donde A es una matriz modelo, la cual define las características

fisicoquímicas de cada masa de agua; d es la composición observada de una muestra específica en el Golfo de California; y x es un vector columna cuyos elementos son las fracciones de cada masa de agua que queremos estimar. La ecuación de conservación se debe añadir, dado que la suma de la contribución de las masas de agua fuente debe explicar el 100% del volumen de la muestra y, además, la contribución de cualquiera de las fuentes tiene que ser positiva. En este trabajo, las ecuaciones y los datos de entrada fueron normalizados usando una transformación Z . Al resolver el sistema se encontró que, para el verano, en los primeros 50m de profundidad, pudieron explicarse por la mezcla del 36% de ASST, 57% de AGC y 7% de ASE. Además, en las aguas profundas de la región de las islas se observó un aporte de AIP de hasta un 30% (Delgadillo, 2000).

Con las fracciones anteriores, se procedió a realizar los cálculos del C_t en función de la contribución de las diferentes masas de agua. Para ello, se asignaron valores de CO_2 total a cada una de las diferentes masas de agua, promediando aquellas concentraciones medidas en el intervalo de salinidad y temperatura reportado por Torres-Orozco, (1993) para cada masa de agua. El criterio anterior se hizo suponiendo que el valor asignado es el que le correspondería como agua fuente. Los valores promedio asignados fueron 2141.7, 2000.9, 2259.9 y 2341 $\mu mol Kg^{-1}$ para AGC, ASE, ASST y AIP, respectivamente. En la figura 8, se presentan los resultados de los valores obtenidos a partir de las fracciones, y se muestran los resultados de C_t (medido-calculado) vs C_t medido. En esta gráfica se puede observar un grupo de datos superficiales y de fondo de las tres regiones que están sobre la línea cero, lo cual indica

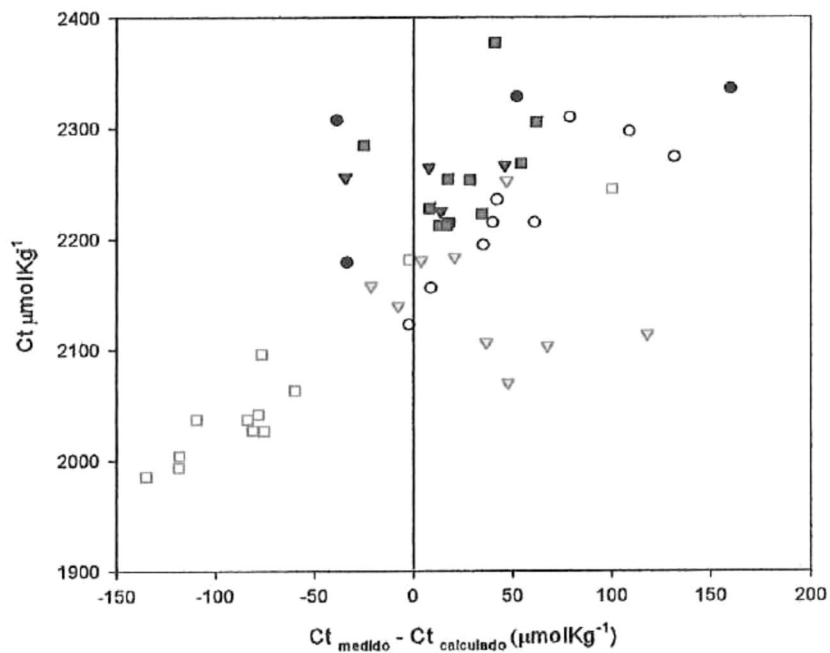


Fig.8.- Mediciones de Ct de superficie y fondo contra la diferencia del Ct medido menos el calculado. Círculos señalan la región norte. Los triángulos representan la región de las islas; y los cuadrados a la región central. Los símbolos claros señalan a los datos superficiales (<50m) y los símbolos llenos señalan los datos de fondo (>50m).

que la concentración se explica por mezcla. Los datos pertenecientes a la región de las islas, en su mayoría, se explican por mezcla. Se observan también datos negativos principalmente, superficiales que representan el Ct que ha sido removido y datos positivos que representan la adición de Ct debida a remineralización, pero en ella se observan datos superficiales y profundos. La gráfica señala que la remineralización se presenta muy clara en las estaciones del norte en toda la columna de agua y en algunas estaciones del centro como la 10 y 14. Por otro lado, los valores negativos más altos se encontraron en las estaciones superficiales del centro entre las estaciones 10 a la 16. Como se puede observar, los resultados encontrados son los mismos que se encontraron en la gráfica 7. En la tabla I, se presentan las R^2 entre la diferencia de Ct medido menos el calculado para los primeros 50m y el total de los datos por regiones.

Tabla I.- Regresiones lineales (R^2) al 95% de confianza entre el Ct medido y el calculado por fracciones de masa en las diferentes regiones.

Datos	Norte	Islas	Centro
1 ^{eros} 50 m	0.44	0.87	0.50
Todos los datos	0.33	0.88	0.76

Los resultados de esta tabla nos indican que los procesos de mezcla fueron muy fuertes en la región de las islas con valores mayores a 80% incluyendo los de superficie, y con valores altos en la región central cuando se incluyen todos los datos. Otros autores similarmente encontraron que 80% de la distribución de nutrientes y cadmio para el mismo muestreo podía ser explicada por mezcla en la región de las islas (Torres-Valdes, 2000; Delgadillo-Hinojosa, 2000).

Para la región central en los primeros 50m, el proceso de mezcla participó en 50%. Para la región norte, el proceso de mezcla indica que participó de una forma moderada con valores entre 30 y 40.

Remoción del carbono por procesos biológicos

Se ha demostrado que el pH es un indicador de procesos biológicos (Zirino *et al.*, 1997), ya que los cambios en el pH medidos en el golfo, en este trabajo, se deben principalmente a cambios en el Ct como se pudo observar. En la figura 6, se pudo advertir la relación que presentaron el Ct y pH con el parámetro de estratificación. Esto significa que dicha relación, nos indica las condiciones de energía que predominan en esas regiones, como alta o baja mezcla por viento o alta o baja incidencia de calor. Una vez que las condiciones son las óptimas, el consumo de carbón por fotosíntesis se hace notar. Lo anterior señala que la relación que existe entre el Ct y el pH con la estratificación pudiera funcionar como indicador de productividad, aportando, además, las condiciones de la columna de agua en la que se están dando. En el invierno de 1990, en el Golfo de California, se encontró una relación entre (ϕ) y la productividad para la región del centro del Golfo de California. Esta región presentó moderada estratificación con los valores más altos de clorofila integrada y de productividad primaria. Mientras tanto, en las regiones de alta turbulencia, como el caso de las islas, se presentaron los valores más bajos de (ϕ) y de productividad primaria (Gaxiola *et al.*, 1995). En la figura 6, se pudo observar que existe una tendencia con altos valores de pH asociados a altos valores de (ϕ) y que corresponden a la región central donde se encontraron las más altas concentraciones de clorofilas y de productividad orgánica reportadas. En la figura 2, se

puede advertir como en las estaciones ubicadas entre la estación 10 y 16 presentan los valores más altos de pH y las concentraciones más bajas de Ct y pCO₂. Además, se reporta que en esa zona se midieron las mayores concentraciones de clorofila obtenidas para el mismo crucero con valores máximos de 0.45 mg m⁻³ (Macías, 1999).

En este trabajo, la productividad gruesa se estimó a partir de la hidrología de una forma similar a la realizada por Minas *et al.* (1986). Estos autores, en su trabajo, utilizaron una combinación de los modelos de nutrientes de Broenkow (1965) y del tiempo de residencia de Bowden (1977). En este trabajo, en vez de utilizar los nutrientes, se utilizó el carbón inorgánico medido. El modelo de Bowden (1977) consiste en estimar el tiempo transcurrido (Δt) midiendo la ganancia de calor (ΔQ) en aguas de surgencia durante su transporte. Para calcular el ΔQ , se debe calcular primero el incremento de temperatura (ΔT) en las aguas de surgencia. Esto se hace utilizando diagramas T-S y supone una línea de mezcla entre las aguas frías que son fuente de la surgencia y las aguas templadas superficiales que viajan mar adentro. En este trabajo, en lugar de usar el diagrama T-S, se utilizaron las fracciones para quitarle la porción debida a mezcla a los valores medidos. Para calcular ΔQ se utilizó la siguiente ecuación:

$$\Delta Q = \rho C_p \int \Delta T \, dz$$

Donde z es la profundidad de la columna de agua, ρ es la densidad y C_p es la capacidad específica del agua de mar. Para los cálculos, se consideró $\rho C_p = 1$. Obtenido el ΔQ , entonces, se puede obtener el Δt a partir de la ecuación:

$$\Delta t = \Delta Q / Q_0$$

Donde Q_0 es el calor neto, el cual es la diferencia entre el calor grueso (Q_s) y la pérdida de calor por evaporación (Q_e); la radiación que se regresa (Q_b); y el calor que se pierde por conducción (Q_c).

$$Q_0 = Q_s - (Q_e + Q_b + Q_c)$$

El valor de Q_0 utilizado para los cálculos fue el promedio para la región central con un valor de 121.7 W m^{-2} (Castro *et al.*, 1994). Ya obtenido el Δt , se utilizó la expresión ($\Delta C_t \times \Delta t^{-1}$) para calcular la productividad. La estimación se hizo para la estación 14 en la cual se obtuvieron datos de C_t hasta 500 m. Con esta información, la productividad calculada, para la región central, fue de $0.3 \text{ grCm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. El valor de productividad obtenido es un valor pequeño y es muy cercano a la POP medida de $0.5 \text{ grCm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para la primavera tardía por Valdez-Holguin *et al.* (1995). No se pasa por alto lo limitante de este método; sin embargo, junto con este valor pequeño de productividad hubo valores muy bajos de clorofilas de entre 0.1 a 0.4 mgm^{-3} (Macías, 1999). Recientemente, Santamaría del Angel *et al.* (1999) reportaron para el verano valores de clorofilas para el golfo que fluctúan entre 0.1 y 0.2 mgm^{-3} , y atribuyeron estas bajas concentraciones a la alta estratificación de verano. Es importante señalar que, para el verano existe una limitada información de mediciones de POP para el golfo.

En las figuras 6 y 7 se señaló que la disminución de C_t de un grupo de datos pertenecientes a la región central se atribuía a la actividad biológica. Algo que es necesario señalar es que, además de la remoción biológica, dos procesos adicionales podrían disminuir la concentración de C_t : (1) precipitación y (2) flujo de CO_2 a la atmósfera. Sin embargo, ambos casos se descartan para los primeros 50 metros por los

siguientes argumentos: Respecto al primer punto, es importante resaltar que los datos que señalan remoción de Ct pertenecen a los primeros 50m. Para este punto, se explicó anteriormente que la alcalinidad específica calculada a partir de la alcalinidad total y normalizada por salinidad se mantenía constante en los primeros 50 metros; en la figura 9, se puede ver que para dicha región aún en niveles profundos se observa que existe disolución. Para el segundo punto, de acuerdo a los resultados mostrados en la figura 2, el pCO_2 ($At-Ct$) calculado indica que, a partir de la estación 10 en adelante no existe un ΔpCO_2 ($pCO_{2atm}-pCO_{2agua}$) hacia la atmósfera, por el contrario, para esa región indica que es un sumidero de CO_2 .

De la información anterior, se podría concluir que la remoción observada de Ct en las estaciones al sur de las islas se debe a procesos biológicos y que, aunque el valor de POP fue pequeño, este proceso representa cambios de Ct entre 50 y $140 \mu mol Kg^{-1}$ en los primeros 50 m. Se consideró un error del método de $\pm 40 \mu mol Kg^{-1}$ que corresponden a dos veces el valor de la desviación estándar con respecto al valor calculado por Delgadillo-Hinojosa (2000). Los cambios de Ct encontrados en un Δt calculado anteriormente de aproximadamente 389 días corresponde a la baja POP estimada en este trabajo.

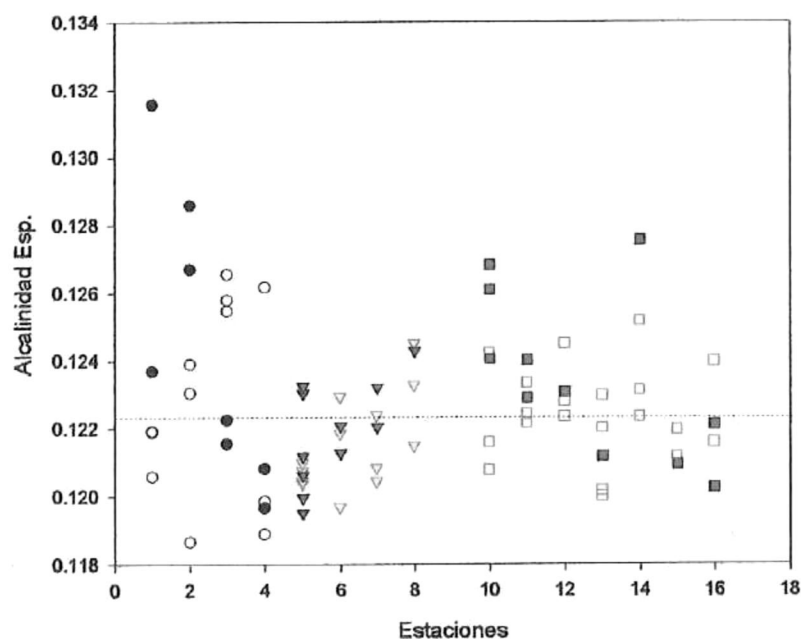


Fig.9.- Alcalinidad específica de superficie y fondo con respecto a las estaciones indicadas en fig.1. Círculos señalan la región norte, triángulos representan la región de las islas; y los cuadrados, la región central. Los símbolos claros señalan los datos superficiales (<50m) y los símbolos llenos, señalan los datos de fondo (>50m).

Adición de carbono

Los procesos que adicionan CO_2 a la columna de agua, como se mencionó, pueden ser la remineralización, respiración, disolución de CO_2 de la atmósfera por la quema de combustibles y la disolución de carbonato. Hasta este punto, ninguna de las dos posibilidades se puede descartar, ya que, en la figura 8, se muestra que un grupo de datos de superficie y fondo de la zona central y, principalmente, del norte del golfo están enriqueciendo con CO_2 la columna de agua. La remineralización es conocida como un proceso en el cual, primeramente, material orgánico particulado es producido en la zona eufótica a través de la fotosíntesis utilizando nutrientes y carbón. Posteriormente, el material se hunde y es oxidado por procesos bacterianos, utilizando oxígeno y liberando carbón inorgánico y nutrientes a la columna de agua. Este proceso, a su vez, libera una cantidad de ácido que reacciona con carbonato de calcio particulado, y la disolución de carbonato particulado consume iones hidrógenos y adiciona iones de calcio y carbón inorgánico al agua de mar (Zhang, 2000). El mismo autor menciona que una aproximación para cuantificar la remineralización se produce al examinar los productos del proceso de remineralización como el Ct, los nutrientes y el ión hidrógeno.

La determinación de las fracciones permitió separar la adición de Ct. En la figura 8, se muestran aquellos datos positivos de Ct que sugieren remineralización o disolución. Se puede ver, en este gráfico, que la zona norte es la que presentó los aportes más altos de Ct. Al graficar la alcalinidad específica (As), se puede notar que las estaciones del norte señalan la existencia del proceso de disolución de carbonatos muy

marcada, con valores altos de As y con una pendiente muy pronunciada que disminuye hacia la estación 6 (Fig.9). Puede notarse, además, que las muestras son de superficie y fondo. Posteriormente, las estaciones de las islas (de superficie y fondo) siguen un mismo patrón, muy cercano al promedio medido de 0.122 ± 0.002 . Lo mismo ocurrió con los datos de la región central, pero hay un aumento que sugiere disolución hacia las estaciones 10 y 14, las cuales corresponden a muestras de fondo. Estimando el proceso de remineralización-disolución por regiones, los resultados señalan que en la región norte el proceso fluctúa entre 40 y 170 μmolKg^{-1} , entre los 40 y 120 μmolKg^{-1} en las islas y entre 40 y 100 μmolKg^{-1} en la región central. Los promedios fueron 70, 32 y 36 μmolKg^{-1} respectivamente. Cabe señalar que los valores más altos de At, alcalinidad específica y Ct en la estación norte parecen provenir de procesos de remineralización-disolución de carbonatos en toda la columna de agua. En las islas, se observa parte de este mismo proceso pero no tan marcado.

Es claro que son necesarios estudios más completos para que señalen que, efectivamente en la parte central, se llevan a cabo procesos importantes de remineralización. Por otro lado, se desconoce mucho acerca de la química de la parte norte. Mediciones como las de este trabajo, en conjunto con mediciones de productividad y de materia orgánica disuelta, permitirán entender mejor la dinámica y la variación del Ct. Además, contribuirán al desarrollo de mejores modelos que permitan predecir el funcionamiento de cuerpos costeros como el golfo.

Referencias

- Álvarez-Borrego, S. y Lara-Lara, J. R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. En: J.P. Dauphin and B.R.T. Simoneit (eds.). The Gulf and Peninsular Province of the Californias. Mem. Am. Assoc. Petrol. Geol., 47: 555-567.
- Bowden, K. F. (1977). Heat budget considerations in the study of upwelling. En M. Angel [Ed.]. A voyage of discovery. Pergamon. 277-290.
- Broenkow, W. W. (1965). The distribution of nutrient in the Costa Rica Dome in the eastern tropical Pacific Ocean. Limnol. Oceanogr. 10: 40-52.
- Castro, R., M. F. Lavin y P. Ripa (1994). Seasonal heat balance in the Gulf of California. J. Geophys. Res., 99: 3249-3261.
- Delgadillo Hinojosa F. (2000). Biogeoquímica de metales en el Golfo de California. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.
- DOE, (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. ORNL/CDIAC-74. Eds. Dickson A.G. and Goyet C.
- DelValls, T.A. y A. G. Dickson (1998). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic seawater. Deep-Sea Res. 45, 1541-1554.

- Hernández-Ayón J. Martín, (1995). Desarrollo de un sistema automático, sencillo y preciso de medición de pH, CO₂ total y alcalinidad. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.
- Hidalgo-González, R.M., Álvarez-Borrego, S. y Zirino, A. (1997). Mezcla en la región de las grandes islas del Golfo de California: efecto en la pCO₂ superficial. *Ciencias Marinas*, 23(3): 317-327.
- García-de Ballesteros y Larroque, (1976). Elementos sobre la distribución de turbidez en el alto Golfo de California. *CalCOFI Rep.*, XVIII: 81-108.
- Gaxiola-Castro G., S. Álvarez-Borrego y R. A. Shwartzlose (1978). Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 5,2, 25-40.
- Gaxiola-Castro, G., J. Garcia-Cordova, J.E. Valdez-Holguin y M. Botello-Ruvalcaba (1995). Spatial distribution of chlorophyll a and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulg of California. *Cont. Shelf Res.*, 15(9): 1043-1059.
- Lewis and Wallace, D. W. R. (1998). Program developed for CO₂ system calculation. Oak Ridge National Laboratory. ORNL/CDIA-105.
- Lueker T. J., A. G. Dickson y C. D. Keeling (2000). Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*. 70: 105-119.

- Macias, V. (1999). Pigmentos fitoplanctónicos por HPLC en el Golfo de California: Periodo verano – invierno 1996 – 1997. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.
- Minas, H. J., Monique Minas y T. Train Packard (1986). Productivity in upwelling areas deduced from hydrographic and chemical fields. *Limnol. Oceanogr.* 31(6): 1182-1206.
- Montes-Hugo, Martin A., S. Álvarez-Borrego y A. Zirino (1998). The winter air-water CO₂ net flux is not significant in the Gulf of California to the north of 30°N. *Ciencias Marinas*. 24(4): 483-490.
- Santamaria-del-Ángel, E., S. Álvarez-Borrego y F. E. Muller-Karger (1994). Gulf of California biogeographic regions based on coastal zone color scanner imagery. *Journal of Geophysical Research*. 99: NO. C4, 7411-7421.
- Santamaria-del-Angel, E., Saul Alvarez-Borrego, R. Millán y F. E. Muller-Karger (1999). Sobre el efecto débil de las surgencias de verano en la biomasa fitoplanctónica del Golfo de California. *Rev. Soc. Mex. Hist. Nat.*, 40:207-212.
- Simpson, J.H. y D. Bowers (1981). Model of stratification and frontal movement in shelf seas. *Deep-Sea Res.* 28A(7): 727-738.
- Simpson, J.H., A. J. Souza y M. F. Lavin. (1994). Tidal Mixing in the Gulf of California. En *Mixing and Transport in the Environment*, editado por K.J. Beven, P.C. Chatwin and J.H. Millbank, pp. 169-182. Wiley.
- Strickland, J.D. y Parsons (1972). A practical handbook for seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin., 167 p, 2nd ed.

