

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



Facultad de Ciencias Marinas

**MEDICIONES CONTINUAS DE pH SUPERFICIAL
A LO LARGO DE LAS COSTAS DE BAJA CALIFORNIA
DURANTE CONDICIONES EL NIÑO Y LA NIÑA**

T E S I S

que para obtener el título de

O C E A N Ó L O G O

presenta

Daniela Estefanía Cuevas Miranda

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue realizar mediciones superficiales de pH mediante un sistema de flujo continuo para aumentar la resolución espacial y temporal de los datos en la región IMECOCAL (Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California). Esto con la finalidad de generar una mejor descripción espacial y establecer los procesos biológicos y/o físicos que modificaron los valores superficiales de pH. Se realizaron dos campañas oceanográficas frente a las costas de Baja California durante el 2010: una en primavera y otra en verano. En cada muestreo se realizaron mediciones superficiales de pH y en los primeros 200 metros. Además, se utilizaron imágenes satelitales de anomalía de clorofilas y temperatura superficial promedio para localizar surgencias, giros y áreas de alta o baja productividad biológica en las aguas superficiales. Para determinar las condiciones interanuales de cada muestreo, se utilizaron imágenes de anomalía de temperatura superficial (SST). Los resultados señalaron que las masas de agua que dominaron los primeros 200 m fueron el Agua Subártica (ASA) y Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESs). La diferencia entre la región al norte y al sur de Punta Eugenia (PE) en superficie se debió principalmente a la presencia de aguas más frías y con menor pH en las costas de la zona norte, producto de surgencias. Los datos obtenidos con el sistema de flujo continuo ayudaron a acotar áreas con las que se pudieron observar eventos de mesoescala, que se reflejaron en los valores de pH en superficie durante verano. Primavera se caracterizó por presentar eventos de surgencias costeras en Ensenada y San Quintín, donde se encontraron los valores superficiales más altos de pH superficial (~8.05), en respuesta al consumo de carbono inorgánico por el fitoplancton. La presencia de El Niño “débil” provocó que el ASA dominara solo la región norte y se presentara por debajo de los 70 m en el sur; el AESs se observó a partir de los 150 m en la región sur. Durante verano las estructuras de mesoescala presentes fueron un giro anticiclónico arriba de PE y dos ciclónicos, uno frente a PE y otro en el norte que provocó que aguas del fondo ricas en CO₂ surgieran hasta los 20 m con pH más bajos. Se identificaron surgencias desde Ensenada a San Quintín con valores superficiales de pH de 7.8 a 7.9. La Corriente de California, conformada por ASA, dominó en toda la región y el AESs se identificó cercano a los 200 m solo en el sur. Los perfiles de pH mostraron valores más bajos que en primavera, por debajo de los 50 m, producto de la condición La Niña.

Palabras claves: pH superficial, sistema de flujo continuo, IMECOCAL, El Niño, La Niña.

**MEDICIONES CONTINUAS DE pH SUPERFICIAL
A LO LARGO DE LAS COSTAS DE BAJA CALIFORNIA
DURANTE CONDICIONES EL NIÑO Y LA NIÑA**

Tesis de licenciatura en Oceanología

Presenta

DANIELA ESTEFANÍA CUEVAS MIRANDA

Dr. José Martín Hernández Ayón

Director de tesis

Dr. Reginaldo Durazo Arvizu

Sinodal

Oc. Arturo Siqueiros Valencia

Sinodal

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por esta vida tan hermosa y por siempre estar ahí, gracias por darme los medios y la fuerza para poder culminar esta etapa. Por todas las enseñanzas, las experiencias y el aprendizaje otorgado durante este caminar. Por todo tu amor, por esta familia tan bella que me diste y por rodearme de gente increíble.

A mis padres, por su apoyo incondicional en todos estos años, por cada detalle, cada experiencia a su lado, por sus sabios consejos, su dedicación constante y por su tiempo para formarme de manera personal y profesional. Gracias por ser mi inspiración, mi impulso en todo momento, por ser esa guía y ese motor que me alienta a seguir creciendo.

A mis hermanos queridos: Pau, Ricardo y Miguel Ángel. Por ser mis compañeros, mis amigos, mis consejeros y mis cómplices en todos estos años. Los quiero muchísimo y me siento muy afortunada de tenerlos conmigo, les agradezco que a pesar de la distancia, cada día estemos más unidos y porque me aguantan a pesar de todo.

Al Dr. Martín Hernández Ayón, por ser un increíble ser humano en todo aspecto y por ser un ejemplo a seguir. Gracias profe por todos tus consejos, por tu dedicación, paciencia y el aprendizaje que me has otorgado en este año y medio que he tenido la oportunidad de trabajar contigo, es un honor.

A mis sinodales Dr. Reginaldo Durazo Arvizu y Oc. Arturo Siqueiros Valencia, por sus comentarios y sugerencias para mejorar esta tesis y por ser tan amables y atentos conmigo en todo momento.

A Paty, por ser una excelente tutora y ser humano, por cada consejo otorgado y por ser un ejemplo de mujer a seguir.

A toda mi familia Cuevas y Miranda, tíos, primos por ser esa gran familia que siempre me ha recibido con los brazos abiertos, por hacerme sentir como en casa en todo

momento y por todas sus atenciones. Gracias a mis primos Cuevas, por ese buen recibimiento cada vez que los visito, por todas las experiencias en todos estos años y por ser esos hermanos con los que siempre me divierto. Gracias en especial a mi abuelita Toñita y a mi tía Lupita, por cada una de sus atenciones y por siempre estar al pendiente de mi. También a mis primos Miriam y Gaby Morales, Israel, Paty. A mi hermano y amigo Luis Armando, Adri y Marcela, Daniel.

A mis amigos CEL de toda la vida y a todos mis amigos de México, por caminar juntos en esta aventura de la vida, por esa familiaridad que siento siempre que voy de visita y que me hace sentir como si no hubiera pasado el tiempo a pesar de la distancia. Gracias Morris, Pris, Mel, Jorge, Nene, Emiliano, Gaby, Rosita, Pam, Janina, Juan Colín, Alicia, las gemelas Andrea y Daniela, Abi, Nat, Yola, Ian, Sally, Mireille, Toñeta, Chio, Sergio Marín, Monse. Gracias en especial a ti Aide por ser mi mejor amiga, por ser la hermana que pude elegir y la mejor compañera que pude conocer de experiencias, aventuras, locuras, pláticas, sueños, inventos, reinventos y todo lo que se pueda hacer o deshacer.

A mis amigos de la universidad, de generación y los que he ido conociendo a lo largo de estos 7 años en Ensenada. Por ser esa familia, ese aliento y compañía, por todas las locuras, noches de desvelo estudiando o de fiesta, por todas las sonrisas y momentos increíbles que han hecho únicos estos años. Gracias Angie, Gaby, Erika, Ana, Rojito, Armando, Servando, Dieguito, Uriel, Salamanca, Nadia, Yepiz, Mary, Dulce, Connie, Sandrita, Viri, Ale Otero, Leo chilango, Chuy, Luis compita, Dianita, Raúl, Ali, Naara, Sofía, Anita, Héctor, mi primo Fer, Regis, Yuri, Padrino, Pony, Constanza, Rita, mis vecinos Gaby, Tito y Ricardo. Muy en especial te agradezco Adri por ser esa amiga que me alegra el corazón y me hace sonreír, te quiero mucho y para resumir solo te puedo decir que en verdad estos años no hubieran sido lo mismo sin ti. Gracias Esther por ser mi familia en Ensenada y por cada uno de tus detalles, por compartir consejos, risas, lágrimas, comidas, viajes, por todo lo vivido en los 5 años que compartimos casa, por cada momento que será inolvidable para mi. A Marco Larrañaga, por ayudarme con el Matlab siempre con disposición.

DEDICATORIA

A MI MAMÁ Y PAPÁ

Esto es un regalo para honrar todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho por mi a lo largo de estos años, por creer en mi y porque si no fuera por ustedes esto no hubiera sido tan liviano. Los amo con todo mi corazón.

Mamá, gracias por tus sonrisas, tu fe, amor, apoyo, cuidados, optimismo, locura y vitalidad que siempre han sido mi ejemplo y aliento. Papá, gracias por ser mi ejemplo a seguir, por tus sabios consejos, tu amor y por siempre impulsarme a llegar más lejos, gracias por tu confianza a ciegas.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
3. GENERALIDADES.....	5
3.1. El carbono en los océanos.....	5
3.2. Escalas de pH.....	6
3.3. Efectos de los eventos El Niño (EN) y La Niña (LN) sobre la química del carbono.....	6
3.4. Área de estudio	8
4. HIPÓTESIS.....	11
5. OBJETIVO	12
5.1. Objetivos específicos	12
6. METODOLOGÍA	12
6.1. Sistema de flujo continuo de pH superficial.....	12
6.2. Preparación del equipo.....	14
6.2.1. Buffers.....	14
6.2.2. Calibración del los electrodos.....	14
6.2.3. Efecto de la temperatura sobre mediciones de pH.....	15
6.3. Mediciones en campo.....	16
6.3.1. Sistema del flujo continuo de pH	18
6.3.1.1. <i>Cálculo del pH</i>	18
6.3.2. Muestras discretas.....	20
6.3.2.1. <i>Cálculo del pH</i>	20
6.3.3. Imágenes satelitales.....	21
6.3.4. Transectos superficiales del sistema de flujo continuo.....	21
7. RESULTADOS	22

7.1. Mediciones en superficie.....	22
7.1.1. Datos superficiales de mV obtenidos con el sistema de flujo continuo.....	22
7.1.2. Malla superficial de flujo continuo vs malla de muestras discretas.....	25
7.2. Mediciones en la vertical.....	29
7.2.1. Perfiles de las muestras discretas.....	29
7.2.1.1. Primavera.....	29
7.2.1.2. Verano.....	39
7.3. Transectos superficiales de pH.....	49
8. DISCUSIONES.....	55
8.1. Aplicación del sistema de flujo continuo en los cruceros de primavera-verano.....	57
8.2. Transectos superficiales de pH.....	64
9. CONCLUSIONES	67
10. LITERATURA CITADA.....	69

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Tabla I. Composición de una solución buffer para pH en agua de mar sintética con salinidad 35 (peso en base a 1000g de agua). (Tomada de Dickson <i>et al.</i> , 2007).....	14
Figura 1. Variaciones del ENSO en los últimos 60 años, en rojo se observan los periodos de EN y en azul los de LN (Tomado de www.noaa.gov).....	7
Figura 2. Red de estaciones incluidas dentro del programa IMECOCAL, a bordo del B/O Francisco de Ulloa. Se presenta la división entre el norte y sur de Punta Eugenia, establecida por Durazo <i>et al.</i> (2010).....	9
Figura 3. Adaptación del modelo de flujo continuo para medición del pH superficial, descrito por Fuhrmann y Zirino (1988)	13
Figura 4. Curva de calibración de la respuesta del electrodo (mV) al cambio de temperatura (°C) del agua de mar.....	16
Figura 5. Estaciones muestreadas en a) Marzo-Abril 2010 y b) Julio-Agosto 2010, igual que el recorrido llevado a cabo por el sistema de flujo continuo superficial durante c) Marzo-Abril 2010 y d) Julio-Agosto 2010. Se marca en rojo las estaciones elegidas para los perfiles.....	17
Figura 6. Datos de mV insitu, mV normalizado a 25°C y de temperatura superficial (°C) obtenidos con el sistema de flujo continuo durante primavera 2010. Se muestra la división de datos entre la región al norte (azul) y sur (rojo) de Punta Eugenia.....	23

Figura 7. Datos de mV insitu, mV normalizado a 25°C y de temperatura superficial (°C) obtenidos con el sistema de flujo continuo durante verano 2010. Se muestra la división de datos entre la región al norte (azul) y sur (rojo) de Punta Eugenia.....24

Figura 8. Mapa superficial de salinidad, temperatura (°C) y pH de primavera 2010, obtenidos con el sistema de flujo continuo (a,c y e) y a 0 m con las muestras discretas (b, d y f).....27

Figura 9. Mapa superficial de salinidad, temperatura (°C) y pH de verano 2010, obtenidos con el sistema de flujo continuo (a, b y c) y a 0 m con las muestras discretas (b, d y f).....28

Figura 10. Imágenes de satélite de la temperatura superficial promedio del océano (°C) correspondientes a marzo 2010 (a) y abril 2010 (b). (Tomado de www.noaa.gov).....31

Figura 11. Altura dinámica de la superficie del mar relativa a 200 m de profundidad para julio 2010 (Durazo *et al.*, 2010).....32

Figura 12. Diagramas T-S de marzo - abril 2010. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.*, 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.....33

Figura 13. Transecto vertical de temperatura (°C) de marzo – abril 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.....34

Figura 14. Transecto vertical de salinidad de marzo – abril 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.....34

Figura 15. Transecto vertical de pH de marzo - abril 2010. El transecto de pH es de norte a sur (izquierda a derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). La flecha negra indica la posición en PE.....36

Figura 16. Perfiles de pH de marzo - abril 2010. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.....36

Figura 17. Mapa de pH a 20 m (izquierda) y 50 m (derecha) de profundidad del muestreo de primavera de 2010.....37

Figura 18. Imágenes de satélite de anomalías de clorofila *a* (Chl) en mg m^{-3} correspondientes a marzo (a) y abril (b) de 2010, así como la concentración promedio de clorofila *a* (Chl) en mg m^{-3} para abril de 2010 (c).....38

Figura 19. Imágenes de satélite de la temperatura superficial promedio del océano (°C) correspondientes a julio 2010 (a) y agosto 2010 (b). (Tomado de www.noaa.gov).....41

Figura 20. Altura dinámica de la superficie del mar relativa a 200 m de profundidad para julio 2010. (Durazo *et al.*, 2010)42

Figura 21. Diagramas T-S de julio - agosto 2010. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.*, 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.....43

Figura 22. Transecto vertical de temperatura de julio - agosto 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr : Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.....44

Figura 23. Transecto vertical de salinidad de julio - agosto 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr : Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.....44

Figura 24. Transecto vertical de pH de julio - agosto 2010. El transecto de pH es de norte a sur (izquierda a derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). La flecha blanca indica la posición en PE.....46

Figura 25. Perfiles de pH de julio - agosto 2010. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 130) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.....46

Figura 26. Mapa de pH a 20 m (izquierda) y 50 m (derecha) de profundidad del muestreo de verano de 2010.....47

Figura 27. Imágenes de satélite de anomalías de clorofila *a* (Chl) en mg m^{-3} correspondientes a julio (a) y agosto (b) de 2010, así como la concentración promedio de clorofila *a* promedio en mg m^{-3} para agosto de 2010 (c).....48

Figura 28. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y salinidad de la línea 113, obtenidas durante primavera de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).....50

Figura 29. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y salinidad de la línea 130, obtenidas durante primavera de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).....51

Figura 30. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y salinidad de la línea 113, obtenidas durante verano de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica)53

Figura 31. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y salinidad de la línea 120, obtenidas durante verano de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).....54

Figura 32. Anomalías de la temperatura superficial oceánica (SST) de octubre del 2009 a septiembre del 2010. Se indica en azul el periodo correspondiente al muestreo de primavera de 2010 y en rojo el de verano de 2010 (Tomado de www.noaa.gov).....59

Figura 33. Transectos verticales de pH de a) abril de 2006, b) abril de 2007, c) abril de 2008 y d) abril de 2010. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la posición en PE.....61

Figura 34. Transectos verticales de pH de a) julio de 2006, b) julio de 2007, c) julio de 2008 y d) julio de 2010. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la posición en PE.....63

Figura 35. Transecto de densidad de la línea 113 durante primavera (a) y verano (b) de 2010.....66

1. INTRODUCCIÓN

Las mediciones de pH en la superficie del océano sirven como referencia para conocer el intercambio de CO₂ que se lleva a cabo en la interfase océano -atmósfera y también son un indicador de la productividad y de los procesos físicos (Fuhrmann y Zirino, 1988). Debido a que el agua de mar se encuentra amortiguada, todos los procesos de mezcla y respiración que suceden en esta zona sólo producen pequeños cambios en el pH, que si se ignoran durante estudios oceanográficos se puede perder información valiosa sobre los componentes físicos y biológicos del sistema (Skirrow, 1975; Fuhrmann y Zirino, 1988). Esto debido a que el pH representa cambios en las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (CID), y responde de manera opuesta. Es decir, si el pH disminuye, sugiere que las concentraciones de CO₂ total se encuentran en altas concentraciones y viceversa.

Debido a la disminución de pH que está ocurriendo en las aguas superficiales (Feely *et al.*, 2008) se ha incrementado recientemente el interés por estudiar la dinámica de esta variable, ya que se le relaciona con el proceso conocido como “Acidificación del Océano”. Su medición de manera precisa es una herramienta práctica y sencilla para cuantificar muchos de los aspectos de la química del CO₂ en el océano (DeIValis, 1999). Sin embargo, si bien el pH se reconoce como trazador de procesos físicos, químicos y biológicos, en la mayoría de los cruceros oceanográficos el protocolo de su medición está limitado a la toma de muestras discretas, en las cuales se pierde resolución espacial.

Una forma de mejorar la resolución espacial y temporal de las mediciones de pH superficial llevadas a cabo en campañas oceanográficas es con la implementación de un sistema de flujo continuo, ya que así se pueden llevar a cabo mediciones en largas escalas espaciales. Además se pueden obtener datos en todo el muestreo y no solamente en puntos específicos (Fuhrmann y Zirino, 1988). Este sistema es de gran ayuda ya que se ha determinado que mediciones de flujo continuo de pH en conjunto con mediciones de clorofila *a* pueden ayudar a determinar la dinámica del carbono en el océano.

Por ejemplo, Zirino y Lieberman (1985) mostraron que el pH se correlaciona con la temperatura en aguas superficiales del Golfo de California y propusieron que dicha relación podría ser usada como herramienta en cálculos y estimaciones de la producción primaria. De esta manera se pueden monitorear más detalladamente las zonas de alta o baja actividad biológica del fitoplancton o zonas donde la dinámica del carbono es controlada por los procesos físicos. En este último punto, las mediciones continuas de pH también son indicadores de surgencias y pueden proveer de información importante de las variaciones oceánicas en la escala horizontal.

En este trabajo se llevaron a cabo mediciones continuas de alta resolución de pH superficial en la zona sur de la Corriente de California (CC), durante dos cruceros oceanográficos realizados a lo largo de las costas de Baja California (CBC) en primavera y verano de 2010. El primer crucero se caracterizó por la presencia de surgencias costeras y el segundo por eventos de mesoescala. Se utilizaron conjuntamente medidas continuas de salinidad y temperatura, imágenes satelitales de temperatura superficial del océano y de clorofila *a*. Los resultados obtenidos permitieron determinar zonas de áreas sobresaturadas e insaturadas de CO₂ y si éstas se comportaron como fuente a la atmósfera o sumidero hacia el océano. Este estudio permitirá generar un aumento en la resolución espacial y temporal de los datos de pH superficial, durante las campañas oceanográficas realizadas bajo el programa IMECOCAL (Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California).

2. ANTECEDENTES

Los primeros reportes acerca de la implementación de un sistema de flujo continuo de pH en cruceros oceanográficos fueron descritos y utilizados por Fuhrmann y Zirino en 1988 durante una campaña oceanográfica en el Golfo de Maine. Los autores encontraron que existe una alta correlación entre el pH, la clorofila y la temperatura y mostraron además que las aguas frías subsuperficiales que llegaban a la superficie tenían inicialmente valores de pH bajos por el alto contenido de CO₂ acuoso; sin embargo, cuando estas aguas ricas en nutrientes alcanzaban una temperatura y condiciones de luz óptimas, el pH se incrementaba como resultado del proceso de fotosíntesis durante el florecimiento fitoplanctónico.

En 1999, DelValls realizó mediciones durante un crucero oceanográfico en la región del Pacífico noroeste donde utilizó una adaptación del sistema de flujo continuo de pH descrito por Fuhrmann y Zirino (1988), con la adaptación de un sistema espectrofotométrico de mayor precisión. El autor encontró que las mediciones continuas de pH superficiales permitieron identificar diferentes procesos biogeoquímicos en los sistemas estudiados.

En otros estudios se han utilizado sistemas de flujo continuo de pH con otras aplicaciones, así como su asociación a cambios de otras variables del sistema del CO₂. Por ejemplo, el estudio de Zirino *et al.* (1997) en el Golfo de California, mostró la posibilidad de llevar a cabo estimaciones superficiales de la presión parcial de CO₂ superficial (pCO₂) a partir de mediciones continuas de pH y temperatura derivados de imágenes satelitales. Los autores concluyeron que debido a que el pH y la pCO₂ tienen magnitudes similares pero inversamente relacionados en el agua de mar, los valores de pH superficiales observados en áreas de alta clorofila están también altamente subsaturadas con respecto al CO₂ atmosférico y que además presentan un aumento casi lineal con la temperatura desde el área central de una surgencia hacia aguas oligotróficas.

Con la finalidad de contar con mayor información sobre el ciclo del carbono en el área localizada frente a Baja California (BC), se incluyeron a partir de octubre de 2004 las primeras mediciones de pCO₂ de manera continua dentro del programa IMECOCAL

(Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California). Adicionalmente en el 2006, el proyecto denominado “FLUCAR” (FLUJOS DE CARBONO: Fuentes y Sumideros en los márgenes continentales en el Pacífico Mexicano) en conjunto con el proyecto denominado “Determinaciones de Parámetros del Sistema del CO₂ en el Pacífico Mexicano”, iniciaron investigaciones del carbono en estas aguas costeras con retos iniciales de caracterizar la variación espacial y temporal de la química del carbono en el sur del Sistema de la Corriente de California (SCC).

Como primer producto de ambos programas, Juárez-Colunga (2007) analizó las mediciones realizadas durante tres cruceros oceanográficos en 2006 bajo el programa IMECOCAL y encontró que existe una relación espacial y temporal del pH debido a procesos físicos como surgencias, advección de masas de agua, el equilibrio entre el océano y la atmósfera; así como los procesos biológicos como la fotosíntesis en zonas identificadas por su alta productividad. Durante abril, el pH tuvo valores altos cerca de la costa como resultado del consumo de CO₂ por el fitoplancton, mientras que en la región oceánica el pH se mantuvo cercano al valor en equilibrio. El estudio mostró además que al norte de Punta Eugenia (PE), el pH durante julio presentó valores cercanos al equilibrio océano-atmósfera, pero hacia el sur se presentó un giro ciclónico que posiblemente influyó en los valores de pH más altos en los meses anteriores.

Posteriormente, Juárez-Colunga *et al.* (2010) realizaron un análisis de las mediciones de pH de nueve cruceros oceanográficos efectuados frente a BC entre 2006 y 2008 y concluyeron que la variación espacial del pH está determinada por la variación temporal de las masas de agua. El estudio seleccionó tres cruceros como representativos de cada época del año, con la finalidad de reportar las variaciones del pH para cada periodo de muestreo. Se destacó que las señales de las variaciones interanuales, estacionales y espaciales no sólo se observan en cambios en temperatura y salinidad, sino también en las variables del sistema del CO₂ como el pH. Con esto concluyeron que el pH puede ser usado como trazador de masas de agua en las CBC.

Regionalmente, las aguas de las CBC tienen una dinámica dominada por la generación de meandros y desprendimientos de giros. La zona representa por lo tanto,

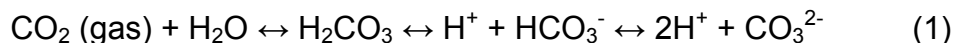
un reto en cuanto a la capacidad técnica para poder generar información oceanográfica que describa su dinámica oceánica. Una forma sencilla de monitoreo superficial sería instalando sistemas de flujo continuo en forma de “paquetes instrumentales” sencillos y automáticos que registran el pH, la salinidad y temperatura superficial sin necesidad de cuidados sofisticados. Esto nos ofrecería información espacial y temporal requerida en monitoreos del sistema del CO₂ con variables como el pH a un costo muy bajo.

3. GENERALIDADES

3.1. El carbono en el océano

El CO₂ atmosférico que entra al océano a través de la interface océano-atmósfera, participa en los procesos de equilibrio y forma lo que se conoce como sistema del dióxido de carbono o de los carbonatos. Debido a la reacción (ec. 1) y al rango de pH del agua de mar, el CO₂ como gas disuelto está presente en cantidades muy pequeñas en el agua de mar y la especie química más abundante es el bicarbonato, que adicional al CO₂ acuoso, es otra especie del carbono que se consume por fotosíntesis. La solubilidad de los gases generalmente disminuye con el aumento de temperatura y salinidad, pero aumenta con el incremento de presión (profundidad).

Con el consumo de CO₂ por fotosíntesis o por fuga hacia la atmósfera, la reacción (ec. 1) se mueve hacia la izquierda y la concentración de H⁺ disminuye, por lo que el pH aumenta. Por el contrario, cuando se aumenta el CO₂ por respiración o por aporte externo, la reacción (ec. 1) se mueve hacia la derecha, la concentración de H⁺ aumenta y el pH disminuye (Libes, 1992).



El sistema de los carbonatos es muy importante como regulador de pH del agua de mar, como fuente de carbono utilizada por el fitoplancton en la productividad

primaria ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$) y como controlador de la circulación del CO_2 entre la biósfera, litósfera, atmósfera y el océano (Millero *et al.*, 1993).

3.2. Escalas de pH

En la actualidad existen cuatro escalas de pH para el uso en agua de mar: la National Bureau of Standards (pH_{NBS}), concentración de iones de hidrógeno total (H_{Tot}), la escala de hidrógeno libres (H_{libres}) y la escala de agua de mar (H_{AM}). Pero habrá que entender que las razones de la existencia de estas escalas son principalmente históricas y reflejan el perfeccionamiento gradual de la práctica experimental de la determinación potenciométrica del pH. Las ecuaciones muestran los algoritmos utilizados para cambiar de una escala a otra como lo describe Dickson (1984):

$$aH = 10^{-\text{pH}_{\text{NBS}}} = fH \times H_{\text{AM}}; H_{\text{libres}} = H_{\text{Tot}} / (1 + T_S/K_{\text{SO}_4}) = H_{\text{AM}} / (1 + T_S/K_{\text{SO}_4} + T_F/K_F)$$

donde aH es la actividad y fH es el coeficiente de actividad del ión hidrógeno, T_S y T_F son las concentraciones del ión sulfato y fluoruro, respectivamente, y K_{SO_4} y K_F corresponden a las constantes de disociación.

Las primeras mediciones de pH en el océano fueron hechas en la escala NBS y gracias a las ecuaciones anteriores es posible expresarlas en las escalas vigentes. Por su definición existen diferencias en la cantidad de protones a una misma salinidad y presión, si se considera el efecto por temperatura, el pH_{NBS} es más alto ~0.13 unidades que en la escala de agua de mar. En este estudio se utilizó la escala de agua de mar (H_{AM}).

3.3. Efectos de los eventos El Niño (EN) y La Niña (LN) sobre la química del carbono

En las últimas décadas se ha visto una mayor recurrencia de eventos EN y LN en las CBC (Durazo, 2009), y esto se evidencia por una serie de cambios en las variables que se han tenido dentro de los límites del SCC (fig. 1). De acuerdo a lo

anterior, las señales de las variaciones interanuales, estacionales y espaciales no solo se han observado en cambios en las variables como temperatura y salinidad, sino también en las variables del sistema del CO₂ como el pH (Juárez-Colunga, 2010) y el carbono inorgánico disuelto (Cervantes-Díaz, 2010).

