

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**PRESION PARCIAL Y FLUJOS DE CO₂ EN LA
REGION NORTE DEL GOLFO DE CALIFORNIA**

**TESIS
MAESTRIA EN CIENCIAS**

MARTIN ALEJANDRO MONTES HUGO

ENSENADA, B. C.

JULIO DE 1997.

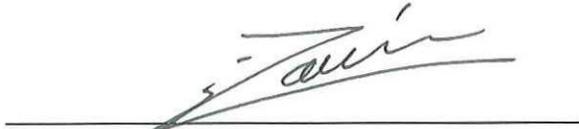
TESIS DEFENDIDA POR
MARTÍN ALEJANDRO MONTES HUGO

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE



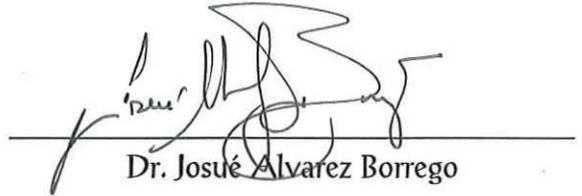
Dr. Saúl Alvarez Borrego

Director del Comité



Dr. Miguel Fernando Lavín Peregrina

Miembro del Comité



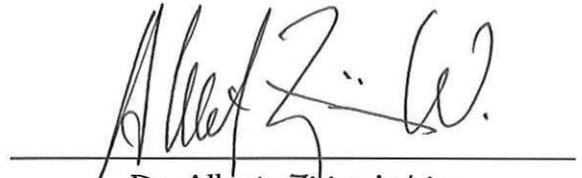
Dr. Josué Alvarez Borrego

Miembro del Comité



Dr. Gilberto Gaxiola Castro

Miembro del Comité



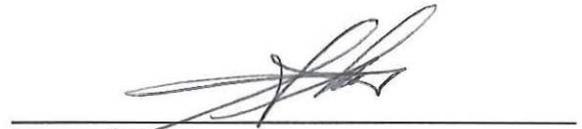
Dr. Alberto Zirino Weiss

Miembro del Comité



Dr. Gilberto Gaxiola Castro

Jefe del Departamento de Ecología



M.C. Alberto Amador Buenrostro

*Encargado del Despacho de la
Dirección de Estudios de Posgrado*

3 de julio de 1997

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA, B. C.

DIVISIÓN DE OCEANOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE ECOLOGÍA

**Presión parcial y flujos de CO₂ en la región norte
del Golfo de California**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS presenta:

MARTIN ALEJANDRO MONTES HUGO

Ensenada, Baja California, México, Julio de 1997

Resumen de la tesis de MARTIN ALEJANDRO MONTES HUGO, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS EN ECOLOGIA MARINA. Ensenada, Baja California, México. Julio 1997.

PRESIÓN PARCIAL Y FLUJOS DE CO₂ EN LA REGIÓN NORTE DEL GOLFO DE CALIFORNIA

Resumen aprobado por:



Dr. Saúl Alvarez Borrego

Se estimaron los flujos de CO₂ en la interfase mar-atmósfera en la región norte del Golfo de California (RNGC), durante un crucero realizado entre el 25 de marzo y 10 de abril, 1996. La presión parcial de CO₂ (pCO₂) en el agua superficial fue calculada a partir del pH "in situ". Se analizaron las oscilaciones de la pCO₂ y el flujo de CO₂ (F) (positivo del agua al aire) en la escala espacial y temporal, bajo condiciones de marea viva y muerta.

El pH fue la variable más importante en nuestro estudio para la caracterización de los rasgos hidrográficos de la RNGC como por ejemplo el frente de marea, el cual no fue evidenciado por la temperatura. El pH promedio (pH = 8.03) estuvo en general por debajo del valor de equilibrio con la atmósfera y su distribución fue reflejo de las condiciones de circulación en la RNGC.

El comportamiento de los flujos de CO₂ en la superficie de la región norte del Golfo de California, correspondió básicamente a la distribución del pH y fue relativamente constante. Las variaciones horizontales de pCO₂ y F fueron más grandes que las temporales, presentando valores entre 283 y 435 ppm y -0.27 y 0.24 mM m⁻² h⁻¹, respectivamente. En general la región norte del Golfo de California presentó aguas con pCO₂ en condiciones cercanas al equilibrio con la atmósfera (pCO₂ promedio = 355 ppm), salvo en los frentes, giros y áreas mezcladas como las del Alto Golfo. El efecto sumidero (pCO₂ < 360 ppm = valor atmosférico) en algunas estaciones del Alto Golfo estuvo relacionado con la elevada salinidad a diferencia del resto de la RNGC, donde los procesos biológicos fueron más importantes. Los flujos promedio de CO₂ negativos estuvieron asociados fundamentalmente al "frente de pH", y los positivos a lugares de mezcla.

La pCO₂ promedio en la estación BETI (Alto Golfo) fue mayor en marea de cuadratura (435 ± 1 ppm) (p < 0.05) que en sicigia (405 ± 4 ppm), mientras que F no presentó diferencias significativas (p > 0.05) con respecto a las diferentes condiciones de

marea. La $p\text{CO}_2$ promedio sólo tuvo variaciones significativas en el tiempo en marea de sicigia ($p < 0.05$), mostrando una mayor relación con la advección de la componente M_2 .

El flujo promedio horario de CO_2 fue positivo y diferente de cero ($p < 0.05$) en marea viva ($0.0011 \pm 0.0004 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $n = 15$) y muerta ($0.0048 \pm 0.0032 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $n = 7$). La variación de F fue mayor en marea de cuadratura ($\text{CV}(\%) = 159$) que en sicigia ($\text{CV}(\%) = 74$). La diferencia de $p\text{CO}_2$ en la interfase-atmósfera océano ($\Delta p\text{CO}_2$) no fue un factor determinante en la magnitud de los flujos de CO_2 en condición de cuadratura.

En general los valores máximos y mínimos de los flujos de CO_2 estuvieron fuertemente relacionados con los vientos como se demuestra en sus constantes de transferencias. El flujo de CO_2 y la $p\text{CO}_2$ promedio calculados en forma global (dos condiciones de marea) de marzo a abril de 1996, fueron aproximadamente $-0.0037 \pm 0.0077 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($n = 149$, no diferente de cero, $p > 0.05$) y $355 \pm 5 \text{ ppm}$ (no diferente de 360 ppm , $p > 0.05$), respectivamente. Debido a que la velocidad promedio del viento fue $< 4 \text{ m s}^{-1}$, el modelo de Liss resultó una buena aproximación en el cálculo de los flujos de CO_2 durante el período de muestreo.

Palabras clave: $p\text{CO}_2$, pH, Golfo de California, RNGC.

ABSTRACT of the thesis of MARTIN ALEJANDRO MONTES HUGO, presented as partial requirement to obtain the MASTER IN SCIENCES degree in MARINE ECOLOGY, Ensenada, Baja California, México. July 1997.

PARTIAL PRESSURE AND CO₂ FLUXES IN THE NORTHERN GULF OF CALIFORNIA

Air-water CO₂ fluxes (F) were estimated for the Northern Gulf of California (NGC), during an oceanographic expedition carried out in March 25- April 10, 1996. The surface partial pressure of CO₂ (pCO₂) on the surface water was calculated from the "in situ" pH data. The CO₂ flux (F) (positive upward) and pCO₂ variations during neap and spring tides were analyzed in space and time.

The pH was the most important variable in our research for hydrographic features description in the NGC. For example the tidal front was evident with the pH distribution, while temperature data did not show any particular characteristic. The average pH (8.03) was generally lower than the atmospheric equilibrium point and its value was related to the NGC water circulation.

The CO₂ flux across the sea surface in the NGC, basically matched the pH data and was relatively constant. The pCO₂ and F horizontal variations were larger than the temporal variations, showing values between 283 y 435 ppm and -0.27 y 0.24 mM m⁻² h⁻¹ respectively. In general the NCG showed surface water in equilibrium with atmosphere (average pCO₂ = 355 ppm) except in fronts, eddies and mixed areas. The sink effect (pCO₂ < 360 ppm = atmospheric value) in some stations of the Upper Gulf was related to high salinity, contrary to the southern part, where biological processes were more important. The negative CO₂ upward fluxes were related to the "pH front", and the positive fluxes to mixed zones.

The average pCO₂ in BETI station (Upper Gulf) was larger in neap tide (435 ± 1 ppm) (p < 0.05) than spring tide (405 ± 4 ppm), while F did not show any significant difference (p > 0.05) with both tides. The pCO₂ only had significant time variations in spring tide (p < 0.05), matching better with the M₂ advection.

The hourly average CO₂ flux was in general positive and significantly different from zero (p < 0.05) in neap (0.0048 ± 0.0032 mM m⁻² h⁻¹, n = 7) and spring tide (0.0011 ± 0.0004 mM m⁻² h⁻¹, n = 15). The F variation was larger in neap (VC(%) = 159) than in spring tide (VC(%) = 74). The pCO₂ difference at the atmosphere-ocean interface (ΔpCO₂) was not an important factor in the flux magnitude in neap tide.

The maximum and minimum fluxes were strongly related to the local winds through their effect in the CO₂ transfer constant. The average CO₂ flux and pCO₂ calculated during march-april (two tides conditions) were -0.0037 ± 0.0077 mM m⁻² h⁻¹ (n

= 149, not different from zero, $p > 0.05$) and $355 \text{ ppm} \pm 5 \text{ ppm}$ (not different from atmospheric value), respectively. Since the average wind velocity during the cruise was $< 4 \text{ m s}^{-1}$, the Liss Model was a good approximation for calculating the CO_2 fluxes in NCG.

Keywords: pCO_2 , pH, California Gulf, NCG.

Dedicada al CICESE, mi segunda casa, y a mi familia que siempre me apoyó.

AGRADECIMIENTOS

Mama, Abuela y hermano por su apoyo incondicional e increíble fortaleza.
Beti mi bebe querido por compartir mi idealismo.
Saúl Alvarez-Borrego mi padre en México, por su experiencia, astucia y buen sentido del humor. Este trabajo no hubiera sido posible sin su ayuda.
Miguel Lavín por haber participado en su crucero y sus comentarios concretos.
Alberto Zirino una persona con todas las letras. No hay palabras de agradecimiento por todo el apoyo logístico y personal. Más que un amigo.
Josué Alvarez Borrego por su amistad y sus consejos personales y profesionales.
Gilberto Gaxiola-Castro por su crítica detallista en la revisión.
Leonardo Lizarraga-Partida por su ayuda que me permitió venir al CICESE y su grandeza como persona.
Margarita Jauregui por su buena voluntad y ni hablar de su belleza.
Victor Godínez por la increíble paciencia.
Silvia Ibarra por su amabilidad y buena voluntad en todo momento.
Cesar Almeda por los programas de computación y por ser un amigo.
Martín Hernandez, mi segundo hermano y compañero.
Lorena Ríos por su amistad y paciencia en el laboratorio.
Ivonne Best por levantarme el ánimo todos los días.
Roberto Soto por la asistencia en la impresión de gráficas, etc.
Sorayda Tanahara por los consejos en programación.
Julio Villaescusa el rey del Surfer.
Albino por la impresora laser con otra configuración.
Pilinky por el laboratorio prestado, reactivos y demás...
Chaba por su paciencia.
Emilio palacios por su buena disposición.
Emilio Beier por sus comentarios oportunos y su hospitalidad.
Abigail del Toro por su buena onda.
Lalo Valdéz por sus comentarios en la formulación de hipótesis.
Pachu y Gladis mis amigos colombianos.
Mauro y la barra de electrónica.
Javier y Josefina por su amistad. Arriba la selección!!
Pech y Victor por su compañerismo y humor en las clases de Óptica.
Benoit mi amigo el franchute.
Al Abulón por su garra y amistad. A Branly, Edwina, Marcos, Gil y la camada de ecología.
A la Tere con todo el afecto por su humildad.
Mónica Lezama por tener siempre los brazos abiertos.
Pueblo de México por su bondad.

CONTENIDO

	<i>Página</i>
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	4
II.1. Sistema de los carbonatos	4
II.2. CO₂ en la atmósfera y el mar	8
III. MATERIALES Y MÉTODOS	13
III.1. Área de estudio	13
III.2. Muestreo	17
III.3. Análisis químicos y físicos	19
III.4. Información satelital	25
III.5. Análisis estadístico	26
III.6. Puesta a punto de la Metodología	27
IV. RESULTADOS	30
IV.1. Fluctuación espacial de las variables ambientales y las del sistema del dióxido de carbono	30
IV.2. Fluctuación temporal de las variables ambientales y las del sistema del dióxido de carbono en la estación BETL	43
V. DISCUSIÓN	49
VI. CONCLUSIONES	58

CONTENIDO (Continuación)

	Página
LITERATURA CITADA.....	60
APENDICE I: Cálculo de la $p\text{CO}_2$ a temperatura y salinidad "in situ".....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Sistema del dióxido de carbono. Los cuadros representan los reservorios (gigatoneladas) y las flechas representan los flujos (gigatoneladas por año) (Millero y Sohn, 1992).	6
2	Región norte del Golfo de California y ubicación geográfica de las áreas frontales; se indica en sombreado la posición de las mismas.	14
3	Ciclo de marea durante el período de estudio; con flechas se indica la duración de las dos series de tiempo consideradas.	16
4	Localidades de las estaciones de muestreo en la región norte del Golfo de California; (A) Derrota del barco señalizada por las flechas, (B) Estaciones de muestreo indicadas como puntos. X y 01 son transectos y el símbolo estrella sobre el mapa indica la posición de la estación de muestreo BETI (31.13° N 114.68° W).	18
5	Variación del potencial del electrodo en función de la temperatura para las soluciones amortiguadoras (A) y (B), y la muestra de agua de mar estándar (C).	28
6	Evolución de la pendiente nernstiana k_n en función del tiempo.	29
7	Temperatura superficial de AVHRR y el viento en diferentes etapas del crucero; T_1 , T_2 , T_3 y V_1 , V_2 , V_3 corresponden a las temperaturas y direcciones de vientos promedio.	31

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
8	Diferencias de temperatura (A), salinidad (B) y Sigma-t (C) entre superficie y fondo en la RNGC para marzo-abril 1996; las líneas de contorno mas oscuras indican una diferencia entre superficie y fondo igual a cero (Godínez, 1997).	33
9	Temperatura (A), salinidad (B) y porcentaje de saturación de oxígeno disuelto (C) en la región norte del Golfo de California durante inicios de primavera de 1996; los contornos se confeccionaron con el método de interpolación Krigging. Se indica con triángulos blancos las estaciones consideradas (154) en las isolíneas de oxígeno y con líneas punteadas negras el 100 % de saturación.	35
10	Distribución de pH corregido a 25 °C en la región norte del Golfo de California durante inicios de primavera de 1996; la línea punteada de contorno negra indica el pH de equilibrio del océano con la atmósfera (Método de interpolación: Krigging).	37
11	Variación espacial del pH y la temperatura superficial en los transectos X (A) y 01 (B); la barra negra indica las horas sin luz y la línea punteada negra en (A) denota la ausencia de datos durante ese intervalo de muestreo.	38
12	Distribución de presión parcial de dióxido de carbono en la región norte del Golfo de California durante inicios de primavera de 1996; la línea punteada de contorno negra indica la presión parcial atmosférica (360 ppm) para la época de estudio (Método de interpolación: Krigging).	40

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
13	Distribución de flujos de dióxido de carbono en la región norte del Golfo de California durante inicios de la primavera de 1996; las cruces indican las estaciones de muestreo (149) y la línea punteada de contorno negra indica el flujo neto igual a cero. El valor promedio y el error estándar del flujo horario al 95 % de confianza se señala en cada área para los diferentes intervalos de medición (Método de interpolación: Krigging).	42
14	Variación temporal de pH (B), Temperatura (B), oxígeno disuelto (C) y salinidad (C) en condiciones de marea muerta (A) en la estación BETI.	44
15	Variación temporal de pH (B), Temperatura (B), oxígeno disuelto (C) y salinidad (C) en condiciones de marea viva (A) en la estación BETI.	45
16	Variación temporal de la pCO_2 y la marea en condiciones de marea viva en la estación BETI; (A) marea, (B) pCO_2 .	46

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Variación de los flujos de CO₂ en la estación BETI en dos regímenes de marea. $\Delta\text{CO}_2\text{min}$ y $\Delta\text{CO}_2\text{max}$ = diferencia promedio de la presión parcial mínima y máxima de CO₂ entre el agua y la atmósfera (μatm), V_{min} y V_{max} = velocidad promedio diaria del viento mínimo y máximo (m s^{-1}), F_{max} y F_{min} = flujo promedio horario de CO₂ máximo y mínimo ($\text{mM m}^{-2} \text{h}^{-1}$).	48

PRESIÓN PARCIAL Y FLUJOS DE CO₂ EN LA REGIÓN NORTE DEL GOLFO DE CALIFORNIA

I. INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono atmosférico se ha incrementado desde la época preindustrial (presión parcial de CO₂ = pCO₂ = 260 ppm) hasta la actualidad en aproximadamente un 40 % (Archer, 1995). Esta tendencia positiva podría ser debida principalmente a la quema de combustibles fósiles (ej.: carbón, petróleo, gas natural), a la deforestación y a la producción de cemento a partir de caliza (Millero y Sohn, 1992). Pero no se puede despreciar la importancia de la variabilidad natural en la evolución de este proceso, ya que según algunos autores puede estar jugando un papel relevante (Lorius *et al.*, 1988).