- Torres-Orozco E. (1993). Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis de maestría División de Oceanología, Dpto. De Oceanografía Física, CICESE, Ensenada, B.C., 80pp.
- Torres-Valdez S. (2000). Distribución espacial y temporal de nutrientes en el Golfo de California. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.
- Valdez-Holguín J. E., G. Gaxiola-Castro y R. Cervantes-Duarte (1995). Productividad primaria en el Golfo de California, calculada a partir de la relación entre irradiancia superficial y clorofila de la zona eufótica. *Ciencias Marinas*. 21(3): 311-329.
- Zhong Zhang J. (2000). The use of pH and buffer intensity to quantify the carbon cycle in the ocean. *Marine Chemistry*. 70:121-131.
- Zirino, A., Zirino, A. y S.H. Lieberman (1985). pH-temperature relationships in the Gulf of California. En: A. Zirino (Ed.), *Mapping Strategies in Chemical Oceanography*, Advances in Chemistry Series No. 209. American Chemical Society. Washington, D.C.
- Zirino, A., Hernández-Ayón, J.M., Fuhrman, R.A., Álvarez-Borrego, S., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, R. and Bernstein, R. L. (1997). "Estimaciones Superficiales de PCO_2 en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite". *Ciencias Marinas*, 23 (1): 1-22.

CAPITULO III

El pH superficial y subsuperficial como un indicador hidrográfico y biológico en las costas de la isla Elefante, Antártica.

Resumen

En marzo de 1997, se realizaron mediciones potenciométricas de pH verticales y superficiales en las costas de la isla Elefante en la Antártica como parte del programa Antarctic Marine Living Resources (AMLR). Se encontró que las variaciones observadas fueron útiles para estudiar los procesos físicos y biológicos. En procesos físicos, el pH puede ser usado como un buen trazador en diferentes clases de agua debido a que los procesos de mezcla en la región estudiada tienen un fuerte control sobre el pH y la biología. Los procesos biológicos mostraron incrementos de pH en áreas donde la productividad es alta y el pCO_2 ha sido removido; la relación pH-densidad mostró ser una buena herramienta ante ambos procesos. En este trabajo, se proponen diferentes mecanismos para explicar cómo el pH superficial puede incrementarse a valores por arriba del valor en equilibrio. Los resultados de pCO_2 calculados (At-pH) sugieren que, en la región de estudio AMLR, se comportó como fuente y sumidero de CO_2 dependiendo de las características del agua y de la clasificación realizada por Amos *et al.* (1997) y Holm-Hansen *et al.* (1997).

Introducción

Se ha mencionado frecuentemente que el pH del agua de mar es una variable importante en la oceanografía, ya que incorpora información acerca de procesos físicos y biológicos (Park, 1966; Culberson y Pytkowicz, 1968; Zirino *et al.* 1986; Mackey *et al.* 1989; Byrne *et al.* 1988; Dickson, 1993; Bellerby *et al.* 1995). La importancia del pH como una herramienta para realizar mapeos, se facilita por el hecho de que realizar mediciones de pH superficiales o subsuperficiales potenciométricamente o colorimétricamente de manera continua sobre una embarcación es muy sencillo y preciso (Zirino y Lieberman, 1985; Fuhrmann y Zirino, 1988; Mackey *et al.*, 1989; Bellerby *et al.*, 1995; DelValls, 1999). Esto facilita realizar mediciones de pH con gran rapidez, permitiendo caracterizar cambios a pequeñas escalas y calcular cambios en el dióxido de carbono como un medio para determinar si el agua superficial está saturada o insaturada por CO₂ con respecto a la atmósfera. Esto se puede realizar con alta precisión y relativa alta exactitud si la alcalinidad de carbonatos es conocida (Clayton *et al.*, 1995; Millero *et al.*, 1993).

La captación neta estimada del CO₂ global en el océano fluctúa entre 0.60 a 1.34 GtC/yr (Takahashi *et al.*, 1997). Se ha estimado que los océanos en ambos hemisferios polares son los principales sumideros de CO₂, y que captan hasta un 20% del total global (Takahashi *et al.*, 1997). En el océano del sur, de enero a abril, Poisson *et al.* (1993) señalaron que, en aguas superficiales, los valores de CO₂ se encontraron esencialmente en equilibrio con la atmósfera, aunque con grandes variaciones locales que fluctúan de 260 μ atm a 400 μ atm (considerando un valor en equilibrio de

aproximadamente 360 μatm). Por otro lado, de noviembre a marzo, Robertson y Watson (1995) encontraron que la región entre 88° W a 80° E, centrada a los 60° S, actuó como un sumidero de CO_2 atmosférico. Murphy *et al.* (1991) entre 1984 y 1989, usando datos de PCO_2 de NOAA, evaluaron que para el Pacífico sur las aguas pueden actuar como fuente o sumidero de CO_2 , dependiendo de la estación del año y de la región. Finalmente, Bellerby *et al.* (1995), en un transecto de este a oeste de Bransfield Strait al mar de Bellingshausen (aprox. 63°S, de 60° W a 78° W long.), encontraron que las aguas estuvieron básicamente en equilibrio (o ligeramente sobresaturadas) con respecto a la atmósfera en Bransfield Strait, y que se incrementaron progresivamente hacia la insaturación en dirección oeste del mar de Bellingshausen llegando hasta valores por debajo de los 290 μatm . Similarmente, el pH *in situ* se incrementó de 8.04 a 8.17 sobre la misma ruta (considerando un pH de 8.07 como el valor en equilibrio). Esencialmente, todos los investigadores mencionan el alto grado de variabilidad al nivel de mesoescala observado.

Por otro lado, en aguas del sur, Robertson y Watson (1995) reportaron que no hubo correlación entre los niveles del dióxido de carbono, las clorofilas o la temperatura superficial. Similarmente, Poisson *et al.* (1993) mostraron que no hubo una correlación directa entre el PCO_2 y la temperatura o salinidad en la primavera para una área larga en el océano del sur. Finalmente, Bellerby *et al.* (1995) midieron el pH, PCO_2 y la salinidad y no encontraron correlaciones con la temperatura.

Se ha aceptado, actualmente, el alto grado de variabilidad que existe del CO_2 en el océano con respecto al valor atmosférico en equilibrio y cómo la correlación que

existe entre el PCO_2 y el pH con la temperatura, la salinidad y las clorofilas está controlada principalmente, por procesos dinámicos como mezcla, procesos termodinámicos, intercambios gaseosos entre la atmósfera y el océano y los procesos biológicos. Algunos de estos procesos se presentan con mayor frecuencia, lo cual indica la necesidad de mayor trabajo para entender, evaluar y cuantificar los mecanismos responsables utilizando instrumentos que permitan evaluar en los parámetros del sistema del CO_2 a esas frecuencias.

En marzo de 1997, se realizaron mediciones electrométricas de pH en las costas de la isla Elefante en la Antártica como parte del programa AMLR. El área es visitada anualmente y constituye una base oceanográfica única, debido a características especiales como: mezcla de diferentes tipos de agua originados del mar de Bellingshausing, el paso Drake, el mar de Weddell, la topografía, efectos de isla y la presencia de fuertes vientos. Estas características físicas provocan alta variabilidad tanto en los procesos biológicos como en los químicos. El área de estudio es conocida por su importancia económica como fuente de alimento.

Se eligieron las mediciones de pH electrométricas en vez de las colorimétricas por conveniencia y porque permiten realizar mediciones a una alta frecuencia. Mientras las mediciones electrométricas de pH son menos precisas que las colorimétricas (Byrne *et al.* 1988, Dickson, 1993, Millero *et al.* 1993), esta metodología es más sencilla y lo suficientemente precisa para medir estructuras importantes en el área de muestreo.

Además, los instrumentos potenciométricos para realizar mediciones verticales están disponibles comercialmente en la mayoría de los CTD's. En la embarcación

Yuzhmorgeologiya, se obtuvieron mediciones horizontales y verticales con el fin de lograr una fotografía mas completa del campo del pH. En este trabajo, se presentan los resultados de observaciones combinadas alrededor de la isla Elefante en la Antártica y se interpretan en términos de fenómenos oceanográficos.

Objetivos

- Evaluar el uso del pH como indicador de procesos biológicos y físicos en la Antártica.

Metodología

Mediciones continuas

Todas las mediciones se realizaron a bordo del Yuzhmorgeologiya durante el segundo crucero de 1997 de la expedición AMLR que partió de Punta Arenas, Chile, el 14 de marzo en dirección a la Antártica y que llegó a la isla Elefante el 17 de marzo. El área alrededor de la isla Elefante es la porción ubicada al noroeste de la cuadrícula del área AMLR, la cual regularmente consiste de 76 estaciones. En este trabajo, se realizaron sólo 16 estaciones. Se efectuaron mediciones continuas de pH, salinidad, temperatura y transmitancia tomando la muestra de agua de mar bombeada de la tubería del barco desde una profundidad de 5 metros por debajo de la superficie hasta el laboratorio. Se realizaron mediciones horizontales del 16 al 18 de marzo y verticales hasta 240 m en 8 estaciones (estaciones 62, 63, 64, 55, 49, 50, 37, y 36). Después de realizar el perfil en la estación 48 el 22 de marzo, se procedió a reanudar con el trabajo en las estaciones 39, 29, 65, 66, 67, 61 y 60 ubicadas alrededor de la isla Elefante. El 24 de marzo, se regresó a Punta Arenas (Fig.1).

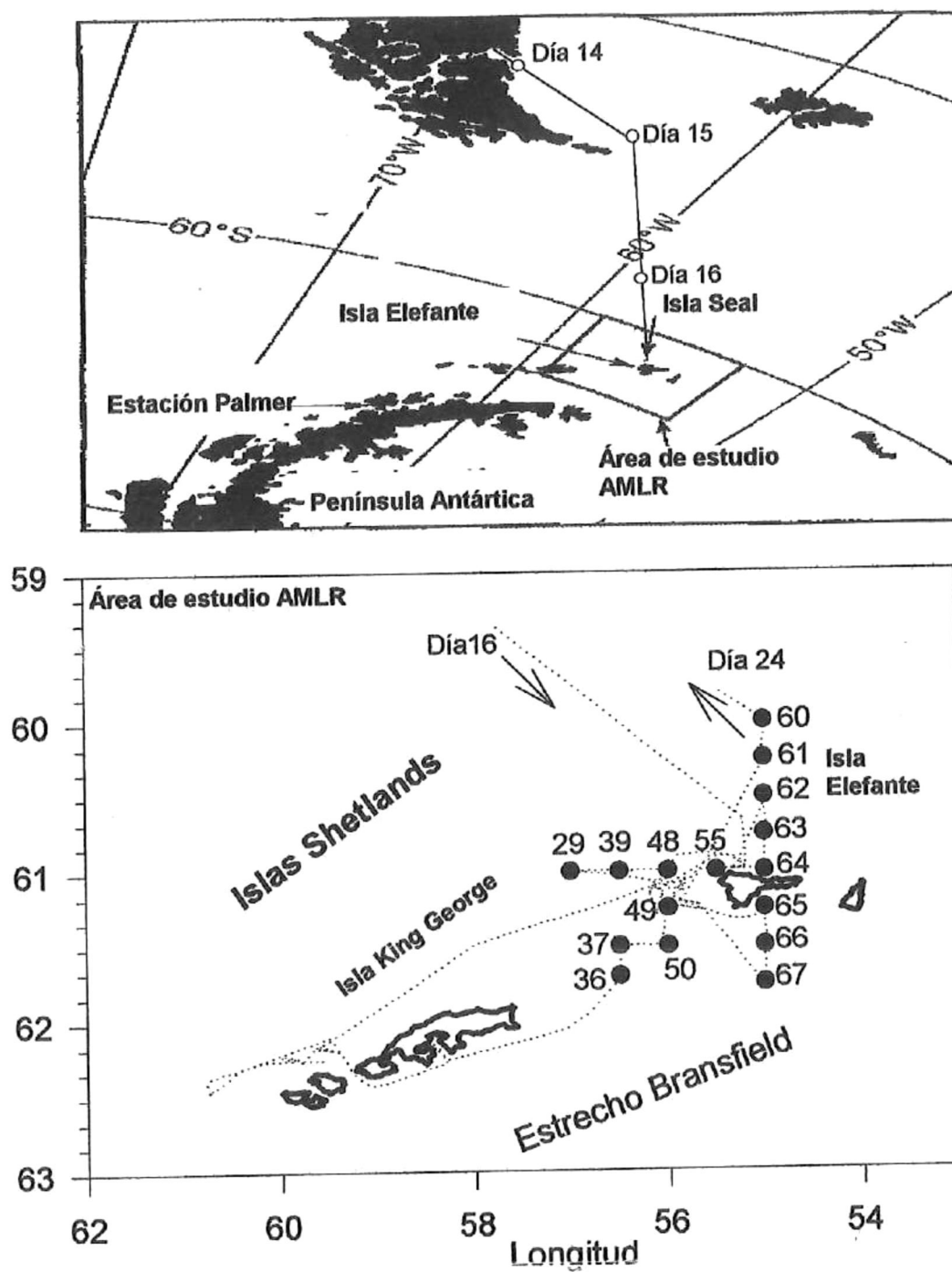


Fig.1.- Mapa que indica la ruta en la que utilizó el sistema de flujo continuo y donde se realizaron los lances del CTD en la área de la Antártica.

La temperatura y la salinidad se midieron utilizando un termosalinómetro SeaBird Modelo SBE 21, para la transmitancia se utilizó un transmisómetro Sea Tech. La temperatura, salinidad y transmitancia superficial y otros sensores ambientales fueron colectados y combinados con un sistema de posición geográfico (GPS). Respecto a las mediciones de pH en el laboratorio, el flujo de agua era conducido dentro de una celda de teflón que contenía un electrodo de pH el cual permite la circulación e introducción de un amortiguador de calibración como lo describe Fuhrmann y Zirino, (1988). Los milivolts del sensor de pH fueron grabados en una computadora personal. El electrodo se mantuvo operando del 13 al 22 de marzo (el otro sensor se mantuvo operando hasta el 24 de marzo). Las calibraciones se desarrollaron usando amortiguadores de aminopiridina y trishidroximetilaminometano o "tris" (Millero *et al.*, 1993; DOE, 1994; DelValls y Dickson, 1998). Se realizaron tres calibraciones durante un período de 9 días. El potencial medido se grabó conociendo las características de temperatura del agua de mar y de los amortiguadores. Posteriormente, el pH fue calculado a 2°C como lo describen Fuhrmann y Zirino (1988). Los datos del flujo continuo posteriormente fueron combinados con el resto de las mediciones para producir la figura 2.

Perfiles de pH.

En las estaciones, las mediciones de pH, temperatura, salinidad y oxígeno se efectuaron utilizando un CTD Seabird modelo SBE-19. Los datos se colectaron a 0.5 ms⁻¹ y se programó en la forma autónoma. Se realizaron tres calibraciones durante el

crucero. Los datos capturados fueron corregidos usando el procedimiento estándar. Los datos de pH fueron normalizados de igual forma como en los datos horizontales, a dos 2°C.

Parámetros del sistema de carbonatos

Los parámetros necesarios del sistema de carbonatos fueron calculados a partir de la temperatura, la salinidad, la alcalinidad específica y pH en la escala de protones totales usando del programa CO2SYS (Lewis y Wallace, 1998). Se realizaron 16 mediciones de alcalinidad durante los días 17, 18, 19 y 20 de marzo en la región de la Antártica usando la técnica y el sistema descrito por Hernández-Ayón (1995). El valor promedio obtenido fue de 2397 ± 13 $\mu\text{mol/kg}$ y se normalizó por salinidad. Se calculó el pH en equilibrio utilizando las constantes de Mehrbach *et al.*, (1973) reajustadas por Dickson y Millero (1987). Se supuso el pCO_2 atmosférico de 360 μatm .

Precisión y exactitud del pH

La precisión en mediciones continuas del pH han sido determinadas en ± 0.003 unidades de pH de acuerdo a Fuhrmann y Zirino (1988). En este trabajo, la precisión calculada fue de ± 0.002 . Con relación al CTD, se estimó una precisión similar. Sin embargo, la manufactura de estos instrumentos trunca la salida de los milivolts al usar el software a un nivel de precisión de ± 0.01 unidades de pH. La exactitud en determinaciones de pH usando estándares de agua de mar bajo condiciones ideales son tan buenas como ± 0.002 unidades de pH (Millero *et al.*, 1993). Para los propósitos de este trabajo, se supuso una exactitud de ± 0.01 unidades de pH.

Modelo de mezcla

Para los propósitos de este trabajo, se utilizó un modelo vertical de dos cajas para explicar la distribución vertical observada usando el modelo descrito por Broenkow (1965). En este modelo, una caja “B_d” está en un área homogénea donde la salinidad y los fosfatos son altos y el oxígeno bajo y que acarrea estas características cerca de la superficie por procesos de mezcla partiendo de una profundidad “d”. En la superficie, la caja “B_s” está cercana a la anterior, pero no está influenciada. Esta caja se supone tener salinidades y fosfatos bajos con una concentración de oxígeno alto. Se supone la mezcla de estas dos aguas, de tal manera que la fracción de cada tipo de agua durante la mezcla es una función lineal de la salinidad:

$$P_{mezcla} = P_d(S - S_o)/(S_d - S_o) + P_o(S_d - S)/(S_d - S_o) \quad (1)$$

Donde P_{mezcla} representa el fósforo predicho debido a la mezcla en ausencia de procesos biológicos; P_d es el contenido de fósforo característico de las aguas de una profundidad d ; P_o es el fósforo contenido en la superficie; S_d es la salinidad para aguas profundas, S_o es la salinidad de aguas superficiales; y S es la salinidad observada en cada profundidad de muestreo. De igual forma, el oxígeno contenido debido a la mezcla es:

$$O_{mezcla} = O_d(S - S_o)/(S_d - S_o) + O_o(S_d - S)/(S_d - S_o) \quad (2)$$

El efecto por producción biológica (o consumo) de oxígeno puede ser estimado a partir de la diferencia entre la concentración de fósforo observado, menos el fósforo calculado. La cantidad de oxígeno producido biológicamente en cada profundidad muestreada puede ser calculada a partir de:

$$O_{\text{biol}} = (P - P_{\text{mezcla}}) \Delta O / \Delta P \quad (3)$$

Donde la O_{biol} es la cantidad de oxígeno producido (o consumido, si el valor es negativo); P es la concentración de fosfato observado; y $\Delta O / \Delta P$ es la razón de Redfield que explica los cambios relacionados a la producción de oxígeno durante el consumo de fosfato. Se usó la razón oxidativa de $-3.09:1 \text{ mlO}_2/\mu\text{M}$ (Redfield *et al.*, 1963).

Resultados

Mediciones continuas

Las observaciones de las mediciones continuas de temperatura, pH(2°C), salinidad, transmitancia y densidad (calculada a partir de temperatura y salinidad a una atmósfera de presión) se presentan en la figura 2 como función de tiempo. Cada gráfica puede ser dividida en dos áreas: la primera consiste de observaciones hechas durante el viaje entre Punta Arenas y la isla Elefante, mientras que la segunda representa las mediciones hechas en el transecto entre la isla Elefante y la isla King George (Fig.1). Para la temperatura, la salinidad, la transmitancia y la densidad, hay una ruptura en la escala para el día 16 de marzo. La ruptura en la escala coincide con un frente muy marcado a 2°C en el agua. La figura 1 se ha realizado a escala para enfatizar la estructura fina. En realidad, la distancia cubierta en ambas partes del frente por el barco Yuzhmorgeologiya es aproximadamente igual a 1.3 o 1.5 Km.

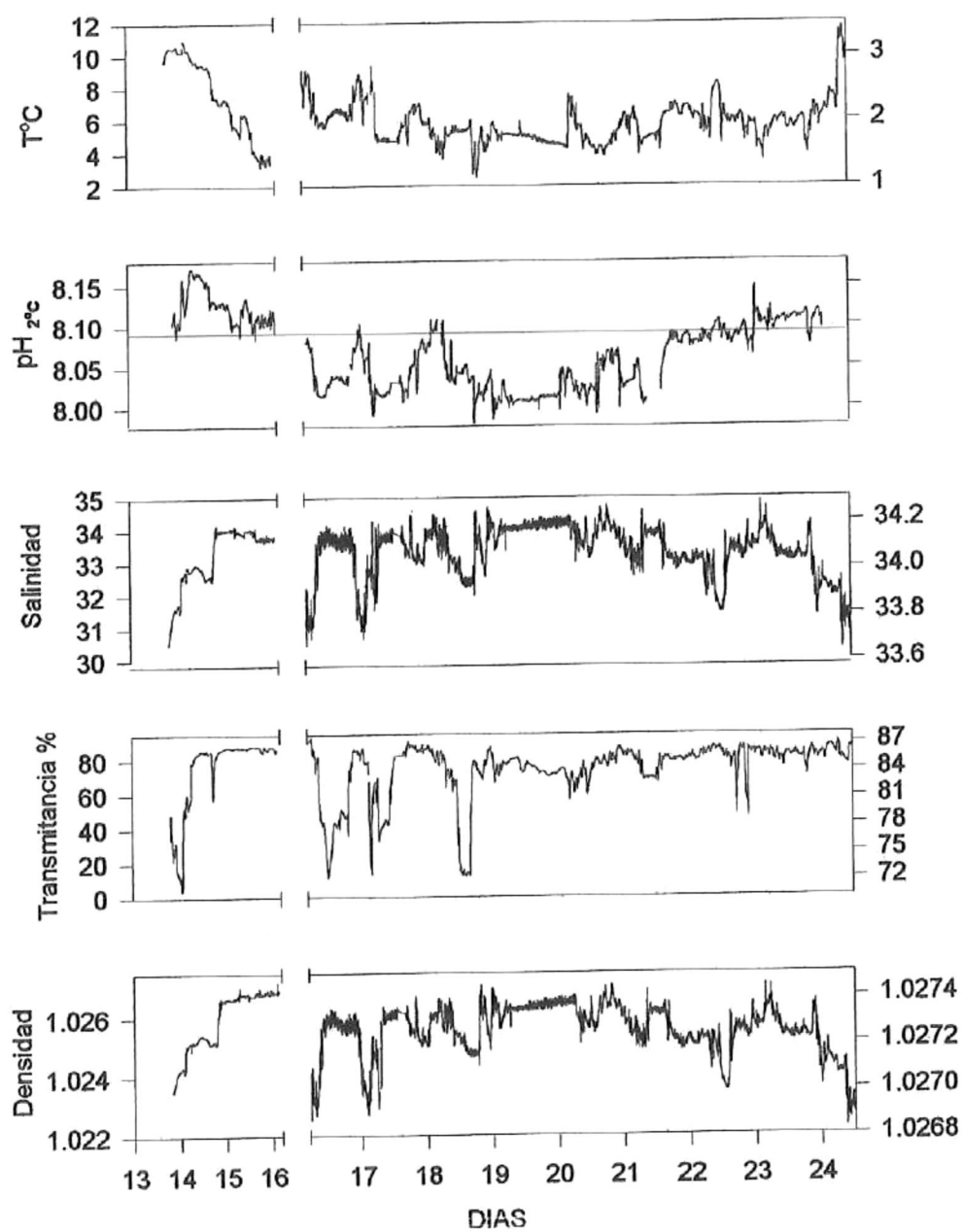


Fig.2.- Datos del sistema de flujo continuo de temperatura, pH, transmitancia, salinidad y densidad.