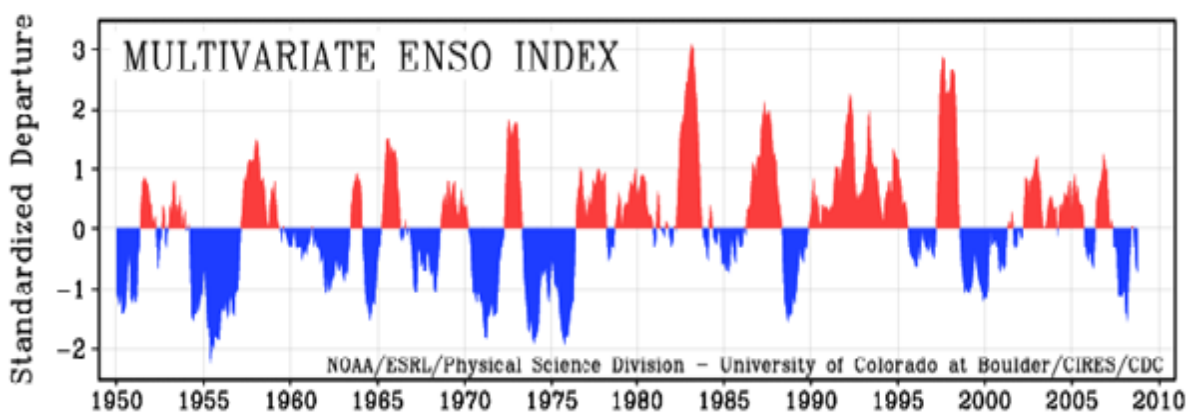


Figura 1. Variaciones del índice que define el ENSO en los últimos 60 años, en rojo se observan los periodos de EN y en azul los de LN (Tomado de www.noaa.gov).

Durante el evento de EN, la disminución de los vientos alisios genera un transporte de viento de este-oeste, lo que ocasiona una acumulación de agua con características de alta temperatura y salinidad y por lo tanto, hundimiento de la termoclina, nutriclina y las isopicnas. Estas alteraciones traen consigo fluctuaciones muy claras de las variables químicas en la vertical, ocasionadas principalmente por la disminución de los pulsos de agua de mayor profundidad con altas concentraciones de CO₂ y nutrientes hacia la superficie, lo que incrementa el pH superficial y la presencia de aguas oligotróficas. Los efectos de EN dentro del SCC producen el calentamiento de las aguas locales, cambios en la salinidad, debilitamiento de la surgencia costera y una anomalía positiva del nivel del mar.

En el periodo de LN se presenta la intensificación de los vientos alisios de este a oeste y provoca que aguas profundas que se caracterizan por baja temperatura y alta salinidad se eleven hacia la superficie, lo que genera que la termoclina, y en consecuencia las isopicnas y la nutriclina, se vuelvan más someras. Estas

modificaciones producen un ascenso significativo de aguas enriquecidas en nutrientes y CO₂ pero escasas en oxígeno y con valores bajos de pH. Los cambios en el SCC incluyen el enfriamiento de las aguas subsuperficiales, alteraciones en la salinidad, aumento de las surgencias costeras y una anomalía negativa del nivel del mar.

Se han efectuado muy pocos estudios referentes al CO₂ en las costas de California y BC. Por ejemplo, Friederich *et al.* (2002) presentaron los resultados generados durante los eventos EN y LN 1997-1999 en Bahía Monterey California, EUA y consideraron la información generada con boyas oceanográficas con sensores de pCO₂. Los autores reportaron que la presencia de aguas cálidas durante el EN de julio 1997 a septiembre 1998 provocó que los eventos de surgencias fueran suprimidos casi en su totalidad, lo cual produjo aguas subsaturadas cercanas al valor en equilibrio. Posteriormente las condiciones de temperatura regresaron cerca de lo normal en el verano de 1998, pero se desarrolló un enfriamiento en el otoño de ese mismo año por LN, lo cual evidenció que las surgencias se intensificaran. En este caso, el sistema costero se comportó como fuente de CO₂ a la atmósfera con aguas ricas en CO₂ y como consecuencia de bajo pH. Estos procesos se consideran relevantes ya que, como se describirá más adelante, los muestreos que se realizaron en este trabajo se efectuaron bajo condiciones de eventos El Niño y La Niña.

3.4. Área de estudio

Se realizó en la región oeste de las costas de la Península de BC, desde Ensenada (31 °N) hasta el Golfo de Ulloa (24 °N) (ver fig. 2). Dicha región, que representa el límite sur del SCC, presenta las características de un sistema de circulación de frontera oriental: surgencias costeras a lo largo de la costa como respuesta de los vientos presentes, predominancia de un flujo hacia el ecuador en la superficie en respuesta al mecanismo forzante y una contracorriente subsuperficial dirigida hacia el polo que fluye a lo largo del quiebre de la plataforma continental (~200 – 400 m) (Durazo, 2009).

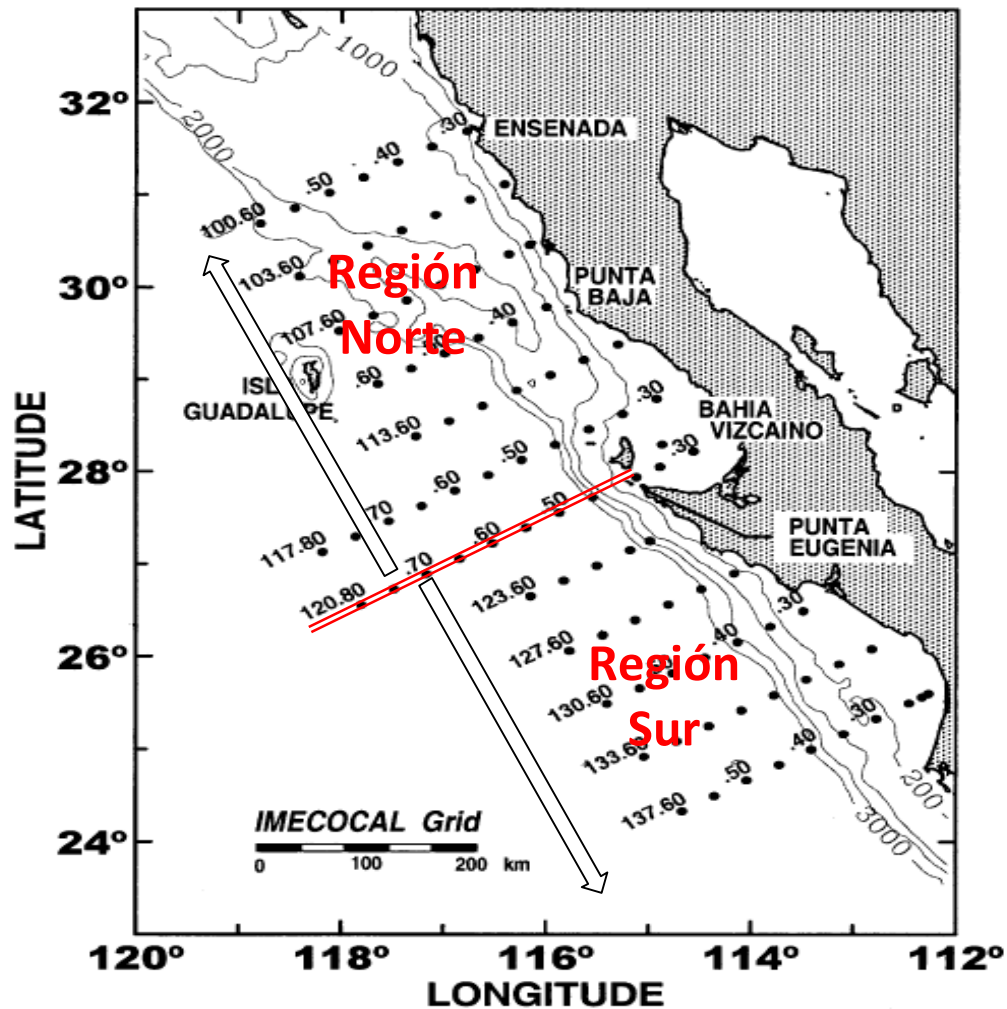


Figura 2. Red de estaciones incluidas dentro del programa IMECOCAL, a bordo del B/O Francisco de Ulloa. Se presenta la división entre el norte y sur de Punta Eugenia, establecida por Durazo (2010) en base a diferencias hidrológicas.

Esta área se considera una zona de transición, donde agua relativamente fría transportada por la CC hacia el ecuador, se encuentra con aguas tropicales y subtropicales más cálidas y salinas con flujo hacia el polo (Durazo y Baumgartner, 2002; Durazo *et al.*, 2010). Las fronteras entre las masas de agua presentes cambian en escalas temporales muy diversas, desde semanales hasta decadales (Bograd y Lynn, 2003; Gaxiola-Castro *et al.*, 2008; De la Cruz *et al.*, 2010). Particularmente,

eventos como EN/LN se han caracterizado por presentar periodos cálidos, fríos y/o salinos a lo largo de la costa de BC, modulados por fluctuaciones de largo periodo en los patrones de viento (Durazo, 2009). Al respecto, se han reportado efectos en el ecosistema pelágico para la región sur del SCC, en respuesta a las fluctuaciones de gran escala de los forzamientos atmosféricos (Gaxiola-Castro *et al.*, 2008). Estos efectos se han evidenciado en los cambios de las especies que componen la comunidad del zooplancton (Lavaniegos *et al.*, 2002).

La dinámica presente es producto del giro anticiclónico de gran escala del hemisferio norte y la baja presión sobre Norte América (Hickey, 1979; Halliwell *et al.*, 1983). Cerca de la superficie confluyen la masa de Agua Subártica (ASA) que es transportada por la CC, el Agua Tropical Superficial (ATS) y el Agua Subtropical Superficial (AStS) (Lynn y Simpson, 1987; Durazo, 2009). Debajo de la superficie (100-400 m), el flujo hacia el polo de la Contracorriente de California (CCC) acarrea Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESs) (Durazo y Baumgartner, 2002). A mayor profundidad (>500 m) se encuentra agua que se hunde en el Pacífico norte y que es conocida como Agua Intermedia del Pacífico (AIP) (Talley, 1993; Durazo, 2009).

Estudios describen que la región oceánica frente a BC presenta una variabilidad que está asociada a cambios climáticos estacionales. El viento en la región norte (hasta los 28°) es favorable a que sucedan eventos de surgencias todo el año. En la región sur se identifican dos periodos: el de surgencias, que se caracteriza por la intensificación de los vientos hacia el ecuador y genera que en los meses de marzo a septiembre éstos sean de mayor intensidad; el resto del año se presentan vientos del sur con dirección hacia el polo con una duración de octubre a febrero, lo que provoca un debilitamiento de las surgencias, sin que éstas sean nulas (Sverdrup *et al.*, 1941; Castro y Martínez, 2010).

La variación espacial del pH en las CBC está determinada por la variación temporal de las proporciones de las masas de agua: AESs y ASA. Por debajo de los 50 m, el pH se controla por procesos de advección: en invierno y verano se observan valores más bajos hacia el sur de PE (~0.2 unidades) por la incursión de AESs que presenta valores de pH < 7.5, mientras que durante la primavera los valores de pH son

~0.2 unidades más altos que en invierno y verano, debido a que el pH del ASA tiene valores de pH > 7.7 (Juárez-Colunga *et al.*, 2010).

Regionalmente, las aguas de la costa de Baja California tienen una dinámica dominada por la generación de meandros y desprendimientos de giros. Se han observado dos mecanismos que los producen, el primero asociado a la geometría de la línea de costa, y el segundo producto de un enfrentamiento entre la CC y la CcSs proveniente desde el sur, éstos se asocian con eventos de afloramientos costeros (Soto-Mardones *et al.*, 2004; Cervantes-Díaz, 2010).

4. HIPÓTESIS

- Las mediciones en flujo continuo de pH superficial permitirán mejorar la resolución espacial de los datos, con lo que se espera delimitar estructuras como giros anticiclónicos o ciclónicos, surgencias y zonas de alta actividad biológica.
- Debido al impacto de los procesos interanuales presentes para cada época de muestreo, los procesos físicos y/o biológicos en la región estarán ligera o moderadamente modificados con respecto a los encontrados normalmente.

Durante primavera se espera que la condición 'El Niño' produzca un debilitamiento de las surgencias costeras y un aumento de la temperatura superficial, lo que generará un menor transporte de aguas ricas en CO₂ hacia la superficie y con esto un aumento del pH superficial.

En verano se espera que debido a la condición 'La Niña' las surgencias se intensifiquen, con lo que transportarán aguas profundas con bajas temperaturas, alta salinidad, ricas en CO₂ y por lo tanto con un bajo pH.

5. OBJETIVO

Realizar mediciones superficiales de pH en las costas de Baja California mediante un sistema de flujo continuo, con la finalidad de tener un mejor entendimiento de los procesos que intervienen en los cambios de pH en superficie y asociarlos a procesos hidrológicos subsuperficiales.

5.1. Objetivos específicos

- a) Evaluar el uso de un sistema de flujo continuo de alta resolución de pH en aguas superficiales con la finalidad de mejorar la resolución espacial y generar una descripción más adecuada de la variabilidad estacional.
- b) Comparar las mediciones de pH superficiales generadas en flujo continuo de dos cruceros, uno realizado en primavera y otro en verano del 2010, para contribuir al conocimiento de la forma en que los procesos físicos y/o biológicos modifican los valores superficiales de pH en cada periodo de muestreo.
- c) Ampliar la colecta de las muestras discretas para extender el estudio en la región IMECOCAL al incorporar datos con mejor resolución espacial y comparar los resultados obtenidos en cada muestreo con los datos históricos reportados por Juárez-Colunga (2010), considerando los procesos estacionales e interanuales que afectaron el pH en los primeros 200 metros de la columna de agua.
- d) Evaluar y comparar transectos superficiales de pH generados de mediciones de flujo continuo de pH para evaluar las relaciones pH-temperatura y pH-salinidad que se presentaron en cada muestreo.

6. METODOLOGÍA

6.1. Sistema de flujo continuo de pH superficial

Para registrar el pH superficial a lo largo del recorrido de un barco de investigación se tiene que realizar una adaptación al sistema descrito por Fuhrmann y

Zirino (1988) (fig. 3). Para este estudio se montó un potenciómetro conectado a una computadora y a un electrodo de vidrio, éste se sujetó dentro de una celda por la que había un flujo de agua constante y a la que se le midió el milivoltaje. Esta agua de mar subsuperficial fue primero bombeada desde el fondo del casco del buque, a una profundidad de ~2.5 m por debajo del nivel de flotación, hacia el termosalinómetro Seabird del buque y finalmente fue conducida hacia la celda. El termosalinómetro estuvo acoplado a un sistema de localización satelital que permitió conocer la posición geográfica donde se midió la salinidad y la temperatura.

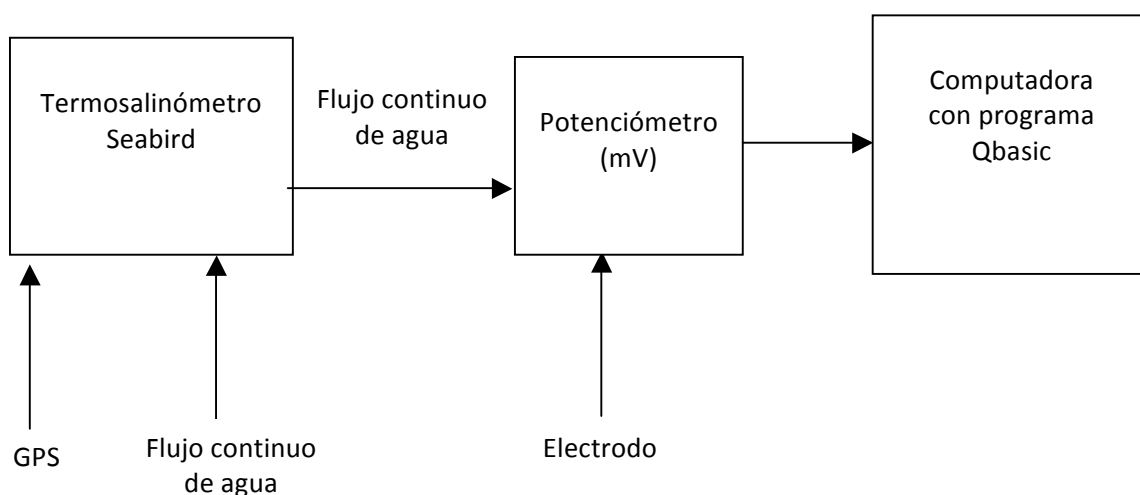


Figura 3. Adaptación del modelo de flujo continuo para medición del pH superficial descrito por Fuhrmann y Zirino (1988).

Los valores registrados se almacenaron cada minuto en la computadora de manera automática con ayuda del programa *Qbasic45*, donde se registró también la hora de cada dato reportado. Diariamente se guardó un nuevo archivo con la fecha correspondiente para su posterior análisis. Los datos de temperatura y salinidad que registró el termosalinómetro sirvieron para asociarlos con las mediciones de milivoltaje llevadas a cabo por el sistema de flujo continuo.

En cada sesión de medición se hizo una calibración del electrodo para observar su respuesta a los buffers utilizados y así se determinó su eficiencia.

6.2. Preparación del equipo

6.2.1. Buffers

Se utilizó el buffer TRIS/HCl (*2-amino-2-hidroxi-1,3-propaneídol*) con pH 8.0936 y el buffer 2-aminopiridina/HCl (*2-aminopiridina*) con pH de 6.7866, ambos preparados en agua de mar sintética. Éstos fueron proporcionados por el Dr. Andrew Dickson y elaborados en SCRIPPS UCSD en la Jolla, California. En su elaboración se sustituyó 0.04 mol/kg-H₂O de NaCl por HCl y se contuvo un total de 0.08 mol/kg-H₂O de la base deseada (Tabla I, tomada de Dickson *et al.*, 2007). Con esto se reemplazó a los buffers NBS (National Bureau Standard) utilizados anteriormente para determinar la exactitud y la pendiente del electrodo.

Tabla I. Composición de una solución buffer para pH en agua de mar sintética con salinidad 35 (peso en base a 1000g de agua).

Constituyente	Moles	Peso (g)
NaCl	0.38762 ^b	22.6446
KCl	0.01058	0.7884
MgCl ₂	0.05474	--
CaCl ₂	0.01075	--
Na ₂ SO ₄	0.02927	4.1563
HCl	0.04000	--
<i>Una de:</i>		
2-amino-2hidroximetil-1,3-propaneídol (tris)	0.08000	9.6837
2-aminopiridina	0.08000	7.5231
<i>Peso toda de la solución contiene</i>		
2-amino-2-hidroximetil-1,3-propaneídol (tris)		1044.09
2-aminopiridina		1041.93

^b Reemplazo de NaCl por HCl

6.2.2. Calibración de los electrodos

Se calibraron los electrodos utilizados en el sistema de flujo continuo y el de mediciones de muestras discretas, con el propósito de calcular su respuesta (s) y compararla con el valor ideal de Nernst ($R\Gamma n10/F$). Se midió el milivoltaje (mV) con un

potenciómetro marca Orion a los buffers TRIS/HCl y animopiridina/HCl, ambos normalizados a una temperatura de 25 °C que se mantuvo con ayuda de un termocirculador marca NestLab.

Con los datos obtenidos se calculó la pendiente (s) con la fórmula (Dickson *et al.*, 2007):

$$s = \frac{E_{amp} - E_{tris}}{pH(S)_{tris} - pH(S)_{amp}}$$

donde:

s: respuesta del electrodo

(E_{amp}): mV registrado para el buffer AMP/HCl

(E_{tris}): mV registrado para el buffer TRIS/HCl

(pH(S)_{tris}): 8.0936, pH del TRIS/HCl

(pH(S)_{amp}): 6.7866, pH del AMP/HCl

6.2.3. Efecto de la temperatura sobre mediciones de pH

Para este proceso se utilizó un controlador de temperatura NestLab y agua de mar previamente filtrada por UV, con el fin de conocer la respuesta (mV) al cambio de temperatura. Se realizó un barrido de temperatura (°C) a una muestra de agua de mar y se le midió el milivoltaje con el electrodo seleccionado para el sistema de flujo continuo. Este proceso se aplicó al agua de mar y a los amortiguadores descritos previamente. Se evaluó la respuesta del electrodo (mV) desde los 10°C hasta los 30°C y se registraron las lecturas de mV cada 2°C; se graficó la temperatura contra el mV obtenido para saber si éste presentaba un comportamiento lineal con respecto al cambio de temperatura (fig. 4).

La ecuación de la recta obtenida es **y=0.655x-88.98** y **R² = 0.995**. El valor de 0.655 representa la pendiente utilizada para la normalización a 25°C de los datos de mV del flujo continuo y describe el efecto del aumento o disminución de un grado centígrado en el milivoltaje.

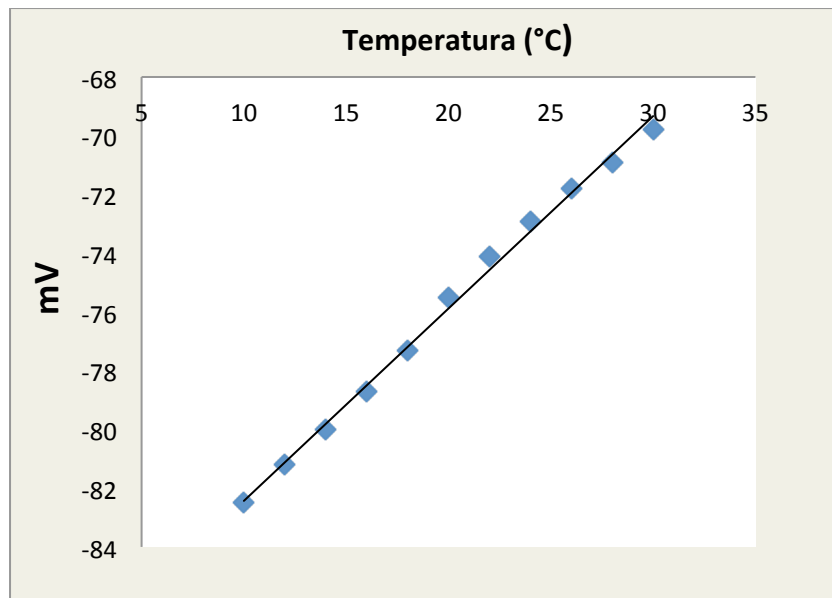


Figura 4. Curva de calibración de la respuesta del electrodo (mV) al cambio de temperatura (°C) del agua de mar.

6.3. Mediciones en campo

Se realizó un crucero oceanográfico durante marzo-abril y otro en julio-agosto de 2010, como parte de la serie de cruceros del programa IMECOCAL, a bordo del B/O Francisco de Ulloa. La malla de muestreo incluyó cierto número de estaciones que se dividieron en transectos distribuidos desde la costa hasta ~220 km mar afuera, y desde la línea 100 frente a Ensenada (31 °N), hasta la línea 137 en el Golfo de Ulloa (24 °N). Cada línea se separó en ~74 km (40 millas náuticas) y contuvo estaciones que variaron entre cada línea (figs. 5a y 5b).

Durante todo el recorrido se midió el milivoltaje (mV) superficial de manera continua con la implementación del sistema de flujo continuo (figs. 5c y 5d). Adicionalmente se colectaron y analizaron muestras discretas en los primeros 200 metros de profundidad para determinar el pH a 25°C. Los resultados se dividieron en dos zonas: la región norte que abarcó las líneas: 100–117 y la región sur que incluyó las líneas 120–137. Esta separación se realizó con fines prácticos de comparación con

trabajos previos de pH, en base a diferencias dinámicas e hidrográficas descritas por Durazo (2009), entre el norte y sur de PE para la región IMECOCAL.

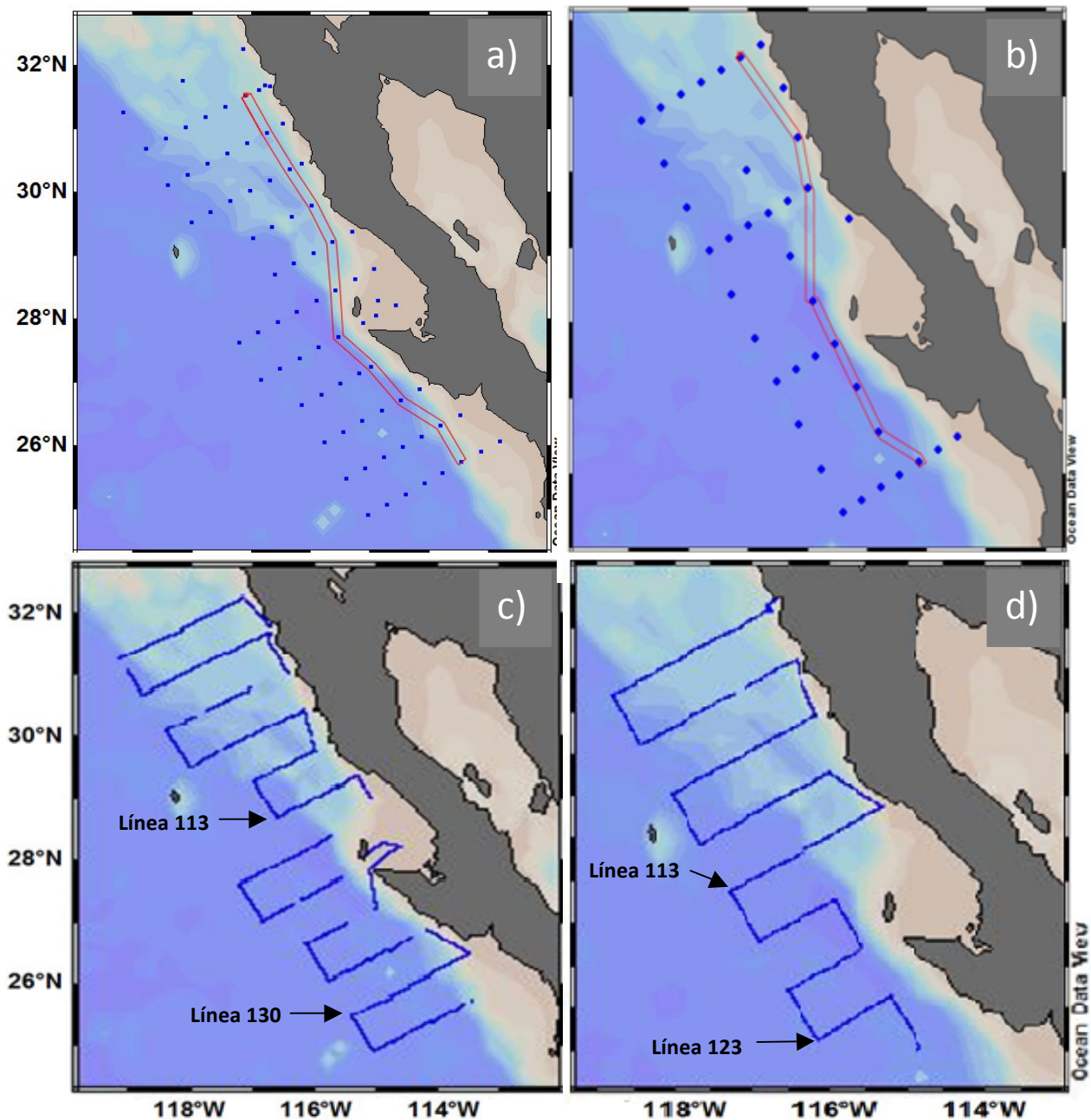


Figura 5. Estaciones muestreadas en a) Marzo-Abril 2010 y b) Julio-Agosto 2010, igual que el recorrido llevado a cabo por el sistema de flujo continuo superficial durante c) Marzo-Abril 2010 y d) Julio-Agosto 2010. Se marca en rojo las estaciones elegidas para los perfiles.