La continua acumulación de CO₂ en la atmósfera podría traer como consecuencias un calentamiento global del planeta, afectando entre otras cosas el patrón de circulación de los vientos y océanos (Hare, 1988). Se estima que para el año 2050 la concentración de gases que intervienen en el efecto “invernadero” podrían elevar la temperatura promedio superficial de la tierra en un valor cercano a 5 °C (Millero y Sohn, 1992).

Estos resultados podrían ser contrarrestados si intervinieran mecanismos reguladores como por ejemplo la intensificación de la “bomba biológica” (Smith y Hollibaugh, 1993) o la producción de dimetilsulfuro a partir del fitoplancton (Charlson *et al.*, 1987). El primero consiste en la fijación de CO₂ por fotosíntesis en la capa eufótica y

la posterior sedimentación del material autotrófico hacia el fondo oceánico. El segundo está relacionado con la formación de núcleos de condensación en las nubes que ocasiona la disminución de vapor de agua que es el componente más importante en el efecto invernadero. Aunque los océanos poseen bajas tasas de fijación de CO₂, pueden incorporar como carbono orgánico más de la mitad del total producido en el planeta (Walsh y Dieterle, 1988), debido a su extensa área de intercambio (71% de la superficie del planeta). La concentración de CO₂ en el medio marino puede ser modificada por procesos biológicos (ej: fotosíntesis y respiración) y también por factores físicos y químicos (Park, 1965).

La zona costera y los frentes oceánicos, a pesar de ocupar un área muy pequeña (10 %) en el ambiente marino (Sverdrup, 1942), son los sitios de mayor productividad primaria (Pingre *et al.*, 1975; Le Fevre, 1986). Debido a esto son áreas muy interesantes para comprender el intercambio de CO₂ a través de la interfase océano-atmósfera, ya que pueden comportarse como fuentes o sumideros, según la predominancia de los mecanismos involucrados.

Este trabajo tiene los siguientes objetivos: 1) describir la variación temporal y espacial de los componentes del sistema del dióxido de carbono para la región norte del Golfo de California en condiciones de “invierno”, 2) determinar los flujos de CO₂ a través de la interfase océano-atmósfera, 3) analizar la relación de los flujos con el ciclo de marea, 4) asociar el efecto de los factores bióticos y abióticos con la pCO₂.

En la primera parte de la tesis se presenta una revisión de los trabajos realizados en el tema describiendo también el sistema del CO₂ y pasando luego a la metodología. En la segunda parte se analiza los flujos de CO₂ obtenidos a partir del pH y su variación en la escala espacial y temporal con respecto a las variables físicas, químicas y biológicas.

II. ANTECEDENTES

II.1. Sistema de los carbonatos

Las siguientes reacciones están involucradas en el equilibrio del sistema del CO_2 en los océanos:



La solvatación del dióxido de carbono (1) es un proceso relativamente lento ($k=0.04 \text{ s}^{-1}$) con relación a la reacción con el agua (2). La ecuación (5) muestra una “desproporción”, la cual es muy interesante ya que el resultado de una disminución en el carbonato acarrea un aumento en la $p\text{CO}_2$ del agua. La reacción de precipitación (6) sólo es importante inorgánicamente con pH superiores a 9, pero en forma biológica con pH

superficial (8.0-8.3) está ocurriendo a través de la formación de exoesqueletos, aunque su efecto es importante sólo en la escala geológica. A pH menor que 8 y alta presión (profundidad > 600 m) la reacción (6) en el sentido inverso (disolución) es importante.

La reacción con el agua (2) es relativamente rápida en el mar, pero tiene como limitante la baja difusión del CO_2 . Las tres especies químicas inorgánicas, bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono, se encuentran en el mar a $\text{pH} = 8.20$ en las siguientes proporciones: 88, 11 y 1 respectivamente (Stumm y Morgan, 1981), debido a esto se dice que el agua de mar es una solución ligeramente amortiguadora.

La pCO_2 es la presión parcial del CO_2 medida por encima de un líquido en equilibrio con la fase gaseosa. La misma se relaciona con el CO_2 disuelto mediante una constante que cumple la ley de Henry (Liss, 1973).

El sistema de los carbonatos es muy importante en la regulación del pH en el agua de mar y controla la circulación de CO_2 entre la biósfera, litósfera, atmósfera y océanos (figura 1). Las formas de carbono que aparecen en el sistema tienen un estado de oxidación +4 y si se considera en forma dinámica y estacionaria los procesos más importantes del ciclo son:

- 1- el intercambio de CO_2 entre la atmósfera y la hidrósfera,
- 2- el sistema amortiguador del bicarbonato-dióxido de carbono,
- 3- la fotosíntesis y respiración,
- 4- la disolución y precipitación de carbonato de calcio.

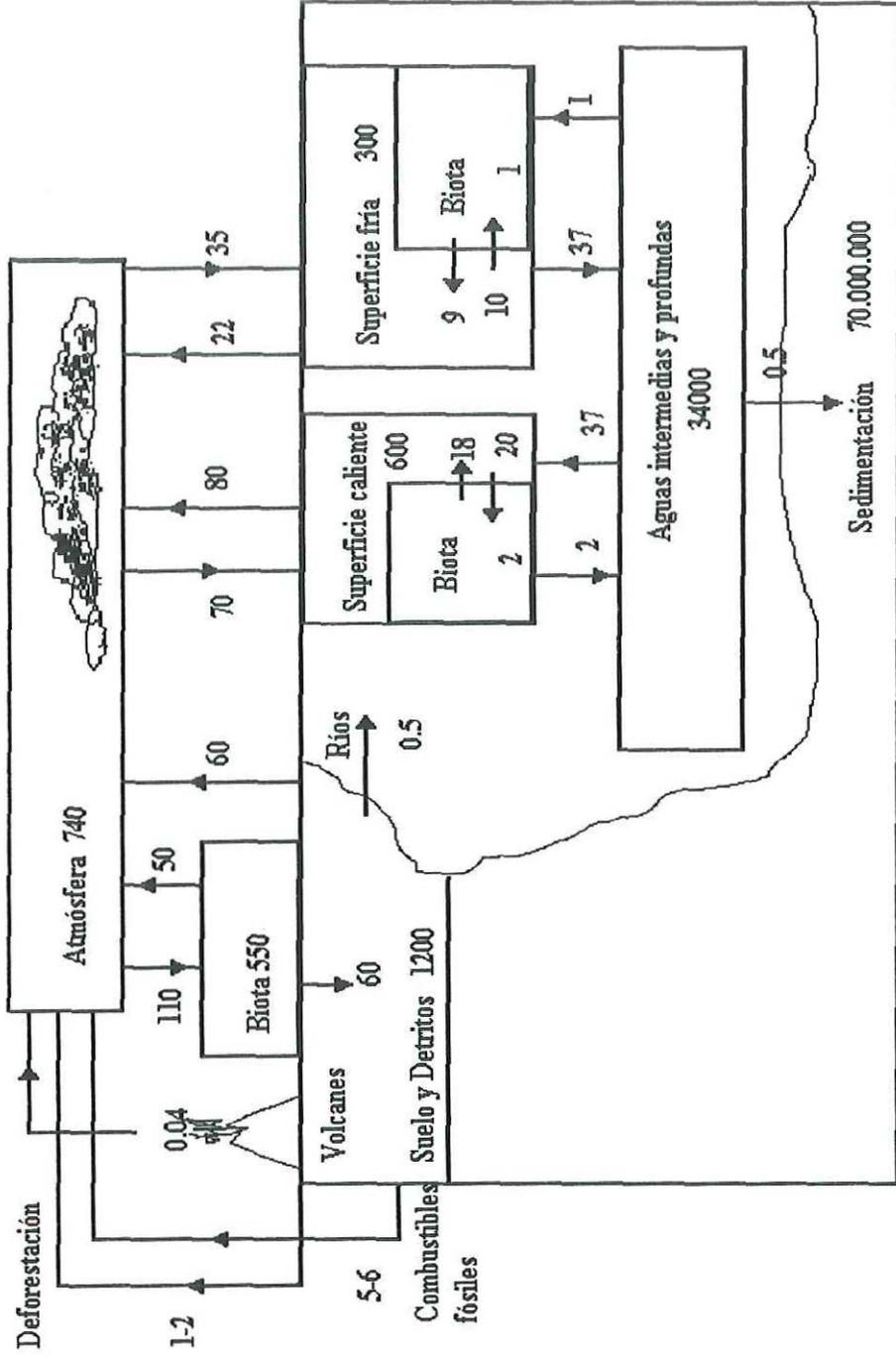


Figura 1.- Sistema del dióxido de carbono. Los cuadros representan los reservorios (gigatoneladas) y las flechas representan los flujos (gigatoneladas por año) (Millero y Sohm, 1992).

El mayor reservorio de carbonatos está en los sedimentos calcáreos (70×10^6 Gt de C, 1 Gt = 1 gigatonelada = 10^{15} g) y con el paso del tiempo son convertidos por procesos diagenéticos y tectónicos en rocas sedimentarias que vuelven a formar parte del continente. Por lixiviación son nuevamente disueltas y llevadas a los ríos como sales de calcio, desembocando en el mar. De esta manera se cierra el ciclo que puede durar hasta miles de años. Es interesante mencionar que mientras la disolución del CO_2 atmosférico en la capa de mezcla puede llevar un año, la renovación de aguas del fondo marino (ventilación) puede durar hasta 350 veces más (Schlesinger, 1991).

Si los océanos estuvieran bien mezclados y en equilibrio con la atmósfera la mayoría del CO_2 de la atmósfera podría ser absorbido en el agua (Millero y Sohn, 1992), pero esto no sucede debido a que la respuesta es retrasada por mecanismos físicos, químicos y biológicos.

Existe en la actualidad mucha controversia con respecto a la capacidad de absorción del CO_2 por parte del océano. Sarmiento y Siegenthaler (1992) estimaron un flujo negativo (hacia el mar) de 1.9 gigatoneladas de C año^{-1} a nivel mundial, mientras que Martin *et al.* (1987) estimaron un valor de 3 para este flujo. Este efecto de "sumidero" estaría controlado por la productividad primaria (Archer, 1995), que representa el 80% de la tasa fotosintética en el continente, y la dinámica de circulación oceánica cerca de los polos (Goyet y Peltzer, 1994).

Según algunos autores (Smith y Hollibaugh, 1993; Sarmiento y Sundquist, 1992; Berner, 1982), algunas regiones del océano parecen ser en general fuentes de CO₂ hacia la atmósfera al ser perturbado de su estado estacionario. Estas aseveraciones se basan en las actuales estimaciones de la respiración en los sistemas costeros, la cual es aproximadamente cinco veces más grande que en el océano abierto y esta evasión es del mismo orden de magnitud que la penetración de CO₂ debido a la quema de combustibles fósiles. Este fenómeno aparentemente podría agravarse en un futuro debido al incremento significativo de los aportes de carbón particulado provenientes de la erosión de los suelos y las actividades antropogénicas (Brown y Wolf, 1984).

II.2. CO₂ en la atmósfera y el mar

La concentración de CO₂ en la atmósfera se ha incrementado significativamente desde 1910 (Sarmiento y Siegenthaler, 1992) con una tasa cercana al 0.5 % (1.5 ppm) anual (Pales y Keeling, 1965). Los primeros registros directos e indirectos (análisis de burbujas atrapadas en núcleos polares) de cambios en la pCO₂ atmosférica, se remontan hasta 1938 (Callendar, 1938) y 1961 (Scholander *et al.*, 1961) respectivamente.

A pesar que se conoce hace tiempo el proceso de intercambio de CO₂ a través de la interfase atmósfera-océano (Keeling, 1968; Jones y Smith, 1977; Jones *et al.*, 1978) se ignoran las causas que lo afectan. Las concentraciones de CO₂ en la atmósfera son relativamente constantes respecto a las del mar (Keeling *et al.*, 1965). Mientras que en la fase gaseosa se pueden encontrar diferencias de 16 y 1.4 ppm en la escala estacional e

interanual (Keeling *et al.*, 1985), las concentraciones en la superficie del océano pueden tener cambios grandes (200 ppm) en el orden de días (Simpson, 1985) debido a la dinámica física, la actividad biológica y el intercambio océano-atmósfera (Zirino y Lieberman, 1985).

El comportamiento diurno y estacional de los flujos de CO₂ en el mar es debido fundamentalmente al calentamiento solar y al metabolismo planctónico (Goyet *et al.*, 1990). El efecto de la marea ha sido analizado recientemente por Hidalgo-Gonzalez *et al.* (1997) en un área frontal situada en la parte media del Golfo de California (umbral entre las islas San Esteban y San Lorenzo), donde la mezcla provocada por las corrientes de marea produce un incremento del orden de seis veces en los flujos agua-aire de CO₂ en marea postviva respecto a condiciones de marea postmuerta.

Los efectos de fenómenos a gran escala, como por ejemplo “El Niño” , no están aún bien caracterizados ya que intervienen una serie de mecanismos físicos y biológicos simultáneamente, difíciles de interpretar en conjunto (Feely *et al.*, 1987). Durante El Niño 1982-83 el flujo de CO₂ agua-aire del Pacífico ecuatorial oriental disminuyó por el efecto de hundimiento de la termoclina (Chávez *et al.*, 1984).

En la componente espacial, las grandes variaciones en el contenido de CO₂ se han observado en remolinos oceánicos (Miyake y Sugimura, 1969) y áreas frontales (Hood y col., 1963; Miyake y col., 1974; Kelley Hood, 1971; Simpson y Zirino, 1980, Butler y Mackey, 1992). Los frentes están ampliamente distribuidos (ej.: plataforma submarina de Europa) y se distribuyen cerca (ej. frentes de plataforma o de marea) o lejos de la costa

(ej.: surgencias oceánicas, convergencias). Los frentes no sólo están relacionados con elevadas biomasas de fitoplancton (Beardall *et al.*, 1982; Holligan, 1981; Savidge, 1976; Seliger *et al.*, 1981; Fournier *et al.*, 1979) sino también con importantes pesquerías pelágicas (Fournier, 1978; Mills, 1980). Los frentes de marea en particular son regiones de frontera entre aguas someras bien mezcladas por la marea y aguas estratificadas más profundas (Bowman y Esaias, 1977). Estos sistemas cambian de localidad de acuerdo al calentamiento superficial y la mezcla ocasionada por las corrientes de marea y el viento (Simpson y Hunter, 1974).

Las estimaciones de $p\text{CO}_2$ en áreas frontales son escasas y relativamente recientes. Gaxiola-Castro *et al.* (1978) estudiaron el sistema del dióxido de carbono en el Golfo de California y obtuvieron para primavera valores de dióxido de carbono total ($\text{TCO}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) de $2.15 \text{ mmoles Kg}^{-1}$ para la zona del Canal de Ballenas. Zirino *et al.* (1997) trabajando en un área frontal aledaña (Islas Ángel de la Guarda y Tiburón), calcularon en otoño valores de $p\text{CO}_2$ superficial de hasta 550 ppm. En ambos casos los valores fueron de sobresaturación debido a la mezcla ocasionada por las mareas que acarrea cierta cantidad de agua profunda rica en CO_2 hacia la superficie (Hidalgo-Gonzalez *et al.*, 1997).

Kelley y Hood (1971) midieron una $p\text{CO}_2$ de 425 ppm en una surgencia en el Mar de Bering originada por fricción topográfica, y observaron que la fotosíntesis era la responsable del control de los flujos de CO_2 . Simpson y Zirino (1980) trabajando en un

área frontal de surgencia en Perú, llegaron a la conclusión que la disminución en la $p\text{CO}_2$ se debía a la actividad fotosintética.

La medición del pH no sólo ha sido empleada por algunos autores como trazador de distintas masas de agua (Wattenberg, 1933) sino también para estimar la concentración de CO_2 en el mar (Park, 1969; Zirino *et al.*, 1986). Esta variable del sistema de los carbonatos puede tener diferentes grados de dependencia con la temperatura (generalmente lineal) dependiendo de la escala espacial y el tipo de fenómenos físicos o biológicos involucrados (Zirino *et al.*, 1983). La correlación con la temperatura es alta en regiones frontales donde los procesos de mezcla y advección predominan, y las aguas superficiales son “nuevas” (Zirino y Lieberman, 1985). Un valor bajo de pH superficial se asocia a valores altos de CO_2 y $p\text{CO}_2$.

Zirino y Lieberman (1985) haciendo investigaciones en el Golfo de California, sugirieron que el incremento del pH era debido a la absorción de CO_2 por el fitoplancton, ya que encontraron en general una correlación positiva entre el pH y la concentración de clorofila en la escala espacial de unos kilómetros. Los mismos autores observaron también un incremento del pH “in situ” con la temperatura superficial más allá del explicado por procesos físicos y químicos. Esto se debe a que después que una parcela de agua ha sido transportada a la superficie, se calienta por irradiación solar y se consume CO_2 por fotosíntesis. Se trata de una covariación sin relación causa-efecto. Recientemente, Zirino *et al.* (1997) hicieron una descripción de las relaciones entre la $p\text{CO}_2$, la clorofila y la temperatura en el Golfo de California y propusieron un modelo de regresión lineal que

permite estimar el pH superficial a partir de la temperatura, y de allí la $p\text{CO}_2$, utilizando información satelital (temperatura y pigmentos fotosintéticos). La ventaja de utilizar el pH para el cálculo de la $p\text{CO}_2$ en el océano es que permite medir espacialmente en continuo (Weichart, 1974) una gran variedad de escalas (Kamykowski y Zentara, 1986).

Las primeras mediciones “in situ” de los flujos de CO_2 fueron realizadas por Liss y Merlivat (1986), quienes expresaron la velocidad de transferencia del gas en función del gradiente de $p\text{CO}_2$ en la interfase líquida-gaseosa, la solubilidad y la velocidad del viento.