Temperatura y Salinidad.

La figura 2 muestra que las regiones hidrográficas en cada lado del frente son claramente distintas. Al norte del frente, la temperatura se incrementa de 2°C a aproximadamente 10°C; mientras que al sur del frente, en el área de estudio, la temperatura varía $\pm 1^{\circ}\text{C}$ alrededor de 2°C, con cambios pronunciados de temperatura de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ sobre pequeñas distancias. El campo de salinidad al norte del frente difiere de la temperatura en que es muy constante, a partir de las costas de Chile, durante el 15 de marzo, hasta el área de estudio, y significativamente más bajo, de 30.5 a 34, en el estrecho de Magallanes, durante los días 13 al 15 en la figura 2. Alrededor de la isla Elefante, la salinidad varió de 33.7 a 34.1.

Transmitancia.

La transmitancia óptica indica la transición entre las aguas del estuarino estrecho de Magallanes y las aguas oceánicas (días 13 al 15), y van de un 10% de transmitancia en el estrecho a cerca del 90% en aguas oceánicas. Al sur del frente, en el área de las islas, la transmitancia cae en promedio 83%. Al igual que la temperatura y la salinidad, la transmitancia presenta gran reto al estudiar su estructura; ya que sus variabilidades parecen en ocasiones se relacionó de manera directa y en otras de manera inversa.

Densidad.

La densidad calculada a partir de la temperatura y la salinidad es idéntica en la forma a la salinidad, lo cual indica que el control de la densidad se debe a la salinidad en la superficie del agua; sin embargo, existen algunas diferencias. Por ejemplo, en la parte inicial del transecto, para la distancia entre los días 13 a 15, la salinidad disminuye

de las aguas costeras al frente, mientras que la densidad aumenta en respuesta a la disminución de la temperatura. En esta área de estudio, sin embargo, la temperatura fue aproximadamente constante a 2°C y la variabilidad en la salinidad fue la responsable de las fluctuaciones de la densidad calculada.

pH

A diferencia de las otras cuatro variables graficadas, el pH dado, que es una función logarítmica, fue gráfico en la figura 2 usando una sola escala. En la figura, el pH se correlaciona muy poco de manera directa con la temperatura y de una manera inversa y más clara con la salinidad. La línea que cruza la gráfica del pH representa el valor en equilibrio, el cual corresponde a un valor de $\text{pH} = 8.09$ para varias salinidades y temperaturas y considerando un PCO_2 atmosférico de $360 \mu\text{atm}$. La insensibilidad ante cambios de salinidad y temperatura del pH en equilibrio fue reportada por Zirino *et al.* (1986). En los primeros cuatro días de muestreo, el pH estuvo 0.1 unidades por arriba del valor en equilibrio ($\text{PCO}_2 < 360 \mu\text{atm}$), mientras que alrededor de las islas estuvo por debajo del valor de saturación ($\text{PCO}_2 < 360 \mu\text{atm}$). En el frente térmico, es claramente visible como el pH disminuye aproximadamente 0.1 unidades hasta llegar a valores de pH de 8, los cuales fueron los más bajos medidos en la región de la Antártica. Los valores más altos de pH (> 8.0) fueron encontrados, generalmente, en las costas entre las islas Elefante y King George. En la figura 2, el $\text{pH} = 8$ se consideró como el valor “piso” sobre el cual el pH repuntó hasta valores de 8.1 unidades entre los días 19 y 20.

La figura 2 muestra una zona que representa el transecto, de marzo 16 al 21 de marzo, que parte de la isla Elefante a la isla King George y se regresa, en la que el pH se correlaciona muy bien con pequeños cambios de salinidad y densidad. La relación inversa (alta salinidad y bajo pH) indica que existe un afloramiento hacia la superficie de agua subsuperficial con bajo pH (alto CO_2) y alta salinidad. La alta correlación del pH con una variable conservativa ($R = 0.69$ a $p > 0.05$) indica que la distribución de pH es controlada por procesos físicos de mezcla que anulan la señal biológica. Por otro lado, la correlación es menos buena en otras áreas que se muestran en la figura 2, como por ejemplo de los días 13 al 16 y del 21 al 24, lo cual indica que, ahí, los procesos biológicos son importantes en la distribución del pH.

En la tabla I, se muestran los coeficientes de correlación “R”, sólo para los datos al sur del frente (en el área de las islas) entre las cinco variables.

Tabla I: Coeficientes de correlación (R) en los parámetros medidos entre 1° y 4°C ($n = 10595$ a $p < 0.05$)

	Temperatura	Salinidad	pH(2°C)	Transmitancia
Temperatura				
Salinidad	- 0.83			
pH (2°C)	0.66	- 0.69		
Transmitancia	0.19	0.12	0.2	
Densidad	- 0.91	0.96	0.69	0.13

La mayoría se correlaciona de una manera significativa (con excepción de la transmitancia), lo cual muestra la importancia de procesos físicos como la mezcla. Es claro que una buena parte de la variación del pH se puede relacionar con la salinidad y

la temperatura, y el resto se puede atribuir a otros procesos que son importantes también. La pobre correlación entre la transmitancia y las propiedades conservativas se puede entender porque en la figura 2 hubo áreas donde la transmitancia se correlacionó negativamente (ejemplo del 16 al 18 de marzo); y otras, de manera positiva (ejemplo del 18 al 21).

Perfiles.

En nuestra área de estudio, de acuerdo a estudios previos de oceanografía física, se han identificado sus condiciones hidrográficas o “zonas”, de acuerdo a la señal T-S que han sido observadas durante siete años (Holm-Hansen *et al.*, 1997; Amos, 1997). Nuestros datos se agruparon de manera clara de acuerdo a tres diferentes “zonas” y se muestran en la figura 3.

Las estaciones 29, 39, 60 y 62 presentaron una forma de V muy característica en la “zona 1” y que, normalmente, se encuentra en la parte noroeste de la isla Elefante (figura 3a). Ésta es una señal encontrada en las aguas del paso Drake, claramente marcada por un mínimo subsuperficial (Fig.3a) y un área templada y de baja salinidad en la superficie. Lo anterior propicia una moderada estabilidad en la columna de agua ($(E \approx -1/\rho (\rho_2 - \rho_1)/(z_2 - z_1)) \approx 830 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$). Por otro lado, las estaciones 37, 48, 49, 50, 63 y 66, por sus características T-S ubicadas en la “zona 3”, no presentan un mínimo subsuperficial (Fig.3b). Estas aguas se caracterizan por ser más frías y salinas que las de la zona 1 y muestran, además, poca estabilidad en la columna de agua ($\approx 300 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$). Finalmente, las estaciones 36, 64, 65 y 67, por sus características se les agrupa en agua de la “zona 6”, ya que mostraron virtualmente la ausencia de estabilidad

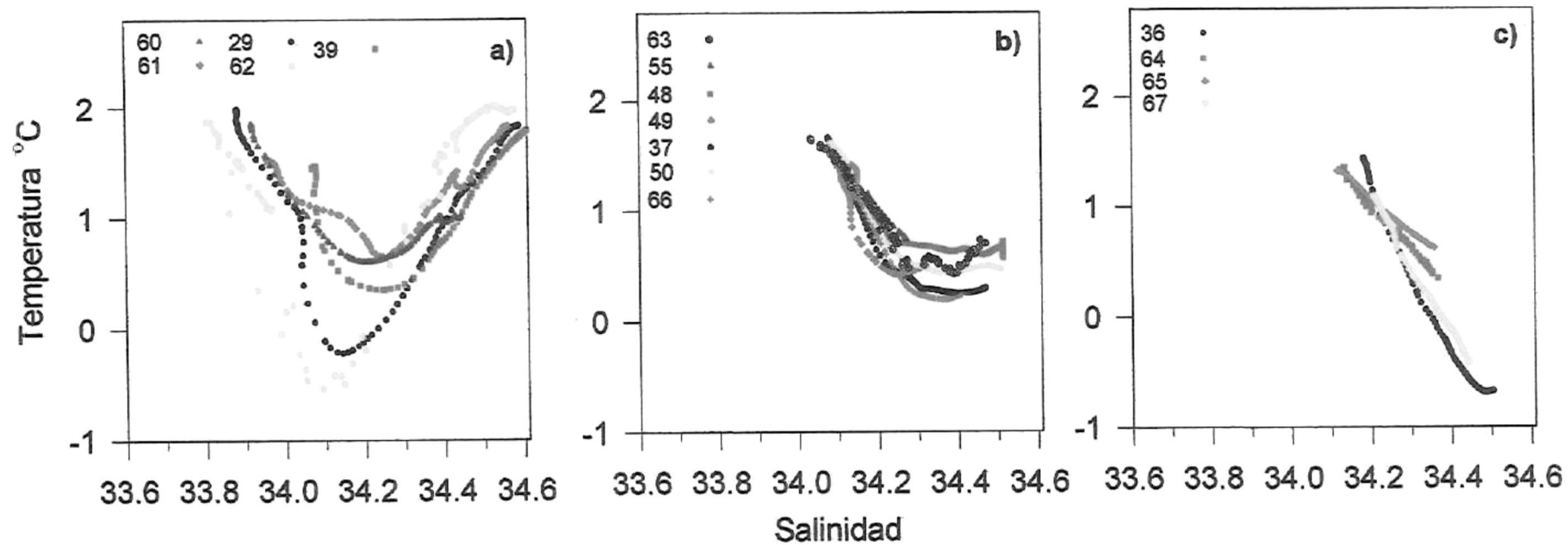


Fig.3.- Diagramas de temperatura y salinidad agrupados de acuerdo a Amos, (1997).
Las figuras a), b) y c) corresponden respectivamente a las zonas 1,3 y 6.

agrupa en agua de la “zona 6”, ya que mostraron virtualmente la ausencia de estabilidad en su estructura y representan las estaciones someras y más cercanas a las islas Elefante y King George (Fig.3c). Por otro lado, sólo las estaciones agrupadas en la figura 3c tienen una señal T-S lineal (zona 6) que señala dos puntos de mezcla. Las estaciones de las figuras 3a y 3b poseen una señal T-S que indica que existen tres puntos de mezcla. Por conveniencia, las tres zonas (1, 3 y 6) que agrupan los datos de este trabajo se asignaron como “grupo a, b y c”. Los perfiles de las 16 estaciones de temperatura, salinidad, oxígeno, pH y densidad que fueron obtenidos en el Yuzhmorgeologiya, se presentan en la figura 4. Las estaciones han sido agrupadas de acuerdo a su señal T-S previamente explicada en los grupos correspondientes “a, b y c”. En cada gráfica se incluye el perfil promedio de todas las mediciones realizadas para esa estación. En esta figura, se puede observar el efecto del control físico muy fuerte sobre la distribución vertical de las variables químicas como el pH y el oxígeno. Por ejemplo, para el caso del pH y el oxígeno, parecen ser un espejo que sigue la estructura vertical de la salinidad y la densidad.

Discusión

El pH como una variable hidrológica.

El pH de una muestra de agua de mar puede ser descrito como una función del CO_2 total inorgánico (Ct), de la alcalinidad total (At), de la temperatura (T), de la salinidad (S) y de la presión (P), de esta manera nos queda:

$$\text{pH} = f(\text{Ct}, \text{At}, \text{T}, \text{S}, \text{P})$$

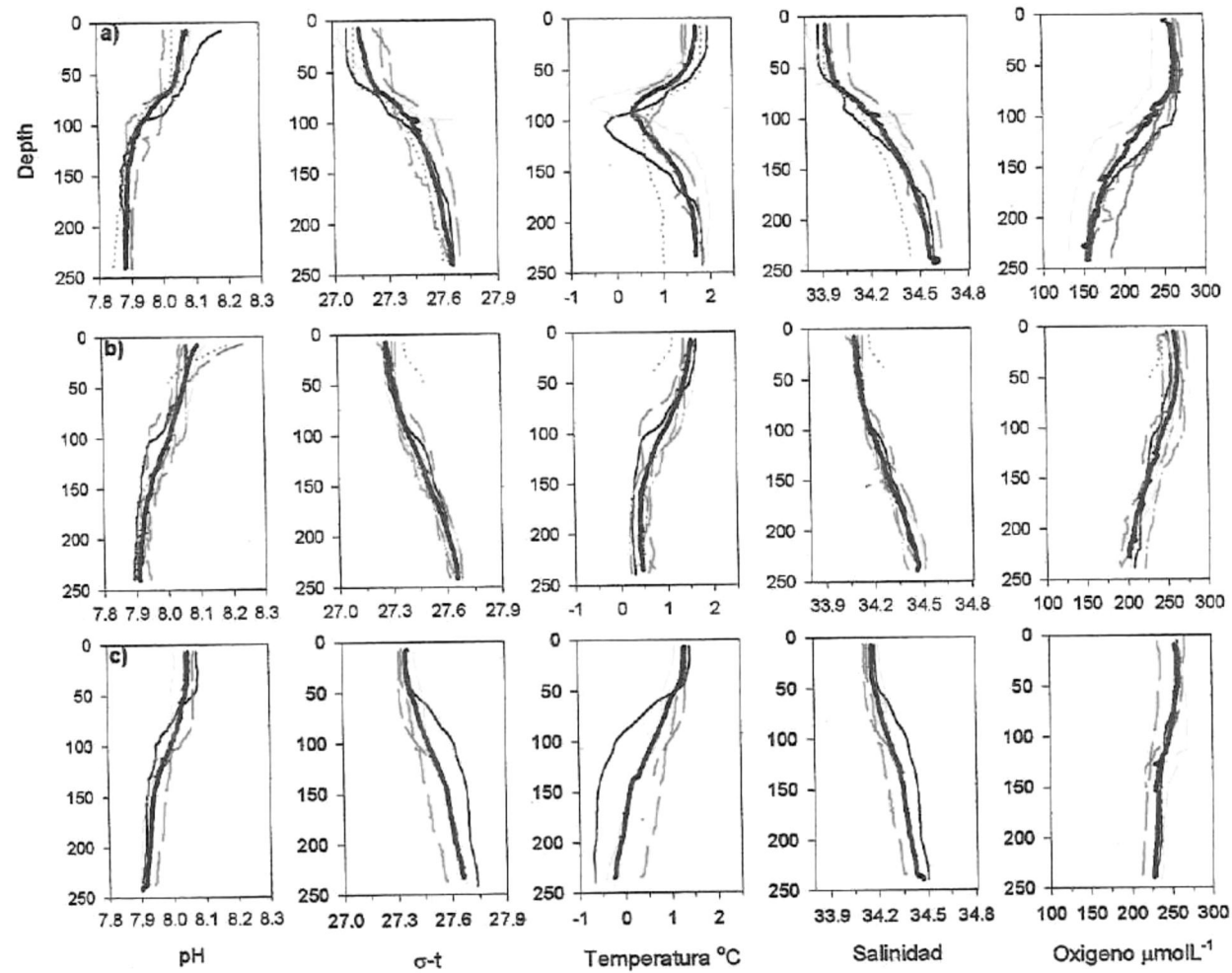


Fig.4.- Perfiles de pH, Sigma-t, temperature, salinidad y oxígeno agrupados en tres grupos de acuerdo a su forma generada en el diagrama T-S mostrado en la figura 3. En la parte alta se muestra al grupo (a); en la parte media, al grupo (b); y en la parte del fondo al grupo (c). En cada gráfica se incluyó delinado en negro el perfil promedio. Los colores en cada grupo corresponden con las estaciones señaladas en la fig.3.

Sin embargo, en este trabajo, el efecto de la temperatura sobre el pH se puede descartar, ya que los datos se normalizaron a 2°C. Por otro lado, la salinidad se puede descartar también ya que ésta es incluida en la alcalinidad. De esta forma, los cambios de pH debidos a otras variables son:

$$dpH = \left(\frac{\partial pH}{\partial Ct} \right) dCt + \left(\frac{\partial pH}{\partial At} \right) dAt + \left(\frac{\partial pH}{\partial P} \right) dP.$$

Donde las cantidades en los corchetes representan las derivadas parciales del pH con respecto al Ct, At y P, respectivamente. Para las mediciones en flujo continuo y en los perfiles, se obtuvieron las últimas dos aproximaciones en las derivadas parciales bajo nuestras condiciones experimentales utilizando el programa CO2SYS (Lewis y Wallace, 1998). Los resultados se muestran en la tabla II:

Tabla II. Correcciones máximas para pH(2°C) para el estudio del área en la isla Elefante.

Derivada	Valores	Horizontal		Vertical	
		Intervalo	Corr. pH	Intervalo	Corr. pH
$(\partial pH / \partial At)$	0.0002/μmol/kg	±13/μmol/kg	±0.0026	60-70 μmol/kg	0.014
$(\partial pH / \partial P)$	-0.0047/m	0 m	0.0000	240 m	-0.01128

En la tabla II, se puede observar que existen dos correcciones débiles para el pH y que éstas son debidas a los cambios por la alcalinidad y por presión; sin embargo, las cantidades a corregir fluctúan en las 0.01 unidades de pH sobre los 240 metros en el caso de los perfiles y las mediciones horizontales. Nosotros concluimos, a partir de estos resultados, que los cambios en el pH se deben, principalmente, a cambios de Ct, considerando una alcalinidad constante y un pH a 2°C. De esta manera, los cambios

observados en la vertical y horizontal se deben a cambios en la cantidad de Ct causados por procesos físicos y biológicos.

Hasta este punto, es interesante explorar la relación que existe entre el Ct y el pH en nuestra área de estudio. Manteniendo la At constante a 2397 $\mu\text{moles/kg}$, los valores calculados a partir de la alcalinidad específica y la salinidad promedio de 34.1, es posible graficar el Ct como función del pH (Fig.5). Es evidente que, a partir de la figura 5, el intervalo pequeño de pH para la superficie se puede relacionar linealmente y que, de acuerdo a los resultados de la tabla II las posibles desviaciones de la linealidad pueden ser causadas por diferencias en salinidad.

pH y Densidad

Se puede concluir, a partir de lo anterior, que el pH es relativamente independiente de la temperatura y de la salinidad. Entonces, ¿por qué los datos horizontales y verticales de pH se correlacionan fuertemente de manera directa con la temperatura y de manera inversa con la salinidad? Creemos que esto se debe a la densidad, ya que determina la posición y permanencia de la parcela de agua en la columna, o, más importante aún, su posición y tiempo de residencia vertical disminuyendo en el campo de luz, y son la salinidad y temperatura los que determinan la densidad.

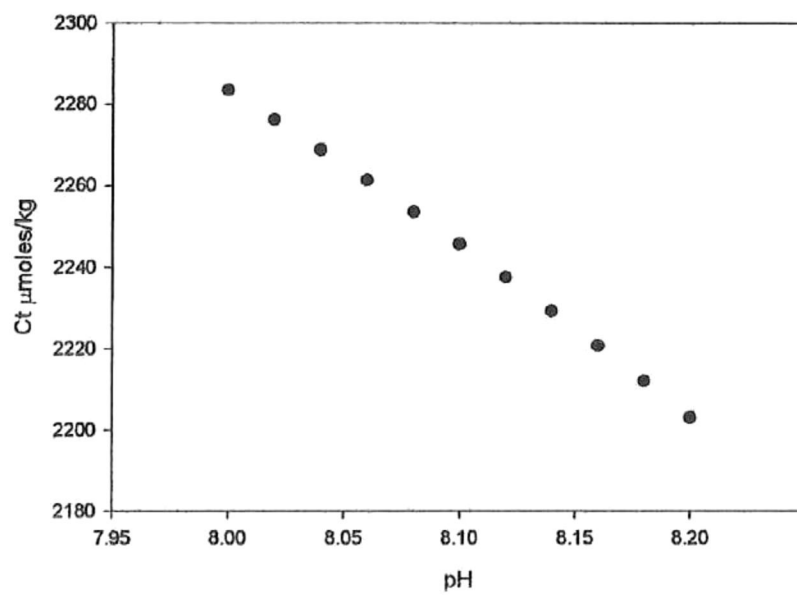


Fig.5.-Relación de pH versus Ct obtenida manteniendo la At constante a 2397μmol/kg y la salinidad promedio medida de 34.1.