Con el propósito de evaluar las variaciones directas en espacio, así como las estructuras formadas en cambios de mV en comparación con los cambios de temperatura, se graficaron los resultados superficiales de *mVinsitu*, mV normalizado a 25°C y temperatura del sistema de flujo continuo contra latitud, usando el programa Sigma Plot. Por otro lado, con ayuda del programa Ocean Dataview (ODV) se realizaron perfiles de salinidad, temperatura (°C) y pH a 25°C de los datos de las muestras discretas. También se generaron mapas superficiales de los valores de pH, temperatura y salinidad obtenidos en continuo y con las muestras discretas, con la intención de comparar los resultados obtenidos y su resolución. Se graficó el perfil de todas las muestras de pH a cada profundidad (0, 20, 50, 100, 150 y 200 m) para el norte y sur de PE, con la finalidad de mostrar las diferencias o semejanzas entre cada región. Finalmente, con los datos del sistema de flujo continuo se efectuaron transectos superficiales en zonas donde se presentaron surgencias y en zonas con condiciones normales.

Con la finalidad de localizar surgencias, giros y áreas de alta o baja productividad biológica, para asociarlas con áreas de alto o bajo pH debido al aporte o consumo de carbono inorgánico, se utilizaron imágenes satelitales de anomalía de clorofila *a* y de la temperatura superficial promedio correspondientes a cada mes. Para determinar las condiciones interanuales de cada muestreo se usaron imágenes de anomalía de temperatura superficial (SST), los reportes de NOAA y de CalCOFI.

6.3.1. Sistema de flujo continuo de pH

6.3.1.1. Cálculo del pH

Para acoplar los datos del termosalinómetro (reportados cada 11-12 segundos, en días julianos) con los registrados por el sistema de flujo continuo (cada minuto, en días gregorianos), se elaboró un programa en Matlab (no mostrado en este trabajo). Una vez realizado esto, se prosiguió al cálculo del pH para los datos obtenidos.

Primero se normalizaron a 25°C los valores de mV registrados por el sistema de flujo continuo. Se aplicó la fórmula utilizada por Fuhrmann y Zirino (1988):

$$Ex(t) = Ex(tm) + fx(t) * [t - tm]$$

donde:

Ex(t): milivoltaje normalizado a 25°C

Ex(tm): milivoltaje de las mediciones de flujo continuo a cierta temperatura

fx(t): 0.655, pendiente de la recta de la curva de calibración de temperatura

t: Temperatura 25°C

tm: Temperatura registrada por el termosalinómetro para cada dato de mV.

Posteriormente se realizó el cálculo del pH a 25°C siguiendo la fórmula de Zirino y Liberman (1985):

$$pHx(t) = pHs(t) + \frac{Es(t) - Ex(t)}{KT/Tc}$$

donde:

pHx(t): pH a 25°C de cada medición de flujo continuo

pHs(t): 8.0 , pH del estándar TRIS/HCl

Es(t): mV del estándar TRIS/HCl obtenido durante la calibración del electrodo

Ex(t): mV normalizado a 25°C de cada medición de flujo continuo

KT/Tc: Pendiente resultante de cada calibración del electrodo a 25°C

La precisión de las mediciones potenciométricas de pH en flujo continuo descritas por Fuhrmann y Zirino (1988) son de ± 0.003 unidades de pH. Se supuso que la precisión del CTD era similar. Sin embargo, el fabricante del instrumento diseño éste de tal forma que el software redondea los milivolts de salida y genera valores de ± 0.01 unidades de pH. La exactitud de las determinaciones de pH usando estándares basados en agua de mar, bajo condiciones de calibración ideales, pueden ser tan buenas como ± 0.002 unidades de pH (Millero *et al.*, 1993). Para los propósitos de este trabajo se estimó que la exactitud es de ± 0.01 unidades de pH.

6.3.2. Muestras discretas

Se recolectó agua en cada estación a 0, 20, 50, 100, 150 y 200 metros de profundidad, cada vez que la batimetría lo permitió, con ayuda de botellas Niskin de 5 litros acopladas en una roseta General Oceanics integrada a un CTD marca Sea Bird Electronics modelo SBE 911 plus. Se extrajeron de éstas las alícuotas para cada profundidad mediante jeringas de 60 ml, previamente lavadas con la misma agua, evitando la formación de burbujas. Se taparon para evitar desgasificación y se almacenaron en la oscuridad hasta su análisis.

Se calibró el electrodo con los buffers TRIS y AMP a 25°C antes de analizar cada serie de muestras, esperando que la pendiente resultante tuviera un valor cercano a -59mV. Se utilizó un potenciómetro marca Orión para medir el milivoltaje (mV) de cada alícuota en una celda cerrada a 25°C mediante un baño de temperatura constante, con ayuda de un termocirculador Marca NestLab.

6.3.2.1. Cálculo del pH

Para el cálculo del pH de las muestras discretas, a partir del milivoltaje medido, se utilizó la siguiente fórmula (Dickson *et al.*, 2007):

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_s - E_x}{RT \ln 10 / F}$$

donde:

pH(X): pH a 25°C de la muestra de agua de mar

pH(S): es el pH del buffer Tris

Es: mV del buffer Tris

Ex: mV de la muestra de agua de mar

RTln10/F: pendiente de la respuesta del electrodo.

6.3.3. Imágenes satelitales

Se utilizaron imágenes superficiales de anomalía de clorofila *a* en mg m^{-3} , obtenidas de la NOAA (www.noaa.gov) e imágenes de concentración de clorofila *a* promedio en mg m^{-3} proporcionadas por la M.U. Olivia Salmerón García del Departamento de Geografía de la UNAM. Éstas sirvieron para identificar rápidamente áreas de alta o baja productividad biológica y así se asociaron con cambios en el pH debido al consumo de carbono inorgánico.

También se hizo uso de imágenes de temperatura superficial promedio (www.noaa.gov) como referencia para determinar zonas donde se presentaron las mayores y menores temperaturas y así se mostraron posibles zonas de surgencias para cada uno de los muestreos. Finalmente se utilizaron imágenes de anomalía de temperatura superficial del océano (SST), las cuales ayudaron a determinar las implicaciones en las perturbaciones de la temperatura superficial del mar, que se asociaron a los eventos de escala interanual presentes para cada muestreo. Como lo indica la NOAA (www.noaa.gov), se establecieron condiciones EN cuando la SST se encontró por encima de 0.5 grados y condiciones LN cuando estuvo por debajo de este valor.

6.3.4. Transectos superficiales del sistema de flujo continuo

Con los datos superficiales de pH, temperatura y salinidad obtenidos con el sistema de flujo continuo se realizaron transectos en zonas donde se localizaron surgencias y en zonas donde no se presentaron, para poder observar detalladamente lo que sucedió en estas áreas. En primavera se realizaron a las líneas 113 y 130 y en verano a las líneas 113 y 120.

7. RESULTADOS

Los resultados obtenidos de las mediciones en campo se dividieron en dos secciones para cada época de muestreo:

- 1) Mediciones en superficie, donde se presentan:
 - Datos de mV insitu, mV normalizado a 25°C y de temperatura (°C) obtenidos con el sistema de flujo continuo.
 - Comparación de las mallas superficiales de salinidad, temperatura y pH, obtenidas con el sistema de flujo continuo contra las muestras discretas a 0 m.

- 2) Mediciones en la vertical, donde se muestran:
 - Perfiles de las muestras discretas.

- 3) Transectos superficiales de pH, temperatura y salinidad obtenidos con el sistema de flujo continuo.

7.1. Mediciones en superficie

7.1.1. Datos superficiales de mV obtenidos con el sistema de flujo continuo

El análisis de los milivolts por si mismos no tiene sentido hasta que no son transformados en unidades de pH, sin embargo, se analizó el comportamiento de los datos obtenidos durante el recorrido, incluidos los de temperatura, con la finalidad de valorar su estructura y respuesta antes y después de normalizar los resultados a 25°C. En primavera y verano se encontró una división clara de los datos de mV *insitu* y de temperatura entre el norte y sur de PE. La diferencia entre ambas regiones se debió a la presencia de aguas más frías y con menor pH en la zona norte, producto de las surgencias presentes. Durante primavera se observó una mayor variación del mV en el norte (-83 a -73) y en el sur los valores fluctuaron menos (-76 a -72). La temperatura varió de 13 a ~17°C en el norte y de 16 a 19°C en el sur. Debido a la normalización del mV por temperatura a 25°C, estos datos se muestran un poco desfasados y tienden a disminuir en el sur en respuesta a las mayores temperaturas en esta zona (fig. 6).

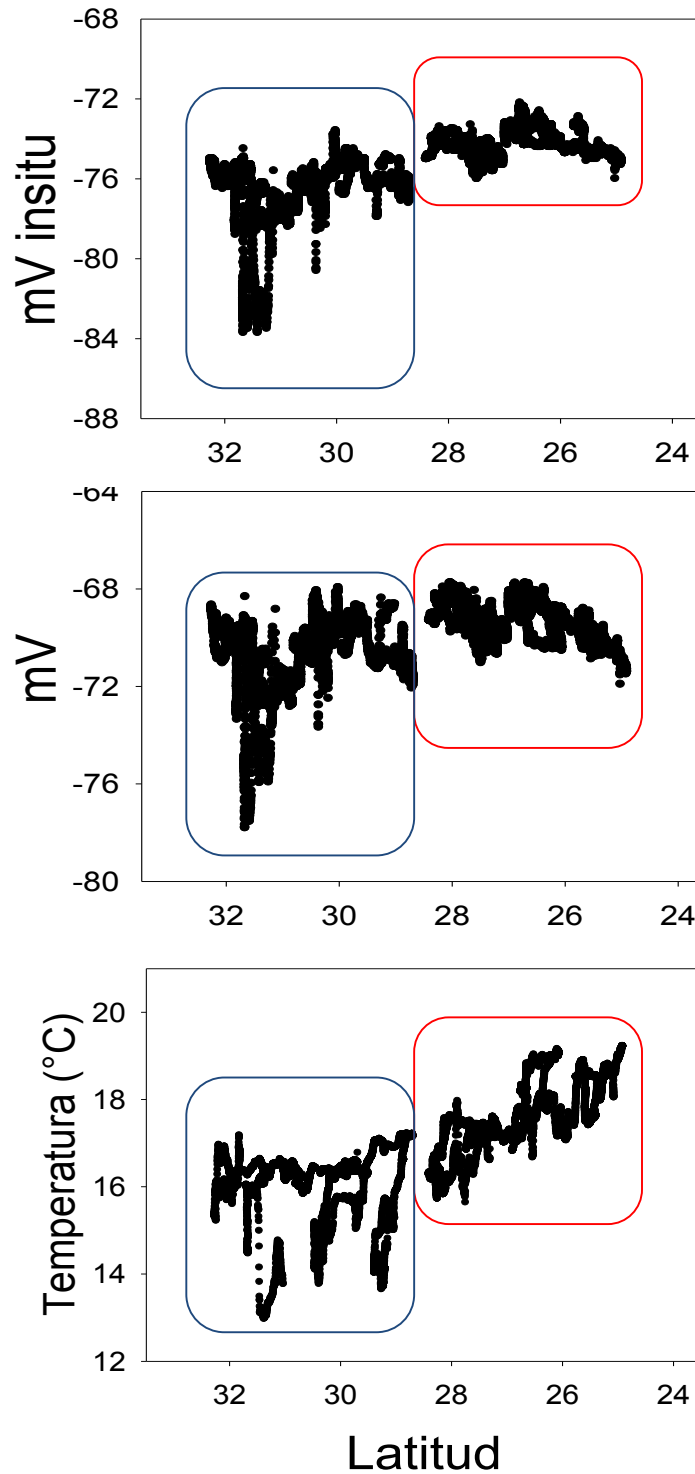


Figura 6. Datos de *mVinsitu*, mV normalizados a 25°C y de temperatura superficial (°C) obtenidos con el sistema de flujo continuo durante primavera 2010. Se muestra la división de datos entre la región al norte (azul) y sur (rojo) de Punta Eugenia.

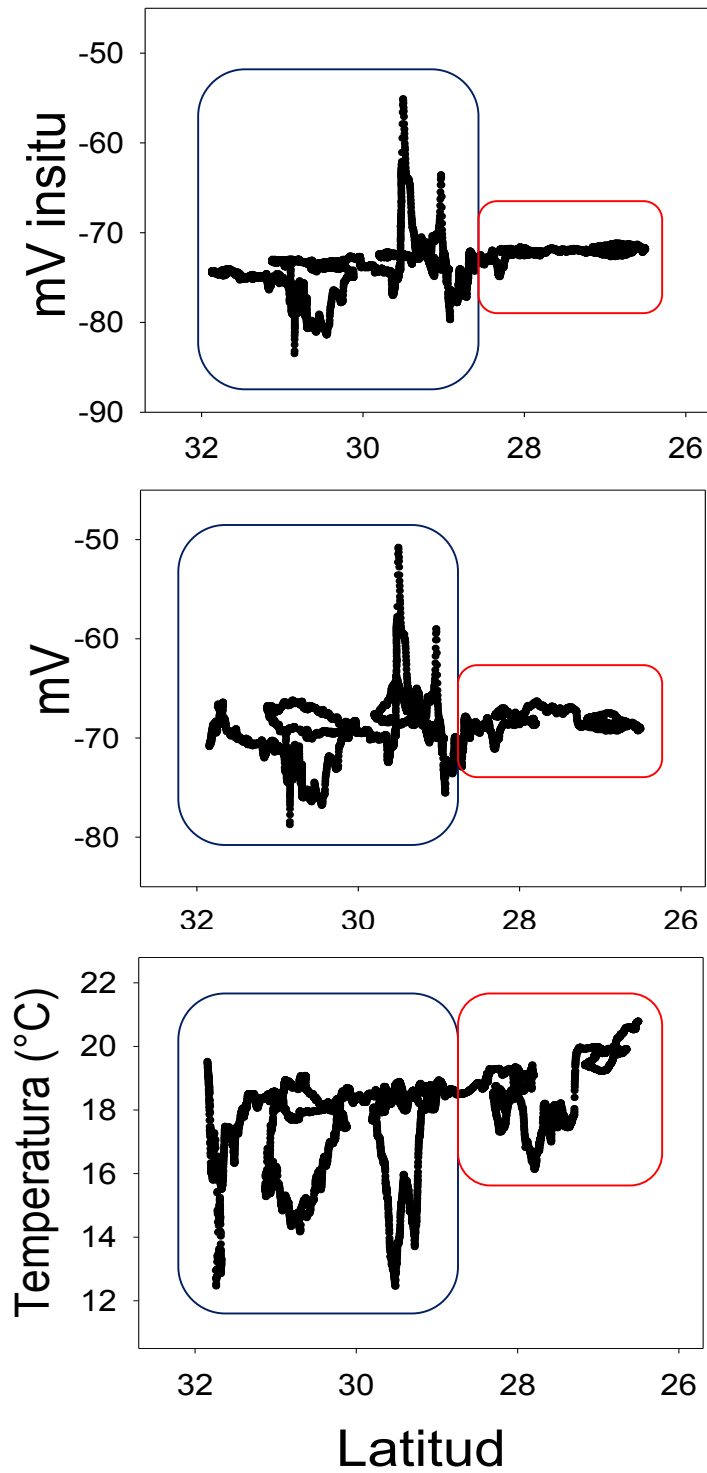


Figura 7. Datos de mV insitu, mV normalizado a 25°C y de temperatura superficial (°C) obtenidos con el sistema de flujo continuo durante verano 2010. Se muestra la división de datos entre la región al norte (azul) y sur (rojo) de Punta Eugenia.

Durante verano, el *mVinsitu* y el mV a 25°C presentaron en general una menor variación espacial y valores más bajos que en primavera (de -85 a -55); la temperatura osciló entre 13 y 19°C en el norte y en el sur varió de 16 a 21°C. De las observaciones anteriores, se puede notar que en ambos casos la normalización eliminó el efecto de la temperatura “0.655 mV/°C” o 0.011 unidades de pH/°C, pero sin modificar la estructura espacial medida *insitu* (fig. 7). Cabe señalar que se realizó una intercalibración a los datos superficiales de temperatura y salinidad registrados de forma continua por el termosalinómetro con los obtenidos a 0 m por el CTD, debido a que este último utiliza sensores duales recién calibrados. Lo mismo se llevó a cabo para los datos de pH obtenidos por el sistema de flujo continuo con las muestras discretas y las correcciones fueron menores a 0.07 unidades, para primavera y verano.

7.1.2. Malla superficial de flujo continuo vs malla de muestras discretas

Los mapas superficiales de salinidad, temperatura y pH obtenidos de manera continua presentaron una mejor resolución y con esto se pudo observar de forma más clara que sucedió en toda la zona de estudio. La temperatura en ambos mapas fue la variable más parecida y la de mayor diferencia fue la salinidad durante el muestreo de abril, debido a la interpolación de los datos. Las observaciones para cada muestreo se describen a continuación.

PRIMAVERA

En los mapas de salinidad y temperatura obtenidos tanto con el sistema de flujo continuo como con las muestras discretas se pudo observar detalladamente la división superficial entre la región norte y sur de PE (figs. 8a, 8b, 8c y 8d). Esto se debió a diferencias ocasionadas por la presencia de una lengüeta de agua más cálida y salina en la zona sur desde la superficie hasta los 50 m, en respuesta al evento de EN. De esto se hablará más adelante en la sección de discusiones.

En la fig. 8b de salinidad, se puede apreciar el efecto de la interpolación, producto del gráfico tipo “DIVA” de ODV, con estructuras amplificadas y no respaldadas

por datos medidos *insitu*, que dificultan la evaluación e interpretación de la información. La temperatura, con ambos mapas, (figs. 8c y 8d), mostró la división al sur de PE con temperaturas mayores a 17°C, detectó zonas de surgencias con valores de ~14°C y también las mismas estructuras en toda la región.

Los mapas superficiales de pH mostraron las estructuras formadas entre las zonas de bajo o alto pH, con ligeras diferencias entre ambas mediciones de ~0.05 unidades en áreas con estructuras que presentaron los valores bajos (figs. 8e y 8f). Es necesario explicar que el flujo continuo registró datos de la línea 97 pero no hubo muestras discretas, esto se puede prestar a confusión debido a los valores altos de pH que se muestran en la línea 100 con este último mapa (fig. 8f) y que no se observan en el primero (fig. 8e).

VERANO

En los mapas de salinidad y temperatura, tanto del sistema de flujo continuo como de las muestras discretas, se observaron aguas con temperaturas mayores a 18°C y más salinas (> 33.5) hacia el sur (fig. 9a-d). Adicionalmente se observó una estructura a la altura de PE con valores bajos de temperatura y pH pero con mayor salinidad, lo cual sugiere ser producto de un giro ciclónico, como se explicará más adelante. Con los mapas de flujo continuo de temperatura y salinidad se pudieron observar con más detalle las estructuras oceánicas y costeras formadas (figs. 9a y 9c), ya que con los mapas de las muestras discretas se notó el efecto de la interpolación que limitó la forma y área de éstas (figs. 9b y 9d). Además, en este muestreo se detectaron también zonas de surgencias costeras entre las tres líneas más norteñas (100, 103 y 107), con temperaturas de 13 a 15°C.

De los dos muestreos de este trabajo se considera que los mapas de pH de verano fueron los que más estructuras y detalles proporcionaron (fig. 9e), aunque esto no se observó de forma tan clara con el mapa de las muestras discretas (fig. 9f).

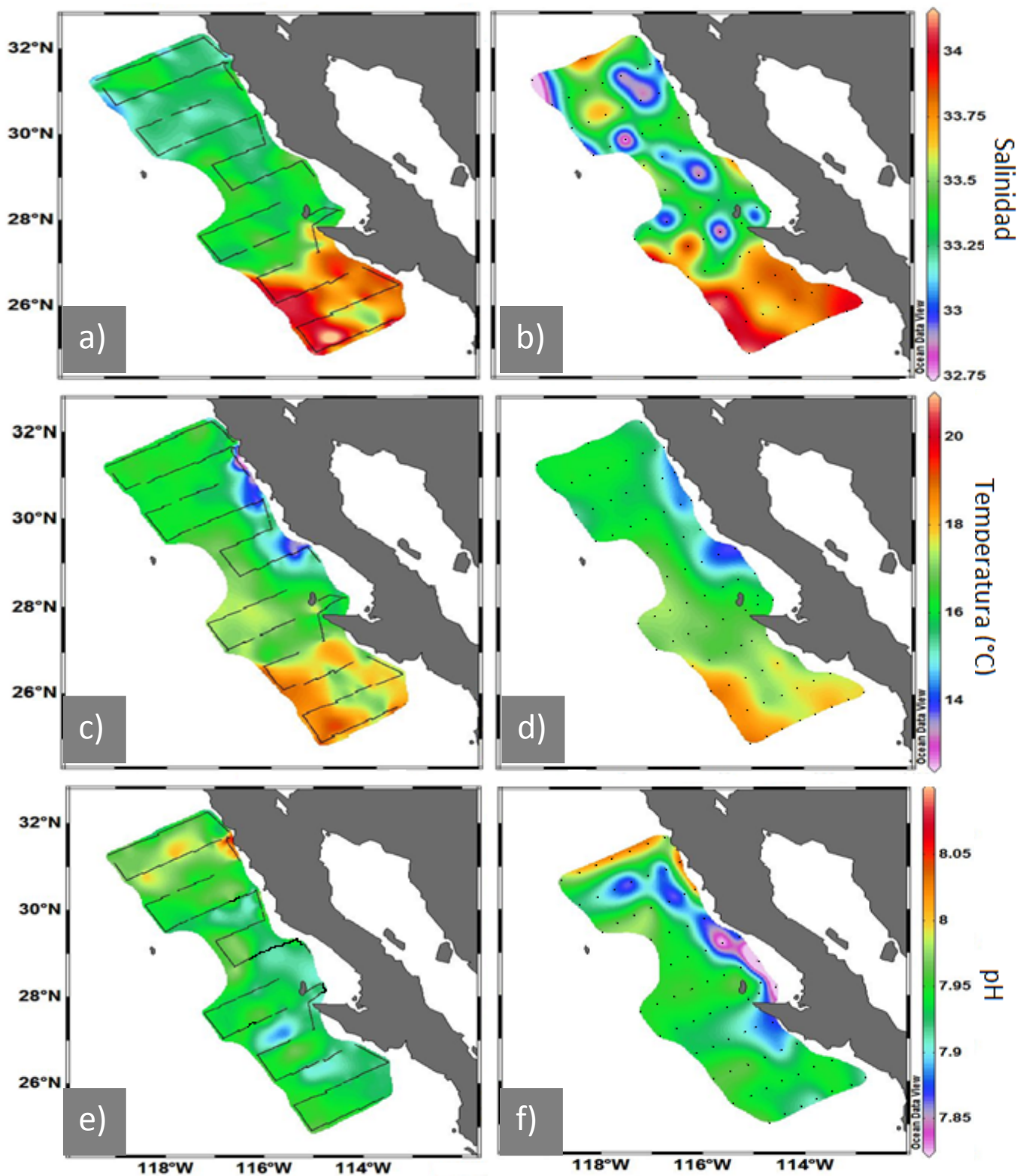


Figura 8. Mapa superficial de salinidad, temperatura (°C) y pH de primavera 2010, obtenidos con el sistema de flujo continuo (a, c y e) y a 0 m con las muestras discretas (b, d y f).

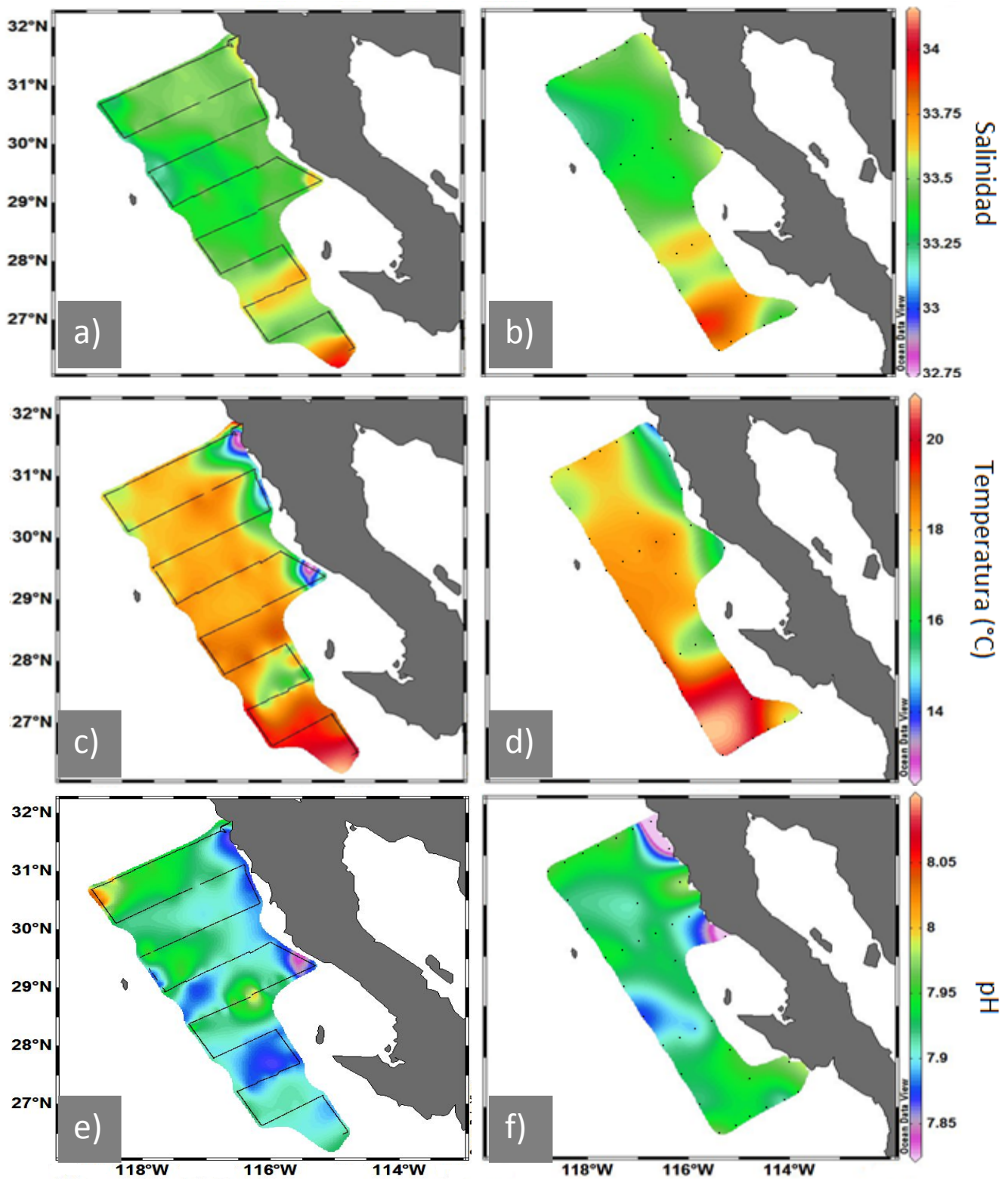


Figura 9. Mapa superficial de salinidad, temperatura (°C) y pH de verano 2010, obtenidos con el sistema de flujo continuo (a, c y e) y a 0 m con las muestras discretas (b, d y f).