La constante de transferencia (k_w) determinada empíricamente por Liss (1973) no es afectada según Philipps (1991) por el acoplamiento entre los flujos de calor y gas en la interfase agua-aire. Kanwisher (1963), haciendo experimentos en túneles de viento, encontró no sólo una mayor incertidumbre en la determinación de k_w con el incremento de la velocidad del viento, sino también observó que el error dependía de la duración de los ensayos. Jähne *et al.* (1987), trabajando con túneles de viento circulares, demostró la importancia del efecto de las ondas capilares y de gravedad en la variación de la k_w , pudiendo afectar las tasas de intercambio en un factor de cuatro. Recientemente, Komori (1996) argumentó que los valores obtenidos por el modelo de Liss están subestimados en un factor de dos y según Ocampo Torres y Donelan (1994) los flujos reales de CO_2 deben ser mayores debido a correcciones por oleaje cuando la velocidad del viento es superior a 4 m s^{-1} y la temperatura del agua es superior a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. Área de estudio

El Golfo de California, ubicado en la costa este del océano Pacífico, es un área subtropical con altas razones de productividad primaria (Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). La región norte del Golfo de California (RNGC) (Figura 2) se extiende desde la desembocadura del río Colorado hasta la Cuenca de Salsipuedes-Canal de Ballenas e islas Angel de la Guarda y Tiburón (Sverdrup, 1941; Roden, 1964; Gaxiola-Castro *et al.*, 1978). Esta zona se diferencia de la parte sur por su escasa profundidad (generalmente <200 m), extensa plataforma continental y por las amplias fluctuaciones de salinidad y temperatura (Shepard, 1950; Alvarez-Borrego, 1983).

El “Alto Golfo” se define como el área triangular con vértices en la desembocadura del río Colorado y en las ciudades de San Felipe y Puerto Peñasco. En la RNGC existen dos cuencas de importancia, Wagner y Delfín, con una profundidad de 200 y 800 metros respectivamente. Las masas de agua en la región norte son de origen local, formadas por procesos de enfriamiento-evaporación excesivos en invierno y calentamiento-evaporación en verano (Lavín *et al.*, 1995).

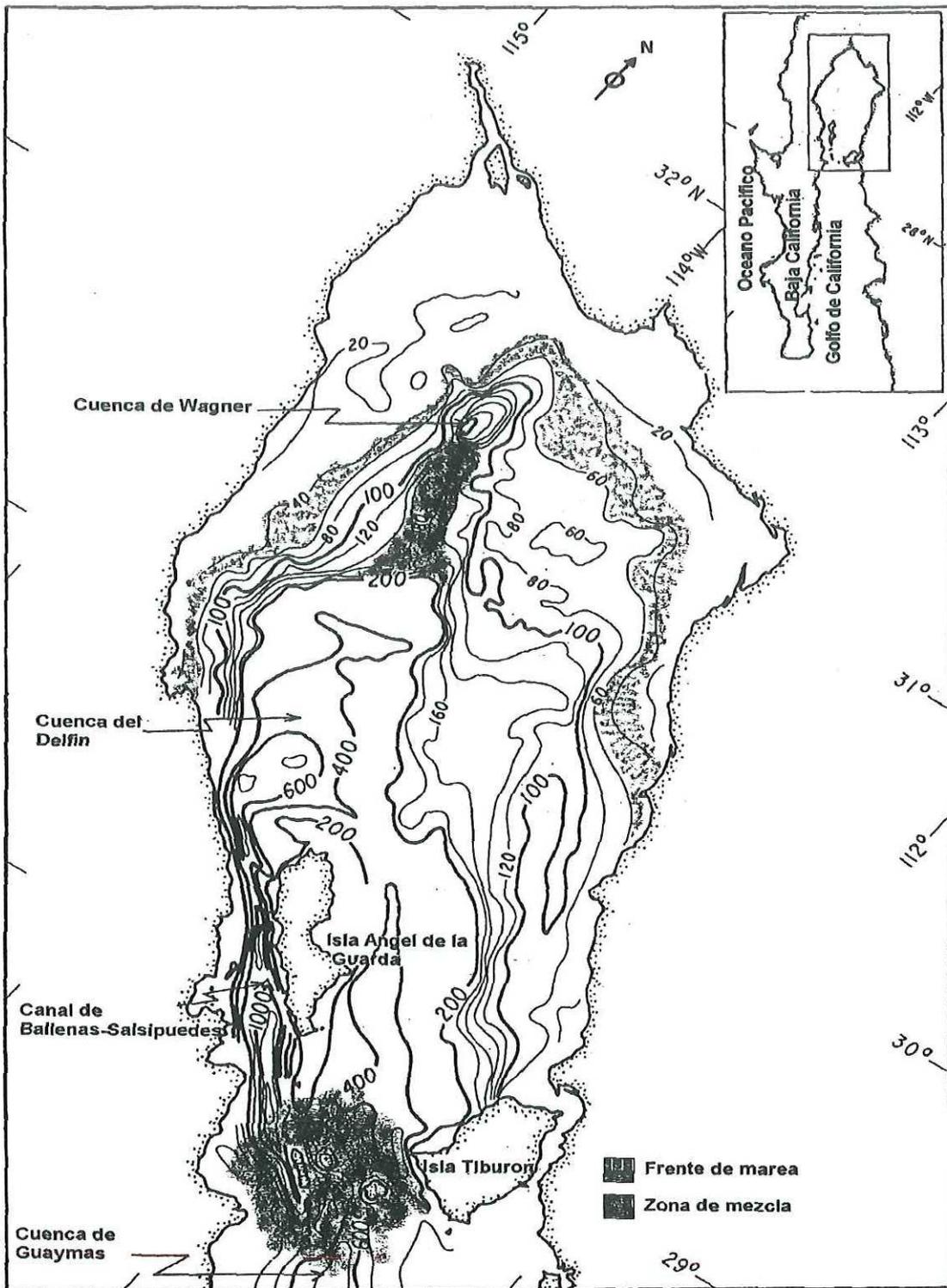


Figura 2.- Región norte del Golfo de California y ubicación geográfica de las áreas frontales; se indica en sombreado la posición de las mismas.

El clima sobre el área presenta grandes variaciones de temperatura del aire con cambios anuales de 20 °C y diarios de hasta 10 °C (Roden y Emilsson, 1979).

La RNGC también se caracteriza por la presencia de áreas frontales (figura 2). Un frente de marea se ubica entre las isobatas de 40 y 60 m (Argote *et al.*, 1985) y varía su ubicación de acuerdo a la época del año, estando más cerca de la costa en septiembre y viceversa en diciembre (Argote *et al.*, 1995). Esto es debido fundamentalmente a la mezcla vertical por mareas que es más intensa en esta área y a la variación estacional de la radiación solar (Alvarez-Borrego y Galindo-Bect, 1975; Lavín y Organista, 1988; Paden *et al.*, 1991; Durazo-Arvizu, 1989 y 1995). En el umbral entre la Cuenca Wagner y Delfin también se origina una zona frontal (Lavín *et al.*, 1995) que posee un ancho aproximado de 18 km. Hacia el sur existe un sitio de mezcla en el archipiélago formado por las islas de Angel de la Guarda y Tiburón (Badán-Dangón *et al.*, 1991, Paden *et al.*, 1991) que se manifiesta durante todo el año.

Las mareas son forzadas en la boca del Golfo de California por el océano Pacífico, y las componentes dominantes son M_2 , S_2 , K_1 y O_1 . Los armónicos semidiurnos se incrementan en mayor medida que los diarios desde Santa Rosalía hacia el delta del Río Colorado. Durante el período de estudio en la RNGC se presentaron mareas de sicigias y de cuadratura (Figura 3). Las corrientes de marea son los movimientos de agua dominantes (Argote *et al.*, 1995) y las mayores velocidades promedio han sido medidas en la banda somera adyacente al delta del Río Colorado (1.3 m s^{-1}) (Thompson *et al.*, 1969) y

hacia el extremo sur de la RNGC (zona de las islas y canales) (1 a 3 m s^{-1}) (Roden, 1964, Alvarez-Sánchez *et al.*, 1984).

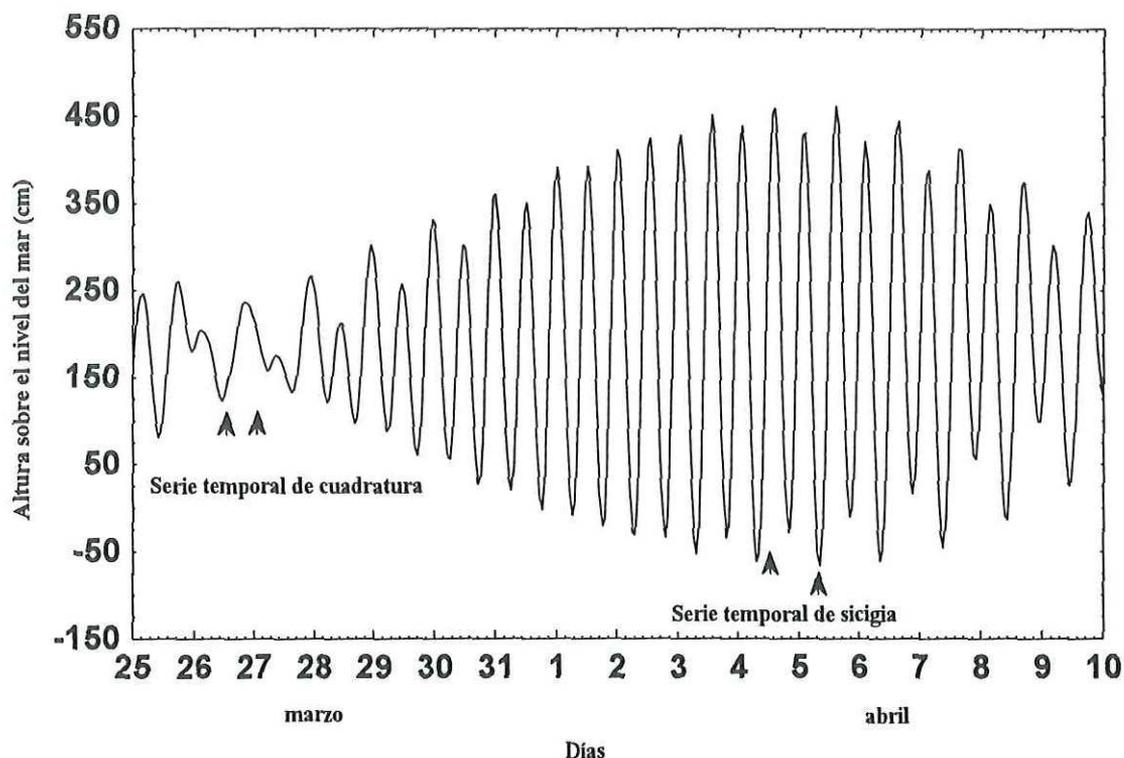


Figura 3.- Ciclo de marea durante el período de estudio; con flechas se indica la duración de las dos series de tiempo consideradas.

La circulación superficial en la RNGC está determinada por los vientos del noroeste o sudoeste, los cuales originan surgencias en la costa este en invierno y oeste en verano, respectivamente (Roden, 1964). Otra consecuencia del comportamiento monzónico de los vientos es la formación de un giro ciclónico en verano y anticiclónico en primavera y otoño (Lepley *et al.*, 1978; Bray 1988a y 1988b). Carrillo-Bibriezca (1996),

trabajando con un modelo geostrófico, observó un giro ciclónico en verano y otro anticiclónico más débil en “condiciones de invierno” (velocidad promedio = 3 cm s^{-1}).

Estudios recientes (Ripa, 1997; Beier, 1997; Argote *et al.*, 1997) utilizando otros forzantes en la modelización (ej.: onda de Kelvin, componente M_2 de la marea), hallaron también un giro ciclónico (septiembre-octubre) y otro anticiclónico (febrero-abril) en la RNGC. Estos últimos modelos han sido confirmados mediante observaciones directas realizadas con boyas derivantes ARGOS (Lavín *et al.*, 1997).

III.2. Muestreo

Se muestreó la RNGC durante un crucero realizado entre el 25 de marzo y el 10 de abril de 1996 en el barco Francisco de Ulloa (CICESE) (figura 4A). Algunos de los transectos considerados se tomaron perpendiculares a la ubicación del frente de marea y se realizaron en total 160 estaciones de muestreo (figura 4B).

Se obtuvieron muestras en continuo de pH, oxígeno, temperatura y salinidad mediante una bomba cuya toma se situó en el casco del barco a 2.8 metros por debajo de la superficie del mar. El flujo de entrada fue cercano a 250 l h^{-1} y el tiempo de residencia en el circuito fue de 15 segundos. Esto correspondió a un desfase espacial de 60 metros entre el punto de muestreo y el momento del análisis, teniendo en cuenta una velocidad del barco constante. El 5 de abril de 1996 (19:38 hs), con el propósito de conocer si existía alguna influencia del casco del barco en la magnitud de las variables

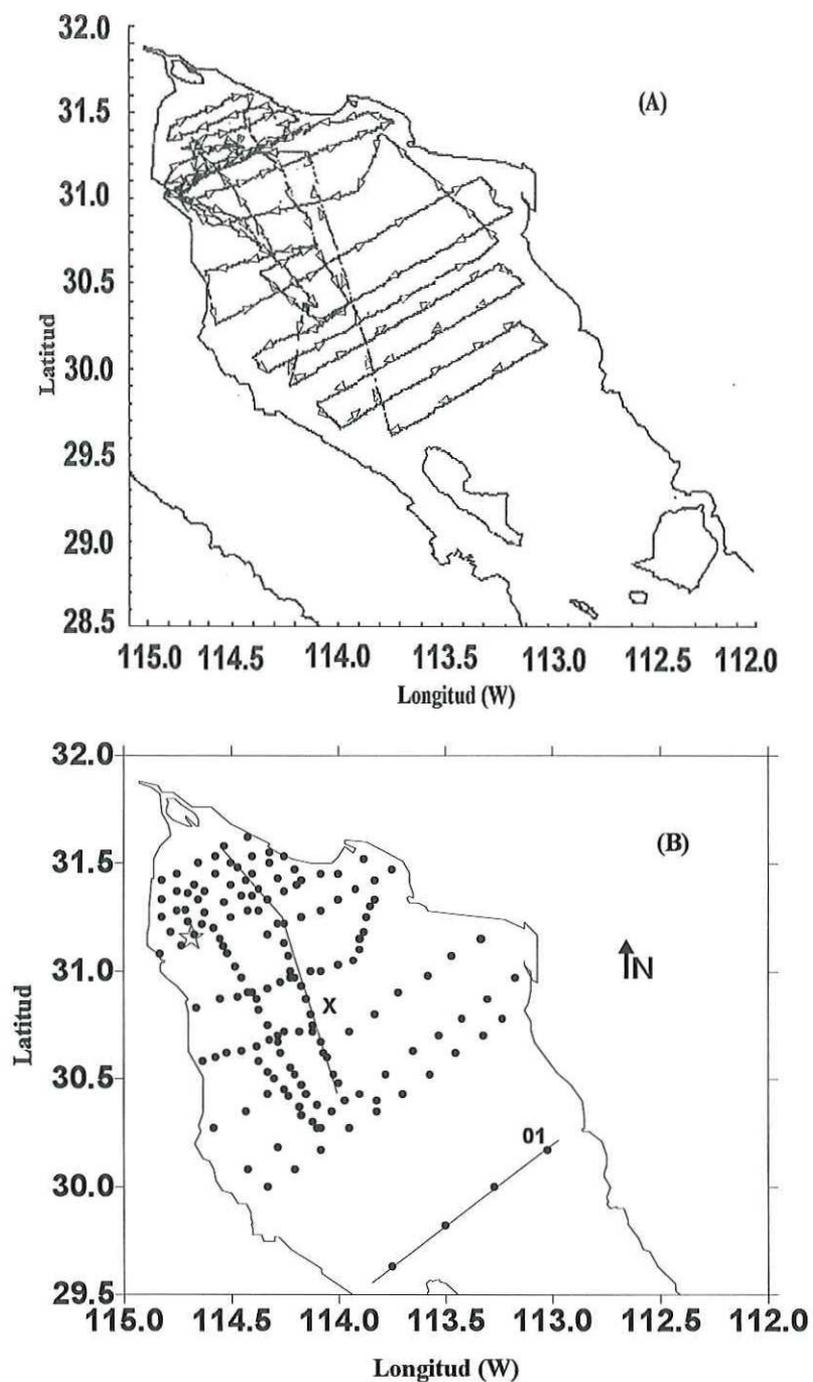


Figura 4.- Localidades de las estaciones de muestreo en la región norte del Golfo de California; (A) Derrota del barco señalizada por las flechas, (B) Estaciones de muestreo indicadas como puntos. X y 01 son transectos y el símbolo estrella sobre el mapa indica la posición de la estación de muestreo BETI (31.13° N 114.68° W).

medidas, se instaló un conducto nuevo de toma de muestras ubicado directamente sobre una banda del barco y a la misma profundidad (2.8 m). Este nuevo sistema fue desmantelado parcialmente el 6 de abril de 1996 (00:20 hs) por una tormenta.

Los datos se obtuvieron cada 10 segundos mediante un CTD-IDRONAUT (Ocean Seven 301, Multiparameter Probe). La distancia recorrida por la muestra desde la toma en el casco del barco hasta el compartimento de flujo continuo del CTD no influyó en forma significativa en la magnitud de las variables fisico-químicas estudiadas ($p > 0.05$).

III.3. Análisis químicos y físicos

Para caracterizar los diferentes componentes del sistema de los carbonatos se deben medir por lo menos dos de las siguientes variables: pH, Alcalinidad, TCO_2 y pCO_2 .