Una columna de agua estable, generalmente, tiene agua templada, con baja salinidad que se mantiene sobre agua más fría y más salina. Debido a que las diferencias de salinidad son pequeñas, la cantidad de Ct en los océanos se mantiene relativamente en alrededor de $2.1 \times 10^{-3} \mu\text{mol/kg}$. En la realidad, en el océano, los procesos de fotosíntesis reducen el Ct en aproximadamente 10%, mientras que los procesos de respiración reintroducen esta cantidad por debajo de la zona eufótica. Los perfiles de pH, en los primeros 100m, son paralelos a los perfiles de temperatura y se correlacionan de manera inversa con la salinidad, debido a procesos de mezcla. Los procesos de mezcla entre la superficie y las aguas profundas hacen que todos los perfiles se observen muy similares (o espejos uno del otro), pero en realidad los procesos ocurridos en los extremos son relativamente independientes, por ejemplo agua superficial templada no produce un incremento directo de pH, aunque a un tiempo dado, el pH (sin intercambio de gases) y la temperatura se pueden correlacionar estadísticamente debido a que el fitoplancton encuentra las condiciones óptimas para su crecimiento.

En la figura 6 se puede observar los tres grupos señalados en la figura 3, pero en este caso es el pH graficado contra σ_t , y se puede observar que mientras el grupo (a) tiene la estabilidad más grande, el grupo (c) tiene el menor. Cabe resaltar la linealidad que presentaron el pH contra σ_t . La baja estabilidad mostrada en el grupo (c), a causa de la alta mezcla, indica la alta agitación ocurrida en la superficie y aguas subsuperficiales, lo que causa que todas las variables graficadas se observen de acuerdo a dos puntos de mezcla. Por el otro lado, para el grupo (a) y (b) y, especialmente el (a), el alto grado de estabilidad permite que las características individuales de la S y la T se mantengan con

un mínimo pronunciado de oxígeno a 100m. Es interesante resaltar que el pH, al graficarse contra densidad, fue lineal a pesar de los tres puntos de mezcla mostrados en el diagrama T-S, porque es la densidad la que determina la relación entre el pH y el campo de luz y no individualmente la salinidad o la temperatura. Lo anterior se explica en la figura 7 de una manera esquemática: La línea delineada C-D representa el efecto de fuerte mezcla como se observó en el grupo (c); la línea larga A1-D representa al grupo (b) donde existió un efecto de mezcla menos fuerte y donde el pH se mantiene en equilibrio por procesos de fotosíntesis y por ventilación de CO_2 a la atmósfera; la línea B-D muestra la curvatura esperada debida a que el calentamiento solar disminuye la densidad de la capa de mezcla como se observó en los perfiles del grupo (a); finalmente la línea A-D, la cual creemos es el resultado de las condiciones óptimas para el crecimiento del fitoplacton y un incremento de pH por arriba del valor en equilibrio.

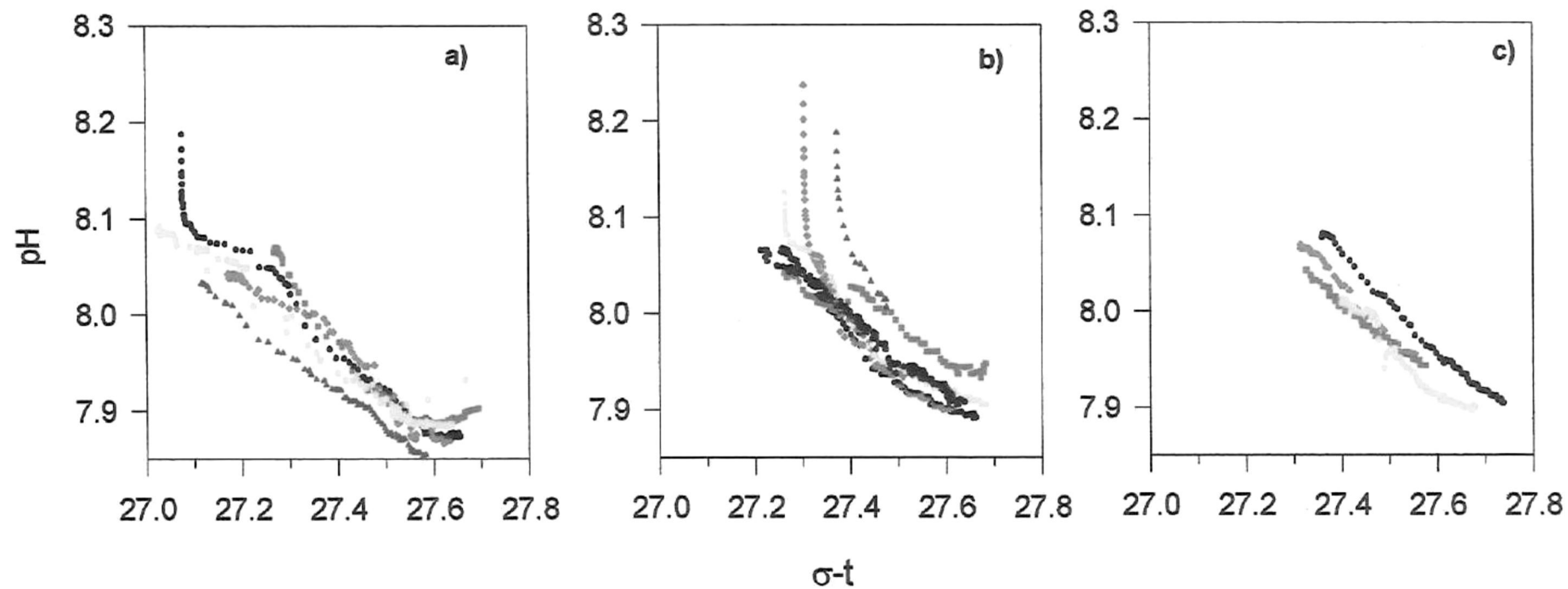


Fig.6.- pH versus sigma-t mostrando los tres tipos de estructuras distintas agrupadas de acuerdo a su señal T-S.

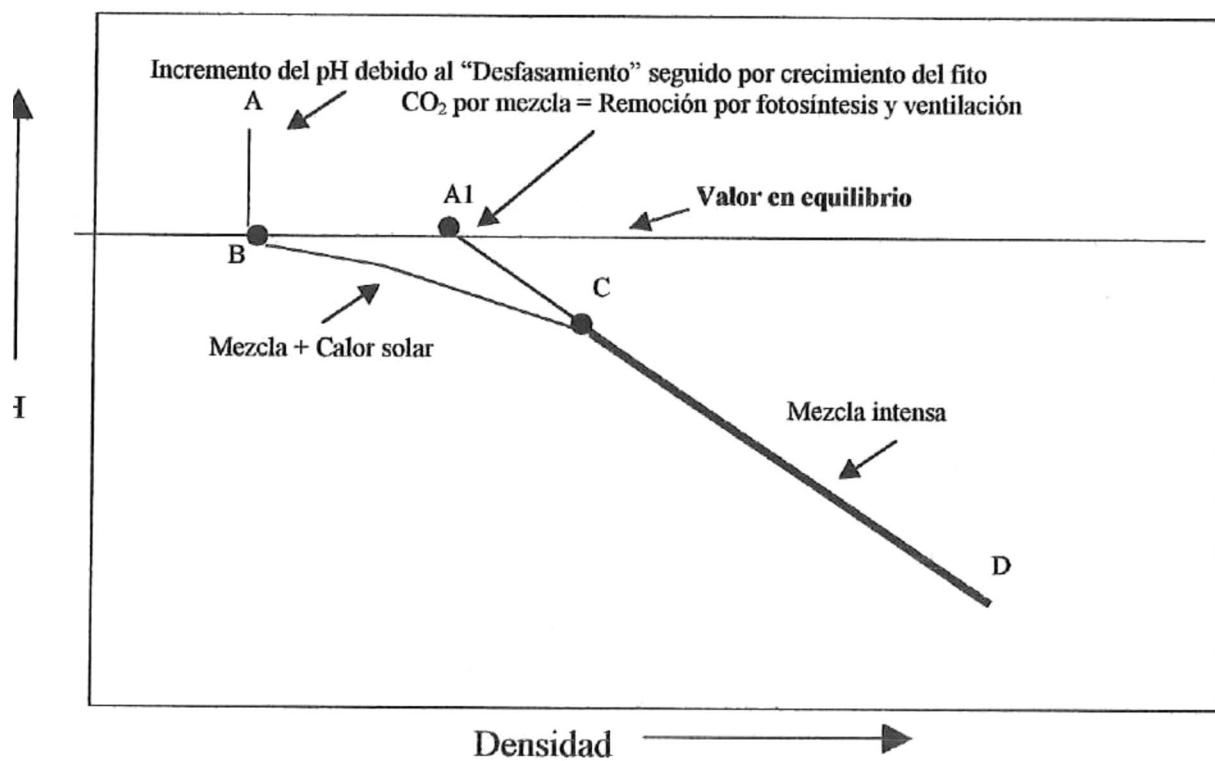


Fig. 7.- Esquema hipotético que muestra la posible formación de las tres señales encontradas en la gráfica entre el σ_t y pH.

Modelo de dos cajas.

El modelo de mezcla de dos cajas se aplicó solo para los perfiles de los grupos (b) y (c) usando los datos de los primeros 100m. No se incluyó al grupo (a) debido a que existen tres puntos de mezcla en los primeros 100 metros. En este modelo, se utilizaron los datos promediados de salinidad y de oxígeno de los perfiles. Los valores de fosfato para perfiles de los grupos (b) y (c) se obtuvieron de datos generados un mes antes en el primer crucero de Maturana *et al.* (1997). Los resultados se presenta en la tabla III.

Tabla III. Porcentajes de procesos biológicos y de mezcla calculados para el promedio de los perfiles de los grupos (b) y (c).

	Prof.	P _{mezcla} /P (%)	O _{biol} /O ₂ (%)
Grupo (b)	0	78.3	26.6
	10	97.3	2.7
	20	94.7	5.3
	50	98.0	2.0
	75	96.6	3.8
	100	100	0.0
Grupo (c)	0	100	0.0
	10	100	0.0
	20	100	0.0
	50	100	0.0
	75	100	0.0
	100	100	0.0

En esta tabla, se puede observar cómo los procesos de mezcla controlan totalmente la distribución en los perfiles del grupo (c); mientras en el grupo (b), los procesos biológicos se hacen presentes como procesos importantes en la superficie. Lo anterior corrobora los valores altos de pH medidos en esta zona con los estudios previos reportados para esta zona en el programa en el cual se han medido los valores de

productividad más altos para los diferentes años. Sin embargo, se puede notar cómo, para después de los 75m, los procesos de mezcla son los que controlan.

pH superficial y valores en equilibrio en las islas Elefante y King George.

La figura 2 muestra pequeñas secciones en las cuales el pH aumenta de un valor de 8.0, medido el 19 de marzo, hasta valores por arriba del valor de equilibrio de 8.12, especialmente, en los últimos dos días, en los que se estuvo trabajando en las estaciones que se clasifican como grupo (b). Se puede observar que los valores de pH de 8.0 son el resultado de eventos de mezcla en la que agua subsuperficial de bajo pH y alta salinidad se mezcló con agua superficial, y que el incremento de pH fue debido a la remoción de CO_2 por el fitoplancton, acompañada de una respectiva disminución de la transmitancia. Sin embargo, no es completamente claro el mecanismo exacto por el cual el pH se incrementa por arriba del valor en equilibrio.

Es importante señalar que puede haber aguas muy productivas aunque estén bien mezcladas, con bajo pH y supersaturadas con CO_2 , pero sin que el pH sobrepase el valor en equilibrio, como es el caso en la divergencia ecuatorial (Zirino *et al.*, 1986) o cerca de la región de las islas en el Golfo de California (Zirino *et al.*, 1997). De acuerdo a nuestra percepción, esto se debe a la llegada de nutrientes subsuperficiales (principalmente el nitrógeno en forma de nitrato, NO_3^-) que vienen de procesos de remineralización y que promueven la fotosíntesis, proceso que ha sido descrito por la razón de Redfield. Por ejemplo, cada molécula de NO_3^- llega a la superficie acompañada por 106/16 moléculas de CO_2 . Nosotros suponemos que la fotosíntesis es inducida por procesos de mezcla o surgencias que transportan la misma razón carbono-

nitrógeno a la superficie, los cuales son fijados; este mecanismo constante no logra afectar los valores de pH.

El incremento del pH sólo puede ocurrir si existe un consumo excesivo del carbono sobre el nitrógeno durante la fotosíntesis o si existe un desacoplamiento espacial o temporal entre el NO_3^- y el CO_2^- . Un ejemplo de desacoplamiento temporal sería como sigue: Ante una vigorosa mezcla y en ausencia de suficiente luz para la fotosíntesis, se promueve la llegada de nuevo CO_2 y NO_3^- a la capa de mezcla, pero al mismo tiempo, debido a la fuerte mezcla, el exceso de CO_2 es liberado hacia la atmósfera dejando un “exceso” de nitrato. Cuando la fotosíntesis inicia, da lugar a un déficit de CO_2 y, de esta forma, el pH se incrementa. Este mecanismo podría explicar el cambio rápido ocurrido en las aguas superficiales del Ártico, en donde Codispoti *et al.* (1982), midieron una disminución de $p\text{CO}_2$ de 339 μatm a 125 μatm . Esto podría explicar los altos valores de pH medidos por Shabica *et al.* (1977) de hasta 8.7 en la escala de pH de agua de mar, en las aguas superficiales de Arthur Harbor, Antártica.

Un desacoplamiento espacial con altos valores de pH podría ocurrir si la fotosíntesis estuviera apoyada por procesos de reciclamiento en los cuales el nitrógeno es remineralizado cerca de la superficie. Igualmente, algunos organismos fotosintéticos, por sí mismos, podrían causar dicho desacoplamiento. Por ejemplo, los dinoflagelados podrían migrar a la región por debajo de la termoclina y asimilar el nitrógeno y realizar la fotosíntesis en la superficie. Este fenómeno, explicaría los altos valores de pH medidos por Simpson y Zirino (1980) y Zirino *et al.* (1983) durante un afloramiento masivo de dinoflagelados en las surgencias del Perú.

Los valores de pH por arriba del valor en equilibrio también podrían ocurrir en las aguas oligotróficas de la región tropical. Por ejemplo, Zirino (1975) midió valores de pH superficiales de 0.2 unidades por arriba del valor en equilibrio en aguas al oeste de Acapulco, México. Mientras estas observaciones no son del todo claras, una posible explicación podría ser el desacoplamiento espacial a través del reciclamiento o por la introducción del nitrógeno por fijación.

De acuerdo a nuestros datos de pH de Punta Arenas hasta el frente (del 13 al 16 de marzo en la fig.2), los valores estuvieron considerablemente por arriba del valor en equilibrio (aún recalculando a la temperatura *in situ*), y este comportamiento no se puede explicar por procesos simples de mezcla o surgencias.

El pH, clorofilas y temperatura

Los datos de la hidrografía de este trabajo corroboran los resultados encontrados en un crucero efectuado un mes antes. El cambio abrupto de pH encontrado en el viaje en dirección sur hacia las islas Elefante y King George, coincide con el frente térmico encontrado en el primer crucero (Martin *et al.* 1988). Este frente térmico también coincide paralelamente con un cambio abrupto de clorofilas, el cual separa las aguas del sur más productivas de las aguas del norte con menor productividad. Las áreas productivas están marcadas considerablemente a manera de parches a nivel de mesoscala, con concentraciones de clorofilas 1 a 3 $\mu\text{g/l}$.

La figura 8 muestra la distribución superficial de clorofilas a lo largo del área de estudio, obtenida en el primer crucero un mes antes, sobrepuesta sobre la ruta en este trabajo. Al comparar la figura 2 con la figura 8, se puede observar una buena similitud

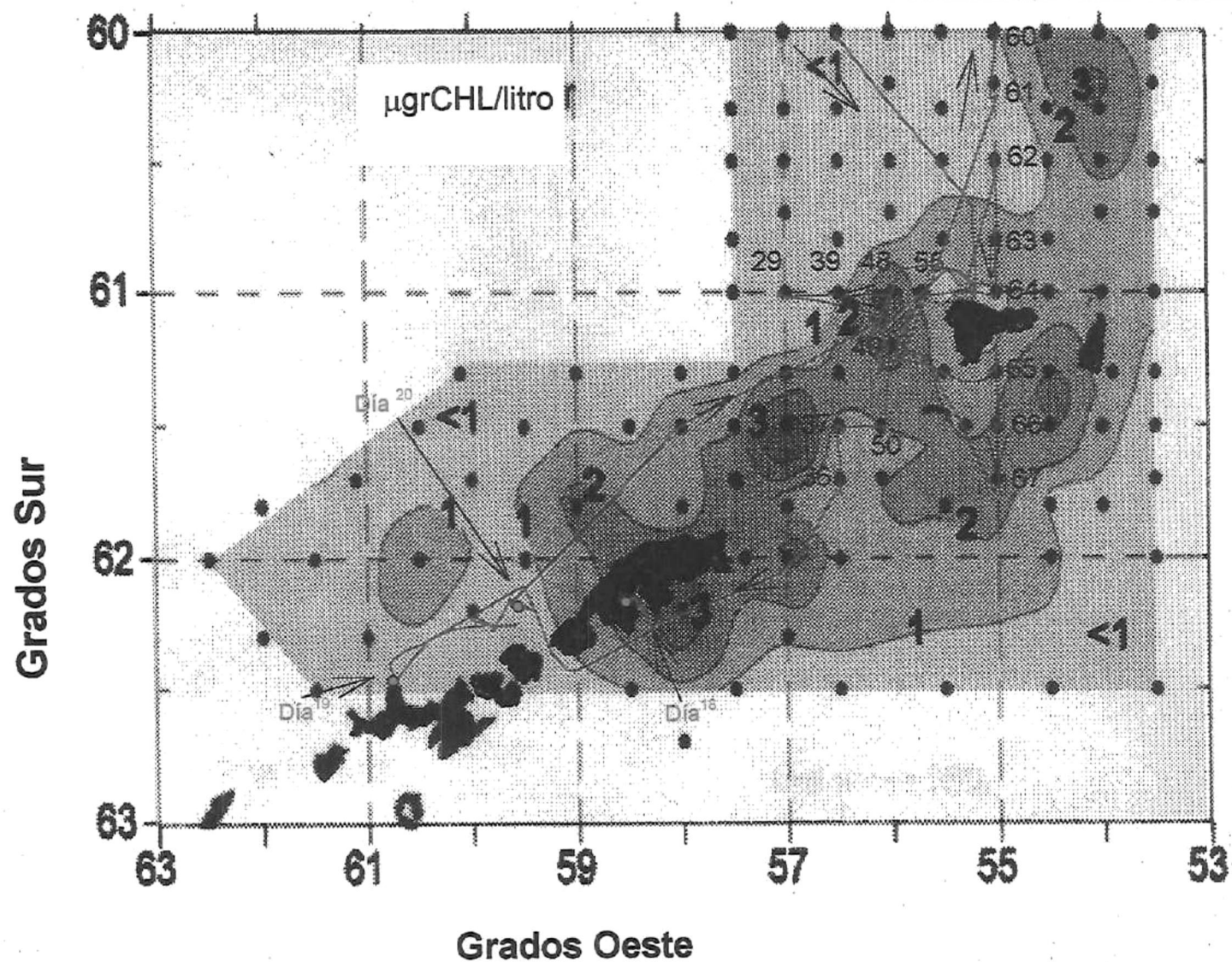


Fig.8.- Gráfica que muestra la distribución de clorofilas obtenidas un mes antes, sobre puesta sobre la ruta realizada en este trabajo.

entre la estructura del pH al sur del frente (Fig.2) y la distribución de clorofilas, lo cual da una idea de sinopticidad. Por ejemplo, el incremento del pH del frente a la isla Elefante; a la derecha, cerca de la isla, existe una pequeña zona de baja concentración de clorofilas, la cual se asocia con las estaciones 64, 55, 49 y 50 que estuvieron en la zona de altas clorofilas y están asociadas con los valores “pico” de pH. El área de baja clorofila está asociada con los valores más bajos de $\text{pH} = 8.0$ localizados alrededor de la isla King George en el segmento entre los días 18 al 21. Las estaciones 48 a la 67 presentaron valores relativamente altos de clorofilas y de pH. La única excepción fue la estación 29, la cual, en el segundo crucero, presentó relativamente alto pH y en el mapa de clorofilas señala bajos valores.