Con los mapas obtenidos por el sistema de flujo continuo se pudo observar de forma clara un giro ciclónico entre los 28.5°N y 29°N (figs. 9a, 9c y 9e) y otro anticiclónico ligeramente al norte de PE, cerca de los 28°N (fig. 9e), además de zona de surgencias al norte de Punta Baja y de zonas de mayor actividad biológica. Llama la atención que en los mapas de temperatura y salinidad no se logró apreciar la presencia del segundo giro (figs. 9a y 9c).

7.2. Mediciones en la vertical

7.2.1. Perfiles de las muestras discretas

Como características principales, los valores superficiales de pH presentaron diferencias debido a la variación estacional de las masas de agua en combinación a la presencia o ausencia de zonas de alta productividad biológica. Por debajo de los 50 m de profundidad, la variación del pH estuvo controlada básicamente por procesos de advección de las masas de agua y por la variación interanual presente.

Durante primavera se detectaron surgencias costeras en Ensenada y Bahía San Quintín con una alta productividad biológica. El ASA incursionó hasta PE desde la superficie hasta los 200 m y posteriormente se hundió en el sur a una profundidad entre 70 y 150 m, debido a la presencia en superficie de una masa de agua transicional menos densa y con mayor temperatura (ATr). Por el contrario, el ASA en el verano dominó toda la región y se presentaron estructuras de mesoescala, así como surgencias costeras desde Ensenada a Bahía San Quintín y zonas con valores superficiales de pH >8.0 en respuesta a la actividad biológica presente.

7.2.1.1. PRIMAVERA

Hidrología

El muestreo de primavera comenzó a finales de marzo del 2010 y durante ese periodo se detectó el inicio de la formación de surgencias en la región costera desde Ensenada hasta Punta Baja, para después formarse de manera más clara hacia

principios de abril (figs. 8c, 10a y 10b). Además, en el sur se observó la incursión superficial con dirección hacia el polo de agua transicional más salina (ATr) hasta la altura de PE, la cual se detectó hacia el final del muestreo (figs. 10b, 13 y 14). Se ha establecido que en este mes los vientos del noroeste son dominantes y el ASA suele recorrer toda la península de BC, pero debido a las condiciones de EN que se presentaron durante este crucero, se observó un debilitamiento del viento que pudo contribuir a la incursión de esta ATr. Por otro lado, las corrientes geostróficas (fig. 11) también sugieren que en el sur las corrientes pudieron retornar y transportar aguas relativamente cálidas, fuera de la norma de lo que debe existir allí para esa época del año.

En este muestreo se presentó una ligera separación de temperatura y salinidad entre la región norte y sur de PE por las masas de agua presentes en cada zona, como lo muestra el diagrama T-S (fig. 12). Los transectos norte-sur mostraron la extensión en la vertical del ASA, la cual dominó principalmente en la región norte de PE desde la superficie a máximos de hasta ~200 m. Adicionalmente hacia el sur se observó la incursión de ATr a menos de 70 m sobre el ASA que se hundió y quedó entre los ~70 y 150 m (figs. 13 y 14). Por otro lado, la influencia de AESs no se detectó en los primeros 200 m al norte de PE, mientras que al sur se presentó cerca de los ~160 m pero solo en las líneas más sureñas. En la parte norte se detectaron temperaturas más bajas en toda la columna de agua, con valores superficiales entre 13-15°C, la excepción fue la zona costera donde se detectaron temperaturas de ~12°C características de surgencias; en el sur varió de 14 a 18°C (fig. 13).

Por su parte la salinidad varió entre 33.4 - 33.5 en los primeros 50 m al norte de PE, mientras que hacia el sur hubo una variación mayor desde 33.4 a 33.9; adicionalmente se encontró un núcleo de baja salinidad frente a PE, que alcanzó una profundidad máxima de 75 m (fig. 14). Lo anterior explica que los registros de salinidad presenten diferencias mayores a 0.4 unidades, debido a la intrusión de aguas de origen subtropical. Por tal motivo, tanto en superficie como en la vertical, las mediciones de temperatura y de salinidad en este crucero indicaron las diferencias que se presentaron entre el norte y sur de PE.

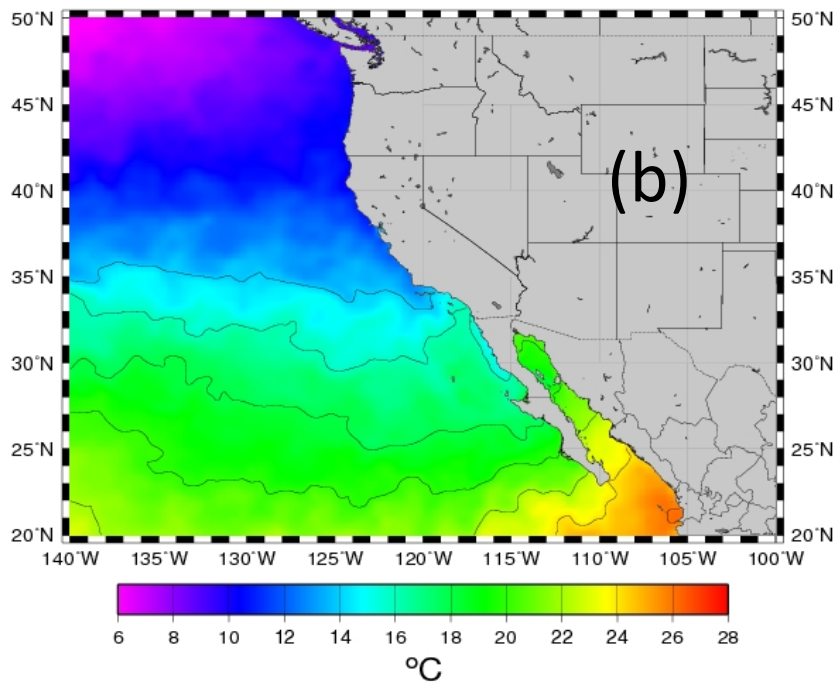
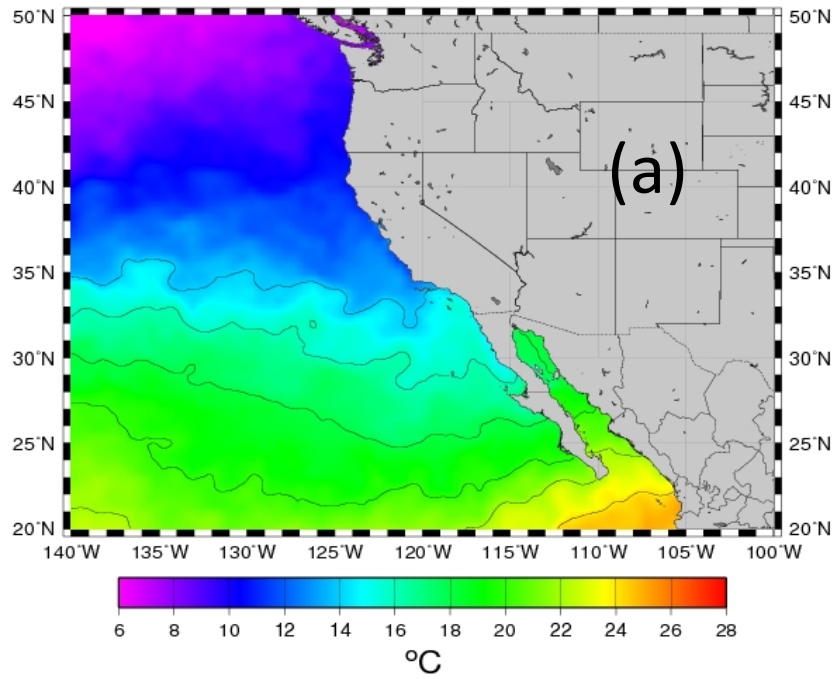


Figura 10. Imágenes de satélite de la temperatura superficial promedio del océano (°C) correspondientes a marzo 2010 (a) y abril 2010 (b) (Tomado de www.noaa.gov).

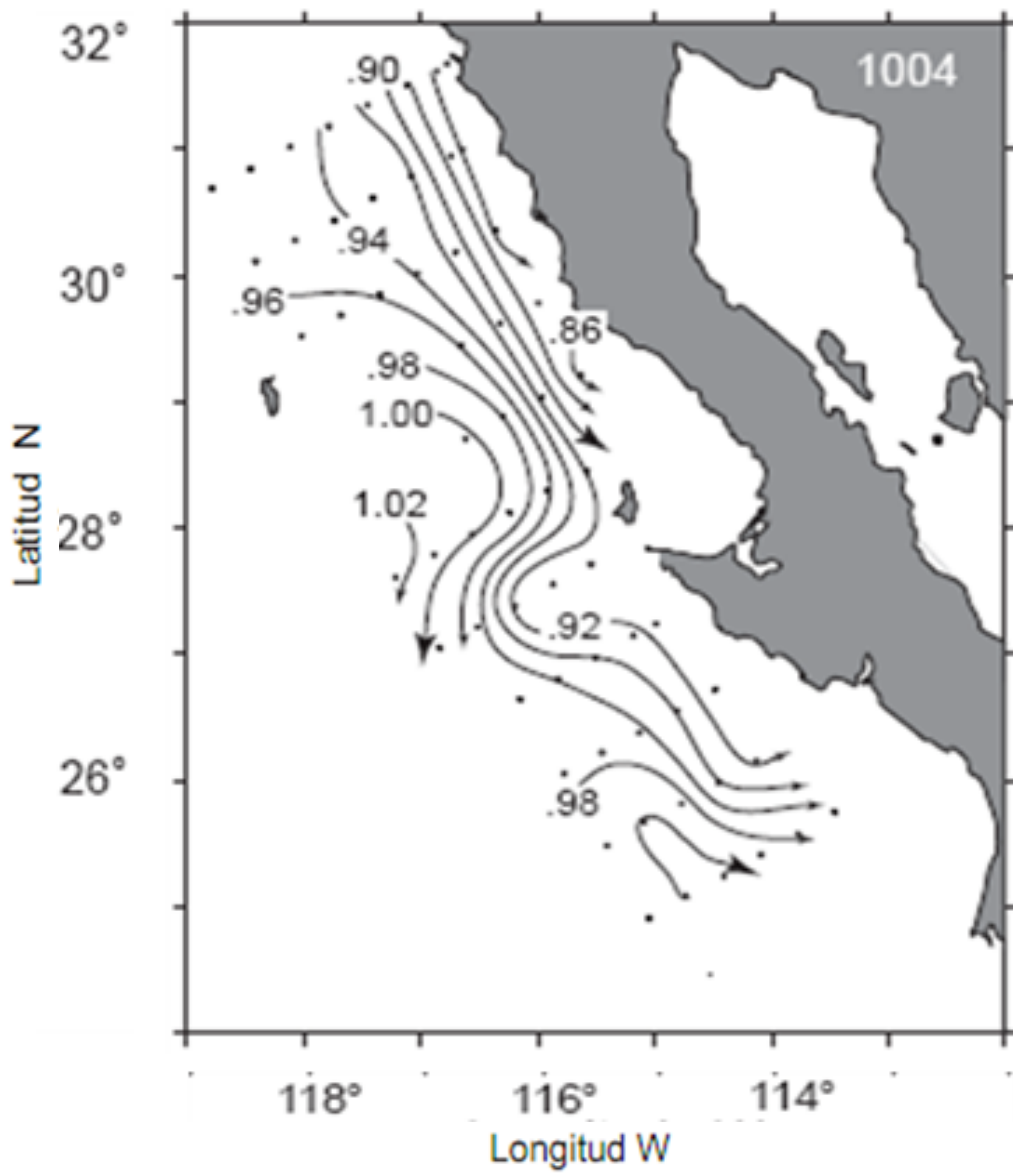


Figura 11. Altura dinámica de la superficie del mar relativa a 200 m de profundidad para abril 2010 (Durazo *et al.*, 2010).

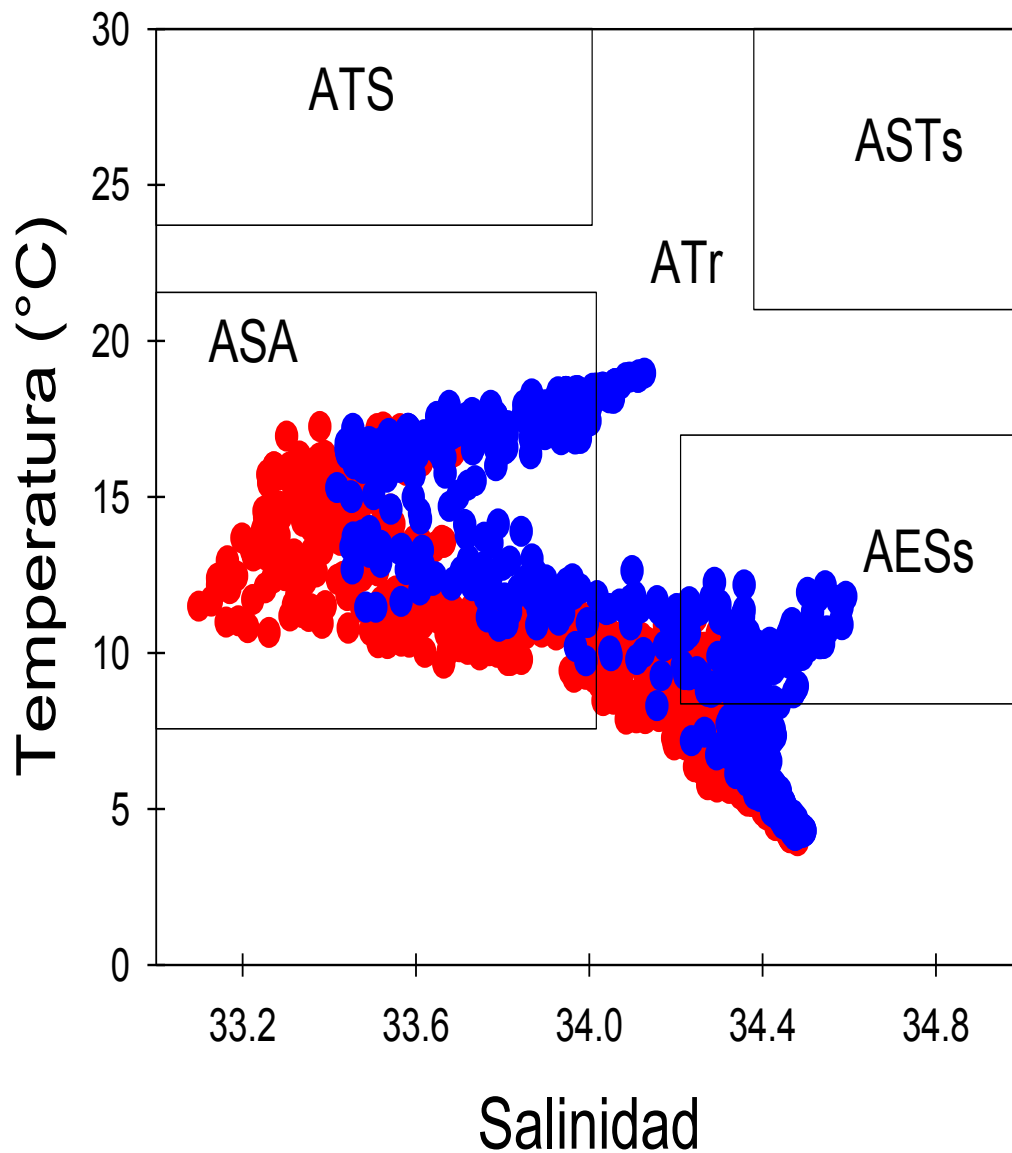


Figura 12. Diagramas T-S de marzo - abril 2010. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.*, 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, AStS: Agua Subtropical Superficial, ATr: agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos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

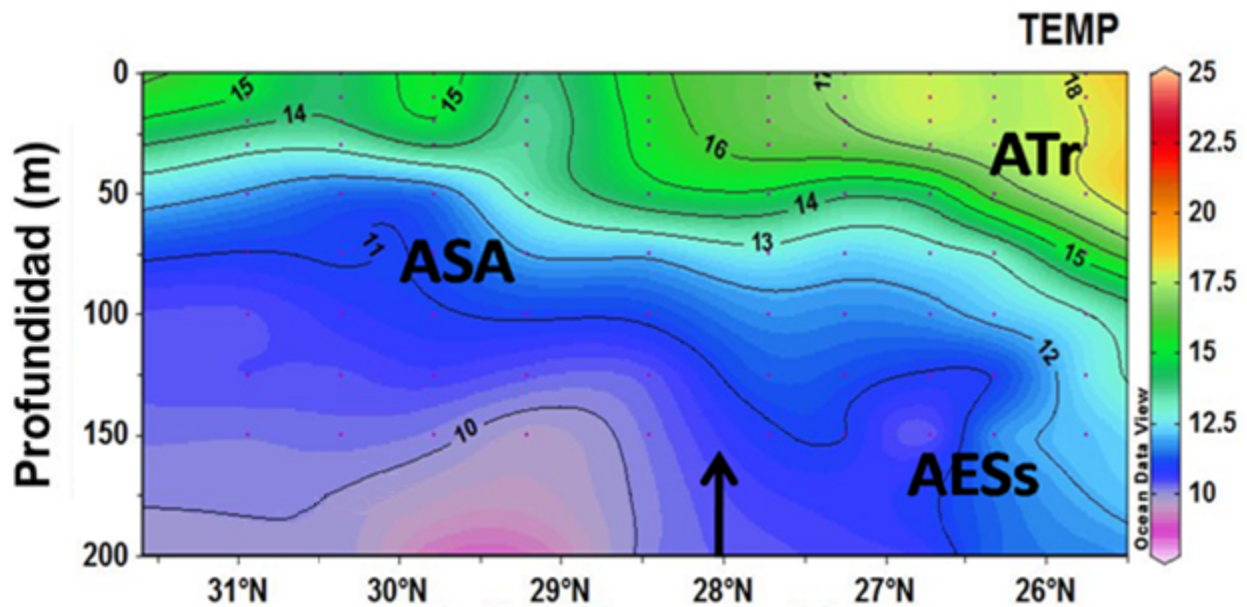


Figura 13. Transecto vertical de de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de marzo – abril 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.

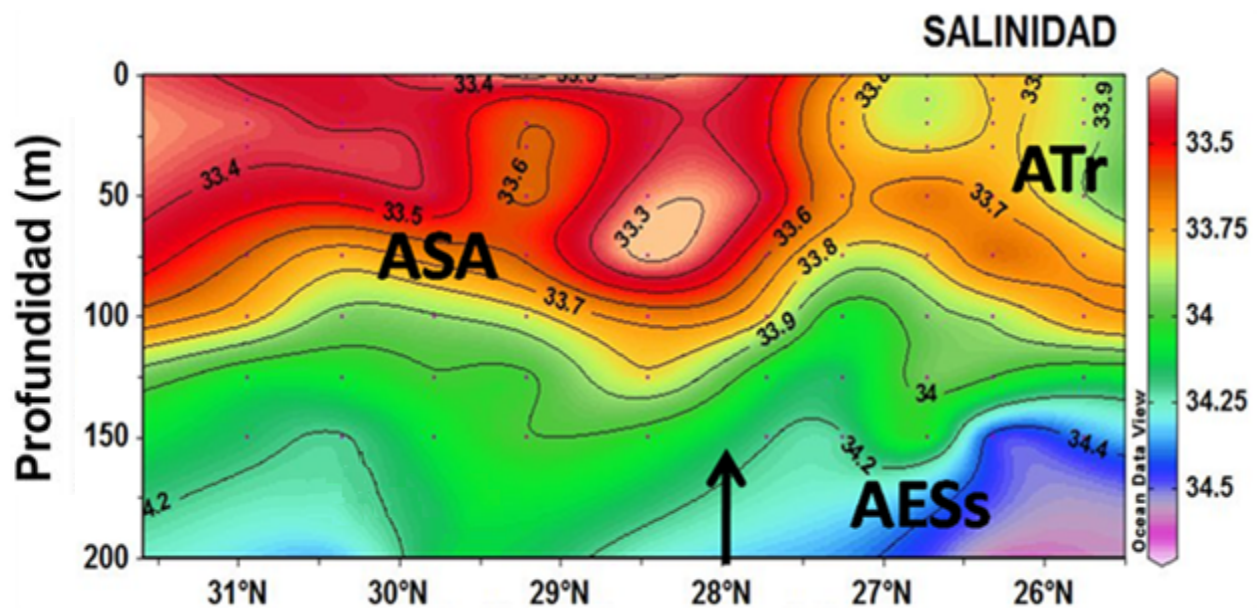


Figura 14. Transecto vertical de salinidad de marzo-abril 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.

pH

En marzo-abril de 2010 los valores de pH en la superficie se encontraron por debajo y cerca del valor en equilibrio (8.05). En la zona costera desde San Quintín a Bahía Vizcaíno (30.8°N-28.5°N), con excepción de Punta Baja, se observaron pHs de 7.6 – 7.8 a los 20 m, debido al acarreo de aguas profundas cerca de la superficie por las surgencias presentes (fig. 15). En la superficie se muestra una división entre la región norte y el sur de PE como resultado de la presencia de ATr, aunque los valores solamente variaron por 0.1 unidades de pH. El valor en superficie de pH en el norte fue de 7.8, los pHs de 7.5 a 7.8 encontrados de 50 a ~200 m de profundidad estuvieron asociados al ASA, mientras que en la región sur el pH superficial fue de 7.9 en general y por debajo de los 50 m los valores de pH fueron de 7.5 a 7.8. El pulso de AESs con valores de ~7.4 se observó por debajo de los 150 m en esta zona (fig. 15).

Los perfiles norte y sur promedio de cada profundidad de pH no mostraron una marcada separación o diferencias en primeros los 150 m y fue por debajo de esta profundidad, que el perfil promedio de cada región indicó el inicio de diferencias, producto de la presencia de AESs (fig. 16). Esto se debió al dominio del ASA en la región norte hasta los ~200 m de profundidad y aunque se detectó la presencia de ATr en el sur a lo largo de los primeros 50 m, esta masa de agua presentó valores de pH de ~7.9, similares a los valores superficiales mostrados al norte de PE (fig. 17).

El mapa de pH a 20 m de profundidad mostró mayor variación en los valores de pH en el norte, con un pH de 7.8 en gran parte de la zona costera, mientras que en el sur los valores fueron más estables y varían de ~7.9 y 7.95 en toda la región (fig. 17). Por otro lado, el mapa de pH a 50 m de profundidad indicó valores bajos de pH de hasta 7.6 en toda la costa y se observó el giro ciclónico frente a PE con valores de pH de ~7.8.

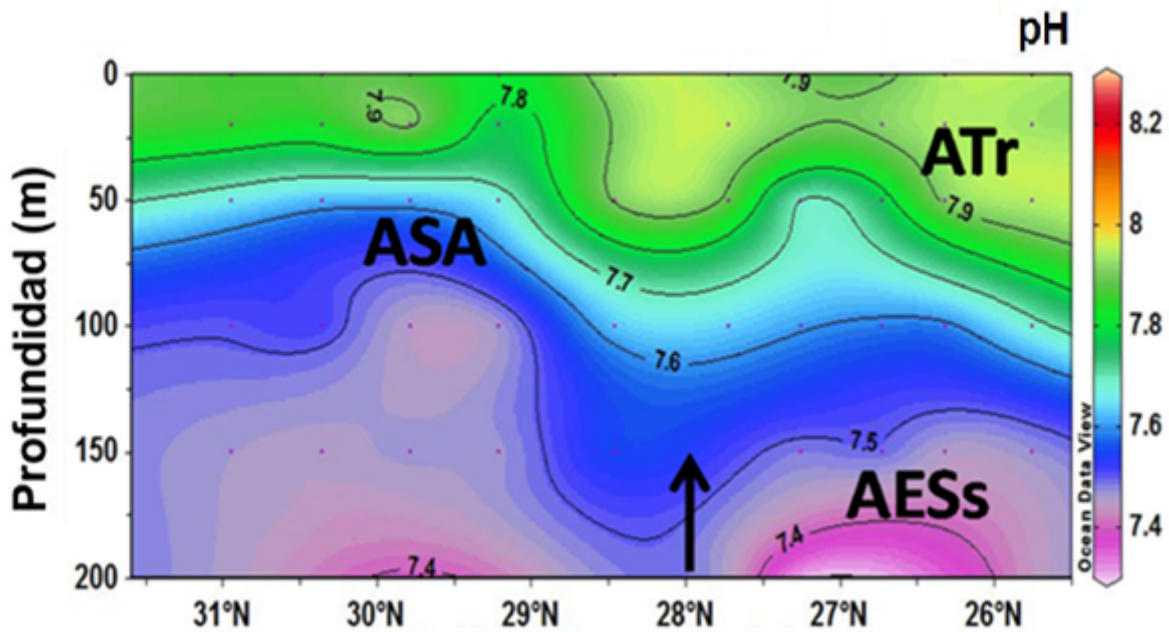


Figura 15. Transecto vertical de pH de marzo - abril 2010. El transecto de pH es de norte a sur (izquierda a derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). La flecha negra indica la posición en PE.