En este trabajo se midió el pH, y la Alcalinidad total se calculó a partir de una Alcalinidad específica constante para las aguas superficiales de todo el Golfo de California y la salinidad. Con estas dos propiedades se calculó la pCO_2 superficial del agua de mar.

El pH se midió mediante un electrodo de vidrio y, para calcular la actividad del H^+ , se utilizó la escala de protones totales en agua de mar (Dickson, 1993). El electrodo de referencia empleado fue una celda de Ag/AgCl en un gel sólido de KCl (3 M). Un cambio de 0.1 mV representa una variación de 0.001 unidades de pH.

La calibración del sensor se realizó diariamente utilizando las soluciones amortiguadoras 2-amino-2-hidroxi-1,3-propanediol o TRIS ($\text{pH} = 8.089$, $t = 25^\circ\text{C}$) y 2-AminoPiridin o AMP ($\text{pH} = 6.785$, $t = 25^\circ\text{C}$). Con ello se obtuvo la pendiente nernstiana

k_n , que en condiciones ideales ($k_n = 2.303RT/F$, $R =$ constante de un gas ideal [$1 \text{ atm } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$], $T =$ temperatura [$^\circ\text{K}$], $F =$ constante de Faraday) posee un valor de 59.16 mV por cada unidad de pH a 25 $^\circ\text{C}$ (Dickson, 1993).

Las ecuaciones empleadas para calcular el pH fueron las siguientes (Zirino y Lieberman, 1985; Fuhrmann y Zirino, 1988):

$$\text{pHx}(t) = \text{pHs}(t) + (\text{Es}(t) - \text{Ex}(t)) / (k_n t / t_c) \quad (7)$$

$$\text{Es}(t) = \text{Es}(t_c) + f_s(t)(t - t_c) \quad (8)$$

$$\text{Ex}(t) = \text{Ex}(t_m) + f_x(t)(t - t_m) \quad (9)$$

$$k_n = -[\text{E8}(t_c) - \text{E6}(t_c)] / [\text{pH8}(S, t_c) - \text{pH6}(S, t_c)] \quad (10)$$

donde:

$\text{pHs}(t)$ = pH del estándar seleccionado a la temperatura t

$\text{pHx}(t)$ = pH de la muestra a la temperatura t

$\text{Es}(t)$ = potencial de calibración a la temperatura t (mV)

$\text{Ex}(t)$ = potencial de la muestra a la temperatura t (mV)

$f_s(t)$ = variación del potencial de la solución buffer con respecto a la temperatura ($\text{mV}/^\circ\text{C}$)

$f_x(t)$ = variación del potencial de la solución muestra patrón con respecto a la temperatura ($\text{mV}/^\circ\text{C}$)

k_n = constante nernstiana del electrodo (mV/pH)

t_c = temperatura de calibración ($^\circ\text{K}$)

t_m = temperatura medida en la celda de flujo continuo del CTD ($^\circ\text{C}$)

t = temperatura de la muestra ($^{\circ}\text{K}$)

$E8(tc)$ = potencial del estándar TRIS a la temperatura de calibración (mV)

$E6(tc)$ = potencial del estándar AMP a la temperatura de calibración (mV)

$\text{pH8}(S,tc)$ = pH del estándar TRIS a la temperatura de calibración y 35 de salinidad

$\text{pH6}(S,tc)$ = pH del estándar AMP a la temperatura de calibración y 35 de salinidad

Los valores de pH de las soluciones amortiguadoras se calcularon a 25°C y 35 de salinidad mediante los algoritmos propuestos por DOE (1994):

TRIS

$$\text{pH8}(S,tc) = (11997 + 3.7669S + 0.00178S^2)T^{-1} - 381.3088 - 0.011634S + 67.63163 \cdot \text{LN}(T) - 0.121538T - \text{LOG}(1 - 0.00106S) \quad (11)$$

AMP

$$\text{pH6}(S,tc) = (111.35 + 5.44875S)T^{-1} + 41.6775 - 0.01568S - 6.20815 \text{LN}(T) - \text{LOG}(1 - 0.00106S) \quad (12)$$

donde S es la salinidad.

Durante condiciones de inactividad, los electrodos fueron sumergidos en una solución de agua destilada con $\text{pH} = 7$, a fin de evitar pérdida de respuesta por procesos de deshidratación. La variación de pH por efecto de una unidad de ΔT y ΔS es de 0.01 y 0.002 unidades respectivamente. La alcalinidad total en el agua de mar (A_T) se define como la concentración de todas las bases (carbonato, bicarbonato y borato son las mayoritarias) que pueden aceptar protones cuando se titulan con HCl hasta ácido

carbónico como punto final. La A_T se puede calcular a partir de la Alcalinidad específica (A_s) y la salinidad (S) mediante la siguiente ecuación:

$$A_T = A_s(S/1.80655) \text{ (mEq Kg}^{-1}\text{)} \quad (13)$$

La alcalinidad específica superficial en el área estudiada se consideró igual a la del resto del Golfo de California, es decir igual a $0.120 \text{ mEq Kg}^{-1}$ (Gaxiola Castro *et al.*, 1978; Zirino *et al.*, 1997). Un cambio en A_s de 0.001 unidades corresponde a una variación de $p\text{CO}_2$ de $2.2 \mu\text{atm}$.

El registro de temperatura se realizó mediante un electrodo de platino tipo Pt 100 de bajo tiempo de respuesta (50 ms), elevada estabilidad (deriva de $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ al año) y precisión ($\pm 0.004 \text{ }^\circ\text{C}$). La salinidad se obtuvo mediante un sensor de conductividad en continuo, cuya exactitud y precisión correspondió a 0.015 y 0.003 respectivamente. Los valores obtenidos fueron calibrados contra un estándar de Copenhague (35.02).

El oxígeno disuelto se midió con un oxímetro polarográfico que es capaz de determinar hasta un 97% de la concentración de gas real en el medio y se calibró en laboratorio por titulación con el método micro-Winkler, siendo el flujo óptimo de análisis superior a 0.62 cm s^{-1} (Canino R., Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC, comunicación personal). Para la calibración "in situ" se consideró el valor del agua en equilibrio con la atmósfera como 100 %. El intervalo de medición fue 0-50 ppm, la exactitud y precisión fue de 0.1 y 0.01 ppm respectivamente. En el análisis del oxígeno superficial sólo se consideraron 154 estaciones de muestreo de las 160 iniciales. Esto se debió a la falta de confiabilidad de los datos obtenidos después del 6 de abril de 1996

(00:20 hs), fecha que coincidió con una tormenta. El tiempo de respuesta de los electrodos para todas las variables medidas no superó en ningún caso los 3 segundos. La $p\text{CO}_2$ en el mar a 1 atmósfera de presión y temperatura “in situ” se estimó a través del pH utilizando las ecuaciones de Weiss (1974), basadas en las constantes de disociación del ácido carbónico (k_1 y k_2) determinadas por Merhbach *et al.* (1973), Hansson (1973) y Dickson (1990a). La solubilidad de CO_2 (α) y la disociación del ácido bórico (k_B) se calcularon con la ecuación de Weiss (1974) y Dickson (1990 b), respectivamente.

$$p\text{CO}_2 = a_H A_C / [k_1 \alpha (1 + 2k_2 / a_H)] \quad (14)$$

donde:

$$a_H = 10^{-\text{pH}} \quad (15)$$

$$k_1 = [a_H][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (16)$$

$$pK_1 = -\log k_1 = 845T + 3.248 - 0.0098S + 0.000087S^2 \quad (17)$$

$$k_2 = [a_H][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (18)$$

$$pK_2 = -\log k_2 = 1377.3/T + 4.824 - 0.0185S + 0.000122S^2 \quad (19)$$

$$k_B = [a_H][\text{H}_2\text{BO}_3^-] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \quad (20)$$

$$\begin{aligned} pK_B = -\ln k_B = & (8966.90 + 2890.53S^{0.5} + 77.942S + 1.728S^{1.5} + 0.0996S^2)/T + \\ & - (148.0248 + 137.1942S^{0.5} + 1.62142S) - (+24.4344 + 25.085S^{0.5} + 0.2474S)\ln T + \\ & - 0.053105S^{0.5}T \end{aligned} \quad (21)$$

$$T_B = 0.00042S/35 \quad (22)$$

$$A_B = T_B (k_B / (a_H + k_B)) \quad (23)$$

$$A_C = A_T - A_B \quad (24)$$

$$\ln\alpha = -60.2409 + 93.4517(100/T) + 23.3585\ln(T/100) + S[0.023517 + \\ - 0.023656(T/100) + 0.0047036(T/100)^2] \quad (25)$$

donde T es la temperatura en °K, S la salinidad, A_B y A_C la alcalinidad de los boratos y carbonatos en mEq Kg⁻¹, respectivamente, y α la solubilidad del CO₂ en el agua de mar expresada en molalidad.

Las pCO₂ estimadas para la superficie se corrigieron por el efecto de la salinidad y la temperatura del gas (Lee y Millero, 1995), empleando un programa en lenguaje C (Apéndice I). Una variación de salinidad y temperatura en una unidad se traduce en un cambio de pCO₂ de 4 y 11 ppm, respectivamente. El pH es el factor que causa la mayor variabilidad de pCO₂, ya que por ejemplo una disminución de 0.1 unidades produce un aumento de la pCO₂ de 88 μ atm. La exactitud y precisión en la estimación de la pCO₂ a partir del pH y la Alcalinidad al 95 % de nivel confianza es ± 20 y ± 6 μ atm (Lee y Millero, 1995).

La determinación de los flujos de CO₂ (F) se basó en el modelo de Liss (1973):

$$F = K \Delta pCO_2 \quad (25)$$

donde:

ΔpCO_2 = Diferencia de pCO₂ entre el agua y el aire (pCO₂ agua - pCO₂ aire) (μ atm)

$K = \alpha k_w 0.24$ (mM m⁻² d⁻¹ μ atm⁻¹)

α = solubilidad del CO₂ (mM m⁻³ μ atm⁻¹)

k_w = transferencia del gas en el agua (cm h^{-1})

$$k_w = 0.17 u_{10} \dots \dots \dots u_{10} < 3.6 \text{ m s}^{-1} \quad (26)$$

$$k_w = 2.85 u_{10} - 9.65 \dots \dots \dots 3.6 < u_{10} < 13 \text{ m s}^{-1} \quad (27)$$

$$k_w = 5.9 u_{10} - 49.3 \dots \dots \dots u_{10} > 13 \text{ m s}^{-1} \quad (28)$$

u_{10} = velocidad del viento a una altura de 10 metros sobre el nivel del mar.

Un flujo positivo implica un transporte de CO_2 del océano a la atmósfera (fuente), mientras que si el signo es negativo el proceso se invierte y el mar es un sumidero. Para la $p\text{CO}_2$ atmosférica se consideraron los valores promedio medidos en la estación de Mauna Loa (Hawaii) (19°N) para las fechas del crucero (360 ppm) (NOAA, 1996).

Las magnitudes de los flujos de CO_2 fueron promediados sobre hora y tomados como flujos instantáneos. El error relativo que se comete al extrapolar un flujo horario a un día es $\leq 400\%$. El error total absoluto y relativo por ejemplo en el cálculo de un flujo diario de CO_2 de $4.45 \text{ mM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ empleando la teoría de errores (Talavera, 1996, apéndice matemático), es de $\pm 3.67 \text{ mM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y 82% respectivamente.

III.4. Información satelital

La temperatura “in situ” medida durante el muestreo fue comparada con la obtenida mediante información satelital, utilizando tres imágenes en infrarrojo del sensor

AVHRR, correspondientes a la etapa inicial (26 de marzo de 1996, 12:27 hs), media (31 de marzo de 1996, 17:21) y final del crucero (9 de abril de 1996, 06:10). Estas fechas abarcan las dos condiciones de marea (sicigia y cuadratura) y fueron seleccionadas a fin de describir la dinámica de las áreas frontales, incluido el frente de marea en la RNGC.

Las imágenes fueron compradas a BIOPESCA y ellos las calibraron según las técnicas de Lauritson *et al.* (1979) y NOAA (1988,1991), que incluyen posicionamiento geográfico, calibración radiométrica, corrección atmosférica y por nubes. La temperatura superficial del mar fue calculada mediante el modelo “split window” (McClain *et al.*, 1985) que tiene en cuenta los coeficientes de regresión entre los valores de temperatura estimados por satélite y los medidos con boyas oceanográficas simultáneamente (Strong y McClain, 1984). La precisión y exactitud de la temperatura satelital es de ± 0.1 y ± 0.5 °C, respectivamente.

Los contornos de temperatura se realizaron en imágenes de 350 x 350 pixeles con la misma paleta de color e intervalo de temperatura (15-24 °C). La distribución de la temperatura también se analizó para encontrar posibles correlaciones con la velocidad y dirección de los vientos medidos durante el crucero.

III.5. Análisis estadístico

Se generaron dos grupos de series de tiempo en la estación de muestreo BETI (31.13° N 114.68° W, profundidad = 15 m), cuya posición coincide aproximadamente con el sector mezclado del frente de marea (figuras 2 y 4). El primero en el período

comprendido entre el 26 de marzo de 1996 (17:09) y 27 de marzo de 1996 (00:33 hs local) en condiciones de marea de cuadratura, y el segundo en el período comprendido entre el 4 de abril de 1996 (14:30) y 5 de abril de 1996 (06:00) en condiciones de marea de sicigia. Se analizaron datos de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, pH y $p\text{CO}_2$ y las series fueron promediados cada minuto mediante un promedio móvil. También se midieron los flujos de CO_2 y la velocidad del viento promediados en forma horaria.

Para conocer la diferencia entre los flujos promedio agua-aire de CO_2 de las dos condiciones de marea se empleó la prueba de t y Welsch, previa validación de normalidad con la prueba de Rankits y homogeneidad de las varianzas (Homocedasia) con la prueba F. La docimasia de hipótesis fue utilizada para determinar diferencias en los promedios de las poblaciones estadísticas (varianza poblacional no conocida) con respecto al valor cero (Sokal y Rohlf, 1995).

III.6. Puesta a punto de la Metodología

La variación del potencial del electrodo de vidrio (E) en función de la temperatura, para las soluciones tampones y la muestra patrón fue significativa ($p < 0.05$) y las pendientes fueron negativas debido a su aproximación a un sistema cerrado (ausencia de agitación durante las mediciones) (figura 5).

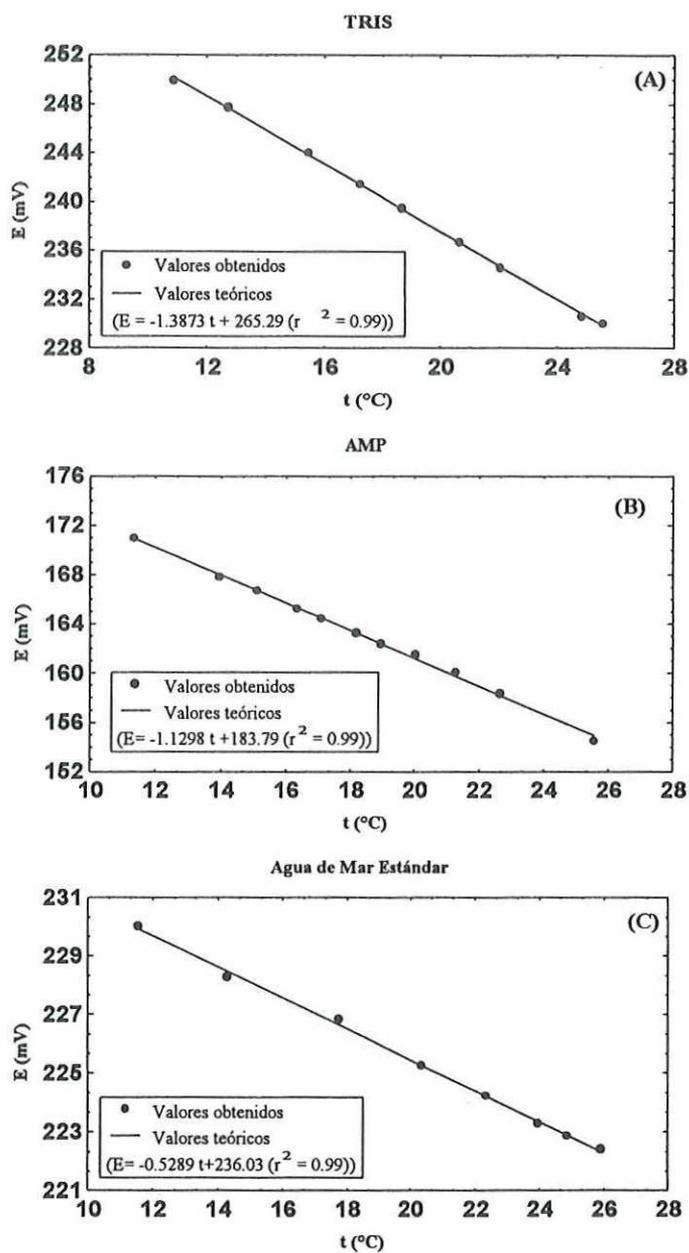


Figura 5.- Variación del potencial del electrodo en función de la temperatura para las soluciones amortiguadoras (A) y (B), y la muestra de agua de mar estándar (C).