Efecto de la velocidad superficial del viento sobre el pCO_2

A diferencia de la mayoría de las regiones oceánicas, en nuestra área de estudio, la productividad primaria no está limitada por la disponibilidad de nutrientes, pero sí por la fuerte variación de incidencia de luz y por la estabilidad de la columna de agua (Sakshaug *et al.*, 1991). Con respecto a la estabilidad, en la figura 9, se presentan resultados del efecto de la velocidad del viento sobre la estratificación (ϕ) y el pH, respectivamente. El parámetro de estratificación se calculó, para los primeros 200 metros, de acuerdo a Simpson *et al.* (1977) como una medida de la mezcla vertical de el agua. En el primer caso, la gráfica indica que los valores de pH que están cerca o por arriba del valor en equilibrio ocurrieron cuando la velocidad del viento estuvo por debajo de los 13 ms^{-1} , y lo opuesto ocurrió los medidos por arriba de ese valor (Fig.9a). Los valores bajos de pH se encontraron en medidas de ϕ menores a 60 unidades, y

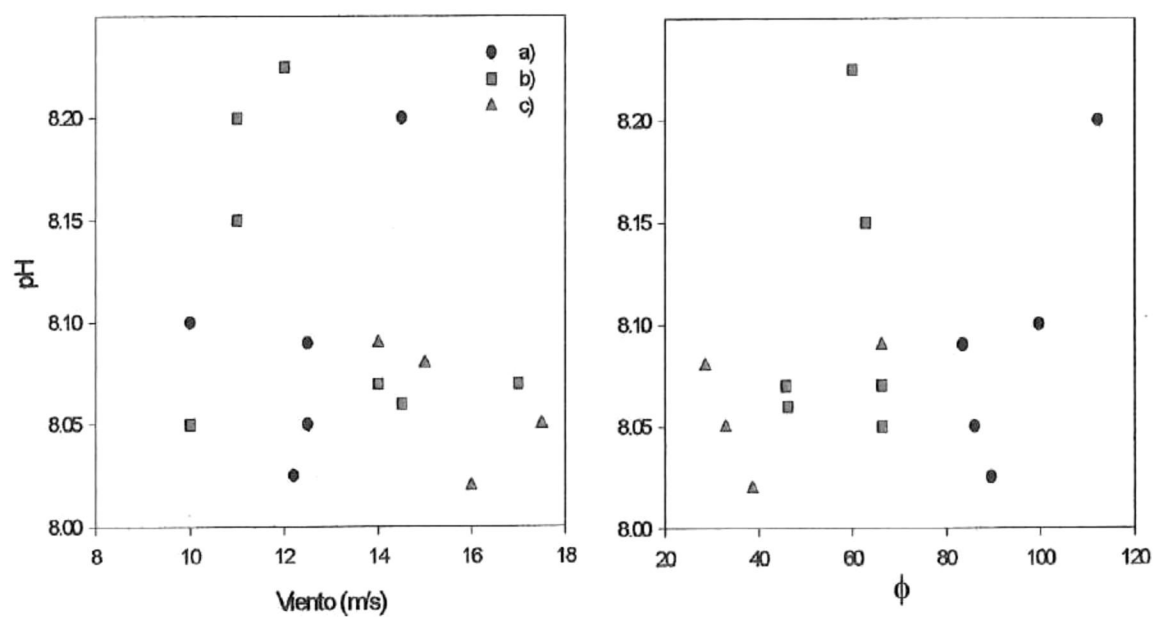


Fig.9.- Gráfica de la velocidad del viento (a) y el parámetro de estratificación ϕ (b) contra el pH.

corresponden a columnas de agua bien mezcladas. Los valores altos de pH, como se esperaba, se encontraron en columnas de agua más estratificadas (Fig.9b). Lo anterior indica que tanto los factores físicos como la estabilidad juegan un papel muy importante sobre los parámetros como el pH y el pCO₂.

En este punto, resulta interesante tratar de cuantificar los cambios de pCO₂ espaciales entre áreas con y sin estratificación. Para este cálculo, se incluyeron los grupos (b) y (c), los cuales corresponden a las áreas de máxima productividad y máxima mezcla, respectivamente. Para este procedimiento, se consideraron las estaciones 63, 64, 55 y 49, las cuales fueron muestreadas el mismo día. Las dos primeras estaciones corresponden al grupo (b) y las restantes al grupo (c), respectivamente (Tabla III).

Para calcular el flujo de CO₂ aire-agua en cada observación, se utilizó la siguiente relación:

$$F = k \cdot s \cdot \Delta f_{CO_2}$$

donde k es la velocidad del pistón de, el cual depende del viento y es calculado a partir de una formulación trilineal propuesta por Liss (1973) y depende también de la temperatura (Wanninkhof, 1992). La solubilidad, s, de un gas no lineal depende de la temperatura y la salinidad (Weiss, 1974). Nosotros combinamos los datos de viento con las mediciones continuas de temperatura superficial, salinidad, pH y mediciones de alcalinidad total para calcular la fCO₂. Para ello, se utilizaron las constantes de equilibrio de Mehrbach *et al.* (1973) reajustadas por Dickson y Millero (1987). La PCO₂ se supuso de 360 μatm.

Tabla IV. Parámetros medidos y calculados en el transecto de las estaciones 63 a la 49.

Tiempo	Est.	pH	Vient. (m/s)	T°C	S	fCO ₂ μatm	K cm/h	ΔfCO ₂ μatm	Flujo CO ₂ mmol/m ² /d
04:14	63	8.06	16.8	1.65	34.02	391.3	30.2	31	13.14
06:49	64	8.05	20.3	1.34	34.13	400.4	41.99	40.4	24.02
12:45	55	8.20	12.8	1.15	34.17	271.5	15.92	-88.5	-19.95
18:22	49	8.23	12.8	1.37	34.10	251.1	16.02	-108.9	-24.52

Se puede observar la disminución del fCO₂ de las estaciones del grupo (c) al (b). Además se puede ver que los flujos correspondientes al grupo (c) indican la salida de CO₂ del océano hacia la atmósfera, mientras que en el grupo (b) se indica remoción. Se puede observar también que en el grupo (c) la velocidad del viento fue más alta y, como resultado el valor la velocidad del pistón de fue alto también. Para describir y cuantificar los procesos principales se utilizó la siguiente ecuación:

$$\Delta f/\Delta T = \Delta t/\Delta T + \Delta F/\Delta T + \Delta B/\Delta T + \Delta M/\Delta T$$

Δf Representa las variaciones de fCO₂ de un día de las estaciones 63 a 49.

Δt/ΔT representa los cambios de fCO₂ debidos a los cambios en la temperatura superficial. ΔF/ΔT representa los cambios en fCO₂ debidos al intercambio aire-mar.

ΔB/ΔT representa los cambios en fCO₂ debidos a la actividad biológica. ΔM/ΔT representa las variaciones de fCO₂ debidas a la mezcla.

Las variaciones observadas en las estaciones 63 a 49 fue, de aproximadamente, 130 μatm en las 16 horas de muestreo. A partir del programa CO2SYS (Lewis y Wallace, 1998), se calcularon los efectos por temperatura al fijar el pH y la alcalinidad en un intervalo de 1.15 a 1.65°C. Los resultados para Δt/ΔT fueron de 1.5 μatm. Los

valores para $\Delta M/\Delta T$ se estimaron considerando los resultados del modelo de dos cajas, donde, para los datos del grupo (b), el efecto de mezcla se estimó en 78%. Considerando este resultado como el porcentaje al cual la física está controlando las variables como lo fue para el caso del pH, entonces ese 78% correspondería a 79.8 μatm por efecto de mezcla. Por lo anterior, la diferencia correspondería a $\Delta B/\Delta T$ y $\Delta F/\Delta T$ porque $\Delta t/\Delta T$ es muy pequeña, lo que indicaría que los procesos como la mezcla serían el principal factor de control del $f\text{CO}_2$ en este tipo de aguas. Sería el mismo caso, pero todavía más claro, para los datos del grupo (c) donde, como se explicó en los resultados del modelo, la mezcla tuvo un control del 100%.

Finalmente, nuestros datos de la Antártica muestran que en las estaciones como las 60 y 61, a pesar de que contaron con una columna de agua bien estratificada, las clorofilas fueron bajas como ocurre en los trópicos. La diferencia respecto a las aguas de los trópicos es que en la Antártica son ricas en nutrientes (Silva *et al.*, 1995; Holm-Hansen *et al.* 1997), y que los valores ahí no están por arriba del valor en equilibrio. Lo anterior significa que no está ocurriendo el reciclamiento o el mecanismo que hace incrementar al pH. En resumen, estos datos sugieren que, en la Antártica, en especial en áreas con este tipo de aguas, existe un mecanismo que opera de manera distinta a lo que normalmente controla o limita al crecimiento fitoplanctónico. La falta de disponibilidad de Fe(III) se ha mencionado de manera frecuente como la posible explicación a este fenómeno (Martin *et al.* (1988), Martin *et al.* (1990), Holm-Hansen *et al.* (1994), De Baar *et al.* (1995) y Holm-Hansen *et al.* (1997))

Conclusiones

El pH y el $p\text{CO}_2$ pueden ser considerados como variables únicas, ya que ambas responden a la actividad biológica y física en el océano. La relación entre el pH, la temperatura y la salinidad pueden proveer información de las interrelaciones entre las fuerzas físicas y las reacciones biológicas a partir de que el océano actúa como un sistema cerrado de CO_2 sobre escalas moderadas de tiempo (días a semanas).

En este trabajo, se presentan los primeros datos superficiales y verticales dentro del área de estudio en el programa AMLR. Como se pudo observar, el pH es una medida directa de los cambios de Ct aun cuando el pH no haya sido corregido por temperatura, salinidad, alcalinidad y que puede ser muy útil para estudiar procesos físicos y biológicos. Por ejemplo, ante procesos físicos, en este trabajo, se mostró cómo el pH puede ser usado como un buen trazador de aguas de diferentes características, y como un proceso de mezcla puede estar controlando las características químicas y biológicas de una determinada parcela de agua. Para el caso de procesos biológicos, se observó como los valores más altos de pH corresponden a las áreas donde la productividad es más alta. La relación pH-densidad parece ser una buena herramienta oceanográfica para aplicarse en ambos tipos de procesos. En los primeros 100 a 200 metros, la gráfica pH contra densidad mostró linealidad (aun cuando el pH pudiera no ser lineal, en relación con la salinidad o la temperatura de manera individual) demostrando que los cambios de pH responden de manera directa ante procesos biológicos cuando éstos obtienen las condiciones óptimas de estabilidad y luz.

En algunas de las áreas donde se midió, el pH presentó valores por arriba del valor en equilibrio con respecto a la atmósfera. Es importante mencionar que se ha reconocido que el incremento del pH es el resultado de la fotosíntesis: sin embargo, no es completamente claro cómo el pH se incrementa por arriba del valor en equilibrio. En este trabajo, se proponen varios mecanismos para explicar este resultado. Nuestros resultados sugieren que, a nivel mesoscala, los datos pertenecientes al grupo (c) son fuentes de CO_2 a la atmósfera; mientras que los datos del grupo (b) se comportaron como sumidero, los valores del grupo (a) se mantuvieron en equilibrio. Adicionalmente, se identificó el proceso de mezcla como principal factor de control en la distribución de las distintas variables medidas. A partir de estas y otras observaciones, es claro que aun existen grandes retos que requieren de más estudios que permitan entender los procesos que controlan el pH superficial; esto es importante, ya que son los que controlan el intercambio gaseoso del CO_2 entre el océano y la atmósfera.

Referencias

- Amos, A. F. (1997). Hydrography of the Elephant Island, Antarctica area: water masses and geostrophy. En: Jacobs S (ed) Antarctic Research Series; Coastal shelf dynamics. American Geophysics Union, Washington, DC.
- Bellerby, R. G. J., D. R. Turner y J. E. Robertson (1995). Surface pH and $p\text{CO}_2$ distributions in the Bellingshausen Sea, Southern Ocean, during the early Austral summer. Deep Sea Research II, 42, 1093-1107.
- Broenkow Wiilliam, W. (1965). The distribution of nutrients in the Costa Rica dome in the Eastern Tropical Pacific Ocean. Limnol. Oceanog. 10: 40-52.
- Byrne, R. H., G. Robert-Baldo, S. W. Thomposn y C.-T. A. Chen (1988). Seawater pH measurements: An at-sea comparison of spectrophotometric methods. Deep-Sea Research, 35, 1405-1410.
- Clayton, D. T., Byrne, R. H., Breland, J. A., Feely, R. A., Millero, F. J., Campbell, D. M., Murphy, P. P. y Lamb, M. F. (1995). The role of pH in modern oceanic CO_2 -system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. Deep-Sea Res., 42: 411-429.
- Codispoti, L. A., Friederich, G. E., Iverson, R. L., y Hood, D. W. (1982). Temporal changes in the inorganic carbon system of the southeastern Bering Sea during Spring 1980. Nature, 296: 242.
- Culberson, C. H. y Pytkowicz (1968). Effect of pressure on carbonic acid, boric acid, and the pH in seawater. Limnol. And Oceanogr. 13: 403-417.

- Dickson, A. G. (1993). The measurement of seawater pH. *Marine Chemistry*, 44, 131-143.
- Dickson, A. G. y Millero, F. J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Research* 34:1733-1743.
- DOE, (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. ORNL/CDIAC-74. Eds. Dickson A.G. and Goyet C.
- De Baar Hein, J. W., J. T. M. de Jong, D. C. E. Bakker, B. M. Loscher, C. Veth, U. Bathmann y V. Smetacek, (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, Vol. 373, 412-415.
- DelValls, T.A. y A. G. Dickson (1998). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic seawater. *Deep-Sea Res.* 45, 1541-1554.
- DelValls, T. A. (1999). Underway pH measurements in upwelling conditions: the California Current. *Ciencias Marinas*. 25(3): 345-365.
- Furmann, R. y A. Zirino (1988). High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Res.*, 35:197-208.
- Hernández-Ayón J. Martín, Stuart L. Belli y Alberto Zirino, (1999). pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Anal. Chim. Acta*. 394: 101-108.

- Holm-Hansen O., T. Amos, Nelson Silva S., V. E. Villafañe y E. W. Helbling (1994). In situ evidence for nutrient limitation of phytoplankton growth in pelagic Antarctic waters. *Antarctic Science*. 6(3):315-324.
- Holm-Hansen O., C. D. Hewes, V. E. Villafañe, E. W. Helbling, N. Silva y T. Amos (1997). Distribution of phytoplankton and nutrients in relation to different water masses in the area around Elephant Island, Antarctica. *Polar Biol*. 18: 145-153.
- Liss, P.S. (1973). Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep Sea Res.* 20, 221-238.
- Lewis y Wallace, D. W. R. (1998). Program developed for CO₂ system calculation. Oak Ridge National Laboratory. ORNL/CDIA-105.
- Mackey, D. J., Butler, E. C. V., Nichols, P. D., y Higgins, H. W. (1989). Continuous Shipboard and in situ measurements of pH and fluorescence in seawater. *Mar. Chem.*, 28: 41-60.
- Martin, J.H., Gordon, R.M. (1988). Northeast Pacific iron distribution in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Res.* 35, 177-196.
- Martin, J.H., Gordon, R.M. Y Fitzwater, S.E. (1990). Iron in Antarctic waters. *Nature*. 345, 156-158.
- Maturana, J., N. Silva, C. D. Hewes y Holm-Hansen, (1997). AMLR PROGRAM: Inorganic nutrient concentrations, January to February 1997. *Antarctic Journal of United State*. 35 (5):124-126.
- Millero F.J., J.-Z. Zhang, S.Fiol, S.Sotolongo, R.N.Roy, K. Lee y S. Mane (1993). The use of buffers to measure the pH of sea water. *Marine Chemistry* 44, 143-152.

- Mehrbach, C., Culbertson, C. H., Hawley, J. E., y Pytkowicz, R. M., (1973).
Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater
at atmospheric pressure, *Limnology and Oceanography* 18:897-907.
- Murphy, P. P., R. A. Feely, R. H. Gammon, K. C. Kelly y L. S. Waterman (1991).
Assesment of the air-sea exchange of CO₂ in the South Pacific during Austral
autumn. *J. Geophys. Res.*, 96, C11, 20, 445-20, 465.
- Nelson Silva S., E Walter Helbling, Virginia Villafañe, Anthony F. Amos y O. Holm-
Hansen (1995). Variability in nutrient concentrations around Elephant Island,
Antarctica, during 1991-1993.
- Park, P. K. (1966). Surface pH of the northeastern Pacific Ocean. *J. Oceanol. Soc.*
Korea. 1:1-6.
- Poisson, A., N. Metzl, C. Brunet, B. Schauer, B. Bres, D. Ruiz-Pino y F. Louanchi
(1993). Variability of sources and sinks of CO₂ in the Western Indian and
Southern oceans during the year 1991. *J. Geophys. Res.*, 98: 22, 759-22,778.
- Redfield, B. H. Ketchum y F. A. Richards (1963). The influence of organism on the
composition of sea-water. (2),26-77. En M. N. Hill, E. D. Goldberg, C. O'D.
Iselin, and W. H. Munk [eds.], *The sea*. Interscience, London.
- Robertson, J. E., A. J. Watson (1995). A summer-time sink for atmospheric carbon
dioxide in the Southern Ocean between 88°W and 80°E. *Deep-Sea Res. II*, 42,
1081-1091.

- Sakshaug, E., D. Slagstad y O. Holm-Hansen, (1991). Factors controlling the development of phytoplankton blooms in the Antarctic Ocean-a mathematical model. *Marine Chemistry*. 35: 259-271.
- Shabica, S. V., J. W. Hedgpeth y P.K. Park (1977). En: George A. Llano (Ed.), *Adaptations Within Antarctic Ecosystems. Proceedings of the Third SCAR Symposium on Antarctic Biology. By the Smithsonian Institution. Washington, D.C.*
- Simpson, J. H., D. G. Hughes y N. C. G. Morris (1977). The relation of seasonal stratification to tidal mixing on the continental shelf. En: *A voyage of discovery*, M. Angel, editor, *Deep-Sea Res.* 24: 327-340.
- Simpson, J. J. y Zirino, A. (1980). Biological control of pH in the Peruvian coastal upwelling area. *Deep-Sea Res.*, 27: 737-744.
- Takahashi, T., R. A. Feely, R. F. Weiss, R. H. Wanninkhof, D. W. Chipman, S. C. Sutherland y T. T. Takahashi (1997). Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea-air pCO₂ difference. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. Vol. 94, pp. 8292-8299.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchanges over the ocean. *J. Geophys. Res.*, 2, 203-215.
- Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and sea water: The solubility of a non-ideal gas. *Marine Chem.* V2, P. 203-215.

- Zirino A. (1975). Measurement of the apparent pH of seawater with a combination microelectrode. *Limnology and Oceanography*, 20, 654-657. Erratum: *Limnol. Oceanog.*, 20(1975)698.
- Zirino, A., C. Clavell, P.F. Seligman y R. T. Barber (1983). Copper and pH in the surface waters of the Peruvian upwelling system. *Mar. Chem.*, 12: 25-42.
- Zirino, A. y S.H. Lieberman (1985). En: A. Zirino (Ed.), *Mapping Strategies in Chemical Oceanography*, Advances in Chemistry Series No. 209. American Chemical Society. Washington, D.C.
- Zirino Alberto, Ruth A. Furmann, Diana Oksanen-Gooden, Stephen H. Lieberman, Cesar Clavel y Peter F. Seligman, (1986). pH-Temperature-Nutrient Relationships in the eastern tropical Pacific ocean. *The Science of the Total Environment*, 58, 117-137.
- Zirino, A., Hernández-Ayón, J.M., Fuhrman, R.A., Alvarez-Borrego, S., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, R. y Bernstein, R. L., (1997). "Estimaciones Superficiales de PCO_2 en el Golfo de California a Partir de Mediciones Continuas de pH e Imágenes de Satélite". *Ciencias Marinas*, 23 (1): 1-22.

Capítulo IV

La Relación pH- densidad: ¿Existe?

Resumen

Se encontró que existe relación entre el pH y la densidad para aguas superficiales y subsuperficiales de una región de la Antártica y otra en la región de la península de Baja California. Para ello, se evaluó la relación pH-salinidad y pH-temperatura. El pH se encontró bien correlacionado con la densidad y salinidad en las aguas de la Antártica, mientras que en la península de Baja California, el pH se correlacionó con la densidad y la temperatura. Esto indica que el pH sigue a la densidad independientemente de quién la controle. Los resultados de este trabajo sugieren que el uso de la relación pH-densidad es una buena opción en la generación de algoritmos para monitoreos de CO₂ a partir de imágenes de satélite.

Introducción

En diversas áreas del mundo, el pH y la $p\text{CO}_2$ de aguas superficiales tienden a mostrar la misma estructura que la temperatura y los pigmentos (Zirino *et al.*, 1986; Fhurmann y Zirino, 1988; Watson *et al.*, 1991, Zirino *et al.*, 1997). Esto ocurre a pesar de que el pH contiene información física y química. Sin embargo, en las aguas frías del polo sur “no se ha encontrado correlación entre los niveles del dióxido de carbono (CO_2) y la temperatura” (Robertson y Watson, 1995). De igual manera, Bellerby Turner y Robertson (1995) midieron el pH y la $p\text{CO}_2$ en las aguas de la Antártica cerca de la isla Elefante encontrando una buena correlación entre el pH y la $p\text{CO}_2$ con la salinidad, pero no con la temperatura.