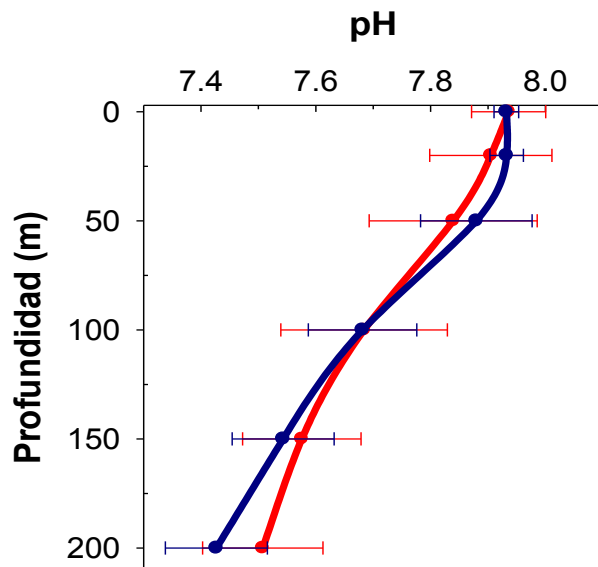


Figura 16. Perfiles de pH de marzo - abril 2010. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 110) y al sur (en azul, líneas 123 a 133) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

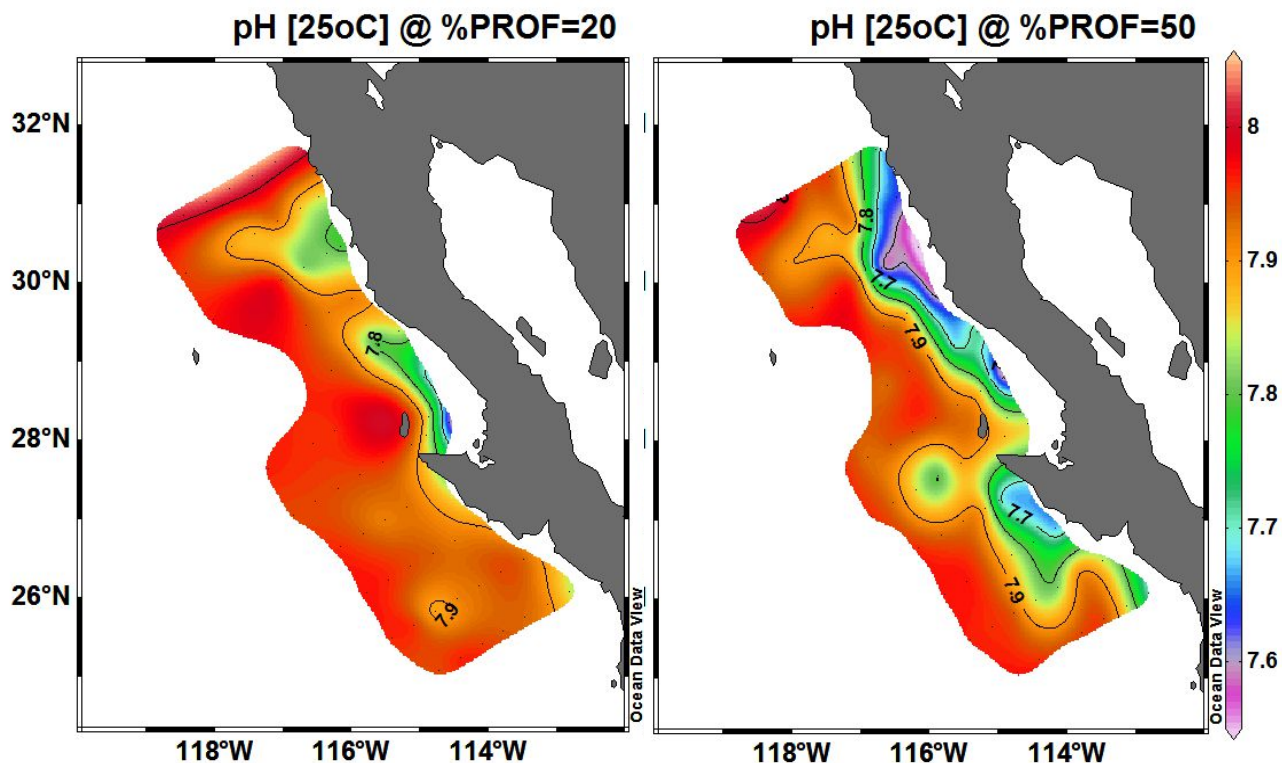


Figura 17. Mapas de pH a 20 m (izquierda) y 50 m (derecha) de profundidad del muestreo de primavera de 2010.

Clorofilas

La imagen satelital de anomalía de clorofila de marzo de 2010 mostró que, debido a la presencia de eventos de surgencia costera que se dan frecuentemente en esta época, se promovió el incremento del fitoplancton desde Ensenada hasta San Quintín, con valores de anomalía de hasta 5.0 mg m^{-3} en la zona costera a inicio del muestreo (figs. 18a y 18c). Al comienzo de abril se observaron anomalías de -3.0 mg m^{-3} al sur de Punta Baja y de 3.0 mg m^{-3} frente a Bahía Vizcaíno, mientras que en la zona sur de PE la anomalía fue de -0.3 a -3.0 mg m^{-3} (fig. 18b). En este periodo se esperaban observar valores de pH más altos en respuesta al alto consumo del carbono inorgánico disuelto por el fitoplancton, pero se considera que debido a que la mayoría

de las surgencias fueron recientes, se encontraron valores bajos de pH (<7.9) en todo el área, con excepción de las zonas antes mencionadas.

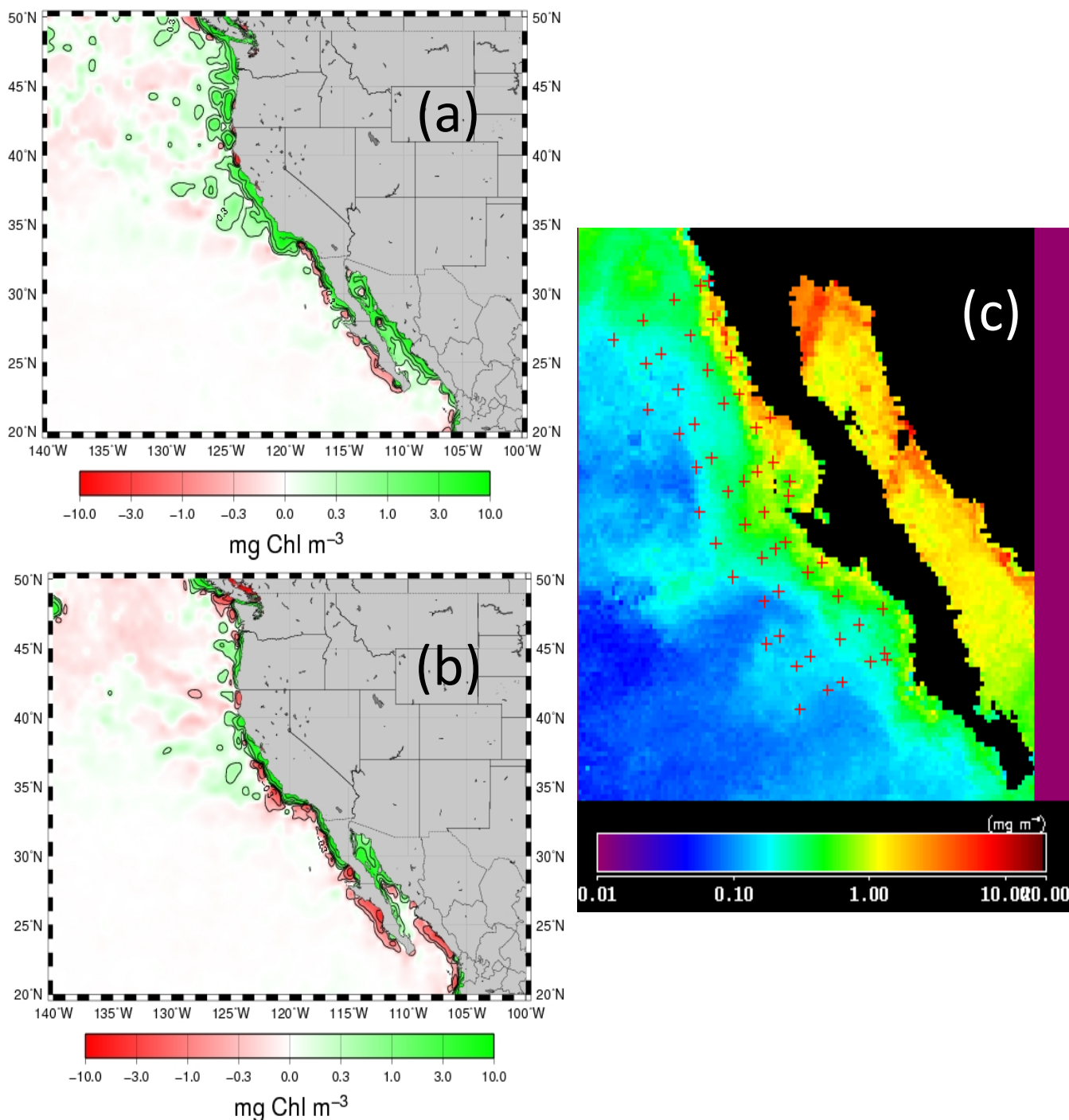


Figura 18. Imágenes de satélite de anomalías de clorofila *a* (Chl) en mg m^{-3} correspondientes a marzo (a) y abril (b) de 2010, así como la concentración promedio de clorofila *a* (Chl) en mg m^{-3} para abril de 2010 (c).

De manera general, el pH del agua de mar puede ser modificado por diferentes factores físicos y/o biológicos. Como punto de partida se debe considerar que la superficie del océano suele tener un valor de pH ~8.0 en equilibrio con la atmósfera. Sin embargo, cuando existe consumo del carbono por el fitoplancton, el pH se puede incrementar de forma clara hasta valores mayores a 8.1 (Camiro-Vargas *et al.*, 2005). Pero el caso contrario es el que ocurre durante procesos físicos como eventos de surgencia o procesos de mezcla, en los cuales existe un transporte de agua profunda rica en CO₂ hacia la superficie. Este mecanismo físico tiene como resultado la disminución del pH.

Los procesos biológicos en este tipo de estudios se relacionaron normalmente con regiones de alta o baja productividad orgánica primaria. Por lo tanto, la variación de la concentración de clorofilas suelen ser un indicador de regiones donde existe alto o bajo consumo de carbón inorgánico. En las aguas superficiales, el fitoplancton suele ser quien incrementa directamente el pH al incorporar carbono en su célula y liberar iones oxidrilos. Esto acontece cuando el fitoplancton utiliza el CO₂ o el HCO₃⁻ como fuente de carbono.

7.2.1.2. VERANO

Hidrología

Al inicio del muestreo, a mediados de julio de 2010, se detectó una pequeña área en la costa de agua fría desde Ensenada hasta Punta Baja, observada mediante imágenes de satélite de temperatura. Lo anterior se describió previamente en los mapas generados vía las mediciones de flujo continuo y responden a eventos de surgencias (figs. 9c y 19a). La figura 19b pareciera indicar que las surgencias hacia el final del muestreo disminuyeron. Por otro lado, en los datos superficiales se observaron estructuras de mesoescala, las cuales son características de esta época (ver geostrofia en McClatchie *et al.*, 2008) y esto se debe a que los vientos del noroeste suelen disminuir en la costa y solo permanecer en la región oceánica, lo cual contribuye en la formación de giros. En este verano se detectó un giro ciclónico frente a PE que produjo

un afloramiento de agua en la costa, así como un giro anticiclónico en el norte de PE (fig. 20).

De la misma manera que en la primavera, el diagrama T-S mostró una pequeña separación de los valores de temperatura y salinidad entre la región norte y sur de PE en los primeros 200 m. En este mes, a diferencia de abril, se detectaron las mismas masas de agua en ambas regiones (ASA y AESs) y no se detectó claramente la presencia de ATr en la región sur (fig. 21).

En la parte norte se mostraron dos panoramas de temperatura en la superficie: por un lado temperaturas bajas debido a las surgencias costeras reportadas a inicios del muestreo (finales de julio 2010) con valores entre 12 y 18°C, por otro lado agua superficial de hasta 19°C que posiblemente se relaciona al giro anticiclónico que se identificó en esta área y que presentó un centro de mayor temperatura (figs. 22 y 19a). Al sur hubo una variación entre los 14 y 20°C (figs. 22 y 19b), los valores más bajos pudieran deberse a la presencia del giro ciclónico al comienzo de agosto, el cual acarreó agua de mayor profundidad y de menor temperatura hacia la superficie.

Los valores de temperatura en la columna de agua se presentaron menores en la zona norte y aquí el ASA se detectó en los primeros 200 m, mientras que al sur, entre los 29 y 27° norte, se registró un pulso de AESs por debajo de los 150 m de profundidad, producto de LN. En este aspecto se observó un gradiente de temperatura norte –sur, con temperaturas más bajas y a menores profundidades en el norte que en el sur. Por ejemplo, la isoterma de 11°C en el norte se observó a ~70 m y a 100 m en el sur (fig. 22).

La salinidad varió entre 33.3 y 33.7 en los primeros 50 m al norte de PE, mientras que hacia el sur hubo una variación desde 33.4 a 33.8. En el resto de la columna de agua se registró un patrón similar al descrito en temperatura, es decir que se observó un comportamiento norte-sur con valores de mayor salinidad a menor profundidad hacia el norte, que gradualmente fueron más profundos hacia el sur. Frente a PE hubo un levantamiento en las isopicnas hasta los 100 m, producto de la incursión de AESs (fig. 23).

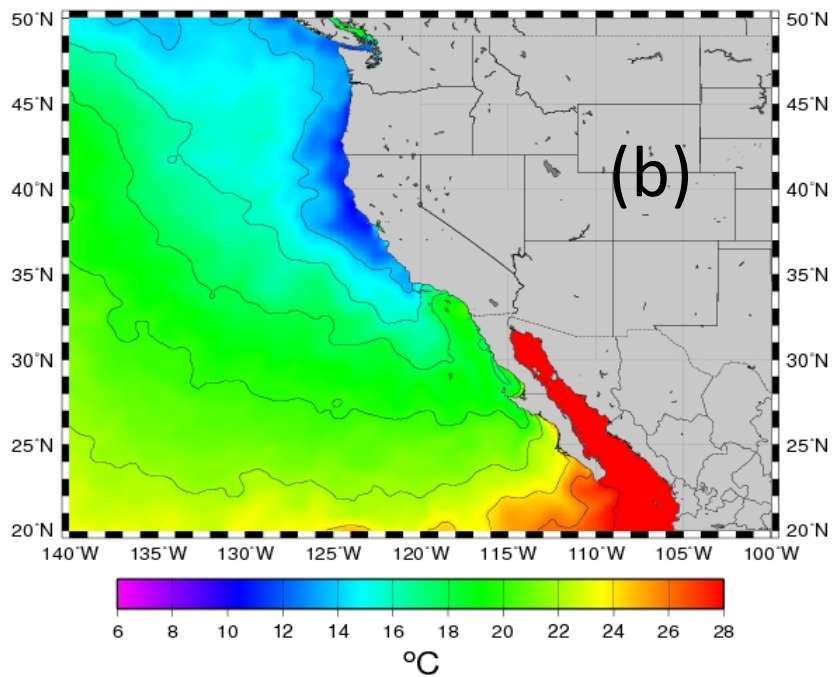
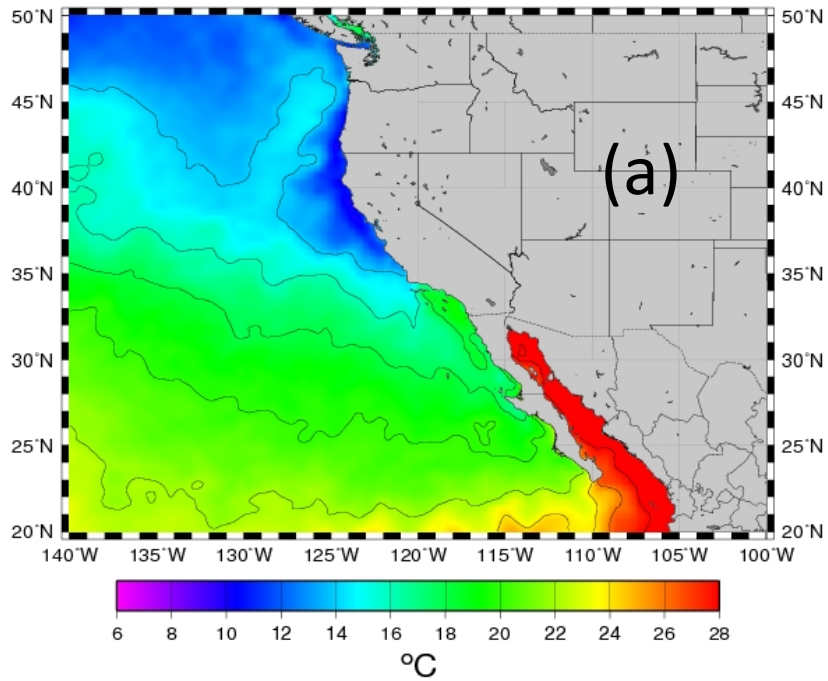


Figura 19. Imágenes de satélite de la temperatura superficial promedio del océano (°C) correspondientes a julio 2010 (a) y agosto 2010 (b) (Tomado de www.noaa.gov).

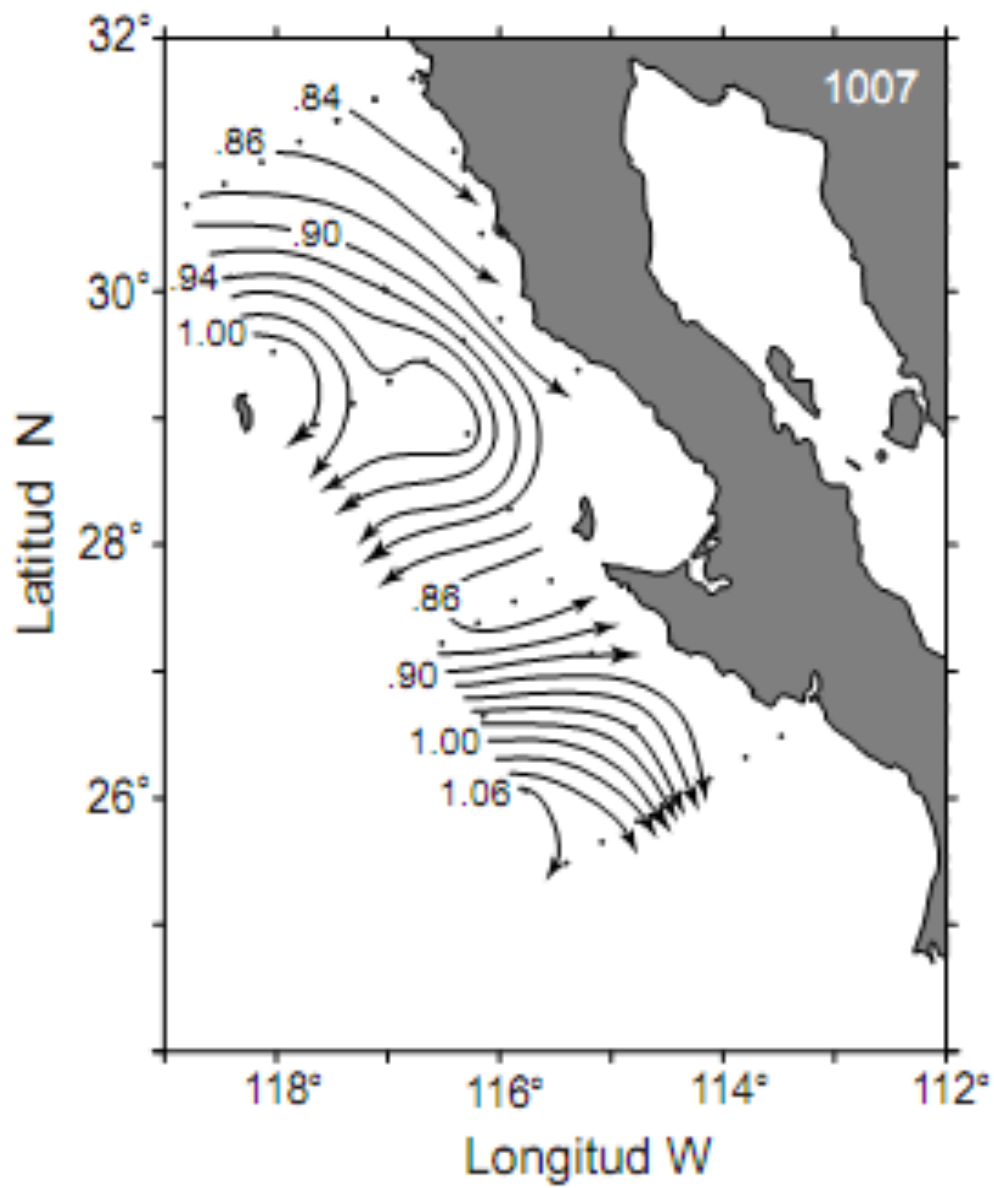


Figura 20. Altura dinámica de la superficie del mar relativa a 200 m de profundidad para julio 2010 (Comunicación directa Reginaldo Durazo).

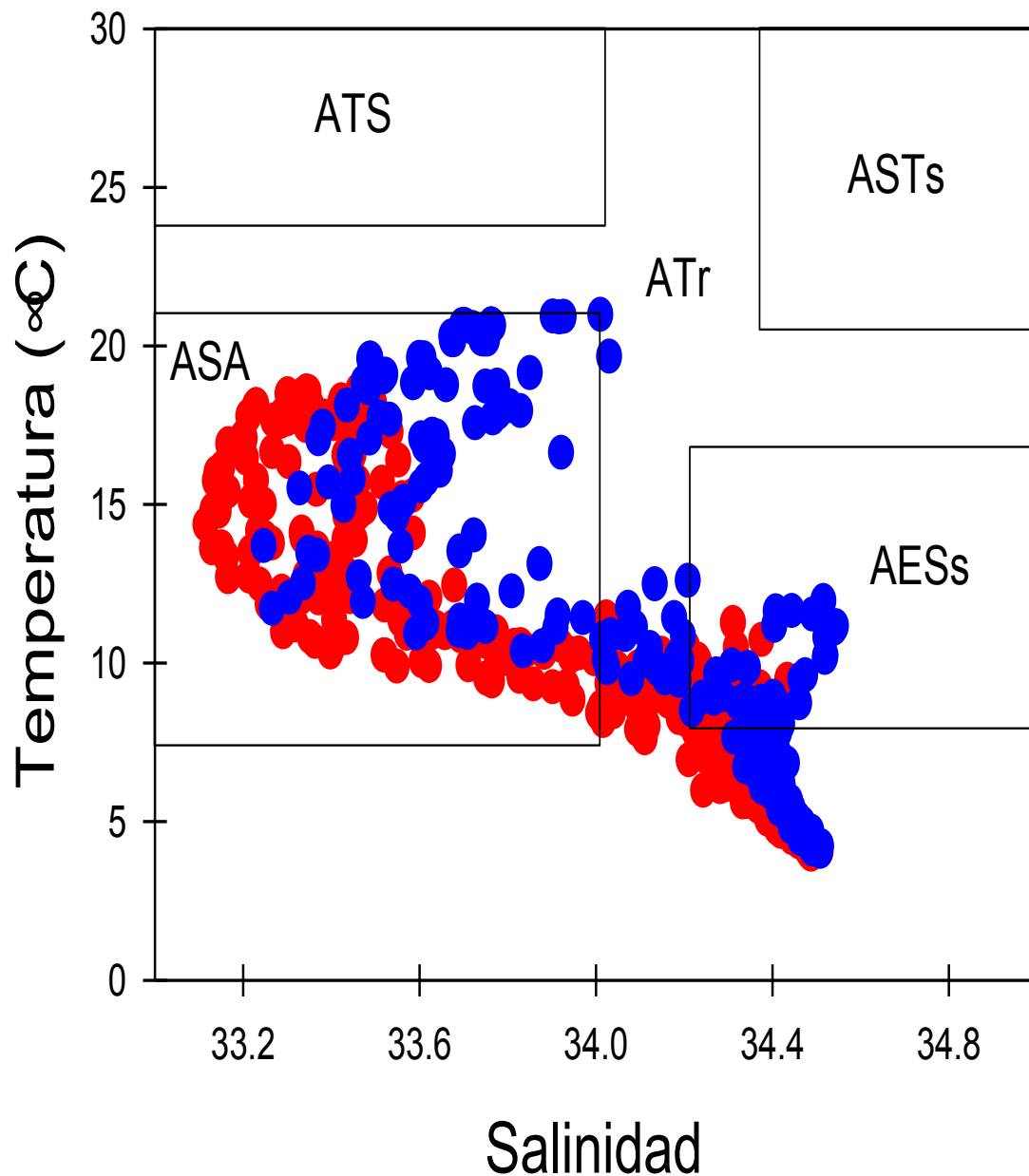


Figura 21. Diagramas T-S de julio - agosto 2010. Se indica el intervalo de variación de las distintas masas de agua (Durazo *et al.* 2010). ATS: Agua Tropical Superficial, ASTs: Agua Subtropical Superficial, ATr: agua Transicional, ASA: Agua del Subártico y AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial. Los datos en rojo corresponden a la región al norte de PE, y los datos en azul al sur de PE.

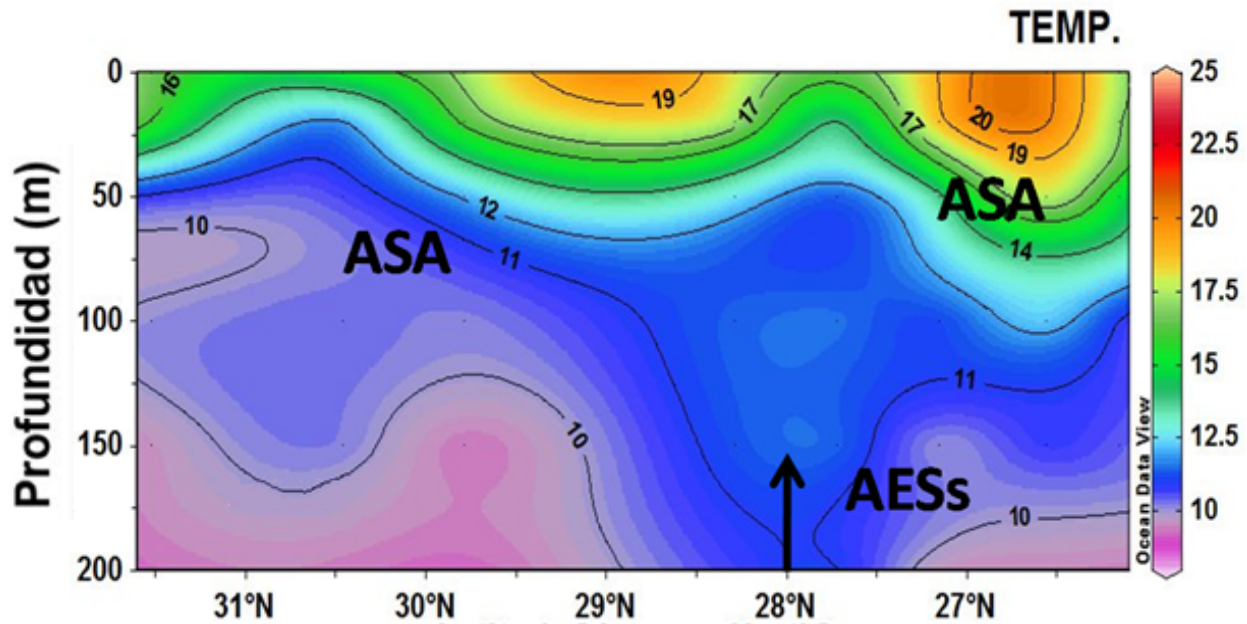


Figura 22. Transecto vertical de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de julio - agosto 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.