La precisión calculada con las soluciones amortiguadoras a temperatura constante fue de ± 0.004 unidades de pH y no se observó deriva en las lecturas durante el recorrido del barco. La pendiente nernstiana (k_n) (ver ecuación 10) se mantuvo constante durante el muestreo con un valor promedio de 56 ± 0.2 mV/pH (± 2 errores estándares, $n = 10$) (figura 6). La variación en la estimación de la pendiente en función del tiempo originada de valores medidos se traduce en un error de ± 0.001 unidades de pH. El cambio de la pendiente nernstiana debido a efectos de la temperatura (histéresis) fue aproximadamente de ± 0.006 mV/°C. Para los cálculos del pH se seleccionó el buffer TRIS por tener un pH más cercano al del agua de mar.

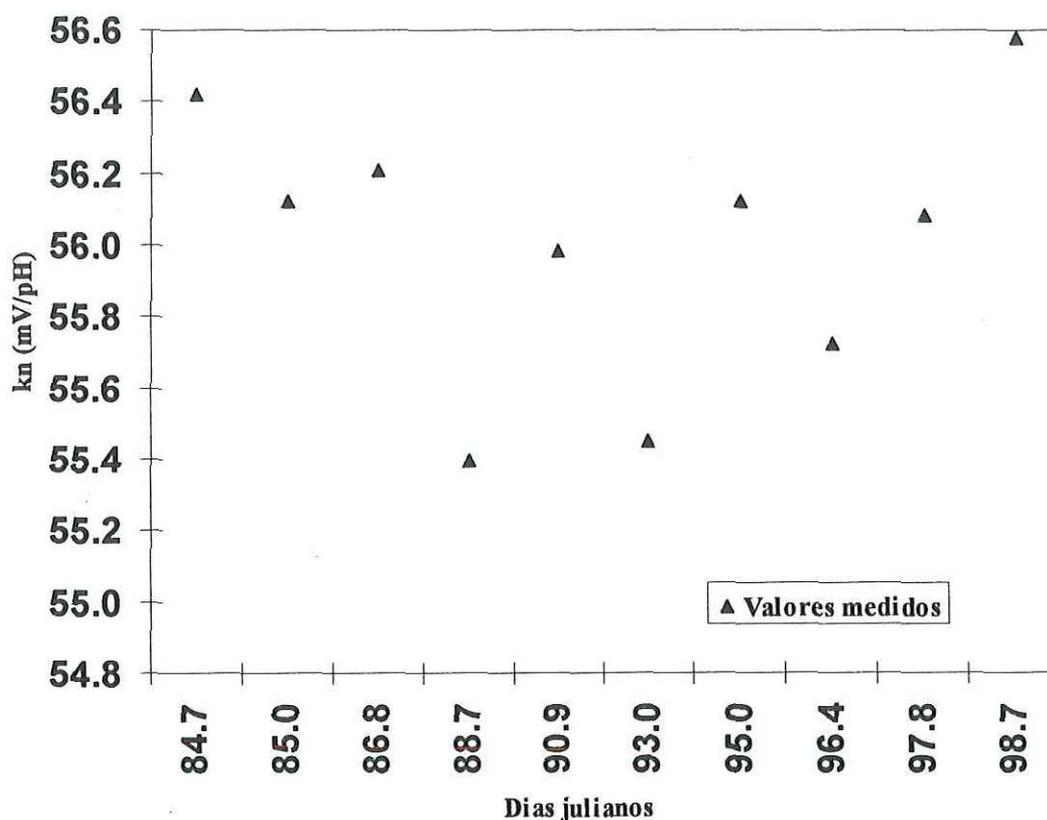


Figura 6.- Evolución de la pendiente nernstiana k_n en función del tiempo.

IV. RESULTADOS

IV.1. Fluctuación espacial de las variables ambientales y las del sistema del dióxido de carbono.

Para conocer el sentido y la magnitud de los flujos de CO₂ en las áreas frontales ubicadas en la RNGC, primero se trató de determinar la posición de estas zonas de transición mediante observación de la temperatura superficial obtenida de imágenes satelitales en distintas etapas del crucero (figura 7).

De las imágenes de infrarrojo se desprende que no existen frentes térmicos claramente definidos, excepto en la región de las grandes islas (Angel de la Guarda y Tiburón). La imagen T₁ a pesar de tener una condición de marea muerta presenta una temperatura superficial bastante homogénea, debido principalmente a la mayor intensidad del viento (velocidad promedio diaria = 5.8 m s⁻¹).

Existen gradientes de temperatura superficial ($\Delta T \geq 1$ °C) en la zona de las islas Angel de la Guarda y Tiburón, entre la isobata de 40 y 60 metros (posición aproximada del frente de marea) y en una franja en forma de semicircunferencia con centro en la cuenca Delfin (posición aproximada del giro anticiclónico). Las temperaturas superficiales estimadas por satélite mostraron un intervalo de variación espacial entre 16 y 20 °C el 26 de marzo, y 18 y 22 °C para el 31 de marzo y el 9 de abril, respectivamente.

En la imagen T₃ a diferencia de T₁, la condición es de sicigia, aunque existe un proceso de mezcla por mareas y viento (velocidad promedio diaria = 6.2 m s⁻¹) más

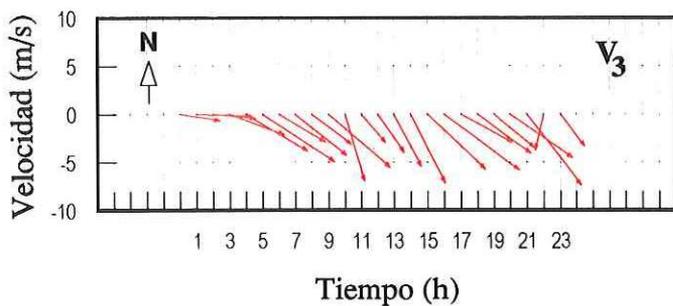
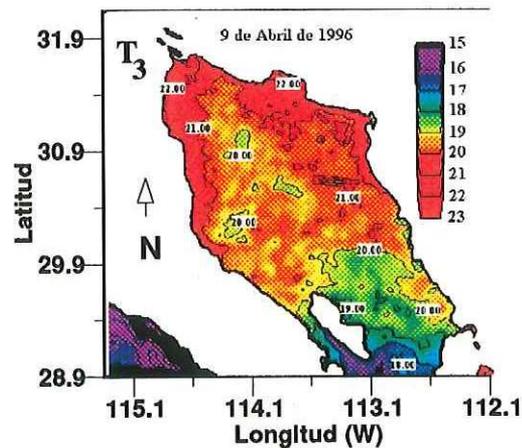
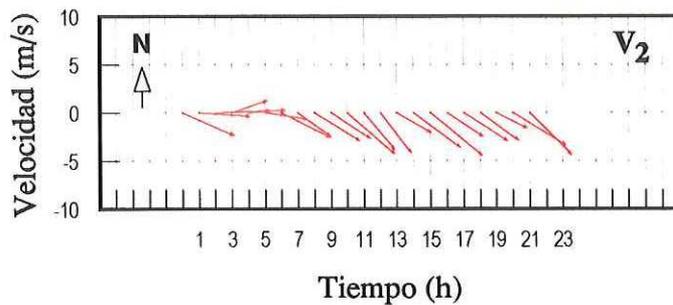
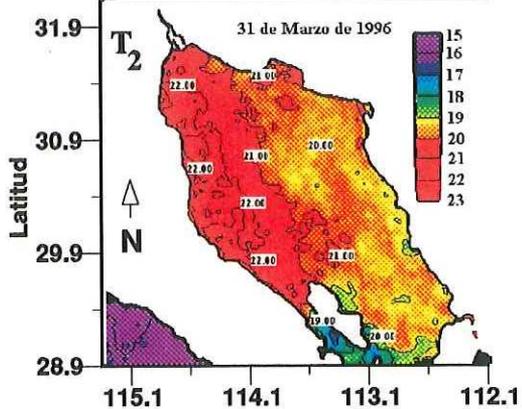
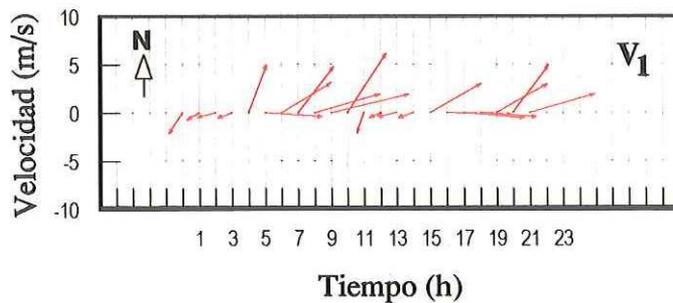
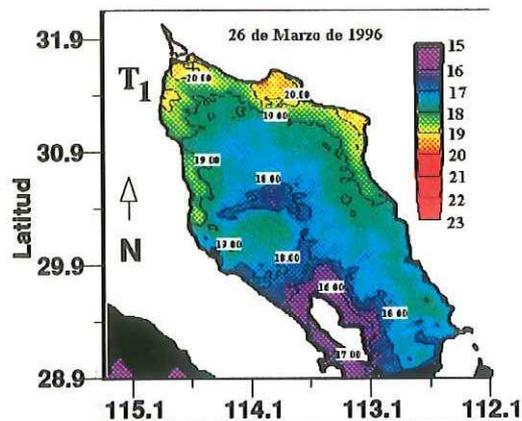


Figura 7.- Temperatura superficial de AVHRR y el viento en diferentes etapas del crucero; T_1 , T_2 , T_3 y V_1 , V_2 , V_3 corresponden a las temperaturas y direcciones de vientos promedio.

importante, el calentamiento por irradiación solar es mayor. En este caso el efecto conjunto del viento y la marea es el incremento de la mezcla vertical de la columna de agua.

En la imagen de satélite de abril se observan pequeños núcleos de agua mas fría (20°) que el resto de la RNGC (con excepción de la región de las islas) distribuidos en la cercanías de los bordes de las cuencas Wagner y Delfin. La imagen T_2 muestra en general un calentamiento en todo la RNGC (velocidad promedio diaria del viento = 3.7 m s^{-1}) con más agua caliente en la costa oeste. Otro fenómeno evidente en las imágenes del AVHRR son las bajas temperaturas ($< 19^{\circ}\text{C}$) en la zona de las grandes islas. En general el agua superficial en las imágenes está más caliente en los lugares someros, excepto en T_2 .

El frente de marea se presentó como una diferencia moderada de temperatura de 0.5°C entre la zona denominada Alto Golfo y el resto de la RNGC en las imágenes T_1 y T_3 , con agua más caliente en la zona mezclada. Según Godinez (1997), el frente de marea se evidencia mejor considerando la diferencia de temperatura, salinidad o sigma-t "in situ" entre la superficie y el fondo del mar (figura 8).

La ubicación del frente estuvo restringida a la isobata de los 40 metros y las mayores diferencias de temperatura se hallaron en la posición $30.4^{\circ}\text{N } 113.8^{\circ}\text{W}$, área que coincide con los límites de la Cuenca Delfin.

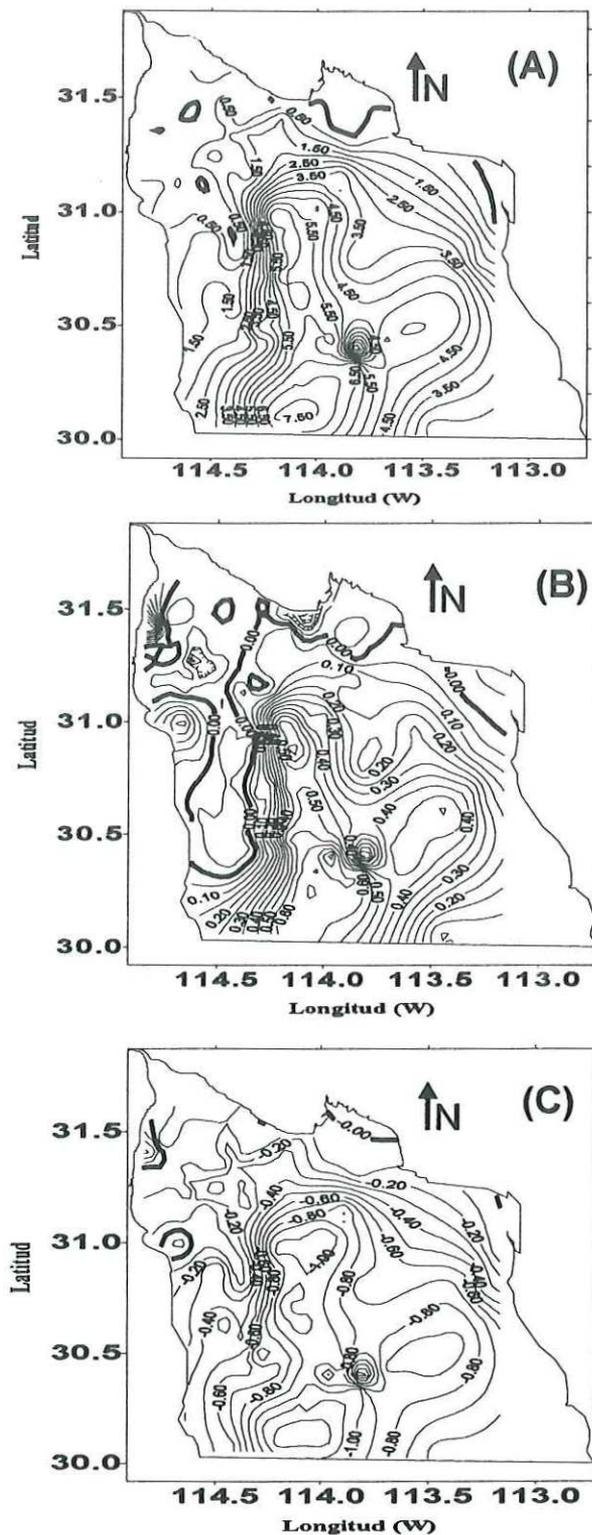


Figura 8.- Diferencias de temperatura (A), Salinidad (B) y Sigma-t (C) entre superficie y fondo en la RNGC para los meses de marzo-abril de 1996; las líneas de contorno gruesas y oscuras simbolizan una diferencia entre la superficie y fondo igual a cero (Godínez, 1997).

La temperatura superficial "in situ" fue bastante homogénea durante el muestreo, presentando valores entre 18.5 y 21.5 °C (figura 9A). El calentamiento superficial se notó en forma moderada hasta en el Alto Golfo, zona caracterizada por la escasa profundidad y la elevada disipación de energía de marea (Argote *et al.*, 1995). Las isolíneas muestran en general bajas temperaturas (<19.4 °C) en la parte sur central de la zona del Alto golfo y sobre la cuenca Delfin hacia la región de las islas siguiendo las isobatas más profundas. La costa oriental presentó las aguas más calientes (>21.4 °C) debido a su menor profundidad, destacándose también zonas con agua más fría. Comparando la figura 7 con la 9A se aprecia que la distribución horizontal de la temperatura superficial "in situ" es una aproximación gruesa a la realidad, ya que los datos no son sinópticos.

La salinidad superficial (figura 9B) evidenció mejor el frente de marea y mostró para la RNGC un intervalo entre 35 y 37.5. Apareció una zona con alto efecto de evaporación al norte de 31° N donde se presentaron los valores máximos (>36.8) disminuyendo hacia el sur, donde la salinidad fue más homogénea.

El oxígeno disuelto superficial se presentó como valores interpolados de porcentaje de saturación (figura 9C), debido a la independencia de este último de la temperatura y salinidad (% saturación de oxígeno disuelto = concentración de oxígeno disuelto x 100 x solubilidad⁻¹). Los valores obtenidos variaron entre 60 y 120 % y en general la RNGC tuvo un promedio por debajo del 100 % de saturación (86.1 %).

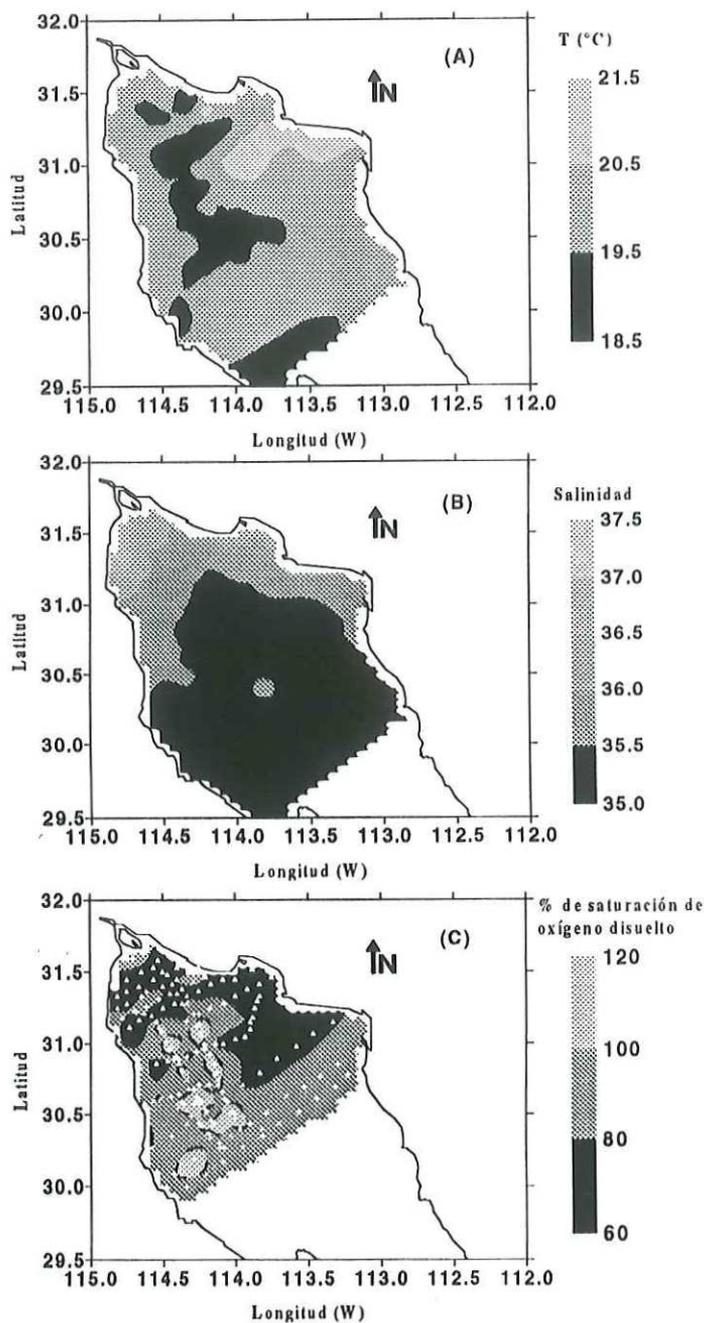


Figura 9.- Temperatura (A), salinidad (B) y porcentaje de saturación de oxígeno disuelto (C) en la región norte del Golfo de California durante inicios de primavera de 1996; los contornos se confeccionaron con el método de interpolación Krigging. Se indica con triángulos blancos las estaciones consideradas (154) en las isolíneas de oxígeno y con líneas punteadas negras el 100 % de saturación.