Para el primer caso donde el pH se comporta de acuerdo a la temperatura, se explica de acuerdo a los procesos biológicos en la zona eufótica, la radiación solar en la columna de agua propicia condiciones óptimas para la fotosíntesis removiendo mayor CO_2 en la superficie e incrementando el pH. Una posible reacción sería, $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ (Zirino *et al.*, 1997). En ausencia de procesos biológicos, el pH de los océanos llega a valores alrededor de 8.10 ± 0.02 (en la escala de protones totales) independientemente de la temperatura. Este es el pH obtenido cuando el dióxido de carbono, en forma de gas como ácido carbónico, y los iones carbonato o bicarbonato alcanzan el equilibrio con el CO_2 atmosférico.

En el segundo caso, y que corresponde a la región de la Antártica, el pH se comporta de acuerdo a la salinidad y esto será discutido en este trabajo. Cabe señalar que la región estudiada se caracteriza por tener aguas frías todo el año, alta

concentración de nutrientes, y los procesos de mezcla suelen transportar altas concentraciones de carbón inorgánico a la superficie. En este lugar, la productividad primaria no está limitada por la disponibilidad de nutrientes, pero sí por la disponibilidad de luz y estabilidad de la columna de agua. Sin embargo, en ambos casos ya sea la Antártica o aguas de la península de Baja California, la respiración produce CO_2 y baja el pH en las aguas subsuperficiales de la zona eufótica. De esta manera las relaciones pH-temperatura y pH-salinidad parecen relacionarse aún cuando estas representan procesos totalmente distintos.

El propósito de este trabajo es comprobar la relación pH-densidad evaluando espacialmente las relaciones pH-salinidad y pH-temperatura tanto en la vertical como en la horizontal. Lo anterior permitirá entender y relacionar las observaciones superficiales con fenómenos subsuperficiales.

Objetivos

- Comprobar la relación pH-densidad evaluando las relaciones pH-salinidad y pH-temperatura en la vertical y horizontal.

Metodología

Se utilizaron dos áreas de estudio con condiciones de temperatura y salinidad diferentes, Antártica y Baja California, México:

Antártica: Se incluyen únicamente las mediciones del 15 al 24 de marzo en el área alrededor de la Isla Elefante en la Antártica (Fig.1a). Los datos usados en este capítulo fueron obtenidos como se describió en el capítulo anterior. Además, sólo se presentan

dos perfiles de 16 efectuados en los alrededores de la isla Elefante y se asignaron como A₁ y A₂ (Fig.1a). En cada perfil se midió el pH, la temperatura y la salinidad utilizando un CTD Sea-Bird modelo SBE-19. Los datos se colectaron a una velocidad de 0.5 m seg⁻¹ programada en forma automática. La densidad fue derivada de los sensores de salinidad y temperatura. El sensor de pH se calibró en la forma antes mencionada.

Península de Baja California

Las mediciones se hicieron a bordo del barco mexicano “Francisco de Ulloa” como parte de la expedición MEGAMARCO-II en marzo de 1997. El barco partió de Ensenada, Baja California, México en dirección Sur Este a todo lo largo de la costa oeste de la península de Baja California hasta la Paz, Baja California Sur, México (Fig.1b). En la península, se midió el pH, la temperatura y salinidad utilizando un CTD Hidronaut Ocean Seven 317, instalado como flujo del 9 al 11 de marzo de 1997. El pH se calibró de igual forma a la mencionada anteriormente. La ruta se registro utilizando un GPS que se combinó con los demás sensores.

Para la región de la península, se realizaron dos perfiles marcados en la figura 1b como G₁ y G₂. Los perfiles de pH, temperatura y salinidad se realizaron con el mismo CTD descrito anteriormente, el cual se lanzó a una velocidad de 0.2 m seg⁻¹ de manera automática.

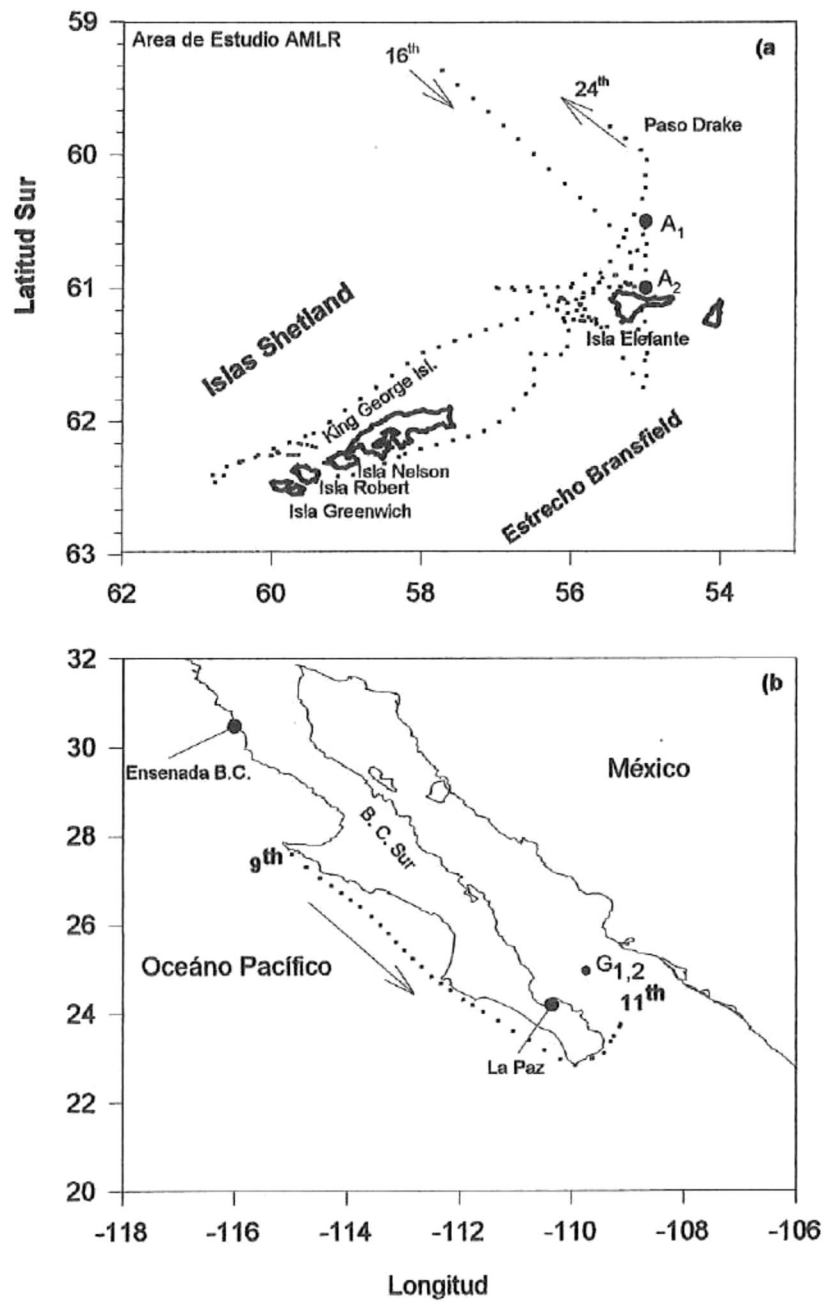


Fig.1.- Área de estudio. (a) Antártica y (b) costa oeste de Baja California. A₁, A₂ y G₁, G₂ indican los puntos donde se realizaron los perfiles.

Resultados

Flujo continuo

Los datos colectados de las mediciones continuas a bordo del “Yuzmorgeologiya” y del “Francisco de Ulloa” se presentan en las figuras 2 y 3, respectivamente. La figura 2 muestra que, en la Antártica, el pH y la temperatura no existe una concordancia clara en la estructura temporal de las mediciones; sin embargo, la salinidad tiene una forma muy similar, pero de manera inversa (Fig.2). En el caso de la península, existe una mayor similitud entre las características formadas entre el pH y la temperatura y sólo alrededor del segundo día, la salinidad sigue al pH de manera inversa (Fig.3). Se puede observar que las variaciones de temperatura y salinidad para las mediciones en la Antártica fluctuaron de entre 1 y 4°C ($\Delta T = 3^{\circ}\text{C}$) y 33.7 a 34.2 ($\Delta S = 0.5$), respectivamente (Fig.2b y c). Mientras que para la península fue de 15 a 22°C ($\Delta T = 7^{\circ}\text{C}$) y de 34.5 a 35.5 ($\Delta S = 1$) (Fig.3b y c). Al comparar ambos lugares, se puede notar que la península presentó la mayor fluctuación en temperatura, como se esperaba, pero de igual forma la salinidad fue más variable en esa región.

En la figura 4, se presentan los resultados de la densidad derivada de la salinidad y la temperatura, así como el pH para ambos lugares. En estas gráficas, se puede observar como el pH sigue a la densidad de una manera clara, pero de manera inversa; esto es que, mientras el pH sube, la densidad baja y viceversa. La tabla I muestra los coeficientes de correlación para las mediciones continuas para las cuatro variables mostradas en las figuras 2 y 3 para ambas regiones.

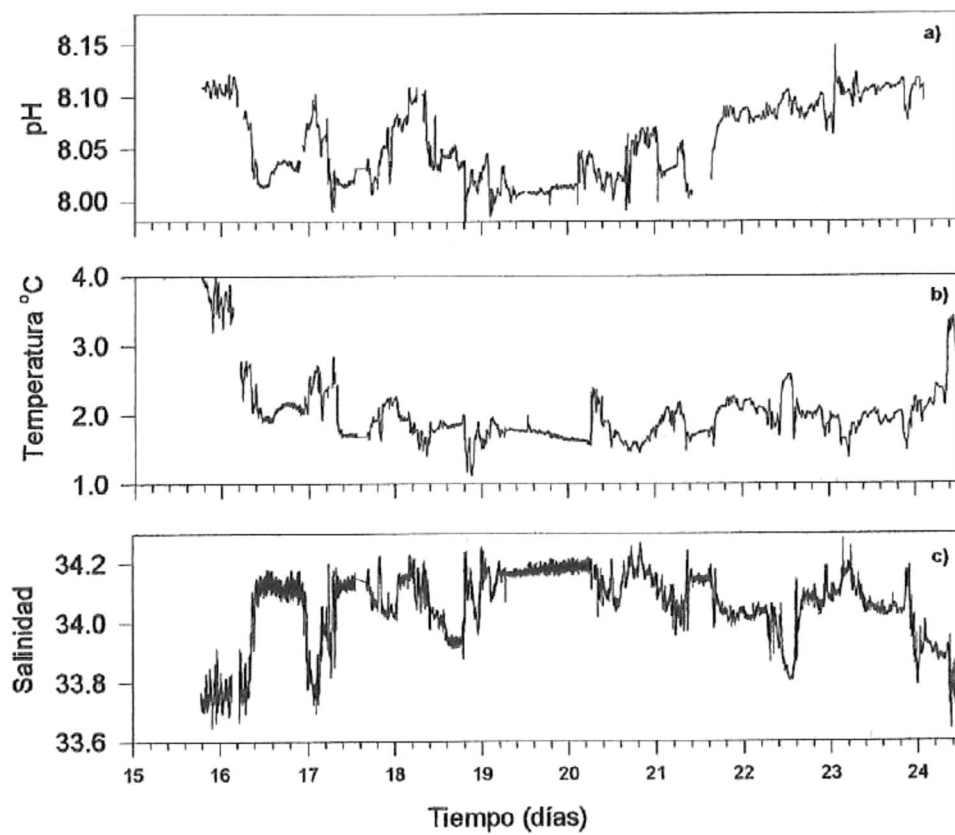


Fig.2.- Mediciones en flujo continuo de pH (a), temperatura (b) y salinidad (c) para la Antártica.

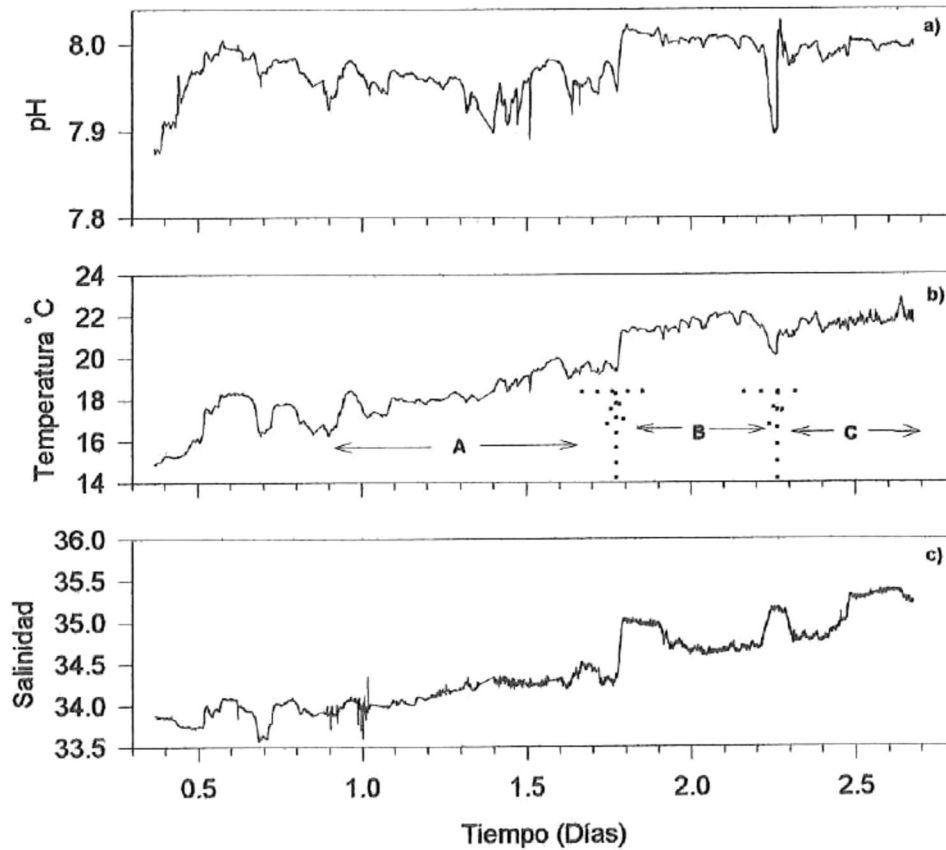


Fig.3.- Mediciones en flujo continuo de pH (a), temperatura (b) y salinidad (c) para la costa oeste de la Baja California. A, B y C indican la presencia de tres masas de agua que corresponden, respectivamente, al agua de la Corriente de California (ACC), Agua Ecuatorial Subtropical (AES) y Agua del Golfo de California (AGC).

Tabla I: Coeficiente de correlación (R) entre los parámetros medidos en flujo continuo. Para la Antártica se consideró datos entre 1 y 4°C ($n = 10595$, $p < 0.05$). Para la península se incluyó un $n = 4967$, $p < 0.05$.

a) Antártica:

	Temperatura	Salinidad	pH
Temperatura			
Salinidad	- 0.83		
pH _{20C}	0.66	- 0.69	
Densidad	- 0.91	- 0.96	-0.69

b) Península:

Temperatura			
Salinidad	0.92		
pH _{250C}	0.71	-0.59	
Densidad	-0.92	-0.72	-0.71

Se puede ver que la sección “a” corresponde a los datos de la Antártica y la sección “b” a los de la península. En los datos de la Antártica se observó que la densidad tuvo una buena correlación con la temperatura ($R = -0.91$); sin embargo; fue aún mejor con la salinidad ($R = 0.96$). Por el contrario, en la península la densidad tuvo una mejor correlación con la temperatura ($R = -0.92$) y más baja con la salinidad ($R = -0.72$).

En el caso del pH para la región de la Antártica, las correlaciones más altas fueron con la salinidad y la densidad con valores de correlación de -0.69 en ambos casos; mientras que para la península, las más altas correlaciones se encontraron con temperatura y densidad con valores de 0.71 y -0.71, respectivamente.

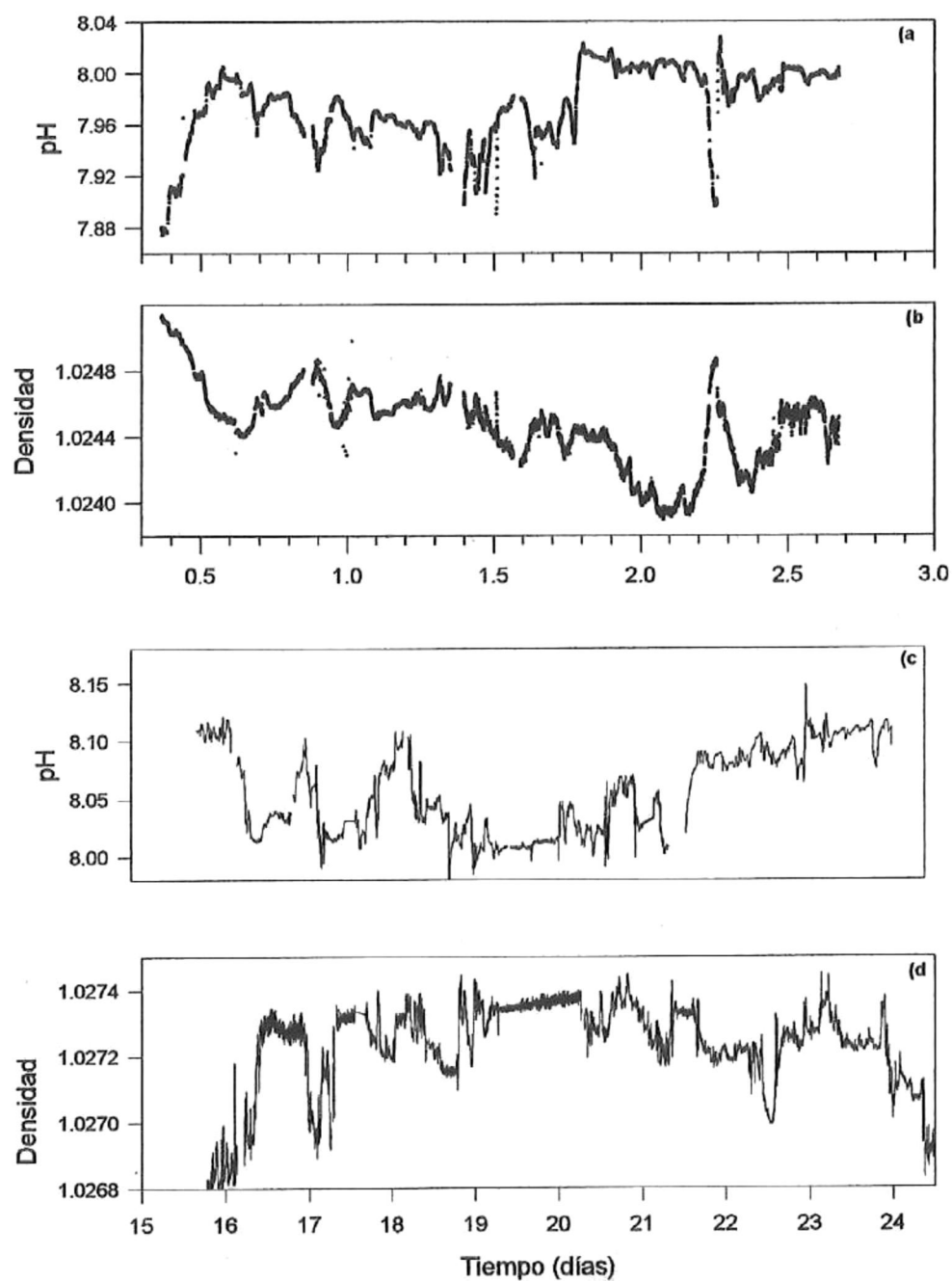


Fig.4.- Figura que muestra las características para el pH y densidad para la Antártica (a y b) y para la costa oeste de Baja California (c y d).

Perfiles

Para este caso, se presentan dos situaciones para ambas regiones: Una donde la columna de agua está fuertemente estratificada y otra donde no lo está (Figs.5 a 8). Para el primer caso, donde existe estratificación, se mostrará el control que tienen la salinidad o la temperatura sobre la densidad, dependiendo de la región y sobre todo de las fluctuaciones de ambas variables (Fig. 5 y 6) Para el segundo, donde hubo muy poca estratificación, se muestra cómo, ante procesos físicos de alta mezcla, todas las variables se observan de manera similar independientemente de quién controle la densidad (Fig. 7 y 8).

Caso: Fuertemente estratificado.

En la Antártica, las variaciones de salinidad y temperaturas en los perfiles fueron de -0.3 a 2°C ($\Delta T = 2.3^{\circ}\text{C}$) y de 33.9 a 34.6 ($\Delta S = 0.5$) (Fig.5); mientras que para la península las fluctuaciones fueron de 16 a 20.5°C y de 35 a 35.35 con un $\Delta T = 4.5^{\circ}\text{C}$ y $\Delta S = 0.35$, respectivamente (Fig.6). Los resultados anteriores muestran las diferencias esperadas entre ambos lugares.