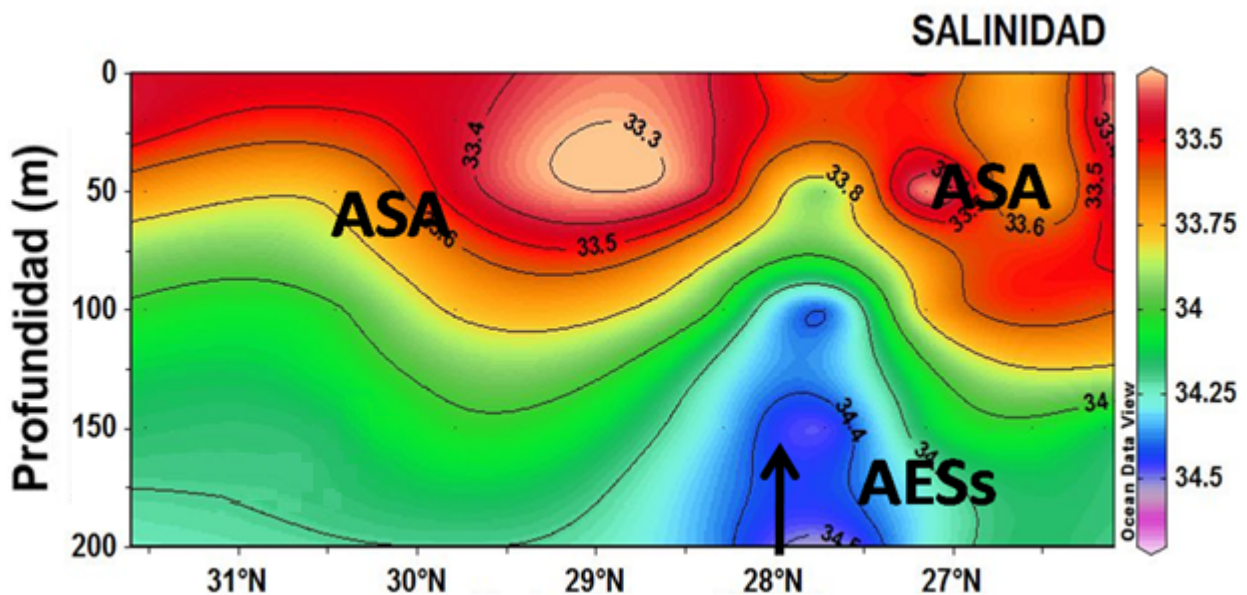


Figura 23. Transecto vertical de salinidad de julio - agosto 2010. ASA: Agua del Subártico, AESs: Agua Ecuatorial Subsuperficial y ATr: Agua Transicional. El transecto de salinidad es de norte a sur (izquierda a derecha). La flecha negra indica la posición en PE.

pH

En este periodo, a diferencia de primavera, el número de estaciones muestreadas disminuyó, sin embargo con las estaciones realizadas se pudo observar que el pH presentó variaciones tanto en la superficie como en el resto de la columna de agua (fig. 24). Los valores de pH en la superficie al norte de PE variaron en un rango entre 7.8 y 7.9 desde Ensenada a San Quintín (31.4°N-30.5°N) debido a las surgencias costeras; por otra parte, frente a Punta Baja (29.7°N) se observaron valores superficiales de 8.0 en el núcleo de un giro anticiclónico. En la parte sur, el pH varió de 7.5 a 7.9 en los primeros 50 m justo abajo de PE, producto de un afloramiento de agua por la presencia de un giro ciclónico. En el resto de la región se observaron valores superficiales de 7.9. En el norte de PE se observó que el pH fluctuó entre 7.4 y 7.5, de los 50 a los 200 m de profundidad y frente a PE (entre 28 y 27°N) se presentó un núcleo de pH de 7.4 a manera de núcleo de agua; posterior a esa zona el pH aumentó a 7.5 (fig. 24).

En los perfiles promedio de norte y sur se observó una ligera separación del pH entre ambas regiones, por debajo de la superficie hasta los 150 m. Sin embargo, las barras de error indicaron que en dicha zona se presentó una alta variabilidad producto de la mezcla de aguas con diferentes pH (fig. 25). La parte norte, por ejemplo, presentó los valores promedio más bajos de pH y se atribuyeron a eventos de surgencia. En el sur, los valores de pH indicaron que en promedio los valores fueron más altos que el norte, aún cuando se observó un pulso de agua de bajo pH ante la presencia de AESs (fig. 25).

En el mapa de pH a 20 m de profundidad solo se observaron valores bajos en la zona costera hacia el norte y en frente de PE y también con pH bajos cerca de Punta Eugenia (fig. 26). Sin embargo, el mapa de 50 m mostró con mayor claridad el giro ciclónico formado en PE con un valor de pH de 7.4, además de la zona de surgencia con valores de pH de 7.5 (fig.26).

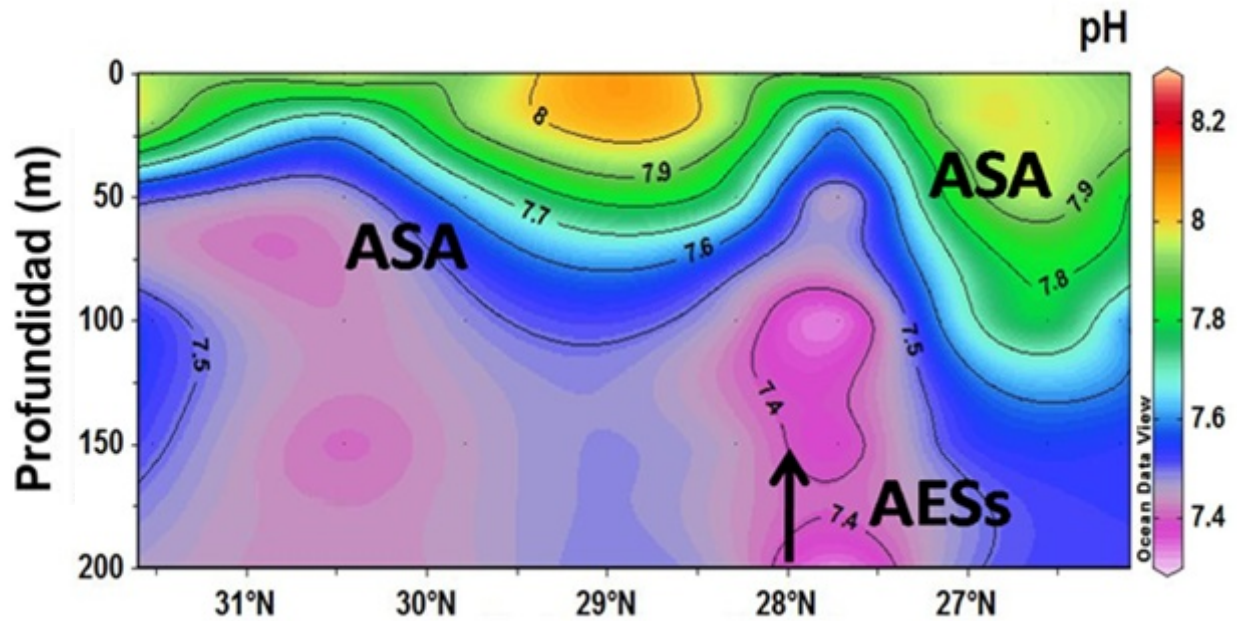


Figura 24. Transecto vertical de pH de julio - agosto 2010. El transecto de pH es de norte a sur (izquierda a derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). La flecha negra indica la posición en PE.

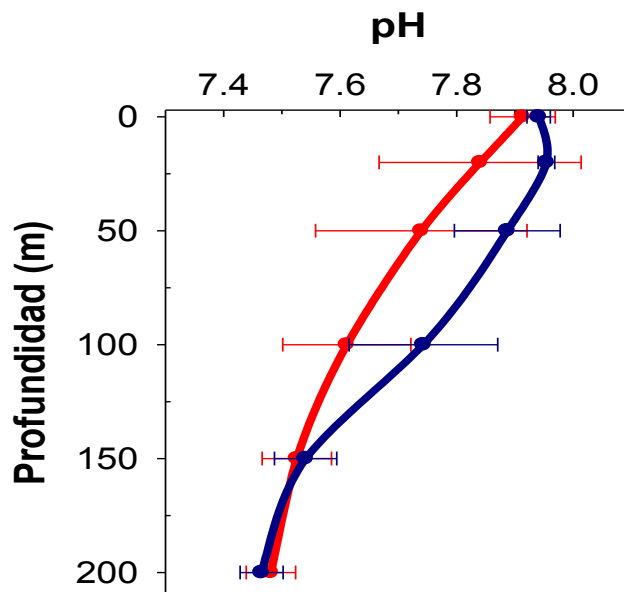


Figura 25. Perfiles de pH de julio - agosto 2010. Fueron obtenidos con los promedios de cada profundidad estándar al norte (en rojo, líneas 100 a 117) y al sur (en azul, líneas 123 a 130) de PE. Las barras en cada perfil representan la desviación estándar.

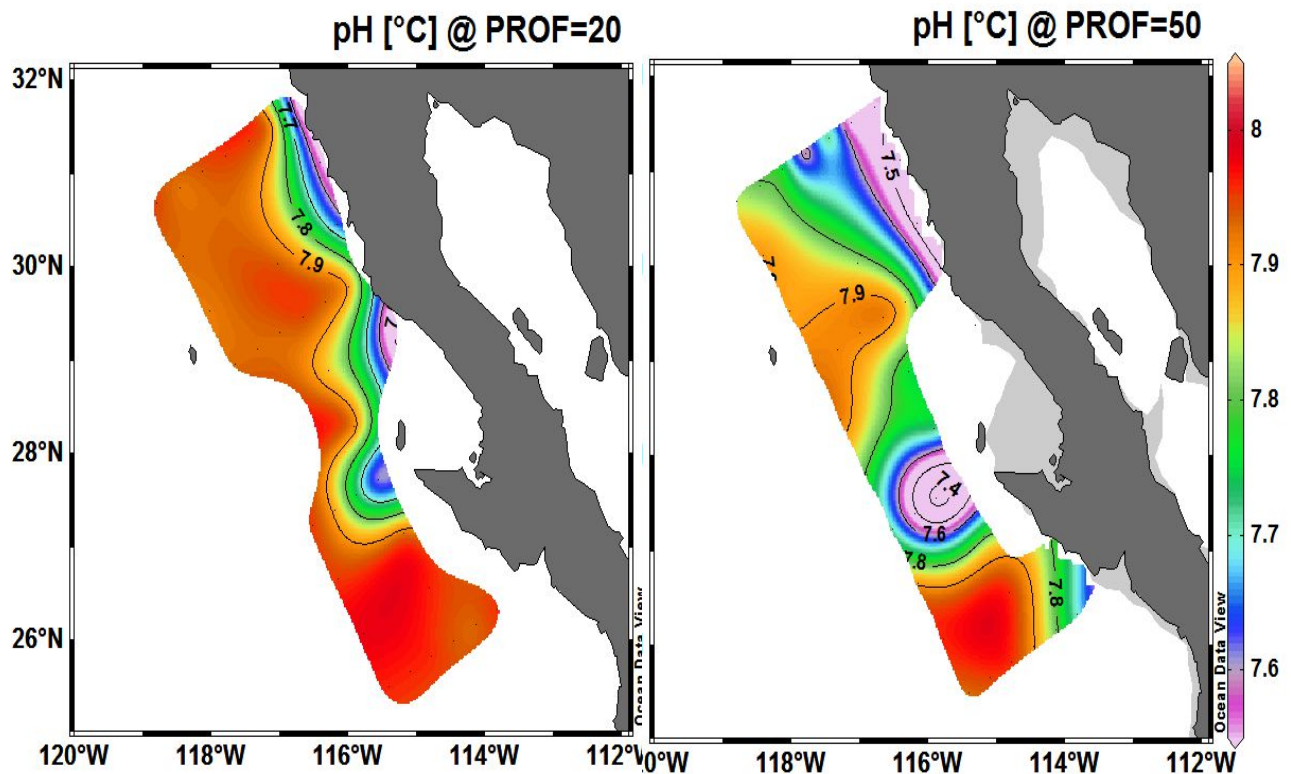


Figura 26. Mapas de pH a 20 m (izquierda) y 50 m de profundidad (derecha) del muestreo de verano de 2010.

Clorofilas

Durante el verano se detectaron anomalías positivas y negativas de clorofilas al inicio y al final en toda la costa de BC, con valores de entre -10.0 a 10.0 mg m^{-3} . Las clorofilas suelen incrementar subbiomasa en las regiones de surgencia y este fue el caso para la región costera entre Ensenada y PE (figs. 27a y 27b), una zona donde al igual que en la zona costera al sur, existió alta productividad (fig. 27c). Sin embargo, podrá notarse que el área de los florecimientos no fue muy amplia y por el contrario se restringió a una banda estrecha pegada a la costa (fig. 27c). El valor del pH en la superficie y hasta los 50 m de profundidad varió de 7.5 a 7.9, producto de las surgencias que se presentaron durante esta época y a los afloramientos costeros debidos a los eventos de mesoescala detectados. Por otro lado frente a San Quintín, al igual que frente a Punta Baja (29.7°N) se presentó un valor de pH de 8.0 en la

superficie, debido al giro anticiclónico generado en esta zona, que solo produjo un acumulación de agua. Hacia finales del muestreo en agosto, se observaron anomalías de clorofilas de -0.3 mg m^{-3} en la región sur y concentraciones de clorofila $>5.0 \text{ mg m}^{-3}$ (fig. 27 b y c). La presencia del giro ciclónico, que concuerda con los valores de pH de 7.9, presentó mayor actividad fitoplanctónica con valores $> 5.0 \text{ mg m}^{-3}$.

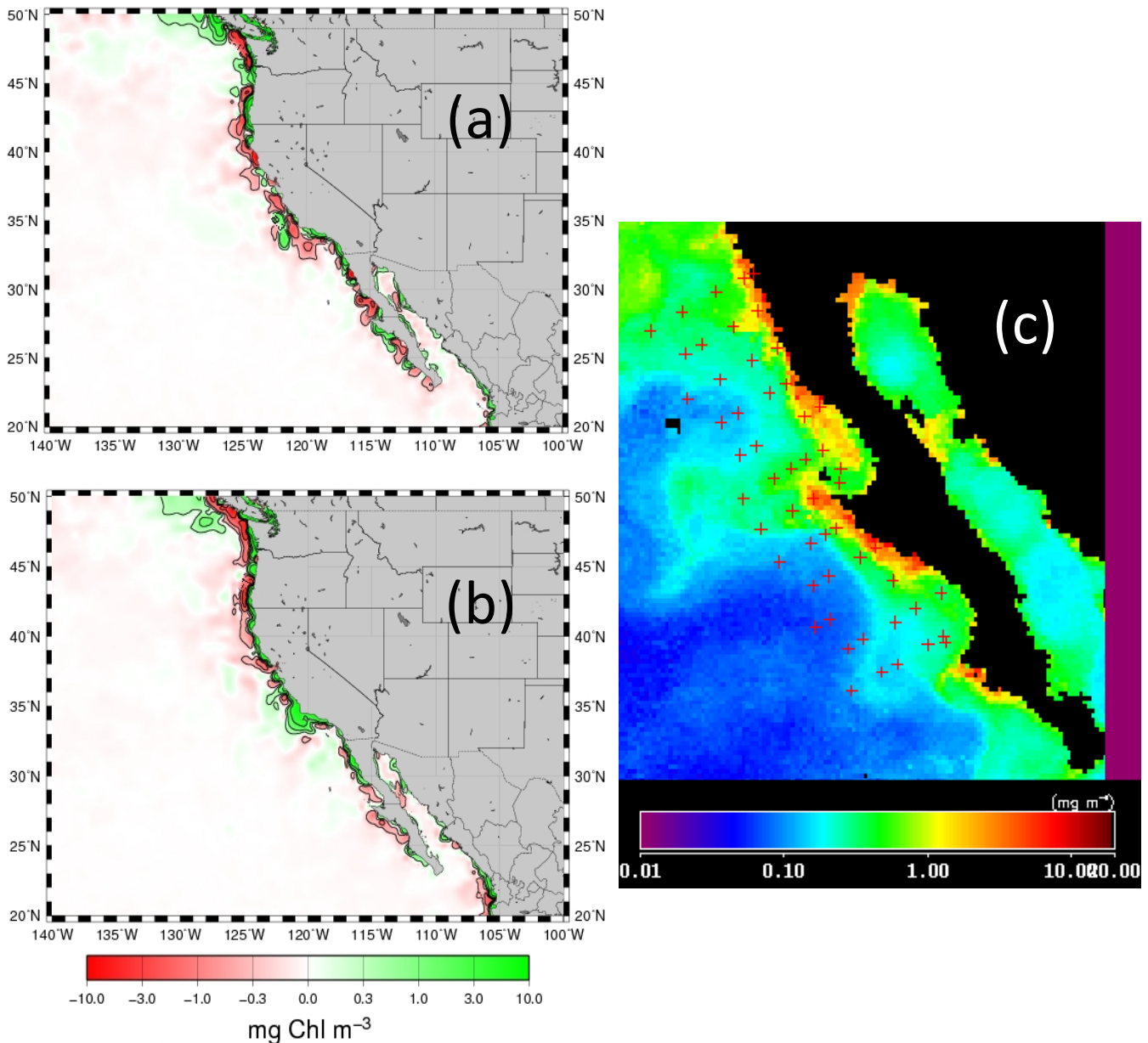


Figura 27.. Imágenes de satélite de anomalías de clorofila a (Chl) en mg m^{-3} correspondientes a julio (a) y agosto (b) de 2010, así como la concentración promedio de clorofila a en mg m^{-3} para agosto de 2010 (c).

7.3. Transectos superficiales de pH

Para observar de forma más detallada las estructuras obtenidas mediante el sistema de flujo continuo de pH, se analizaron solo algunas de las líneas en donde se presentaron surgencias y se realizaron algunos transectos superficiales desde costa a océano de pH, temperatura y salinidad con los datos obtenidos de este sistema. De igual manera se llevaron a cabo los transectos a algunas líneas donde no se presentaron dichos afloramientos, con la finalidad de realizar una comparación.

PRIMAVERA

- Transecto línea 113

En la línea 113 se presentó surgencia a ~50-75 km fuera de la costa, justo donde se reportaron los valores más bajos de pH y aunque los valores de temperatura no fueron los más bajos, se relacionó este afloramiento al giro ciclónico que se presentó en esta zona. Hasta los ~75 km cerca de la costa se observó una relación directa entre el pH y la temperatura, ya que el pH mostró un incremento de forma casi lineal con la temperatura desde el área central de las surgencia (cerca de la costa) hacia aguas oceánicas oligotróficas. Esta misma observación se ha visto en las aguas superficiales del Golfo de California (Zirino y Lieberman, 1985). Por otro lado, ambas variables presentaron una relación indirecta con la salinidad, ya que donde se presentaron los valores mínimos de pH y temperatura, se encontraron los máximos de salinidad y viceversa (fig. 28).

- Transecto línea 130

La línea 130 no presentó surgencias, por lo que sólo hubo un ligero incremento del pH desde la costa hacia la zona oceánica (~0.05 unidades). Sin embargo, se observó en todo el transecto un aumento o disminución del pH, la temperatura y la salinidad al mismo tiempo, es decir, presentaron una relación directa desde la costa hacia aguas oceánicas (fig. 29). Por lo tanto en este escenario se encontró una relación diferente a la encontrada bajo condiciones de surgencia.

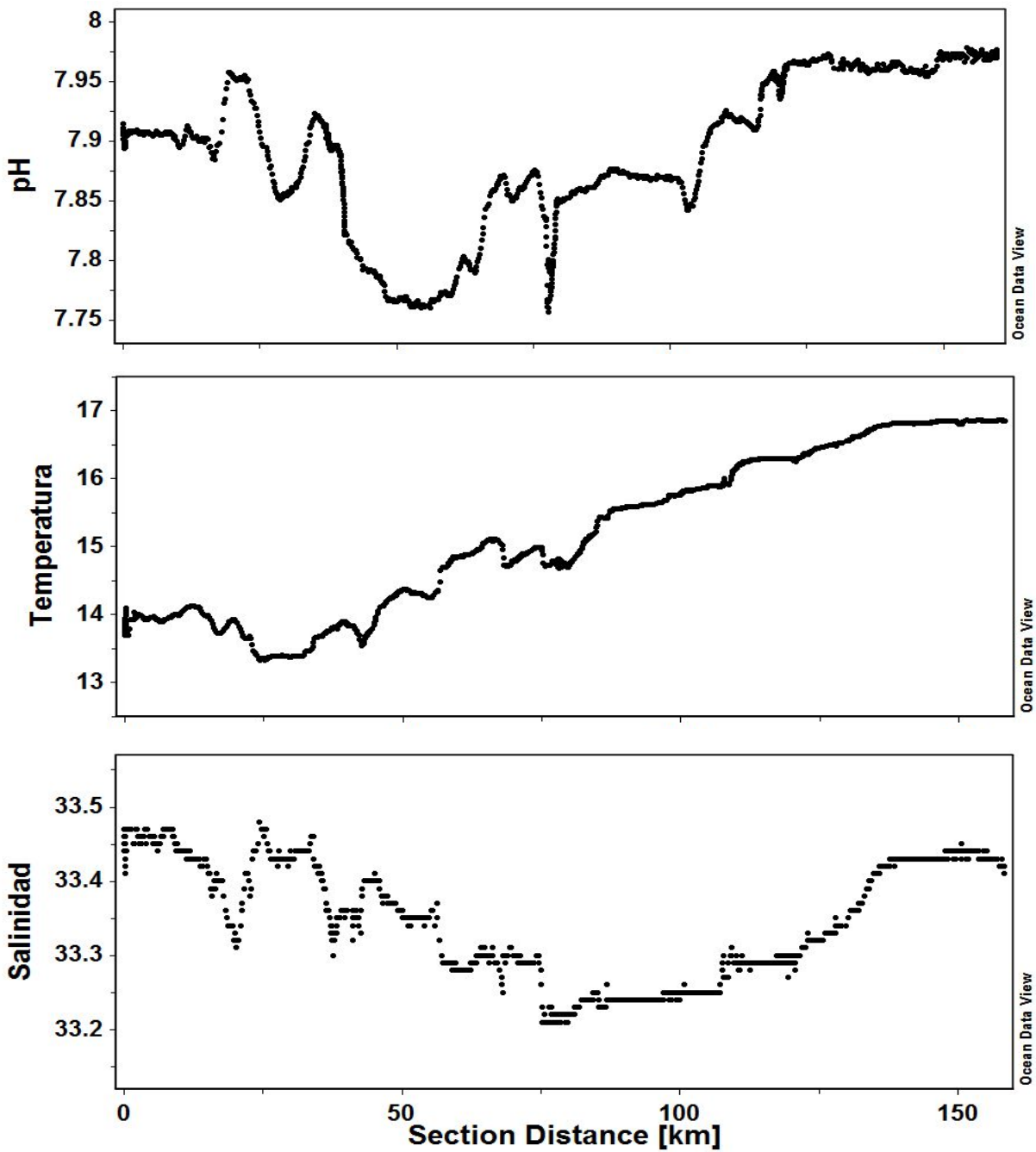


Figura 28. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura (°C) y salinidad de la línea 113, obtenidas durante primavera de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).

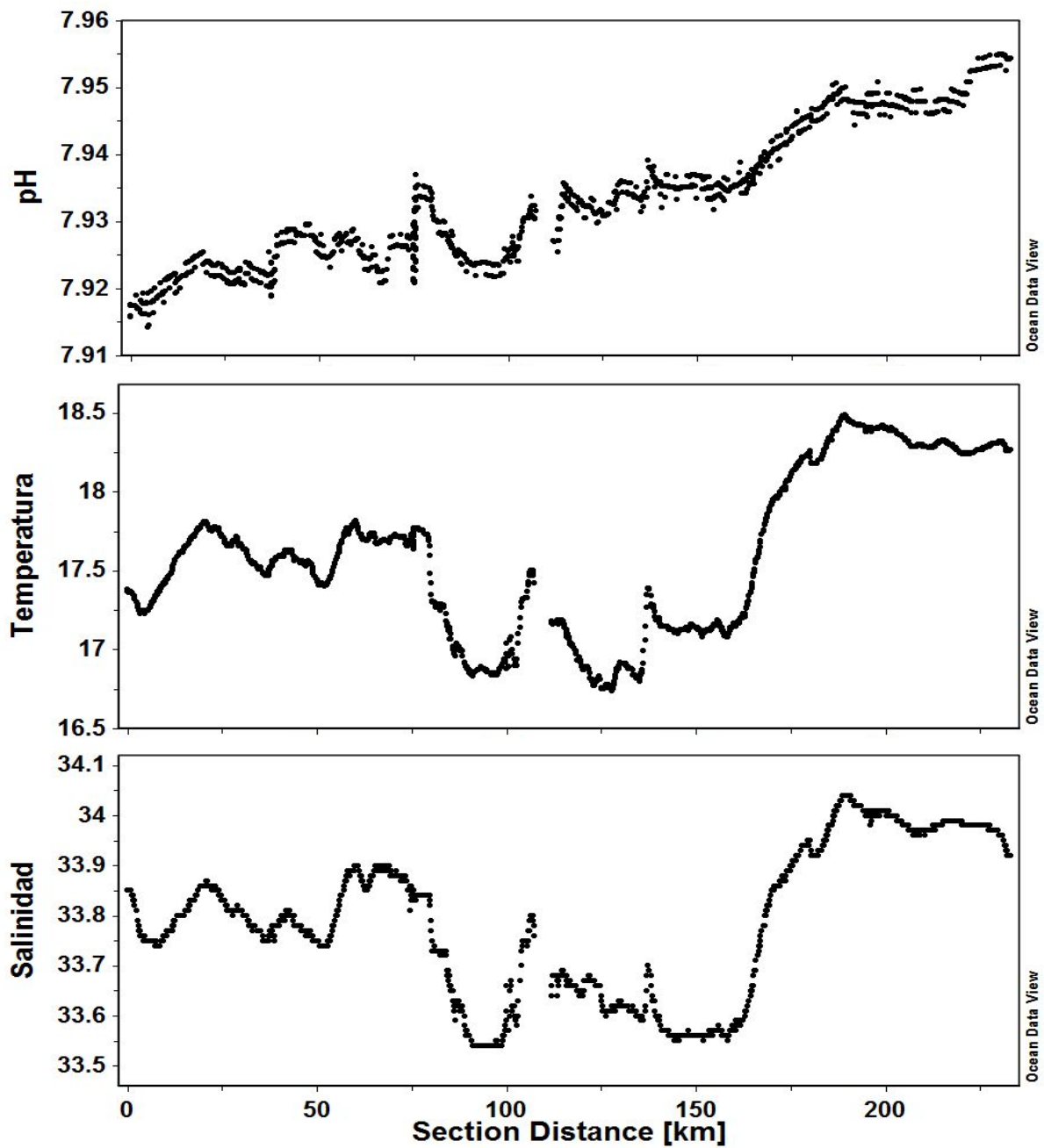


Figura 29. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura (°C) y salinidad de la línea 130, obtenidas durante primavera de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).

VERANO

- Transecto línea 113

La surgencia se presentó cerca de la costa a menos de 25 km, donde se reportaron los valores mínimos de pH y temperatura. En todo el transecto se pudo ver una relación directa entre el pH y la temperatura desde la costa hasta los 100 km. Más allá de los 100 km el pH presentó estructuras diferentes a lo medido por temperatura y salinidad (fig. 30). Adicionalmente, hacia la región oceánica los valores de temperatura se hicieron constantes ($\sim 18^{\circ}\text{C}$), pero hubo una ligera variación del pH y salinidad entre los 100 y 170 km debido a la presencia de un giro anticiclónico.