Los porcentajes de saturación más altos se encontraron en el área de las isobatas más profundas y los más bajos (< 80 %) en el Alto Golfo y a lo largo de la costa este.

El pH superficial estandarizado a 25 °C (figura 10) resultó una mejor variable en la caracterización de las diferencias entre áreas mezcladas y estratificadas, mostrando cambios de hasta 0.01 unidades. Esto se puede apreciar en la gráfica 11, donde se representa la variación espacial del pH superficial y la temperatura para el transecto X (31° 29'N 114° 27' W - 30° 24' N 113 N 52'W) y 01 (29° 40.20' N 114° W - 30° 23.4' N 113.08° W). En el transecto longitudinal a la RNGC (X en la figura 4) se observan zonas donde el pH está en fase con la temperatura (72-85 km desde inicio del transecto) o en desfase (0-15 km desde el inicio del transecto). Los cambios más bruscos de pH se encontraron a 12, 30, 55, 75 y 105 km del inicio del transecto X. La temperatura experimentó un significativo descenso en el intervalo 0-15 km y 120-130 km

El transecto 01 (figura 11B), realizado de este a oeste, muestra en general un incremento del pH en la costa oriental respecto a la occidental de la RNGC. El mayor cambio de pH en la horizontal se registró al inicio del transecto entre 0 y 10 km. En general la temperatura disminuyó hacia el oeste y la mayor variación con respecto a la distancia se halló en el intervalo 30-47 km. La temperatura mínima en el transecto (18.3 °C) se obtuvo al norte de la Isla Angel de la Guarda (100 km desde el inicio) y los valores sobre la Cuenca Delfin fueron irregulares.

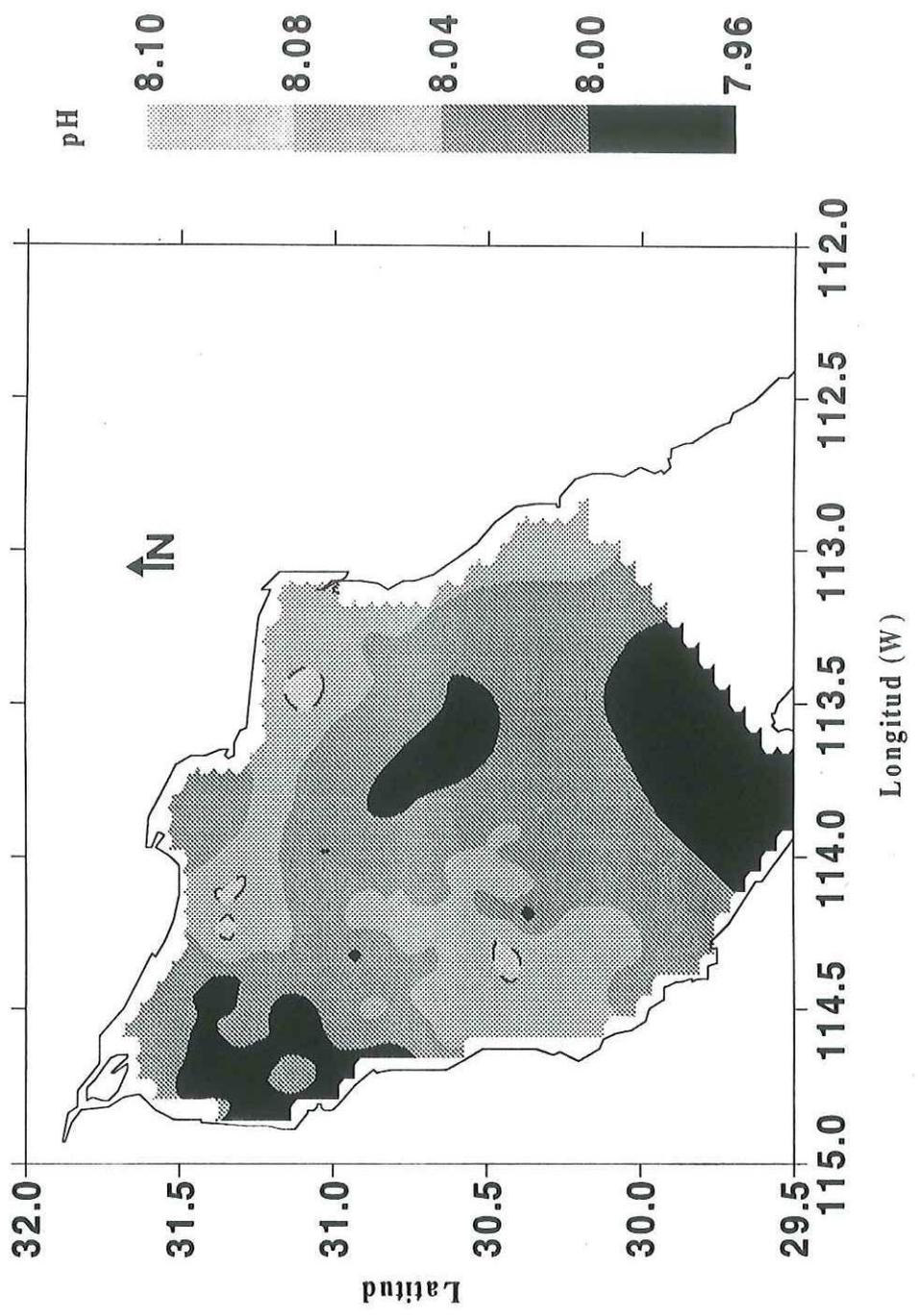


Figura 10.- Distribución de pH corregido a 25 °C en la región norte del Golfo de California durante inicios de la primavera de 1996 ; la línea punteada de contorno negra indica el pH de equilibrio del océano con la atmósfera (Método de interpolación: Krigging).

Los valores de pH encontrados en la RNGC (figura 10) fluctuaron entre 7.96 y 8.10, siendo el valor promedio (8.03) menor al pH de equilibrio con la atmósfera (8.08). Se destaca un “frente de pH” en la línea imaginaria que une las posiciones 30.60° N 114.60° W y 31.50° N 114.20° W, dividiendo aguas con “bajo” pH al norte (intensa mezcla) de aguas con “alto” pH al sur.

En general se distinguen tres áreas diferenciadas por encima del pH de equilibrio en la RNGC. La primera de ellas situada sobre la costa oeste en la posición 30.35° N 114.35° W, una segunda opuesta a la primera sobre la costa este (31.15° N 113.45° W) y la tercera hacia el norte con centro 31.40° N 114.10° W.

Cabe resaltar los bajos valores ($\text{pH} < 7.98$) obtenidos cerca de la isla Ángel de la Guarda (cuenca Delfín) que se distribuyen hacia el norte en dirección a la Cuenca de Wagner. Rodeando a los manchones con “alto pH” ya descritos aparecen aguas por debajo del valor de equilibrio ($\text{pH} < 8.08$), destacándose dos zonas con centro en la posición 30.70° N 113.60° W y 31.40° N 114.80° W respectivamente.

La pCO_2 promediada cada 15 minutos de muestreo y a la temperatura “in situ” se muestra en la figura 12. La distribución de la pCO_2 sigue patrones similares a los del pH pero como imagen de espejo. Los mínimos de pCO_2 (280 μatm) se hallan en los manchones con “alto pH” ya descritos, y los máximos (440 μatm) sobre la costa oeste en el Alto Golfo (31.30° N 114.75° W). Otras zonas con pCO_2 superiores al valor atmosférico aparecen en las posiciones 31.50° N 113.75° W, 30.70° N 113.60° W y en las cercanías de la Isla de Ángel de la Guarda (29.6° N 113.75° W). El Alto Golfo tuvo en

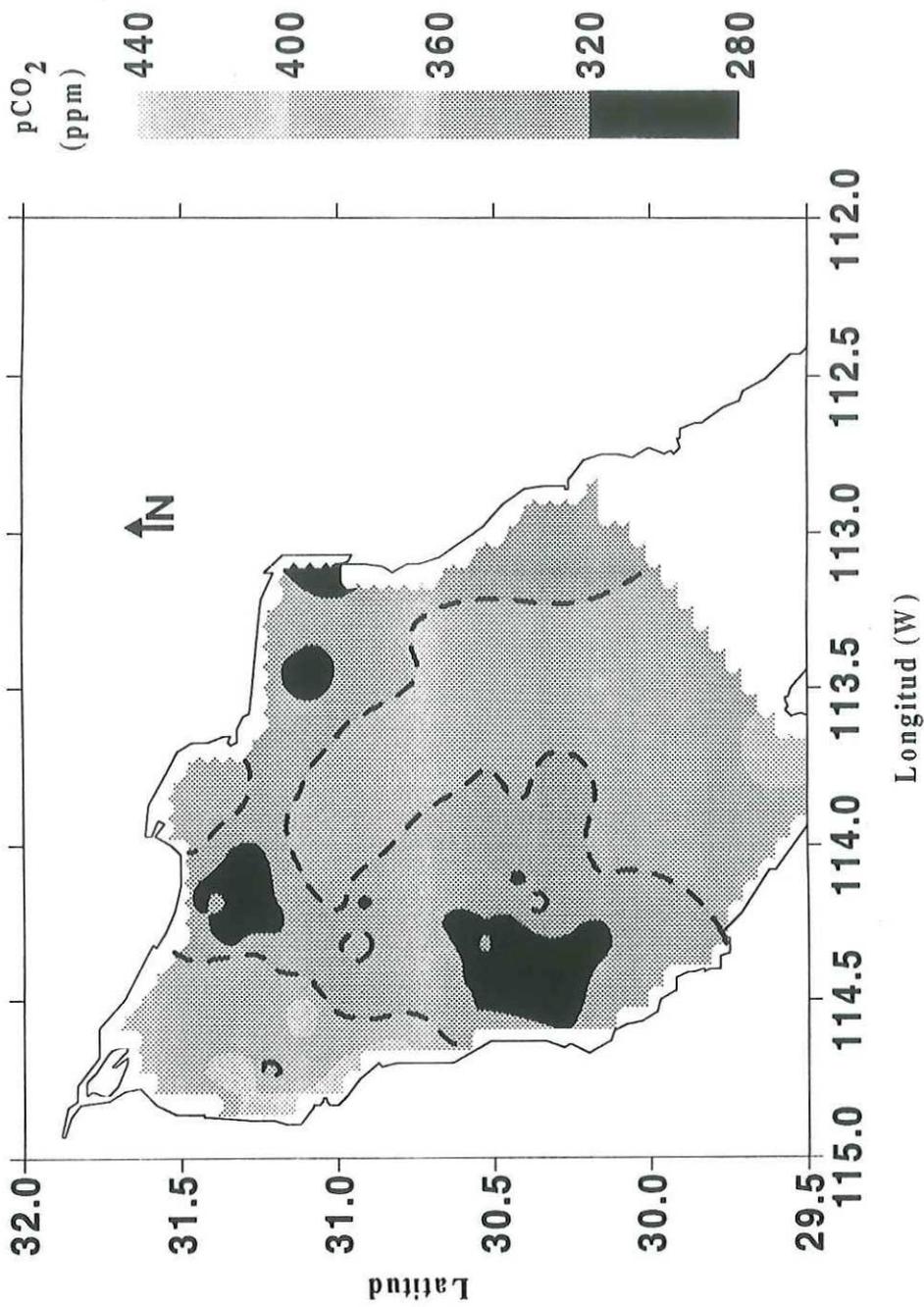


Figura 12.- Distribución de presión parcial de dióxido de carbono en la región norte del Golfo de California durante inicios de la primavera de 1996; la línea punteada de contorno negra indica la presión parcial atmosférica (360 ppm) para la época de estudio (Método de interpolación: Krigging).

general $p\text{CO}_2$ mayores a 360 ppm, excepto en la posición $31.22^\circ \text{ N } 114.75^\circ \text{ W}$, donde también se midieron las salinidades más elevadas (ver figura 9B). El 56 % de las estaciones de muestreo presentaron una $p\text{CO}_2$ inferior al valor atmosférico y la $p\text{CO}_2$ promedio para toda la RNGC fue de 355 ppm.

Las isolíneas de los flujos promedio horarios de CO_2 en la RNGC un flujo promedio entre las diferentes condiciones de la marea (figura 13). Los flujos de dióxido de carbono durante el inicio de la primavera variaron entre -0.27 y $0.24 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Los máximos flujos positivos y negativos se identificaron en las posiciones $31.29^\circ \text{ N } 114.66^\circ \text{ W}$ y $30.48^\circ \text{ N } 114^\circ \text{ W}$ respectivamente, y se debieron en gran parte a las mayores intensidades de viento ($k_w > 20 \text{ cm h}^{-1}$). La velocidad promedio horaria de los vientos durante el crucero fluctuó entre 0.05 y 14.4 m s^{-1} y se obtuvieron constantes de transferencia (k_w) entre 0.01 y 35.6 cm h^{-1} .

En general se diferenciaron dos áreas de flujos de CO_2 con valores promedio significativamente distintos de cero ($p < 0.05$) y un patrón de distribución superficial de F muy parecido al del pH y la $p\text{CO}_2$. La primera zona tuvo un flujo negativo promedio igual a $-0.019 \pm .011 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (intervalo = -0.27 a $0 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 2 Errores estándar, $n = 83$) y coincidió con zonas de alto pH y baja $p\text{CO}_2$ ya mencionadas anteriormente. La segunda zona tuvo un flujo promedio positivo de $.016 \pm .009 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (intervalo = 0 a $.24 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 2 Errores estándar, $n = 66$) y se presentó en aguas con bajo pH y alta $p\text{CO}_2$ como las del Alto Golfo, Cuenca Delfin y sector aledaño a las grandes islas. El flujo horario promedio de CO_2 en la RNGC fue cero ($-.0037 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1} \pm .0077$, $n = 149$, $p > 0.05$).

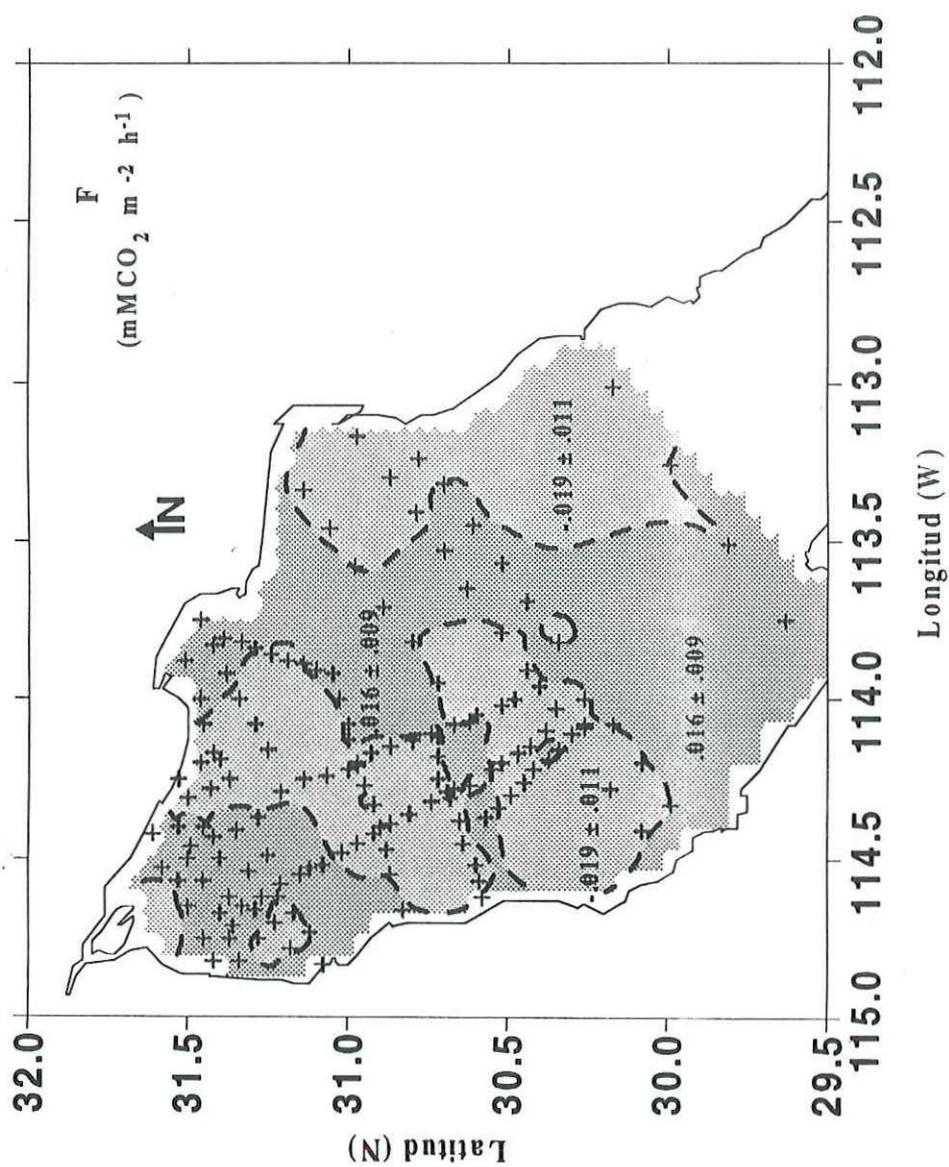


Figura 13.- Distribución de flujos de dióxido de carbono (F) en la región norte del Golfo de California durante inicios de la primavera de 1996; las cruces indican las estaciones de muestreo (149) y la línea punteada de contorno negra indica el flujo neto igual a cero. El valor promedio y el error estándar del flujo horario al 95 % de confianza se señala en cada área para los diferentes intervalos de medición (Método de interpolación: Krigging).