En las figuras 5 y 6, se muestran además, las correlaciones (R^2) para las diferentes combinaciones de variables en ambos lugares. Se puede observar, para la Antártica, la alta correlación encontrada entre las combinaciones densidad-salinidad, pH-densidad y pH-salinidad. Para esta región, los resultados señalan que la densidad de la columna de agua está claramente controlada por la salinidad. En el caso de la península, las altas correlaciones se encontraron entre las combinaciones con la temperatura.

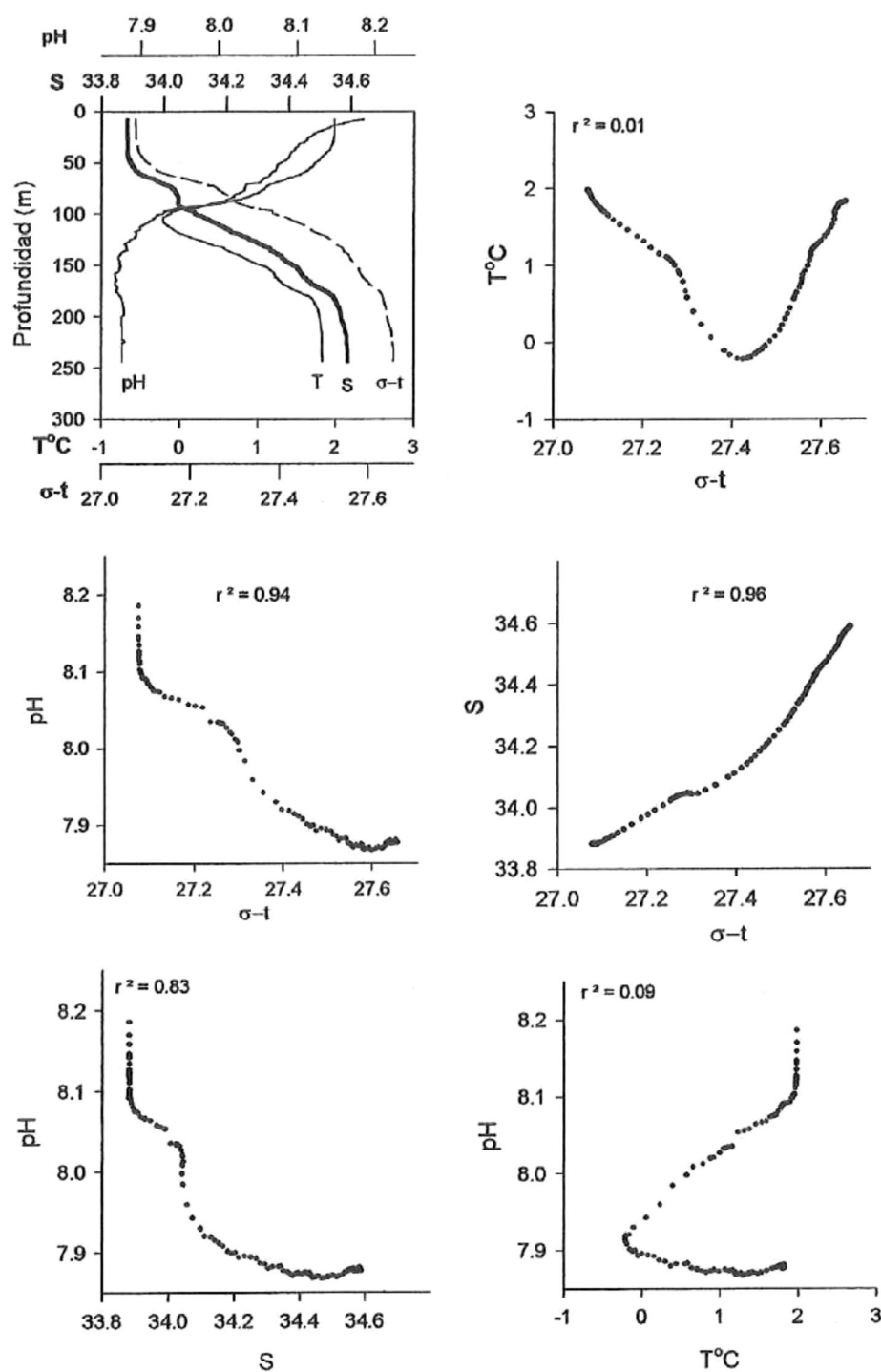


Fig.5.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación A₁ correspondiente a la zona estratificada de la Antártica. Se presentan, además, las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.

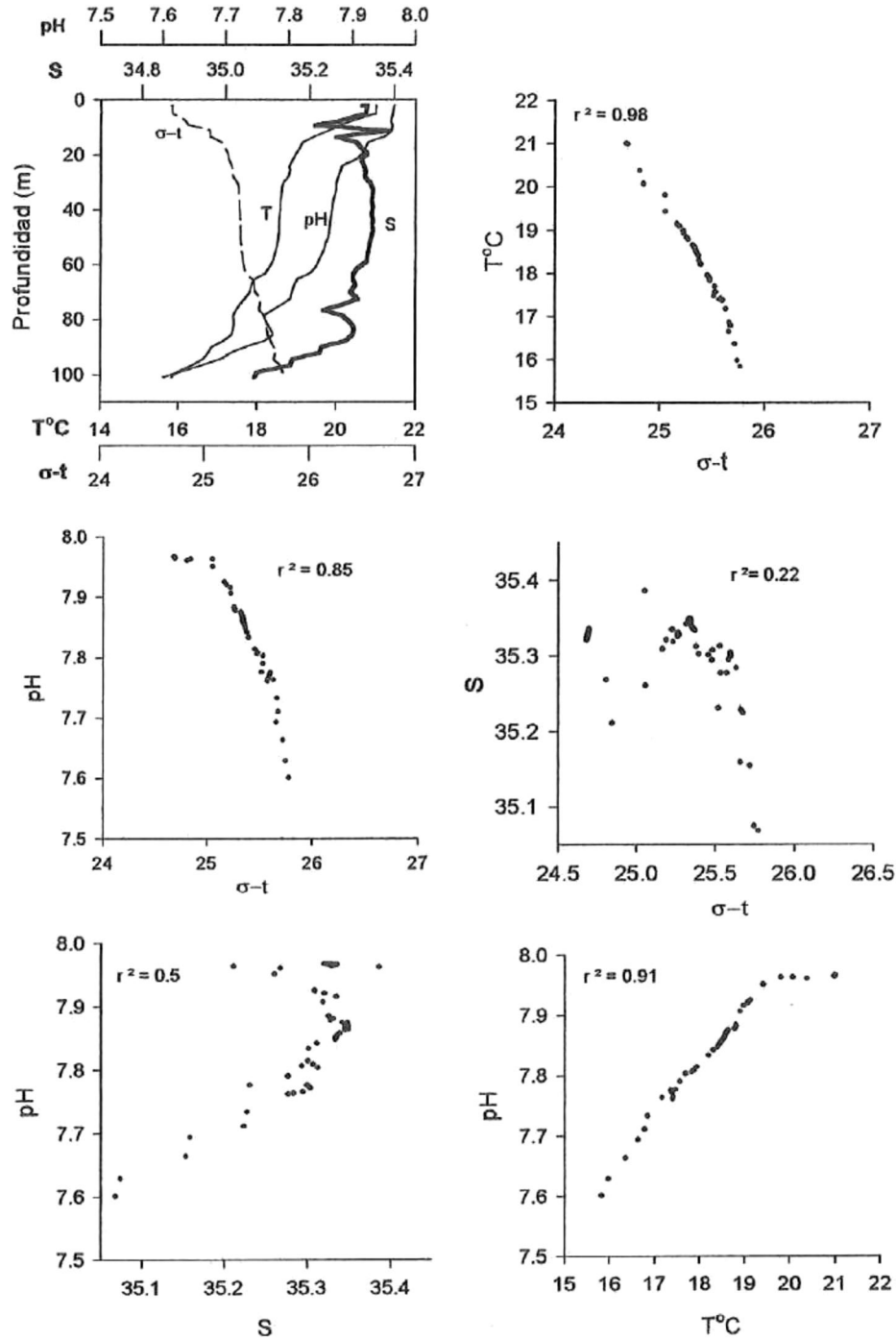


Fig.6.- Pefiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación G₁, correspondiente a la zona estratificada de la península. Se presentan, además, las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.

Esto, por el contrario, señala el control de densidad en la columna de agua por parte de esta variable.

Caso: Poco estratificado

En la Antártica y en la península, se puede observar la alta linealidad que existió al realizar las diferentes correlaciones posibles entre las variables con valores de $R^2 > 0.99$ (Fig.7 y 8). Es interesante resaltar que esta linealidad fue independiente de quien este controlando la densidad en la columna de agua.

Discusión

Se ha documentado en diversos trabajos que el pH se correlaciona de manera directa con aguas tropicales superficiales (Zirino y Lieberman (1985); Zirino *et al.* (1986) y Zirino *et al.* (1997)). Esto se ha atribuido a procesos biológicos y no tanto a procesos físico-químicos. Se ha especulado, además, que dicha correlación sólo ocurre en regiones del océano donde la estructura vertical de la densidad esta controlada por la temperatura como lo fue en el caso de la península. En la Antártica, se pudo observar, de manera clara, la alta correlación inversa entre la salinidad y el pH, y lo contrario con la temperatura. Esto se debió a que, en esas regiones, la salinidad controla la estructura vertical de la densidad y la estabilidad de la columna. En la Antártica las aguas son muy frías y los cambios de temperatura en las diferentes estaciones del año son muy pequeños. En las figuras 2, 4a-b y 5 se mostró como la salinidad tiene la misma forma que la densidad tanto en su distribución horizontal como en la vertical. Un punto importante, ante lo anterior, es entender cuándo y por qué la densidad es controlada por la salinidad o por la temperatura, para poder entender, así, el por qué el pH se correlaciona con la densidad. Es ampliamente conocido que la densidad (D) es función de la temperatura y la salinidad a presión constante como lo muestra la ecuación:

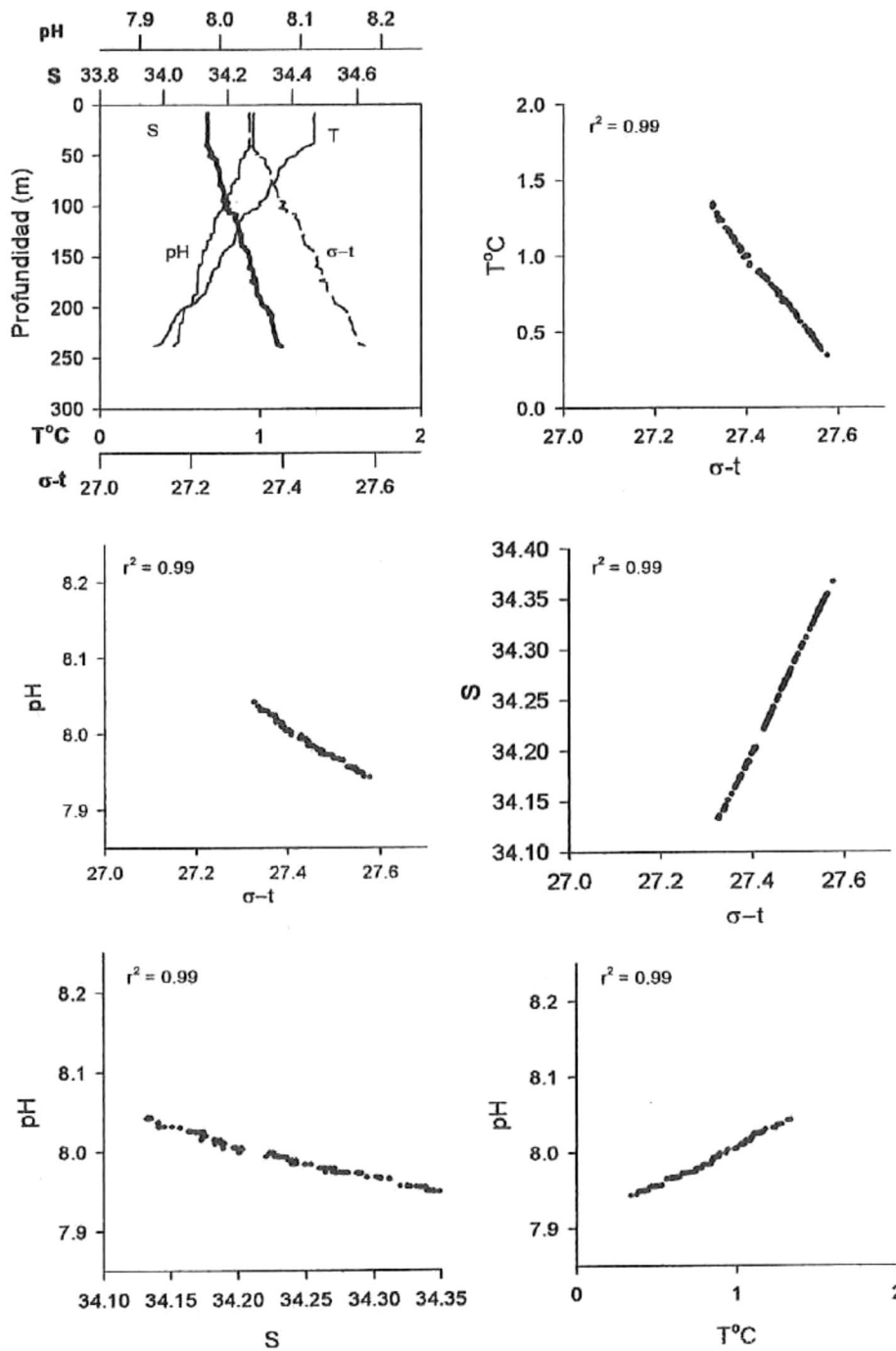


Fig.7.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación A₂ correspondiente a la zona poco estratificada de la Antártica. Se presentan, además, las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.

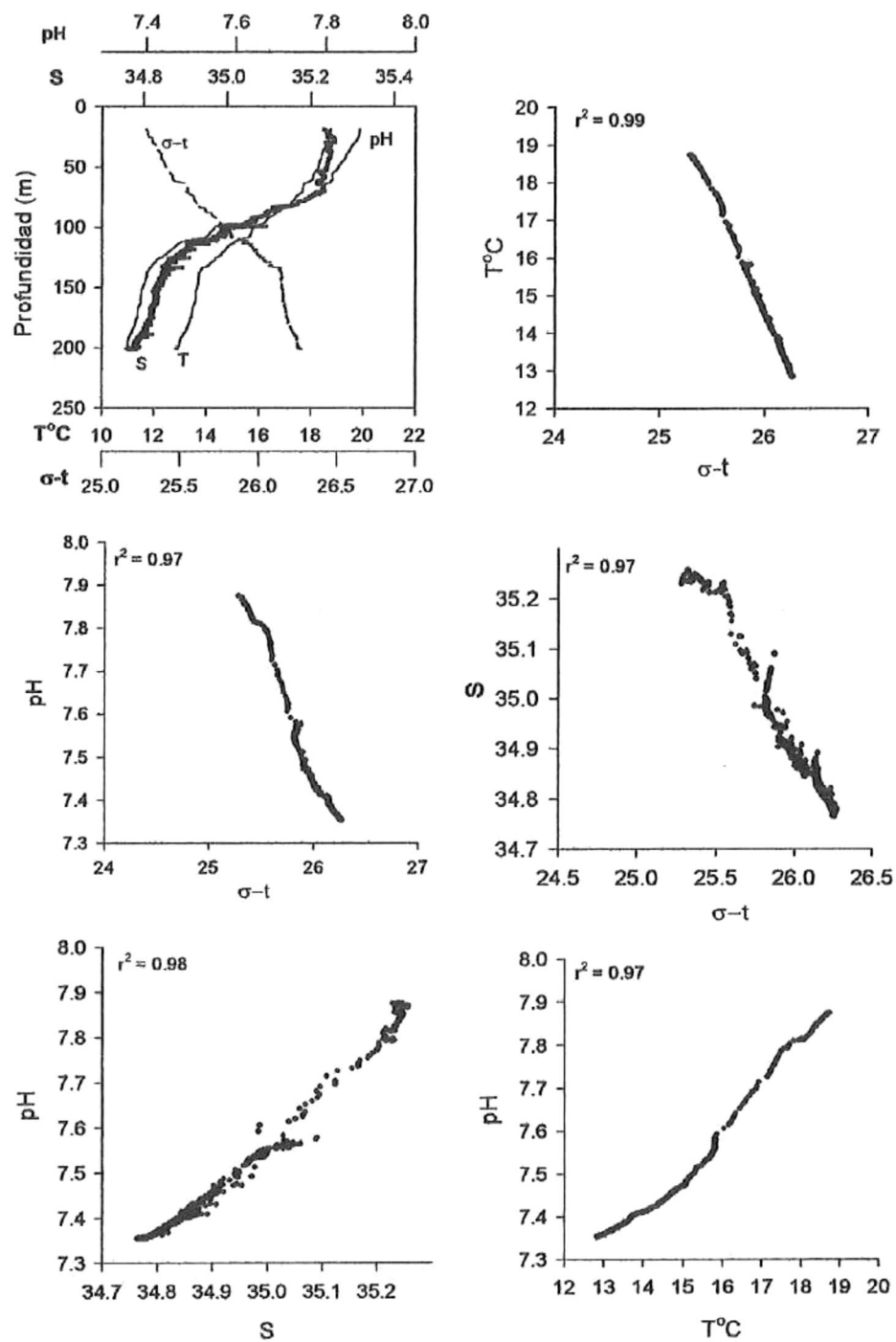


Fig.8.- Perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación G₂, correspondiente a la zona poco estratificada de la península. Se presentan, además, las correlaciones (R^2) entre: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH y T vs pH.

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial D}{\partial S} \right) dS$$

Sin embargo, es importante conocer que cambios pequeños en salinidad se ven reflejados en cambios grandes de densidad. Estos son evidentes sobre todo cuando las fluctuaciones de temperatura son muy chicas, como en el caso de la Antártica. Las fluctuaciones de salinidad en ambos lugares son similares, e incluso, en la península fueron mayores en una unidad de salinidad. Sin embargo, la diferencia estuvo en las fluctuaciones de temperatura. Esto significa que se requieren cambios grandes de temperatura para que exista un control de esta variable sobre la densidad.

Lo anterior es más claro con la ayuda de la figura 9, en la que se incluyen datos de los perfiles de salinidad y temperatura de ambas regiones. En esta figura se puede observar el control de la temperatura y la salinidad sobre la densidad considerando alta y baja estratificación como se mostró en las figuras 5 a 8. En la figura, se puede observar, en la parte superior, el efecto de la temperatura (líneas verticales) y la salinidad (líneas horizontales) sobre la densidad, considerando los valores extremos observados en los datos de campo para la península. Es claro como, ante los cambios de salinidad, la densidad cambia muy poco, mientras que, ante cambios de temperatura se cruzan tres unidades de σ_t . Lo contrario se puede observar en la región de la Antártica, en donde la fluctuación de salinidad es la que contribuye en los cambios de densidad.

A partir de este punto, se puede analizar la relación pH-densidad. Pero, primeramente es necesario señalar que el pH de una muestra de agua de mar puede ser descrita como una función del CO_2 total inorgánico (Ct), la alcalinidad total (At), la temperatura (T), la salinidad (S) y la presión (P), como se mencionó anteriormente (capítulo II). Además

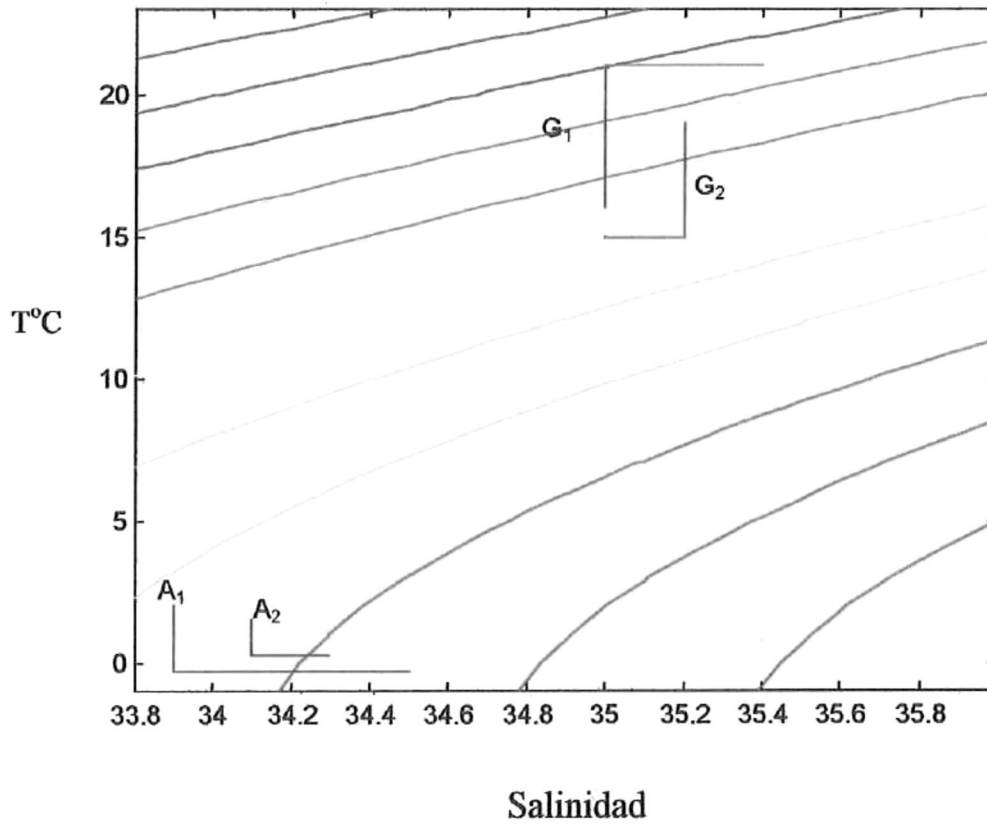


Fig.9.- Se muestra el control de la temperatura y salinidad sobre la densidad considerando alta y baja estratificación. Las líneas verticales representan el efecto por temperatura y las líneas horizontales indican el efecto por salinidad. A_1 , A_2 , G_1 y G_2 representan las condiciones medidas en la Antártica y la península.

se mencionó que dado que en ambos se normalizó la temperatura, su efecto sobre el pH se puede descartar; la salinidad se puede descartar también, ya que esta es incluida en la alcalinidad. A partir de la tabla II del capítulo III, se pudo observar que existen dos correcciones pequeñas para el pH y que son debidas a los cambios por la alcalinidad y por presión; sin embargo; las cantidades a corregir fluctúan en las 0.01 unidades de pH sobre los 240 metros. Nosotros concluimos, a partir de estos resultados, que los cambios en el pH son debidos principalmente a cambios de Ct, considerando una alcalinidad constante y un pH normalizado. De esta manera, los cambios observados en la vertical y la horizontal son debidos a cambios en la cantidad de Ct causados por procesos físicos y biológicos.