- Transecto línea 120

La línea 120 no presentó surgencia pero hubo una ligera variación del pH (0.033 unidades) y la temperatura (3°C), desde la costa hacia la zona oceánica debido a la presencia de un giro ciclónico frente a PE, el cual produjo una disminución en la temperatura y el pH. A lo largo del transecto se pudo ver una relación directa entre el pH y la temperatura, ya que al aumentarse la temperatura también hubo un incremento del pH, tal como lo observado en abril para las mismas condiciones. Por otro lado se observó una relación inversa entre éstos y la salinidad, ya que en donde se presentaron los mínimos de pH y temperatura se encontraron los máximos de salinidad y viceversa (fig. 31). Sobre este punto es importante señalar que el giro ciclónico produjo que agua con características de baja temperatura y pH pero alta salinidad, surgiera hacia la superficie. En la parte más oceánica, la presencia de agua con mayor temperatura, produjo un incremento en el pH que probablemente se debió al aumento de la actividad fitoplanctónica en esta zona.

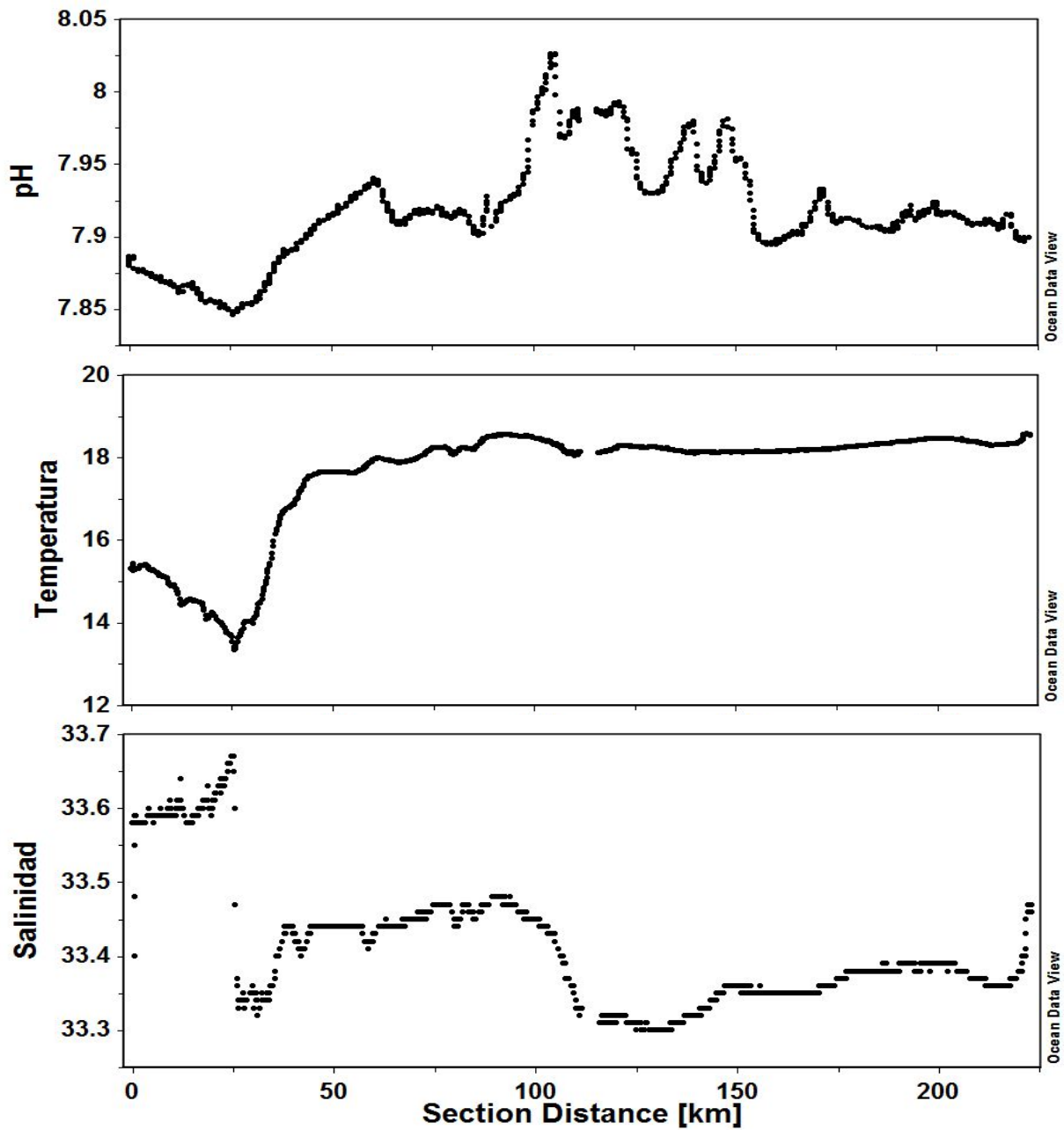


Figura 30. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura (°C) y salinidad de la línea 113, obtenidas durante verano de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).

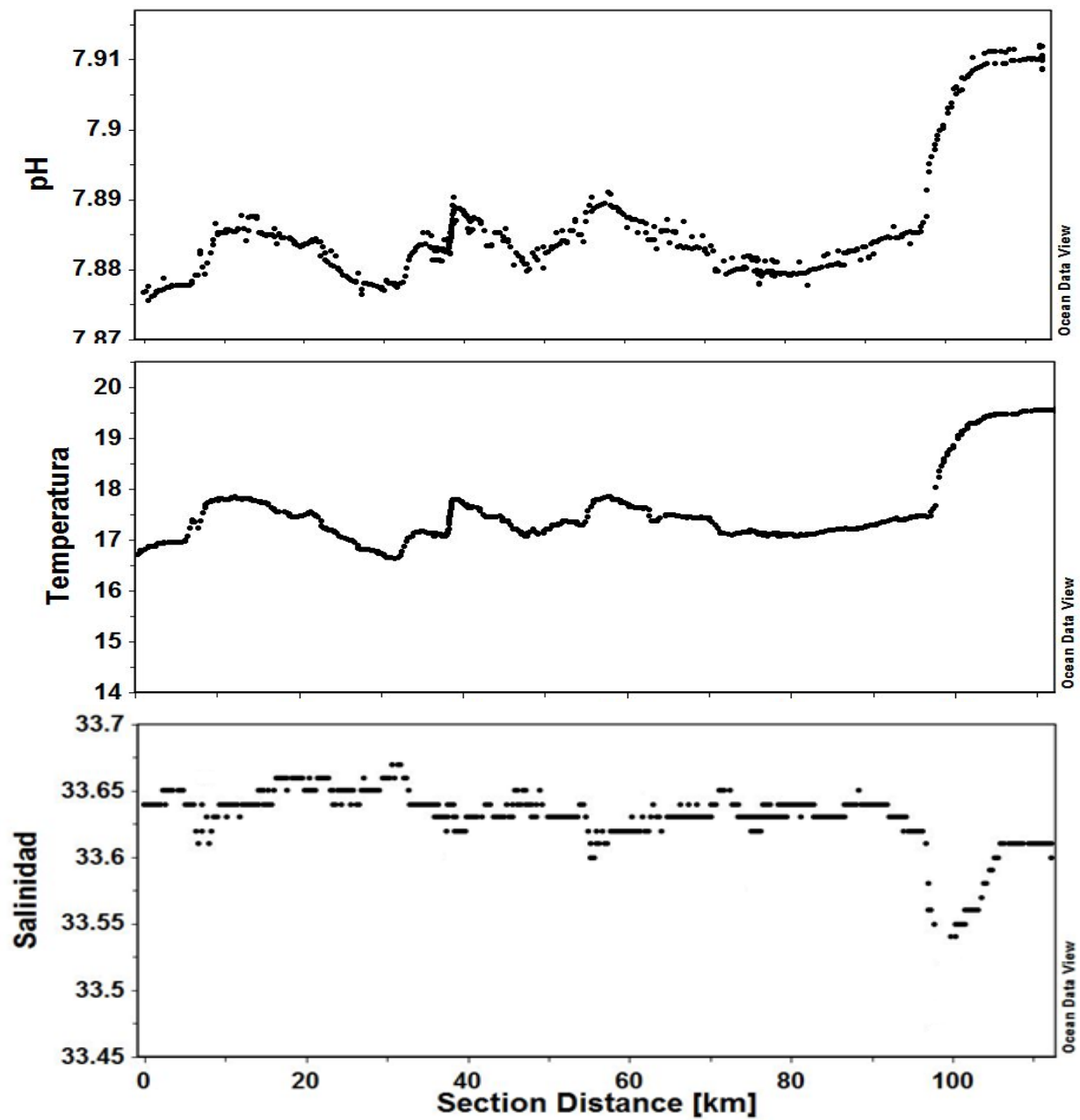


Figura 31. Mediciones en flujo continuo de pH, temperatura (°C) y salinidad de la línea 120, obtenidas durante verano de 2010. Los transectos van de izquierda (zona costera) a derecha (zona oceánica).

8. DISCUSIONES

Las mediciones autónomas de pH, temperatura y salinidad en embarcaciones de oportunidad son una buena herramienta y una opción para obtener datos continuos en superficie durante estudios oceanográficos, proveyendo así de una mayor cobertura temporal y espacial en monitoreos globales (Zirino *et al.*, 1997; Hernández-Ayón *et al.*, 2002). La medición de parámetros con un sistema de flujo continuo de pH superficial se ha efectuado en algunas campañas oceanográficas durante estudios en México (Zirino *et al.*, 1997; Hernández-Ayón *et al.*, 2002), pero no dentro del programa IMECOCAL. Este trabajo se enfocó en mostrar los resultados obtenidos con el sistema de medición continua de pH en dos cruceros oceanográficos, con la finalidad de analizarlos y así evaluar la utilidad de este sistema. Los resultados se discuten a continuación.

En general se encontraron resultados prometedores, ya que con este sistema se aumentó la resolución espacial de los datos superficiales de pH en toda la zona por donde navegó el barco, aún bajo condiciones oceánicas adversas. Por otro lado, en ambos cruceros fue posible ampliar el número de muestras discretas a toda la red de muestreo, lo que permitió trabajar sobre dos aspectos: 1) Utilizar los datos discretos superficiales en la validación de los datos de flujo continuo y 2) Generar una mejor visión de los cambios de pH en la vertical y evaluar la posible relación con procesos de advección de masas de agua y su influencia sobre el pH en superficie.

Desde el punto de vista de la técnica de medición del flujo continuo de pH, los datos puros de *mV_{insitu}*, mV normalizado a 25°C y de temperatura (°C) mostraron en general una clara división de milivoltaje y temperatura entre la región al norte y sur de PE durante los muestreos de primavera y verano (figs. 6 y 7). Los cambios que presentaron los valores de mV al ser normalizados a 25°C se relacionaron con las variaciones ácido-base producto de la química del agua por: 1) Diferencias en las proporciones de las masas de agua al tener diferente concentración de protones y 2) Presencia de eventos de surgencia, los cuales transportaron aguas con bajo pH.

Respecto a estos dos puntos es importante mencionar que aguas mesotróficas y oligotróficas (lejos de la costa) presentan bajas concentraciones de clorofila, por lo que hay poco o nulo efecto en el mV debido a que la concentración de protones se

mantiene estable al presentarse una restringida actividad biológica. Por otro lado, aguas eutróficas (en la costa o cercana a ella) tienden a presentar cambios en esta concentración debido a procesos físicos como surgencias o la presencia de giros ciclónicos, los cuales producen un acarreo de agua profunda con mayor concentración de protones hacia la superficie y por lo tanto, con bajo pH. También es importante considerar los procesos biológicos que suceden en estas aguas, ya que posterior a un evento de surgencia se da un aumento en la actividad fitoplanctónica, hay un mayor consumo de carbono que genera una disminución en la concentración de protones y aumenta el pH.

Adicionalmente, se observaron diferencias de temperatura al norte y sur de PE lo que produjo un cambio en el valor de referencia del electrodo. En este aspecto es necesario mencionar que en la actualidad los electrodos de vidrio son de combinación, ya que cuentan con un electrodo de referencia que está en función de las variaciones de temperatura y otro de protones. Por lo tanto, en una medición de pH lo que un potenciómetro provee es una diferencia de potencial entre el voltaje fijo del electrodo de referencia y el voltaje que mide el electrodo de protones ante los cambios ácido-base. Por lo anterior se aplicó la técnica de Fuhrmann y Zirino (1988), quienes propusieron realizar una serie de barridos de temperatura a los electrodos a usar en el sistema de flujo continuo, con la finalidad de hacer las correcciones apropiadas ante efectos por cambios de temperatura. Por lo tanto, la variabilidad espacial de milivoltaje normalizado a 25°C no modificó la estructura generada en su recorrido y solo respondió a las diferencias en las condiciones oceanográficas.

Al comparar los resultados superficiales de pH obtenidos, tanto con las mediciones en continuo como con las muestras discretas a 0 m, se encontró una clara mejoría en los resultados del primero al observarse un incremento en la resolución espacial y temporal de los datos. Aparte hubo una mínima intercalibración debido a que se obtuvieron datos en todo el muestreo y no solamente en puntos específicos, tal como lo describe Fuhrmann y Zirino (1988). Esto también ayudó a acotar áreas más precisas, con las que se pudieron observar claramente los eventos de mesoescala que se reflejaron en los valores de pH en la superficie, como fue el caso del crucero de verano.

En ambos muestreos se registró en general una mayor variación del pH cerca de la costa, lo cual se atribuye a que en la zona costera los flujos de carbono en la interface océano-atmósfera son más grandes que los observados en zonas oceánicas (Hansell y Carlson, 2001). Esto se debe a que en la región costera es donde ocurre la mayoría de la actividad biológica por la presencia de aguas eutróficas, eventos de surgencia o mezcla de agua que aportan CO₂ a la superficie y que es aprovechada por el fitoplancton. El contraste es la región oceánica, donde se observa un comportamiento inverso, debido a que los procesos físicos tienen un menor efecto, mientras que lo contrario podría ocurrir con los biológicos (Chávez *et al.*, 2007).

Por otro lado, también es importante tomar en cuenta que para que haya una buena precisión en las mediciones de pH, deben considerarse entre otras cosas el uso de estándares de referencia aceptables (Bates, 1964; Hernández-Ayón, 1995). Fuhrmann y Zirino (1988) mencionan que para mediciones en campo, la precisión está en función de las soluciones amortiguadoras usadas para la calibración de los electrodos. Esto se ve reflejado en las variaciones encontradas entre los datos de pH obtenidas con el sistema de flujo continuo y las muestras discretas. Por todo esto, es importante considerar la necesidad de realizar mediciones confiables y precisas de este componente del sistema del CO₂, lo que refuerza el interés por llevar a cabo mediciones en continuo de pH en la superficie oceánica durante las campañas oceanográficas dentro del programa IMECOCAL, con la finalidad de no solo tener una mayor resolución, sino también precisión y exactitud de los datos en superficie.

8.1. Aplicación del sistema de flujo continuo en los cruceros de primavera-verano:

Se ha determinado que las CBC presentan una fuerte variabilidad estacional e interanual ocasionada por los cambios en la intensidad de los flujos de la Corriente de California (CC) y por eventos de mayor escala temporal y espacial como EN y LN (Hayward *et al.*, 1999; Bograd *et al.*, 2000; Durazo y Baumgartner, 2002; Espinosa-Carreón *et al.*, 2004). Estas variaciones tienen efectos directos sobre la oceanografía física y biológica de la región (Durazo y Baumgartner, 2002; Durazo *et al.*, 2005) lo que

produce también alteraciones sobre la dinámica del pH y del carbono. Así mismo, generan implicaciones importantes en las perturbaciones de la temperatura superficial del mar (TSM o SST) en el Pacífico Ecuatorial y como consecuencia dan lugar a una serie de perturbaciones meteorológicas (Durazo, 2009).

Con base en lo anterior, los cambios temporales y espaciales de pH que ocurrieron durante los muestreos de primavera y verano de 2010 en las aguas superficiales de los márgenes de las CBC pueden ser atribuidos a dos factores principales: 1) La variación en la biomasa fitoplanctónica asociada a los eventos de surgencia, y 2) El efecto en los cambios de la circulación de las masas de agua con marcadas diferencias de temperatura, salinidad y CO₂ total. Esto se debe a que las surgencias en las costas de la península de BC durante primavera-verano tienen la característica de fertilizar las aguas superficiales trayendo como consecuencia un incremento en la biomasa fitoplanctónica y así un aumento en el pH por el consumo del carbono (Ibarra-Obando *et al.*, 2001, De La Cruz-Orozco, 2006; Hernández-Ayón *et al.*, 2010).

De esta manera, los cambios de pH observados en los transectos verticales y en la superficie respondieron a los cambios en la proporción de la concentración de carbono total contenido en cada masa de agua. Por esto, las variaciones que se observaron en cada zona geográfica en particular fueron debidas a cambios en la cantidad de carbono inorgánico, originados por procesos físicos y biológicos tales como mezcla, desgasificación, respiración y fotosíntesis; éstos a su vez fueron influenciados por las variaciones tanto estacionales como interanuales que se presentaron para cada época de muestreo.

Otro punto importante a considerar son las condiciones climáticas en las que se realizaron los muestreos durante primavera (finales de marzo e inicios de abril 2010) y verano (finales de julio - inicios de agosto 2010), ya que éstas coincidieron con anomalías positivas de temperatura superficial oceánica características de una condición EN y con anomalías negativas reportadas como condición LN, respectivamente (Representado en la figura 32). En este aspecto se destaca que las señales de las variaciones interanuales y estacionales no solo se observan en cambios

de temperatura y salinidad (Linacre *et al.*, 2010), sino también en las variables del sistema del CO₂ como el pH (Juárez-Colunga *et al.*, 2010).

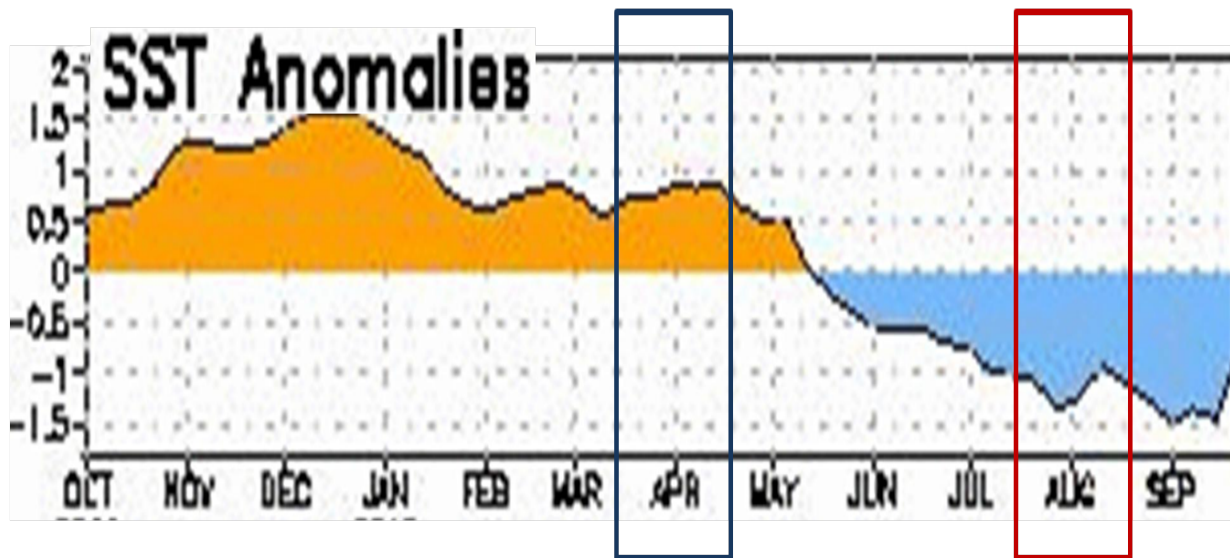


Figura 32. Anomalías de la temperatura superficial oceánica (SST) de octubre del 2009 a septiembre del 2010 . Se indica en azul el periodo correspondiente al muestreo de primavera de 2010 y en rojo el de verano de 2010 (Tomado de http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/enso_advisory/index.shtml)

Aparte de los datos que se tienen de los cruceros oceanográficos que se presentan en este trabajo para 2010, se cuenta también con los datos históricos de muestras discretas de tres cruceros reportados por Juárez-Colunga (2010) de los años de 2006 a 2008, para cada época de primavera y verano (figs. 33 y 34). Estos resultados permitieron comparar las diferencias estacionales que se presentaron entre cada periodo de muestreo, así como contrastarlos con las condiciones normales establecidas y con los eventos interanuales reportados en cada muestreo. De manera general, se observaron efectos directos en las condiciones oceanográficas las cuales modificaron el pH debido principalmente a cambios en la circulación de masas de agua (Gaxiola-Castro *et al.*, 2010; Juárez-Colunga, 2010).

Juárez-Colunga reportó para el periodo de primavera, en condiciones normales, que no se encontraron diferencias de pH en aguas subsuperficiales por debajo de los 50 m entre las regiones al norte y sur de PE, debido a que el ASA dominó toda la región y el AESs se detectó en ambas regiones hasta los ~200 m de profundidad. La variabilidad del pH con valores de entre ~7.6 a >8.1 en la superficie se atribuyó a la presencia de zonas de alta productividad primaria que promovieron aumentos en el pH y, aunque la biomasa fue mayor en esta época, el pH no resultó tan alto como en verano reportado por los autores. Durante 2007, al igual que en 2006 no se detectó una influencia en las mediciones de las diferentes variables a las observadas bajo la típica del ASA y durante LN de 2008 se observaron los valores de pH más altos en toda la columna de agua hacia el norte de PE (figs. 33a, 33b y 33c).

Lo que se encontró en abril de 2010 fue diferente a lo reportado para las condiciones “normales” y de EN de 2007 y LN de 2008, pero fueron similares a los resultados obtenidos en enero de 2007 (no mostrados en este trabajo), ya que en ambos muestreos se presentaron condiciones de EN “débil”. Esta variación interanual provocó cambios estacionales en la circulación superficial de las masas de agua, con una incursión hacia el sur de ATr con pH >7.9 a menos de 70 m y AESs a los 150 m, por la intensificación de la contracorriente costera subsuperficial (Contracorriente de California) con flujo hacia el polo ocasionada en respuesta a la disminución del viento que normalmente tiene predominancia hacia el sur (Lynn y Simpson, 1987; Durazo *et al.*, 2010).

Estos cambios generaron que el ASA dominara toda la región norte y que se presentara por debajo de los 50 m en el sur, debido a la presencia de ATr en esta región (fig. 32d). Todo esto produjo una división entre la región norte y sur de PE, por lo que dentro de los primeros 50 m en el sur se observaron los valores más altos de salinidad, temperatura y pH y lo opuesto al norte. Por otra parte, los valores bajos de pH superficial reportados de 7.8 en la parte norte de PE, se atribuyeron al transporte de aguas ricas en CO₂ por las surgencias recientes (fig. 20), las cuales se presentaron con temperaturas de 14°C. Friederich *et al.* (2002) indicaron que la presencia de aguas cálidas durante el EN de julio-1997 a septiembre-1998 provocaron que los eventos de surgencias fueran suprimidos casi en su totalidad. En este caso, debido a que EN fue

registrado como “débil” para la primavera de 2010, los resultados no fueron similares a lo reportado por estos autores.

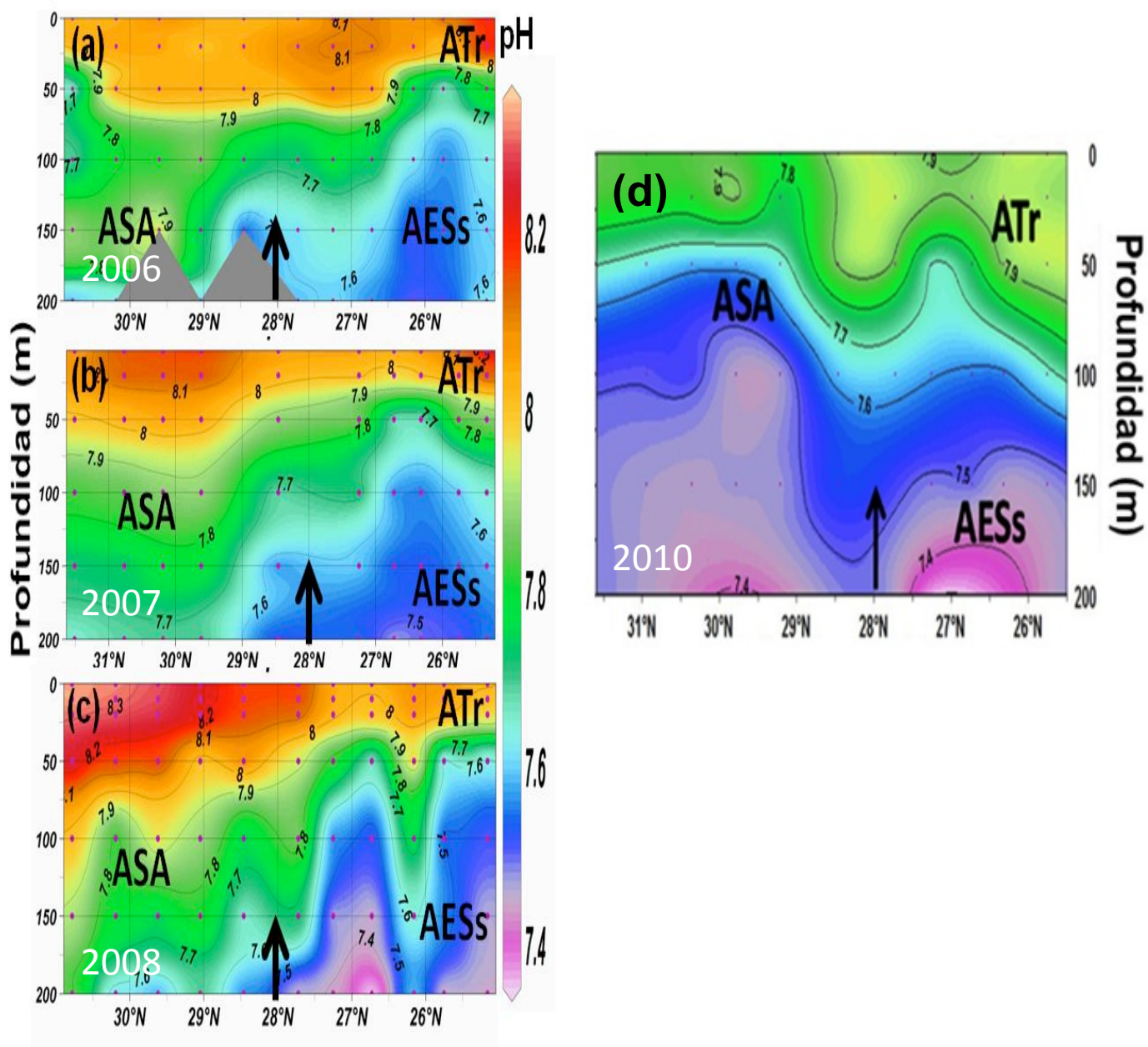


Figura 33. Transectos verticales de pH de a) abril de 2006, b) abril de 2007, c) abril de 2008 y d) abril de 2010. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la posición en PE.