IV.2. Fluctuación temporal de las variables ambientales y las del sistema del dióxido de carbono en la estación BETI.

Los intervalos de variación temporal de temperatura (0.8 °C), salinidad (0.17) y pH (0.03) fueron superiores en casi tres, dos, y cinco veces respectivamente en marea viva que en cuadratura (figura 14 y 15).

El oxígeno, expresado como ppm (partes por millón = solubilidad x %saturación), por el contrario presentó fluctuaciones de 10 veces inferiores en sicigias (0.1 ppm) y fue mayor su concentración que en cuadratura. Ambos pH y oxígeno disuelto fueron mayores en mareas de sicigias que en condición de cuadratura (figura 14B y C, 15B y C).

La temperatura se mantuvo prácticamente constante en marea muerta y tuvo un promedio inferior (19.7 °C) que en marea viva (20.4 °C). La salinidad tuvo un promedio parecido en marea de sicigia (36.05) y de cuadratura (36.09), siendo los valores prácticamente constantes en esta última condición. El pH estandarizado a 25°C permaneció constante en marea muerta presentando valores promedio más bajos (7.95) que en sicigia (7.98-8.00).

La pCO₂ sólo tuvo variaciones significativas en función del tiempo en marea viva, teniendo en cuenta que la precisión del método es $2\sigma = 20 \mu\text{atm}$ (figura 16B). En marea viva el valor promedio de pCO₂ fue significativamente menor (405 ± 4 ppm, $n = 15$, $p < 0.05$) que en cuadratura (435 ± 1 ppm, $n = 7$). El pH se encontró en fase opuesta con respecto a la temperatura,

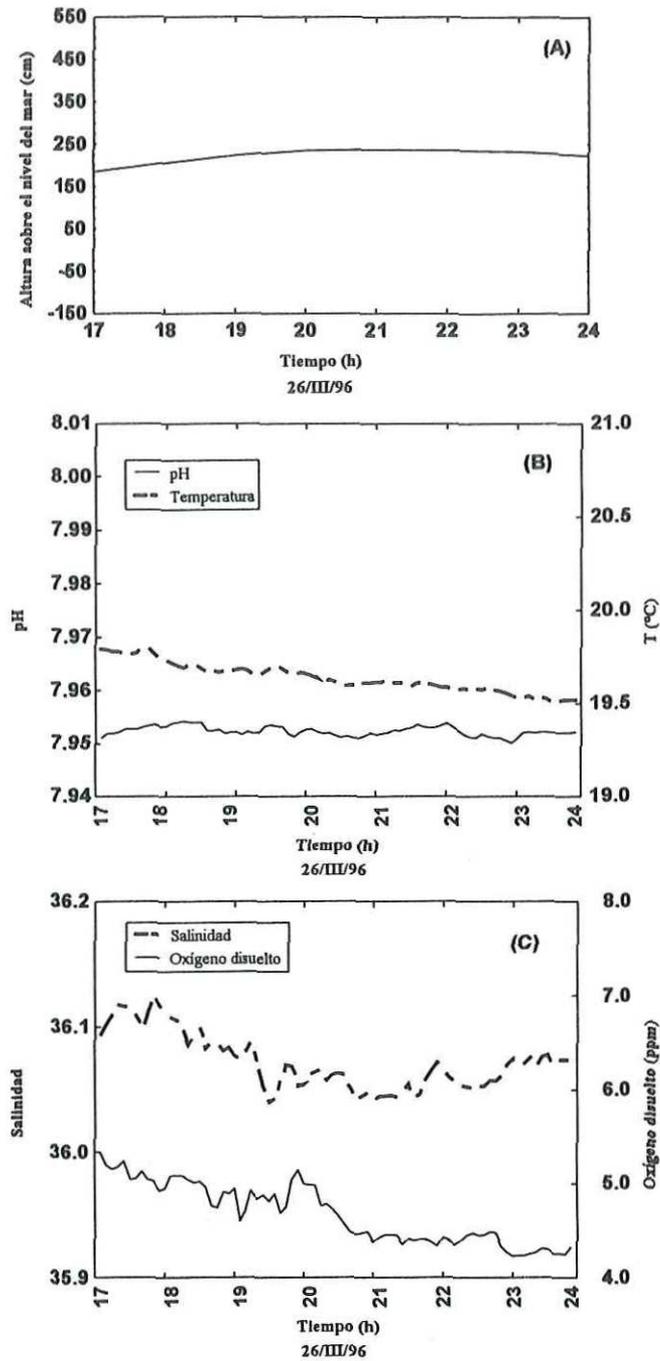


Figura 14.- Variación temporal de pH (B), Temperatura (B), oxígeno disuelto (C) y salinidad (C) en condiciones de marea muerta (A) en la estación BETI.

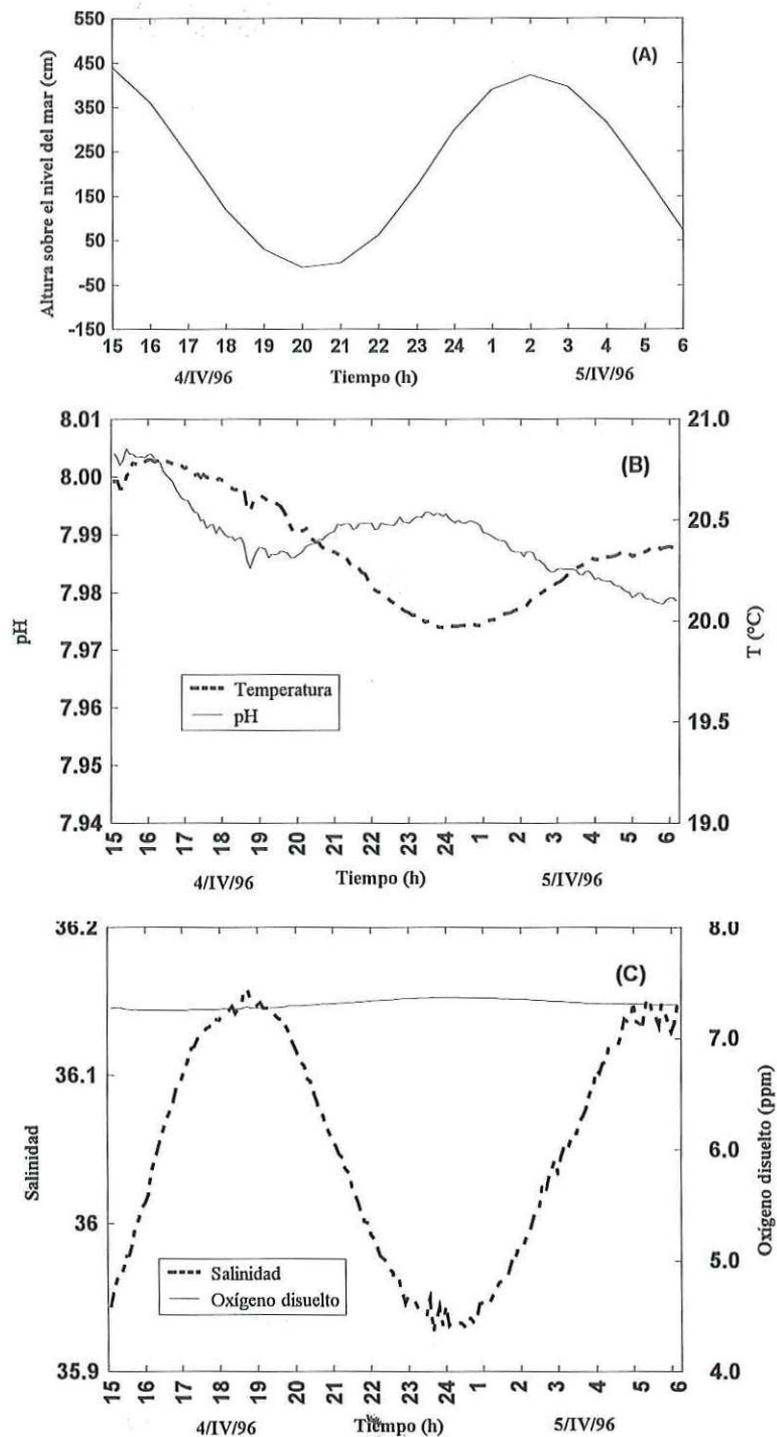


Figura 15.- Variación temporal de pH (B), Temperatura (B), oxígeno disuelto (C) y salinidad (C) en condiciones de marea viva (A) en la estación BETI.

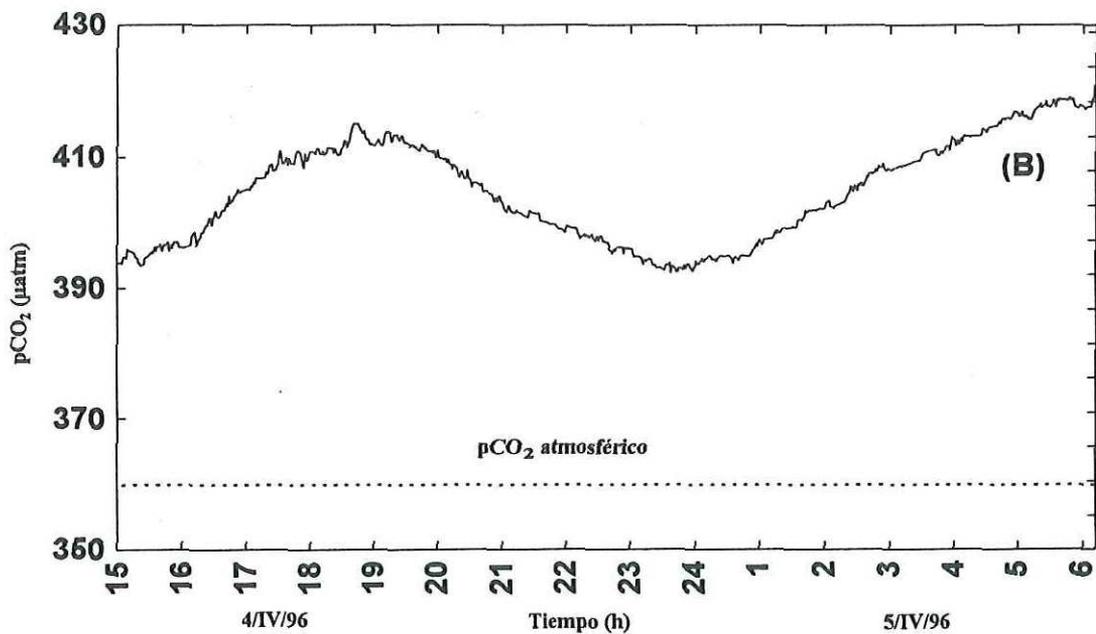
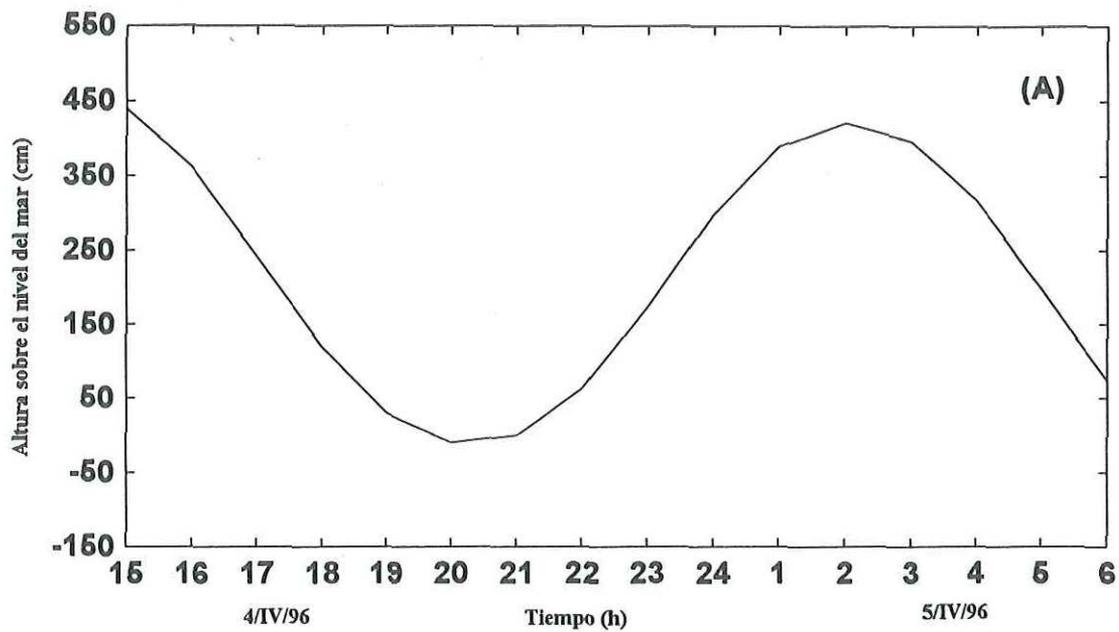


Figura 16.- Variación temporal de la $p\text{CO}_2$ y la marea en condiciones de marea viva en la estación BETI; (A) marea, (B) $p\text{CO}_2$.

la salinidad y la $p\text{CO}_2$ en marea viva. Se presentó una relación positiva entre la temperatura, la salinidad y la $p\text{CO}_2$. El comportamiento de la $p\text{CO}_2$ fue determinado en ambas condiciones de marea por el pH, mostrando una tendencia negativa con el nivel del mar en marea viva (figura 16).

El flujo horario promedio de CO_2 fue igual en marea de cuadratura ($0.0048 \pm 0.0032 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $n = 14$) que en sicigia ($0.0011 \pm 0.0004 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $n = 7$) ($p > 0.05$). La variación de los flujos a lo largo del día fue significativamente mayor ($p < 0.05$) en marea muerta ($\text{CV}(\%)_{\text{cuadratura}} = 159$, $\text{CV}(\%)_{\text{sicigia}} = 74$).

La velocidad promedio horaria del viento y su variación en función del tiempo fue mayor en marea muerta ($u_{10\text{promedio}} = 0.7 \text{ m s}^{-1}$, $\text{CV}(\%)_{\text{cuadratura}} = 100$) en relación a la viva ($u_{10\text{promedio}} = 0.5 \text{ m s}^{-1}$, $\text{CV}(\%)_{\text{sicigia}} = 77$). La constante de transferencia k_w varió entre $0.03\text{-}0.5 \text{ cm h}^{-1}$ y $0.03\text{-}0.2 \text{ cm h}^{-1}$ para la marea muerta y viva respectivamente.

La diferencia promedio de $p\text{CO}_2$ entre el océano y la atmósfera también fue mayor en marea de cuadratura (74.8 ppm) que en sicigia (44.7 ppm). A partir de los valores promedio de velocidad del viento y $p\text{CO}_2$ en el tiempo, los flujos máximos y mínimos de CO_2 que se pudieron calcular para ambas condiciones de marea para la estación BETI se detallan en la tabla 1.

Tabla I.- Variación de los flujos de CO₂ en la estación BETI en dos regímenes de marea. $\Delta p\text{CO}_2\text{min}$ y $\Delta p\text{CO}_2\text{max}$ = diferencia promedio horaria de presión parcial mínima y máxima de CO₂ entre el agua y la atmósfera (μatm), $V\text{min}$ y $V\text{max}$ = velocidad promedio horaria del viento mínimo y máximo (m s^{-1}), $F\text{max}$ y $F\text{min}$ = flujo promedio horario de CO₂ máximo y mínimo ($\text{mM m}^{-2} \text{h}^{-1}$).

Marea	$\Delta p\text{CO}_2$		Viento		Flujo de CO ₂	
	$\Delta p\text{CO}_2\text{min}$	$\Delta p\text{CO}_2\text{max}$	$V\text{min}$	$V\text{max}$	$F\text{min}$	$F\text{max}$
Muerta	73.1	77.3	0.13	2.95	0.0007	0.006
Viva	33.6	57.7	0.15	1.52	0.0003	0.003

De la tabla 1 se infiere que los flujos horarios promedio de CO₂ fueron positivos en las dos condiciones de marea y los mismos presentaron diferencias significativas del valor cero ($p < 0.05$). La magnitud máxima de los flujos horarios de CO₂ se encontró en marea muerta y la mínima en condiciones de sicigias para la estación BETI.

La variabilidad interna de los flujos horarios de CO₂ promediada sobre minuto es de aproximadamente un 60%. El flujo integrado por minuto puede ser hasta un orden de magnitud más grande que el promedio horario.