Se pudo concluir por lo anterior, que el pH es relativamente independiente de la temperatura y la salinidad; y que el hecho de que se correlacione fuertemente de manera directa con la temperatura y de manera inversa con la salinidad, se debe a la densidad, ya que es la densidad la que determina la posición y permanencia de la parcela de agua en la columna.

Es interesante notar que en la región de la Antártica, hubo regiones en las mediciones superficiales donde el pH disminuyó cuando la salinidad aumentaba como resultado de procesos físicos que dominaban sobre los biológicos (Fig. 2a y 8). En la península, ocurrió un mecanismo similar entre las transiciones A-B y B-C señaladas en la figura 3, en las cuales se reflejó en aguas más salinas. En ambos casos atribuimos la disminución del pH al afloramiento de agua subsuperficial rico en CO_2 .

Finalmente, de acuerdo a los resultados anteriores, creemos que la relación pH-densidad puede ser usada en el desarrollo de nuevos algoritmos para monitoreos de CO_2 utilizando imágenes de satélite como lo proponen Zirino *et al.* (1997). Por ejemplo en la figura 10, se muestran tres gráficas de los datos obtenidos del sistema de flujo continuo generados para la península. La figura (a) muestra el diagrama T-S, en el cual se pueden observar la presencia de tres masas de agua identificadas a partir de los criterios proporcionados por Torres-Orozco (1993) y que corresponden a las secciones que están marcadas como a, b y c en la figura 3. La figura (b y c) muestran la relación pH-temperatura y pH-salinidad en las que se puede observar distintas regiones en las que el pH se correlaciona con la temperatura y otras donde no ocurre así (con la salinidad ocurrió algo similar). En esta gráfica, se observa que hay regiones pequeñas donde hay una competencia por el control de la densidad como resultado del choque de masas de agua que provocan afloramientos de aguas salinas ricas en CO_2 . Por lo tanto, nosotros sugerimos el uso de la relación pH-densidad porque, mediante ella ya no es necesario conocer quien tiene el control sobre la estabilidad de la columna (Fig. 10d). Recientemente, se han reportado avances en las mediciones globales de salinidad en aguas superficiales en el océano mediante satélites. Se han logrado mediciones de salinidad con errores alrededor de 0.1 unidades en áreas ecuatoriales y de 0.2 en altas latitudes (Halpern, 2000). La estimación, así, del pCO_2 o el pH derivado de algoritmos usando imágenes de satélite a través de mediciones de salinidad, temperatura y la respectiva derivación de la densidad, nos permitirá monitoriar el pCO_2 global y, además, identificar procesos oceanográficos importantes. Esto demuestra que la

relación pH-densidad puede ser usada como una herramienta importante en estudios oceanográficos interdisciplinarios.

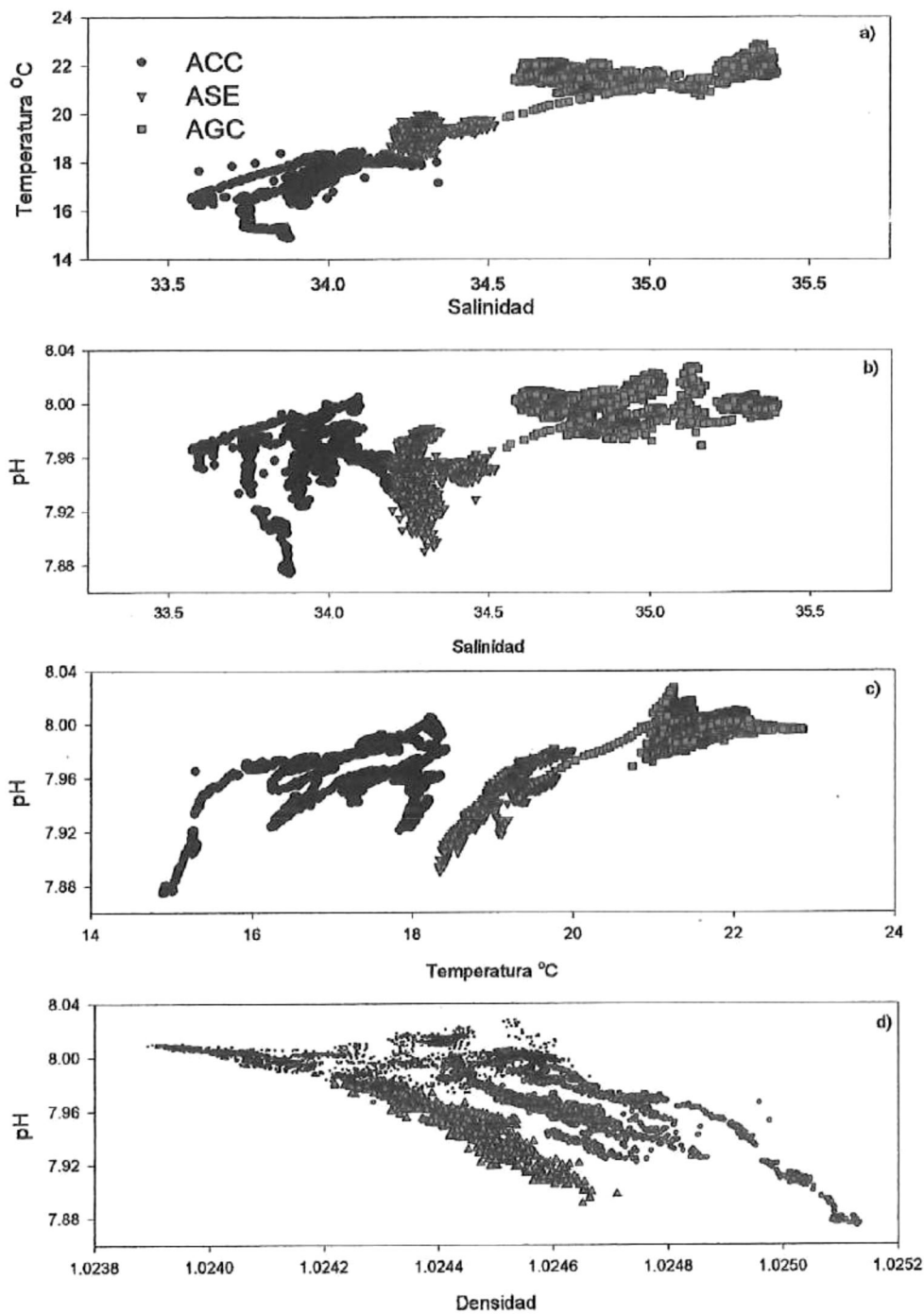


Fig.10.- (a) Diagrama T-S de los datos superficiales del flujo continuo que muestra la presencia de tres masas de agua; Agua de la Corriente de California (ACC), Agua Superficial Ecuatorial (ASE) y Agua del Golfo de California (AGC); (b y c) la relación entre el pH-salinidad y pH-temperatura y (d) la relación pH-densidad.

Referencias

- Bellerby R. G. J., D. R. Turner y J. E. Robertson (1995). Surface pH and pCO₂ distributions in the Bellingshausen Sea, Southern Ocean, during the early Austral summer. *Deep Sea Research II*, 42, 1093-1107.
- Fuhrmann, R. y A. Zirino (1988). High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Res.*, 35:197-208
- Halpern D. *Satellites, Oceanography and Society*, (2000). Elsevier Oceanography Series, 63.
- Robertson Jane E. y A. J. Watson (1995). A summer-time sink for atmospheric carbon dioxide in the Southern Ocean between 88°W and 80°E. *Deep-Sea Res II*. Vol. 4-5, pp. 1081-1090.
- Torres-Orozco E. (1993). Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis de maestría, División de Oceanología, Dpto. de Oceanografía Física, CICESE, Ensenada, B.C., 80pp.
- Watson, A. J., Robinson, C., Robinson, J. E., Williams, P. J. L. y Fasham, M. J. R. (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic. *Nature*, 350: 50-53.
- Zirino, A. y S.H. Lieberman (1985). Mapping Strategies in Chemical Oceanography. En: A. Zirino (Ed.), *Advances in Chemistry Series No. 209*. American Chemical Society. Washington, D.C.
- Zirino, A., R.A. Fuhrmann, D. Oksanen-Gooden, S.H. Lieberman, C. Clavell, P.F. Seligman, J.H. Mathewson, W.D. Jones, J. Kogelschatz y R.T. Barber (1986).

pH-temperature-nutrient relationships in the eastern tropical Pacific Ocean. *Sci. Total Environ.*, 58: 117-137.

Zirino, A., J.M. Hernández-Ayón, R.A. Fuhrman, S. Álvarez-Borrego, G. Gaxiola-Castro, R. Lara-Lara y R.. L. Bernstein (1997). "Estimaciones superficiales de PCO_2 en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite". *Ciencias Marinas*, 23[1]: 1-22.

Conclusión General

De acuerdo a los resultados encontrados, en este estudio se pudo estimar la intensidad y el control de los diferentes procesos para el Golfo de California y la Antártica, y su efecto en los componentes del sistema del CO_2 .

Para el Golfo de California, se identificaron los siguientes procesos principales:

Químicos

Se analizó el efecto de bases extras en muestras del Golfo de California usando dos líneas de evidencias: el efecto sobre la forma y altura de los picos y el efecto sobre la alcalinidad medida cuando es comparada con la alcalinidad calculada (Ct-pH). Se estimó un efecto, en promedio, de aproximadamente $80\mu\text{moles}$. Esto sugiere la necesidad de realizar correcciones de este efecto cuando se presente, ya que, de lo contrario, se produciría errores en cálculos indirectos de pCO_2 .

Físicos

1).- Mezcla con un control vertical sobre el Ct y pH de hasta 80% en la mayor parte del golfo. Los resultados encontrados nos indican que los procesos de mezcla fueron muy fuertes en la región de las islas con valores mayores a 80%, incluyendo los de superficie, y con valores altos en la región central cuando se consideran todos los datos. Para esta región en los primeros 50m, el proceso de mezcla participó en un 50%. Para la región norte, el proceso de mezcla indica que participó de una forma moderada con valores entre 30 y 40%. Otros autores mencionan que el 80% de la distribución de

nutrientes y metales podía ser explicada por mezcla en la región de las islas para el mismo período de muestreo (Torres-Valdes, 2000; Delgadillo-Hinojosa, 2000).

2).- La estratificación como un resultado de la cantidad de calor, mezcla e intensidad del viento. Esto quiere decir que la profundidad de la capa de mezcla de alguna manera refleja las condiciones de energía que predominan en esas regiones, combinando alta o baja mezcla por viento, con alta o baja incidencia de calor. En este punto se observó claramente cómo los organismos, al obtener condiciones óptimas de temperatura y estabilidad de la columna, efectúan su labor en la fotosíntesis y lo reflejan en los valores altos de pH y bajos de Ct.

Biológicos

1).- Remoción por fotosíntesis, localizada en los primeros 50m, principalmente en las estaciones centrales, con una captación entre 40 y 140 μmolKg^{-1} . Para este punto, se estimó una productividad a partir de la hidrología de 0.3 $\text{grCm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. La productividad gruesa estimada se encontró baja y muy similar a los valores más bajos reportados para el golfo de 0.5 $\text{grCm}^{-2}\text{dia}^{-1}$.

2).- Remineralización-disolución, la cual muestra que este proceso es muy fuerte en las estaciones del norte en toda la columna de agua y con menor intensidad en las estaciones de las islas y del centro del golfo. Los promedios de remineralización-disolución fueron 72, 32 y 36 μmolKg^{-1} para las estaciones del norte, islas y centro, respectivamente.

3).- Flujo de pCO_2 a la atmósfera. Los valores de pCO_2 de la región norte mostraron ser fuente de CO_2 a la atmósfera y los valores fueron más altos aun que los medidos en la

región de las islas, muy probablemente debidos al alto contenido de material orgánico, el cual es remineralizado por bacterias en dicha región.

Para la Antártica, por otro lado, se observaron los siguientes procesos:

Físicos

1).- La mezcla mostró ser muy fuerte en esta área. La mezcla, de acuerdo a los resultados, tuvo el control no menor a 90%. Lo anterior es el resultado de una hidrología compleja debida a la mezcla de diferentes masas de agua, efectos de islas y una topografía muy variable (Holm-Hansen *et al.*, 1997). Ha sido descrito que esta área incluye aguas provenientes del mar de Bellingshausen, Bransfield Strait, mar de Weddell y Paso Drake, lo cual influye considerablemente en las características físicas del agua de mar (Holm-Hansen *et al.*, 1997). Se pudo observar regiones donde la mezcla fue muy clara en los 200 metros en la vertical y su resultado revelan aguas ricas en CO₂. Estas regiones, como consecuencia, funcionan como una fuente de CO₂ a la atmósfera. Se encontraron otras zonas que presentaron alta estratificación, pero en donde la advección por distintas masas de agua resultó en aguas de baja productividad donde los valores de pH se mantenían en equilibrio con la atmósfera. Como resultado del alto control del proceso físico, aun sobre el biológico, en la región de la Antártica, el pH resultó ser un muy buen trazador de tipos de agua.

2).- La estratificación e intensidad del viento. En estas regiones, la estratificación y el viento como procesos, en nuestra opinión, van de la mano, ya que la estratificación indica depender principalmente de la alta intensidad de los vientos y no tanto de la

cantidad de luz y calor. Se ha reportado que, para esta zona, donde los nutrientes no son limitantes, basta un poco de estabilidad en la columna de agua para que la productividad se active (Sakshaug *et al.*, 1991). Los resultados de viento contra el pH señalan que valores cerca o por arriba del valor en equilibrio ocurrieron cuando la velocidad del viento fluctuaba por debajo de los $12 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-1}$. El caso fue contrario a velocidades mayores. Algo similar se observó al graficar el pH contra la estratificación (ϕ) en donde a valores menores de 60 Jm^3 representaban aguas bien mezcladas y por ende con alto contenido de CO_2 (bajo pH); lo contrario ocurrió al incrementar la estratificación, lo cual provoca incrementos en el pH. Lo anterior señala que la estabilidad de la columna podría jugar un papel muy importante en el papel del pCO_2 superficial

Biológicos

1).- Remoción de Ct por fotosíntesis. Se pudo observar como el $\text{pCO}_2(\text{At-pH})$ calculado era removido y, adicionalmente, se observaron incrementos en los valores de pH en las regiones donde normalmente se ha reportado alta productividad. Para esta zona se encontró que la pCO_2 puede presentar flujos hacia la atmósfera o como sumidero (como este caso) dependiendo del tipo de aguas que predominen de acuerdo a la clasificación hecha por Amos *et al.* (1997) y Holm-Hansen *et al.* (1997).

En ambos casos, se puede observar que los procesos físicos controlan fuertemente la composición química del agua de mar, pero, en la Antártica, el efecto fue mayor. Por otro lado, los procesos biológicos dependen de características muy particulares de cada

lugar. La relación pH-densidad puede ser una buena herramienta que permita identificar y evaluar ambos procesos (físicos y biológicos) en la superficie, como consecuencia de procesos que ocurren en un área subsuperficial. La combinación de este tipo de mediciones, en conjunto con imágenes de satélite con datos de temperatura, salinidad y viento, permitiría regionalizar y cuantificar áreas fuente o sumideros de CO₂.

Referencias

- Álvarez-Borrego, S. y Lara-Lara, J. R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. En: J.P. Dauphin and B.R.T. Simoneit (eds.). The Gulf and Peninsular Province of the Californias. Mem. Am. Assoc. Petrol. Geol., 47: 555-567.
- Boehme, Susan E, Christopher L. Sabine, Clare E. Reimers (1998). CO₂ fluxes from a coastal transect: a time-series approach. Marine Chemistry 63, 49-67.
- Copin-Montégut Claire (2000). Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community: results of continuous measurements at the Dyfamed Station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995). Deep-Sea Res. I (47): 447-447.
- Culberson, C.H. (1981). Direct potentiometry. En: M. Whitfield and D. Jagner (Editor), Marine Electrochemistry. Wiley, New York, NY, pp. 188-261.
- DelValls, T.A. y A.G. Dickson (1998). The pH of buffer based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. Deep-Sea Research I, 45: 1541-1554.
- DelValls, T.A. (1999). Medidas en continuo de pH en condiciones de afloramiento: la corriente de California. Ciencias Marinas. 25(3), 345-365.
- DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. ORNL/CDIAC-74. Eds. Dickson A.G. and Goyet C.

- Edmond, J.M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep-Sea Res.*, 17: 737-750.
- Gaxiola-Castro, G., J. Garcia-Cordova, J.E. Valdez-Holguin y M. Botello-Ruvalcaba (1995). Spatial distribution of chlorophyll a and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California. *Cont. Shelf Res.*, 15(9): 1043-1059.
- Hernández-Ayón J. Martín (1995). Desarrollo de un sistema automático, sencillo y preciso de medición de pH, CO₂ total y alcalinidad. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.
- Hidalgo-González, R.M., Álvarez-Borrego, S. y Zirino, A. (1997). Mezcla en la región de las grandes islas del Golfo de California: efecto en la pCO₂ superficial. *Ciencias Marinas*, 23(3): 317-327.
- Holm-Hansen. O. y Mitchell, B. G. (1991). Spatial and temporal distribution of phytoplankton and primary production in the western Bransfield Strait region. *Deep-Sea Res.* 38 (8/9), 961-980.
- Millero, F. J., Mary L. Sohn (1992). *Chemical Oceanography*. CRS Press. London. 269-319.
- Millero F.J., J.-Z. Zhang, S. Fiol, S. Sotolongo, R.N. Roy, K. Lee y S. Mane (1993). The use of buffers to measure the pH of sea water. *Marine Chemistry* 44, 143-152.

- Santamaria-del-Ángel, E., S. Álvarez-Borrego y F. E. Muller-Karger (1994). Gulf of California biogeographic regions based on coastal zone color scanner imagery. *Journal of Geophysical Research*. 99: NO. C4, 7411-7421.
- Simpson, J.H., A. J. Souza y M. F. Lavin. (1994). Tidal Mixing in the Gulf of California. En *Mixing and Transport in the Environment*, editado por K.J. Beven, P.C. Chatwin and J.H. Millbank, pp. 169-182. Wiley.
- Smith, S. V. y Hollibaugh, J.T. (1993). Coastal metabolism and the oceanic balance. *Rev. Geophys.*, 31(1): 75-89.
- Sarmiento, J. L., Sundquist, E.T. (1992). Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature* 356, 589-593.
- Takahashi, T., R. A. Feely, R. F. Weiss, R. H. Wanninkhof, D. W. Chipman, S. C. Sutherland y T. T. Takahashi (1997). Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea-air pCO₂ difference. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. Vol. 94, pp. 8292-8299.
- Whitfield, M. y D.R. Turner (1986). The carbon dioxide system in estuaries-An inorganic perspective. *The Science of the Total Environment*. 49:235-255.
- Wollast, R. y Mackenzie, F. T. (1989). Global biogeochemical cycles and climate. In: Berger, A., Schneider, S., Duplessy, J.-C. (Eds.), *Climate and Geo-Sciences*. Kluwer Academic Publisher, pp. 453-473.
- Zirino, A., Hernández-Ayón, J.M., Fuhrman, R.A., Álvarez-Borrego, S., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, R. and Bernstein, R. L. (1997). "Estimaciones

Superficiales de PCO_2 en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite”. *Ciencias Marinas*, 23 (1): 1-22.