Las imágenes de satélite de anomalías de clorofila respondieron a las condiciones oceanográficas y mostraron anomalías positivas al norte, en respuesta a la actividad fitoplanctónica que se presentó por dichas surgencias, mientras que al sur de PE fueron negativas (fig. 27a).

En los cruceros de verano reportados por Juárez-Colunga (de 2006 a 2008) se establecieron condiciones “normales” y se observó una disminución del dominio de ASA de norte a sur en la superficie. Así mismo se detectaron los valores más altos de pH de ~8.1 a 8.3 principalmente en la región al norte de PE, como producto de la disminución en el carbono superficial debido a su consumo por la actividad fitoplanctónica presente hacia el final de la época de surgencias. En las secciones más al sur, las aguas modificaron su temperatura hasta conformar una mezcla entre ASA y ATr. Así mismo, la formación de giros y eventos de mesoescala presentes en esta época produjeron afloramientos de agua superficiales en algunas zonas cercanas a la costa. Por debajo de los 50 m se notó la influencia del AESs desde el sur hacia el norte, pero su presencia no se detectó sino por debajo de los 180 m (figs. 34a, 34b y 34c).

En verano de 2010 se presentaron grandes variaciones superficiales de salinidad, temperatura y pH. Además, en la columna de agua se notó la incursión del AESs hacia el norte y su presencia se detectó por debajo de los 150 m (fig. 12). En este muestreo se reportó la condición LN que provocó que aguas profundas ricas en CO₂ que se caracterizan por baja temperatura y alta salinidad, se elevaran hacia la superficie, lo cual explica por qué en esta región los valores más bajos de pH se encontraron menos profundos que en primavera. Esto coincide con lo reportado por Cervantes-Díaz (2010), quien indicó que durante abril de 2008 bajo condición LN, se presentó una disminución más marcada en la temperatura y el ascenso de la isohalina de 34 por arriba de los 40 m.

La capa superficial estuvo ocupada en su totalidad por ASA y en el caso de la región sur de PE, fue modificada por el intercambio con agua subtropical. Los valores bajos en la superficie se debieron a surgencias costeras y a los afloramientos costeros productos de un giro ciclónico presente en el norte y sur de PE respectivamente,

ambos consistentes con los resultados de altura dinámica desarrollada por Durazo (comunicación personal Reginaldo Durazo) en la contribución de CalCOFI (fig. 20).

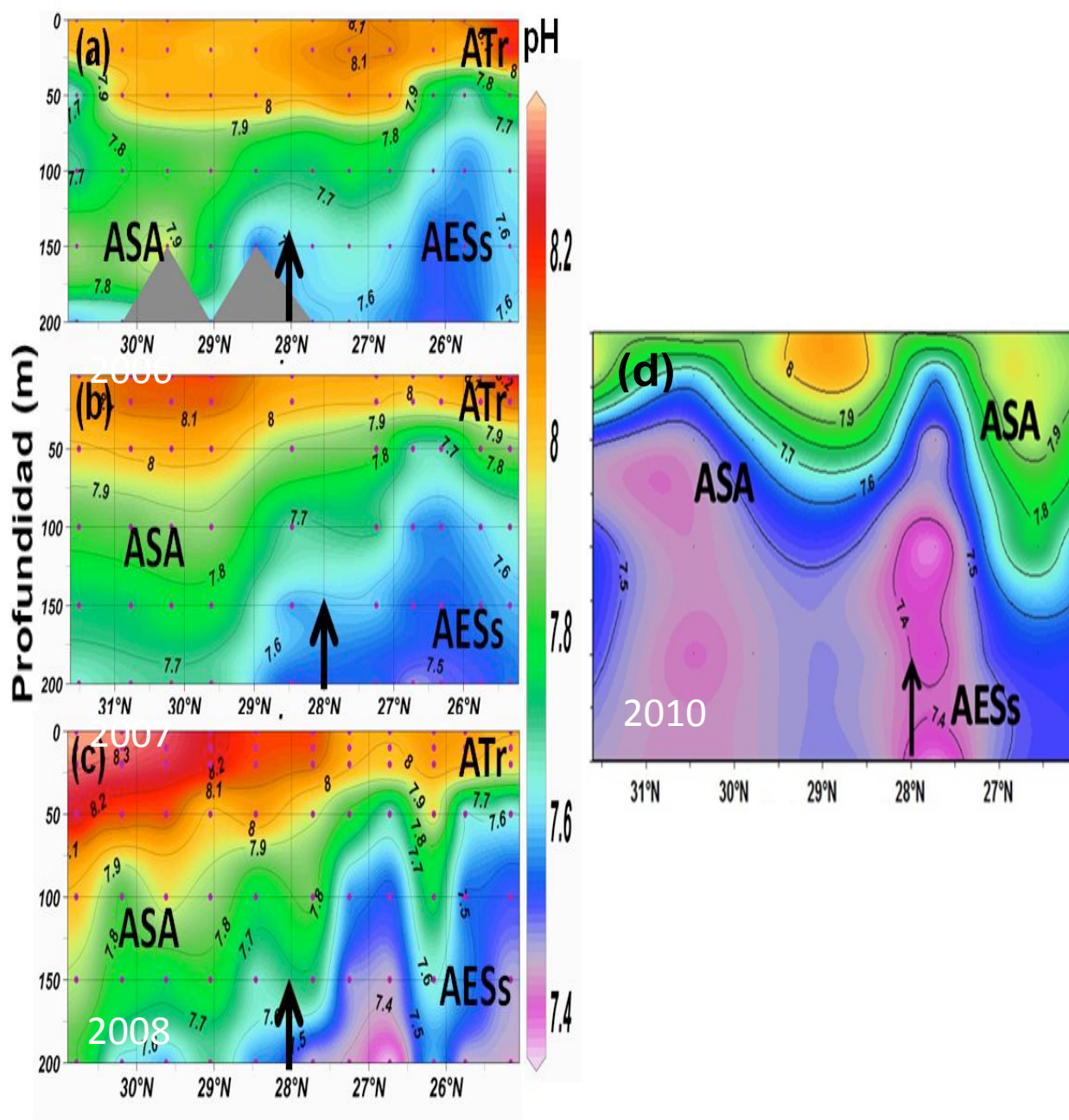


Figura 34. Transectos verticales de pH de a) julio de 2006, b) julio de 2007, c) julio de 2008 y d) julio de 2010. Los transectos de pH son de norte (izquierda) a sur (derecha) con las siglas de las masas de agua presentes: ASA (Agua del Subártico), AESs (Agua Ecuatorial Subsuperficial) y ATr (Agua Transicional). Las flechas negras indican la posición en PE.

Se ha descrito que en las CBC los giros anticiclónicos se asocian a la geometría de la línea de costa y los ciclónicos suelen ser producto entre la CC y la CcSs proveniente desde el sur (Soto-Mardones *et al.*, 2004), los cuales al trasportar aguas subsuperficiales resultan en aguas de bajo pH (Cervantes-Díaz, 2010). Adicionalmente, Durazo et al. (2010) mencionan que es factible que la incursión de la contracorriente costera hacia el norte, esté asociada con giros y meandros cerca de la costa asociados con eventos de afloramiento y la geomorfología costera. Esto se pudo notar con el claro transporte de aguas de profundidad mayor a los 70 y 100 m respectivamente, hacia la superficie costera (fig. 23) y que se mostró de manera detallada con los datos de flujo continuo de pH.

8.2. Transectos superficiales de pH

El propósito del análisis de los transectos de flujo continuo en ambientes con y sin surgencias nace de la propuesta hecha por Zirino *et al.* (1997). En dicho trabajo proponen determinar la viabilidad de calcular la pCO_2 con imágenes de temperatura y color usando datos de campo de pH y salinidad en áreas muy dinámicas y conocidas por su alta productividad primaria. Para ello los autores investigaron la relación pH-temperatura-clorofila en el Golfo de California dado que cuenta con regiones bien estratificadas, así como áreas con fuertes surgencias costeras que podría ser el caso de las CBC. Con esto, lo que los autores buscaron fue tener un amplio intervalo de la concentración de pigmentos fotosintéticos y temperatura comparable a diferencias encontradas en distancias oceánicas grandes. Encontraron que el pH (y por lo tanto la pCO_2) se correlacionó positivamente con la temperatura superficial tanto medida como derivada de satélite y se atribuyó dicha correlación al efecto de mezcla de aguas.

En este trabajo se realizaron transectos superficiales de salinidad, temperatura y pH de costa a océano, los cuales mostraron con mejor detalle lo que sucedió en la superficie. En todos los transectos realizados para primavera y verano de 2010 (figs. 28, 29, 30 y 31) se mostró una clara relación entre el pH y la temperatura principalmente en las zonas más costeras, lo que concuerda con lo establecido por

Fuhrmann y Zirino (1988), quienes encontraron relaciones similares también en zonas de surgencia.

Por otro lado, cuando la salinidad aumentó en la superficie y el pH disminuyó, los procesos físicos mostraron ser predominantes sobre los biológicos (Hernández-Ayón *et al.*, 2002). La relación se explica como parte de un proceso que se puede dar en la escala de días, cuando aguas subsuperficiales con temperaturas bajas, más salinas, de bajo pH (ricas en CO₂) y con altos nutrientes surgen en la superficie, producto de las surgencias. Posteriormente comienzan a ganar calor, a desgasificarse y las clorofilas llegan a una condición óptima para su crecimiento en el cual consumen carbono y nutrientes y con esto el pH aumenta. Por lo tanto, se presenta un cambio entre el agua recién traída a la superficie por una surgencia, que presenta características de bajo pH y temperatura pero alta concentración de nutrientes, que días después se convierte en agua superficial con alto pH, mayor temperatura y con bajos nutrientes.

Las surgencias que se presentaron resultaron con aguas frías, más salinas en la superficie y bajo pH (figs. 28 y 30). En ambos casos, el CO₂ de las aguas profundas alcanzó la superficie y el pH disminuyó, con lo que se obtuvo una R² entre pH y temperatura de 0.5 para primavera y verano, mientras que la relación pH-salinidad fue de 0.03 para ambos muestreos, con un nivel de confianza de 95%. En los transectos donde no se presentaron surgencias (figs. 29 y 31) en primavera se obtuvo una correlación pH-temperatura de 0.3 y pH-salinidad de 0.4, mientras que para verano la relación pH-temperatura fue de 0.9 y la correlación pH-salinidad fue 0.4. Así, el pH y la temperatura presentaron una correlación positiva significativa en aguas superficiales durante verano, producto de cambios en la mezcla de aguas como lo mencionan Zirino *et al.* (1997).

Para poder observar de forma más clara la correlación del pH con la temperatura y la salinidad, se realizaron transectos de densidad a la línea 113, que presentó surgencias durante primavera y verano (fig. 35). Esto ya que, como Hernández-Ayón *et al.* (2002) mencionaron, la densidad es la que determina la posición y permanencia de la parcela de agua. Es importante entender cuando la densidad es controlada por la salinidad o por la temperatura, ya que esto también explica la correlación entre el pH y

la temperatura y/o salinidad. Para los dos transectos realizados, la densidad estuvo controlada por la salinidad (no se muestran correlaciones) y por lo tanto el R^2 para densidad-pH fue bajo con valores de 0.03 en primavera y 0.15 en verano, lo cual refuerza la relación entre el pH y la temperatura.

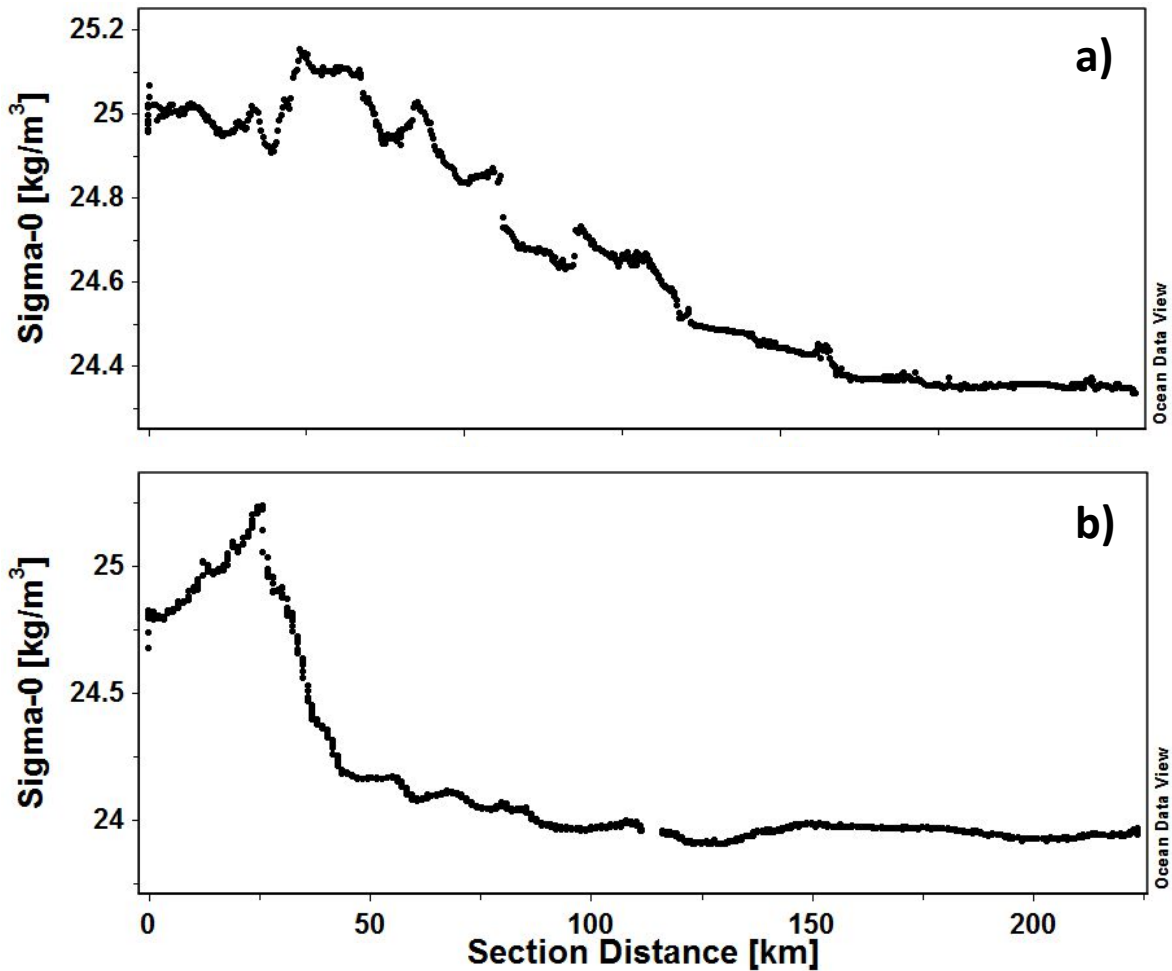


Figura 35. Transecto de densidad de la línea 113 durante primavera (a) y verano (b) de 2010.

Como se observó en este trabajo, el pH estuvo sujeto a los cambios estacionales de la oceanografía física y biológica de la zona, así como a la presencia de eventos interanuales como El Niño y La Niña. Estos eventos produjeron cambios en la

termoclina, nutriclina e isopicnas que trajeron consigo fluctuaciones del pH, ocasionadas principalmente por la disminución o incremento de los pulsos de agua con altas concentraciones de CO₂ y nutrientes de mayor profundidad hacia la superficie. Todo esto influyó en la actividad fitoplanctónica, así como en los eventos de surgencia o mezcla que se presentaron durante los periodos muestreados.

Finalmente los resultados de este trabajo sugieren que la implementación de un sistema de flujo continuo de pH en estudios oceanográficos interdisciplinarios, permite monitorear en superficie los cambios estacionales e interanuales que ocurren frente a las CBC. Se apoya la idea que la temperatura superficial se puede usar como el predictor primario del pH, pero se espera que la relación pH-temperatura cambie de acuerdo con la intensidad de la mezcla estacional de las masas de agua (en esta área ASA-AESs-agua de origen subtropical). Por lo tanto, la aplicación de relaciones pH-temperatura derivadas de imágenes de satélite de temperaturas en la región IMECOCAL requerirá de una generación frecuente de calibraciones con datos de pH y temperatura obtenidos de mediciones directas en el mar. Este último punto no sería problema dado que se realizan entre tres y cuatro cruceros por año en dicha región. La implementación de mediciones en flujo continuo de pH permitirá realizar calibraciones frecuentes en el mar y proporcionarán cobertura temporal suficiente para realizar monitoreos del flujo oceánico de CO₂ en el sur de la CC.

9. CONCLUSIONES

1. Se mejoró la resolución espacial de las mediciones en superficie de pH, temperatura y salinidad realizadas con el sistema de flujo continuo en toda la red de muestreo del programa IMECOCAL. La implementación de este sistema será de gran ayuda para determinar la dinámica del carbono en esta región.
2. Durante las campañas oceanográficas realizadas en primavera y verano de 2010, se encontró que los valores superficiales de pH presentaron diferencias en cada

época, debido a la variación estacional de las masas de agua, a zonas de surgencias y de giros, en combinación a la presencia o ausencia de zonas de alta productividad biológica.

- Por debajo de los 50 m de profundidad, la variación espacial del pH estuvo controlada básicamente por procesos de advección: Durante la primavera del 2010 se observó una ligera separación del pH entre la región norte y sur de PE, asociada al evento de EN “débil”. El ASA dominó toda la región norte, mientras que en el sur hubo una incursión en superficie de ATr, debido a una acumulación de agua con características de alta temperatura y salinidad y por lo tanto, hubo un hundimiento del ASA entre los 50 y 70 m. El AESs con pH más bajo que se localizó por debajo de los 150 m de profundidad.
 - En verano de 2010 se presentaron eventos de mesoescala y condiciones LN. El ASA dominó toda la región norte-sur, por otro lado la termoclina y en consecuencia las isopicnas de mayor densidad y profundidad se volvieron más someras. Estas modificaciones produjeron un ascenso de aguas enriquecidas en CO_2 con valores bajos de pH. El AESs se presentó por debajo de los 150 m frente a PE.
3. Se encontró que, en los transectos superficiales de costa a océano realizados en zonas de surgencias, el pH se correlacionó positivamente con la temperatura, debido a los cambios en ésta por procesos físicos y/o biológicos. Por otro lado, en los transectos analizados con ausencia de surgencias, se encontraron correlaciones de pH-temperatura positivas en unas zonas y de pH-salinidad positiva en otras, producto de procesos biológicos y advección de masas de agua.

10. LITERATURA CITADA

- Camiro-Vargas, T. K., Hernández-Ayón, J.M, Valenzuela-Espinoza, E., Delgadillo-Hinojosa, F., Cajal-Medrano, R. (2005). Dissolved inorganic carbon uptake by *Rhodomonas* sp. and *Isochrysisaff. galbana* determined by a potentiometric technique. *Aquacultural Engineering*. 33:83-95
- Castro, R., Martínez, A. (2010). *Variabilidad espacial y temporal del campo de viento frente a Baja California*. En: Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997-2007: Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California. G. Gaxiola-Castro y R. Durazo, editores. Instituto Nacional de Ecología. 470 pp.
- Cervantes-Díaz, G.Y. (2010). *Dinámica de la química del carbono durante eventos estacionales e interanuales en un observatorio de monitoreo costero en las costas de Baja California*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas. 58 pp.
- De La Cruz-Orozco, M.E., Gaxiola-Castro, G., García-Córdova, J., Friederich, G., Chavez, F., Gómez-Valdés, J. (2007). *Presión parcial del bióxido de carbono (pCO₂) frente a Baja California*. En: Hernández-de laTorre B, Gaxiola-Castro G (eds.), Carbono en ecosistemas marinos de México. INE, Semarnat, CICESE, México. 397-411 pp.
- De La Cruz-Orozco, M.E., Valdez-Holguín, J.E., Gaxiola-Castro, G., Mariano-Matias, M., Espinosa-Carreón, T.L. (2010). *Flujos de CO₂ océano-atmosfera al sur de la Corriente de California*. En: Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997-2007: Diez años de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California. G. Gaxiola-Castro y R. Durazo, editores. Instituto Nacional de Ecología. 470 pp.
- DeValls, TA. (1999). Underway pH measurements in upwelling conditions: The California current. *Ciencias Marinas*, 25:20-35.

- Dickson, A.G., & Goyet, C. (1984). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. eds. ORNL/CDIAC-74 Version 2, A. G.
- Dickson, A.G., (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. Ed. Pices special Publication, IOCCP report No. 8. Sop 6a.
- Durazo, R., Baumgartner, T.R., Bograd, S.J., Collins, C.A., de la Campa, S., García, J., Gaxiola-Castro, G., Huyer, A., Hyrenbach, D., Loya, D., Lynn, R.J., Schwing, F.B., Smith, R.L., Sydeman, W.J., Wheeler, P. (2001). The state of the California Current 2000-2001: A third straight La Niña year. *CalCOFI Reports*. 42: 29-60.
- Durazo, R., Baumgartner, T. (2002). Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997-1999. *Progress in Oceanography*. 54: 7–31.
- Durazo, R., Gaxiola-Castro, G., Lavaniegos, B., Castro-Valdez, R., Gomez-Valdes, J., Mascarenhas Jr., A.S. (2005). Oceanographic conditions west of Baja California, 2002-2003: A weak El Niño and Subarctic water enhancement. *Ciencias Marinas*. 31: 537-552.
- Durazo, R. (2009). Climate and upper ocean variability off Baja California, Mexico: 1997-2008. *Progress in Oceanography*. 83: 361-368.
- Durazo, R., Ramirez, M. A., Miranda, L.E., Soto-Mardones, L.A. (2010). *Climatología de variables hidrográficas en la Corriente de California frente a Baja California*. Ed. INE-CICESE. 10 Años IMECOCAL. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada. 85-120 pp
- Espinosa-Carreón, T.L., Strub, P.T., Beier, E., Ocampo-Torres, F., Gaxiola-Castro, G. (2004). Seasonal and Interannual variability of satellite derived chlorophyll pigment, surface height, and temperature off Baja California. *J. Geophysics Research*. 109, C03039, doi:10.1029/2003JC002105.

- Feely, R. A., L. Sabine, C.L., Hernández-Ayón, J.M., Debby Ianson, Burke Hales. (2008). Evidence for Upwelling of Corrosive 'Acidified' Water onto the Continental Shelf. *Science*. 320:1490-1492.
- Friederich, G.E., Walz, P.M., Burczynski, M.G., Chavez, F.P. (2002). Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Niño-La Niña event. *Progress in Oceanography*. 54:185–203.
- Fuhrmann, R., Zirino, A. (1988). High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Research*. 35:197–208.
- Gaxiola-Castro G, Durazo R, Lavaniegos B, De la Cruz-Orozco ME, Millán-Nuñez E, Soto-Mardones L, Cepeda-Morales J. (2008). Pelagic ecosystem response to interannual variability off Baja California. *Ciencias Marinas*. 34:263-270.
- Gaxiola Castro, G., Cepeda Morales, J., Nájera Martínez, S., Espinosa Carreon, T.L., De la Cruz Orozco, M.E., Sosa Avalos, R., Aguirre Hernandez, E., Cantu Ontiveros, J.P. (2010). *Biomasa y producción del fitoplancton en la Corriente de California frente a Baja California*. Ed. INE-CICESE. 10 Años IMECOCAL. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada. 85-120 pp.
- Hansell, A., Carlson, C.A. (2001). Marine dissolved organic matter and carbon cycle. *Oceanography*. 14:41-49.
- Hernández-Ayón, J.M. (1995). Desarrollo de un sistema automático, sencillo y preciso de medición de CO₂ total, alcalinidad y pH. Tesis de maestría en ciencias. Facultad de Ciencias Marinas. 74 pp.
- Hernández-Ayón, J.M., Zirino, A., Marione, S.G., Canino-Herrera, R., Galindo-Bect, S.M., (2002). Relación pH-densidad en el agua de mar. *Ciencias Marinas*. 29 (4): 497-508.
- Hernández-Ayón, J.M., Camacho-Ibar, V., Mejía-Trejo, A., Cabello-Pasini, A. (2007). *Variabilidad del CO₂ total durante eventos de surgencia en Bahía San Quintín*,

- Baja California, México*. En: Hernández-de la Torre, B., Gaxiola-Castro, G. (eds.), Carbono en ecosistemas marinos de México. INE, Semarnat, CICESE, México. 187-200 pp.
- Hernández-Ayón J. M., Gaxiola-Castro, G., Chavez, F., Takahashi, T., Feely, D., Sabine, C. L., Hales, B., Lara-Lara, R. (2010). *Variabilidad Espacial y Temporal del Flujo de CO₂ Océano-Atmosfera en la Costa oeste de Baja California, México*. Ed. INE-CICESE. 10 Años IMECOCAL. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada. 85-120 pp.
- Juárez-Colunga, M.C.(2007). *Variación espacial y temporal del pH en las costas de Baja California*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas. 46 pp.
- Juárez-Colunga, M.C. (2010). *Variación espacial y temporal del pH frente a las costas de Baja California*. Tesis de maestría en ciencias. Facultad de Ciencias Marinas. 68 pp.
- Juárez-Colunga, M.C., Hernández-Ayón J. M., Durazo-Arvizu, R., Lara-Lara, R., Siqueiros-Valencia, A. (2010). *Variación espacial y temporal del pH frente a las costas de Baja California*. 10 Años IMECOCAL. Ed. INE-CICESE. Instituto Nacional de Ecología y Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada. 85-120 pp.
- Lavaniegos, B.E., Jiménez-Pérez, L.C., Gaxiola-Castro, G. (2002). Plankton response to El Niño 1997–1998 and La Niña 1999 in the southern region of the California Current. *Progress in Oceanography*. 54:33–58
- Libes, S.M. (1992) *An introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley and Sons, New York. 734 pp.
- Linacre, R.L., Hernández-Ayón, J.M., Cervantes-Díaz, G., Delgadillo-Hinojosa, F., Durazo, R., Lara-Lara, J.M., Camacho-Ibar, V., Siqueiros-Valencia, A., Bazán-Guzmán, C. (2009). Variabilidad temporal en las características físico-químicas de las aguas de un observatorio de monitoreo costero. Estación ENSENADA. *Journal Continental Shelf Research*.

- Lynn, R., (1967). Seasonal variation of temperature and salinity at 10 meters in the California Current. *CalCOFI Reports*. 11:157-186.
- Millero, F.J., J.-Z. Zhang, K. Lee y Douglas M. Campbell. (1993). Titration alkalinity of seawater. *Marine Chemistry*. 44:153-165.
- Sverdrup, H. V. y R. H. Fleming. (1941). *The Waters off the Coast of Southern California*, March to July, 1937. Bull. Scripps Institute of Oceanography. 4:261-378.
- Zirino, A., Clavell, C., Seligman, P.F. (1982). Cooper and pH in the surface waters of the Eastern tropical Pacific Ocean and Peruvian upwelling system. *Marine Chemistry*. 12:25-42.
- Zirino, A., Lieberman, S.H. (1985). *Mapping strategies in chemical oceanography*. In: A. Zirino (ed). Advances in Chemistry. Ser. 209. American Chemistry Society, Washington, DC.
- Zirino, A., Hernández-Ayón, M.J., Fuhrmann, R.A., Álvarez-Borrego, S., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, J.R., Bernstein, R.L. (1997). Estimaciones superficiales de pCO₂ en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH en imágenes satelitales. *Ciencias Marinas*. 23:1-22.