V. DISCUSIÓN

El cálculo de la $p\text{CO}_2$ a partir del pH estandarizado a 25 °C y corregido posteriormente a la temperatura "in situ", resultó satisfactorio y no difirió significativamente ($\pm 6 \mu\text{atm}$) de los valores obtenidos trabajando directamente con el pH a temperatura "in situ". Las diferencias observadas entre valores medidos de $p\text{CO}_2$ directos y calculados a través del pH pueden ser de hasta 20 ppm (Butler y Mackey, 1992).

Considerando los errores en los flujos de CO_2 debido al empleo del modelo bicapa de Liss (1973), la dependencia de la temperatura de la constante de transferencia calculada en este trabajo a 20 °C se traduce en una incertidumbre del 10 %. En general los errores debidos al cálculo de la $p\text{CO}_2$ son menores que los errores originados en la medición de k_w . Los errores de estimación en el cálculo de los flujos van mas allá del propósito de este trabajo y los flujos obtenidos corresponden a una magnitud mínima.

Analizando la temperatura superficial del mar, la ubicación del frente de marea en la región norte del Golfo de California no se apreció claramente durante el período de estudio. Este frente ya descrito por Argote *et al.* (1995), comienza a manifestarse mejor para la época de estudio en profundidad (isolíneas perpendiculares a la topografía) (Lavín M., CICESE, comunicación personal). Debido a ésto el fenómeno se evidenció mejor cuando se consideraron las diferencias entre superficie y fondo de temperatura, salinidad y sigma-t.

El período de muestreo en particular (inicios de primavera) correspondió a una etapa de transición en el golfo, debido al incremento de los flujos de calor netos hacia el mar que ocasionó en gran medida un aumento en la estratificación de la columna de agua (Lavín M., CICESE, comunicación personal). Por ejemplo, Lavín y Organista (1988) encontraron un incremento del flujo promedio de calor en la interfase océano-atmósfera de 88 a 162 W m⁻² (zona lejos de la costa) entre marzo y abril. Esta es una de las razones por la cual no se distinguió claramente el frente de marea con la temperatura superficial. La otra es debida a las relativamente menores velocidades de corrientes de marea (Lavín *et al.*, 1997) que se presentan en la RNGC (excepto la zona de las islas) con respecto a otras áreas con frentes como por ejemplo la plataforma submarina del Mar de Irlanda (Richardson *et al.*, 1985), donde pueden alcanzar velocidades promedio tres veces superiores.

El pH fue la variable más sensible no solamente a la ubicación del frente de marea propiamente dicho, que coincide con el “frente de pH”, sino también a otros rasgos hidrográficos como la presencia de frentes topográficos (bordes de las cuencas y Canal de Ballenas) y giros. Durante el período de estudio la distribución del pH estuvo afectada por un giro anticlónico sobre la cuenca Delfín ya descrito por modelos teóricos (Carrillo-Bibriezca, 1995; Beier, 1997) y mediciones directas usando derivadores ARGOS (Lavín *et al.*, 1997).

Analizando el pH y la temperatura en el transecto longitudinal a la RNGC (X), se determinó aproximadamente la ubicación del frente de marea y dos áreas frontales

originadas en la plataforma submarina (límites de las cuencas) a aproximadamente 53, 55 y 105 km del inicio (velocidad promedio del barco 15 km h^{-1}). Los cambios de topografía, sumados a la acción de la marea, ocasionan una circulación vertical como por ejemplo en la cuenca de Wagner (Lavín *et al.*, 1995), que acarrea agua “vieja” del fondo con bajo pH debido a la respiración. El pH se comportó en general en fase opuesta a la temperatura en las áreas frontales. Estas observaciones confirman las realizadas por Zirino *et al.* (1986) y Zirino y Lieberman (1985) en el Golfo de California, sugiriendo una correlación negativa de estas dos variables en zonas frontales con eventos de surgencia (Simpson y Zirino, 1980).

El pH fluctuó en el area estudiada entre 7.96 y 8.10, que corresponden a los valores hallados por otros autores en zonas aledañas para la misma época del año (Hidalgo-González, 1993). La distribución de la $p\text{CO}_2$ superficial fue determinada básicamente por el pH y en menor medida por la temperatura y la salinidad, mostrando diferencias de 88.3, 1.0 y 0.5 μatm por la variación en una décima de unidad de cada una de estas variables.

La $p\text{CO}_2$ superficial fluctuó en la componente espacial entre 280 y 440 ppm. Una posible explicación a estas variaciones en la RNGC se basa en varios procesos físicos y biológicos que actúan simultáneamente. En general la RNGC en condiciones de “invierno” (inclusive la época de estudio en forma parcial) se halla mezclada por acción del viento y la marea, lo que ocasiona movimientos verticales de agua ricas en nutrientes y CO_2 . Esto se observa en áreas donde según Argote *et al.* (1995) existe la mayor disipación de energía

por la componente M_2 de la marea, como por ejemplo sobre el umbral entre las cuencas Wagner y Delfin, en el Alto Golfo de California y en la zona de las grandes islas. Hidalgo-González *et al.* (1997) hallaron una tendencia creciente en los valores de pCO_2 desde el sur del Golfo de California hasta la zona de mezcla alrededor de las islas en verano y encontraron las mayores pCO_2 en este último sitio.

Los gradientes horizontales de pCO_2 se produjeron en las áreas frontales, incluido el frente de marea. Estos resultados concuerdan con los de Zirino *et al.* (1997) y Simpson (1985). Butler y Mackey (1992) también obtuvieron resultados comparables con nuestro trabajo, ya que encontraron variaciones horizontales de la pCO_2 muy intensas debidas a la presencia de un frente de convergencia entre aguas subantárticas y subtropicales, ubicado alrededor de Nueva Zelanda.

La región del Alto Golfo presentó en general valores superiores al atmosférico ($pCO_2 > 360$ ppm). Hacia el sector estratificado del "frente de pH" se encuentran áreas con pCO_2 menores a 340 ppm que coinciden con altas concentraciones de clorofila. Estos valores de clorofila fueron comunicados personalmente por Nieto Garcia E. (CICESE). También se observaron altos valores de pCO_2 en el sector estratificado sobre la posición $31^\circ N 114.75^\circ W$, $30.70^\circ N 113.60^\circ W$ y la zona aledaña a la Isla Angel de la Guarda. Esta distribución de la pCO_2 posiblemente esté relacionada, según los modelos de circulación (Beier, 1997; Argote *et al.*, 1997), con la presencia de giros ciclónicos y anticiclónicos en la RNGC. La pCO_2 sobre el giro anticiclónico principal tiende a

aumentar hacia el centro en alrededor de 20 μatm debido a la mayor temperatura y el bajo pH.

El incremento de la pCO_2 causado por procesos de precipitación biogénica (Gatuso *et al.*, 1995), no parecería ser un mecanismo muy importante en el ambiente estudiado debido a la ausencia de corales y a las bajas biomásas de organismos con exoesqueletos de carbonatos (Ferreira V., CICESE, comunicación personal).

Los flujos de CO_2 variaron espacialmente en el intervalo de -0.27 a $0.24 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y estas variaciones fueron más importantes que en la escala temporal. Hidalgo-González (1993) calcularon flujos en primavera desde la boca del Golfo de California hasta las islas Ángel de la Guarda y Tiburón hallando valores entre 0.125 y $0.708 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. En general la RNGC tuvo flujos de CO_2 cuyo valor promedio calculado no fue significativamente distinto de cero ($p > 0.05$). Esto significa que en términos generales los procesos biológicos (ej.: fotosíntesis) y físicos (ej.: mezcla vertical) estuvieron balanceados.

Los flujos promedio de CO_2 positivos estuvieron asociados especialmente a zonas de mezcla como por ejemplo el umbral entre la Cuenca de Wagner y Delfin, el Alto Golfo y el sector de las grandes islas. Las áreas con flujos promedio negativos se ubicaron en la posición $31.22^\circ\text{N } 114.75^\circ\text{W}$ (Alto Golfo), en el “frente de pH” y en los manchones “con alto pH” distribuidos hacia el norte. El efecto sumidero en el primer caso estaría relacionado con la elevada salinidad y en los dos últimos con la presencia de fitoplancton (García Nieto E. , comunicación personal).

Las fluctuaciones temporales de la $p\text{CO}_2$ fueron de 432 a 439 ppm y 395 a 420 ppm para la condición de cuadratura y sicigia, respectivamente. La $p\text{CO}_2$ promedio fue significativamente mayor en condición de cuadratura ($p < 0.05$) debido posiblemente a la menor evasión de CO_2 por la disminución de la mezcla. La fluctuación de la $p\text{CO}_2$ en el tiempo fue significativa en marea de sicigia (25 ppm) a diferencia de cuadratura, y estuvo relacionada fundamentalmente con el movimiento de advección horizontal de la marea. Este fenómeno también fue observado en el mismo crucero con sedimentos suspendidos (Alvarez-Sánchez L.G., CICESE, comunicación personal). La mezcla vertical tiene una menor importancia en la variación de la $p\text{CO}_2$ porque la estación de muestreo BETI es un sitio relativamente somero, donde no existe posibilidad de acarreo de aguas ricas en CO_2 de cuencas profundas.

Las variaciones de temperatura disminuyeron en marea muerta debido a la mayor estratificación de la columna de agua por la menor amplitud de mareas. También se observa en general una temperatura promedio mayor en sicigias ($20.4\text{ }^\circ\text{C}$) debido al aumento de irradiación solar en abril con respecto a marzo. En la estación de muestreo BETI se obtuvieron diferencias aire-agua de $p\text{CO}_2$ horarios ($\Delta p\text{CO}_2$) de hasta 77.3 ppm. Las $\Delta p\text{CO}_2$ promediadas en el día en mareas muertas y vivas fueron de 74.8 y 44.7 ppm respectivamente. Frankinoulle (1988) midiendo $p\text{CO}_2$ en continuo en el Mar de Liguria mediante un analizador de infrarrojo, obtuvo variaciones diarias de hasta 158 ppm.

Si comparamos la RNGC con el sur del Golfo para un determinado periodo del año también podríamos decir que las fluctuaciones de $p\text{CO}_2$ superficial son de mayor

magnitud en el norte, debido fundamentalmente a las variaciones de temperatura y energía cinética de mezcla.

Analizando las variaciones temporales de los flujos de CO₂ en la estación BETI (Alto Golfo), encontramos que el flujo horario promedio de CO₂ no cambió en forma significativa ($p > 0.05$) con respecto a las diferentes condiciones de marea. A diferencia de este trabajo Hidalgo-González *et al.* (1997), trabajando en verano en la zona del Canal de Ballenas, encontraron una modulación quincenal en los flujos, siendo hasta cinco veces mayores en condiciones de marea de postsicigia. Estos autores atribuyeron como fuentes importantes de variación del intercambio además del ciclo de marea, los vientos los cuales fueron inferiores en tres veces en mareas postmuertas. En su caso la mezcla por fenómenos asociados a la marea fue muy importante porque la profundidad del fondo permitió el acarreo de parcelas de agua de hasta 500 m de profundidad a la superficie.

Los flujos horarios de CO₂ en la estación BETI fueron positivos y diferentes de cero en las dos condiciones de marea ($p < 0.05$). Las variaciones horarias de F en marea muerta fueron mayores que en marea viva ($p < 0.05$). Las fluctuaciones de F en la escala diaria fueron determinados por la acción conjunta del viento y la diferencia de pCO₂ en la interfase atmósfera-océano ($\Delta p\text{CO}_2$), siendo este último factor no determinante en marea muerta.

Los flujos de calor durante el período de estudio no tuvieron un papel relevante directo en las variaciones de los flujos de CO₂. Según Mann y Lazier (1991), podríamos calcular la diferencia de temperatura que alcanzarían los primeros 15 metros de la columna

de agua (profundidad de la capa de mezcla) en la escala diaria a partir del flujo de calor neto (Q). Este cálculo es válido si el 75 % del calor total que es absorbido en el mar se retiene en la capa de mezcla y se considera un coeficiente de atenuación de la luz constante. Por ejemplo en abril el flujo de calor (Lavín *et al.*, 1995) es de aproximadamente 162 W m^{-2} lo que equivale a un incremento de temperatura diaria de $0.06 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una variación de la pCO_2 en el agua de $1 \text{ } \mu\text{atm}$. El papel principal de los flujos de calor en la pCO_2 es indirecto, a través de una mejor estratificación que permite un acercamiento al equilibrio de pCO_2 entre el agua y aire.

En general los valores máximos y mínimos de los flujos estuvieron fuertemente relacionados con los vientos como se demuestra en sus constantes de transferencia. Por ejemplo, un cambio pequeño de 1 m s^{-1} en la velocidad promedio del viento de 1 a 2 m s^{-1} se traduce en una variación positiva del flujo de CO_2 de casi dos veces, que es importante si lo comparamos con el cambio de pCO_2 (20 ppm) para el mismo incremento del flujo.

En este trabajo sólo se midió el intercambio de CO_2 a principios de primavera, época que se encuentra dentro las condiciones de “invierno” del Golfo de California (Roden, 1958), es decir de octubre a mayo. El flujo de CO_2 promedio obtenido de marzo a abril de 1996, fue cero ($-0.0037 \pm .0077 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no diferente de cero con $p > 0.05$) y la pCO_2 promedio ($355 \pm 5 \text{ ppm}$) no fue significativamente diferente del valor atmosférico. Hidalgo-González (1993) obtuvo para el Canal de Ballenas en el Golfo de California las máximas pCO_2 en marzo-abril. Esto estaría relacionado con la menor estratificación encontrada en esta época (Lozano-Oaxaca, 1991) y las intensas corrientes

de marea que pueden tener velocidades de hasta tres veces superiores al resto de la parte norte del Golfo.

Teniendo en cuenta el flujo de CO₂ promedio calculado durante el período de estudio, la RNGC tuvo un intercambio neto con la atmósfera igual a cero. Wong *et al.* (1995) mostraron que el Pacífico Norte (25°-35° N) en primavera, se comporta como un sumidero de CO₂ (-0.13 mM m⁻² h⁻¹). Watson *et al.* (1991) observaron en el Atlántico Norte el mismo efecto pero en verano (pCO₂ = 320 ppm) y en primavera el sentido de los flujos fue inverso (pCO₂ = 360 ppm) debido a la disminución del fitoplancton por la mayor turbulencia. Codispoti *et al.* (1982) halló que el Mar de Bering era una fuente de CO₂ hacia la atmósfera en marzo-abril (pCO₂ = 339 ppm) y sumidero en abril-mayo (pCO₂ = 125 ppm) por el incremento de la actividad fotosintética. Kempe y Pegler (1991) llegaron a la conclusión que el Mar del Norte es un sumidero de CO₂ de mayo a junio (-0.08 mM m⁻² h⁻¹) a pesar de la temperatura elevada que disminuye el pH, pero según Weichart (1985) el sentido de intercambio puede invertirse en invierno.

VI. CONCLUSIONES

El pH fue la variable más importante en nuestro estudio para la caracterización de los rasgos hidrográficos de la RNGC como por ejemplo el frente de marea, el cual no fue evidenciado por la temperatura superficial. El pH promedio estuvo en general por debajo del valor de equilibrio con la atmósfera y su distribución fue reflejo de las condiciones de circulación en la RNGC.

El comportamiento de los flujos de CO₂ en la superficie de la región norte del Golfo de California, correspondió básicamente a la distribución del pH. Las variaciones horizontales de la pCO₂ y los flujos de CO₂ (F) fueron más grandes que las temporales. En general la región norte del Golfo de California presentó aguas con pCO₂ en condiciones cercanas al equilibrio con la atmósfera (pCO₂ promedio = 355 ppm), salvo en los frentes, giros y áreas mezcladas como las del Alto Golfo.

Los flujos promedio de CO₂ negativos estuvieron asociados fundamentalmente al "frente de pH", y los positivos a lugares de mezcla. El efecto sumidero (pCO₂ < 360 ppm) en algunas estaciones del Alto Golfo estuvo relacionado con la elevada salinidad a diferencia del resto de la RNGC, donde los procesos biológicos fueron más importantes.

La pCO₂ promedio en la estación BETI (Alto Golfo) fue mayor en marea de cuadratura ($p < 0.05$), mientras que F no presentó diferencias significativas con respecto a las diferentes condiciones de marea ($p < 0.05$). La pCO₂ promedio sólo tuvo variaciones

significativas en el tiempo en marea de sicigia ($p < 0.05$), mostrando una mayor relación con la advección de la componente M_2 .

El flujo promedio horario de CO_2 fue positivo y diferente de cero en las dos condiciones de marea ($p < 0.05$). Por lo tanto la estación BETI, ubicada en un área de intensa mezcla, se comporta para el período de estudio como una fuente de CO_2 hacia la atmósfera. La variación del flujo horario promedio de CO_2 fue mayor en marea de cuadratura ($p < 0.05$). El flujo de CO_2 fue determinado por la acción conjunta del viento (k_w) y la diferencia de $p\text{CO}_2$ en la interfase atmósfera-océano ($\Delta p\text{CO}_2$), siendo este último un factor no determinante en condición de cuadratura.

En general los valores máximos y mínimos de los flujos de CO_2 estuvieron fuertemente relacionados con los vientos como se demuestra en sus constantes de transferencias. El flujo de CO_2 promedio obtenido en forma global (dos condiciones de marea) de marzo a abril de 1996 en la RNGC fue aproximadamente $-0.0037 \text{ mM m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y no difiere significativamente de cero ($p > 0.05$). Debido a que la velocidad promedio del viento fue $< 4 \text{ m s}^{-1}$, el modelo de Liss resultó una buena aproximación en el cálculo de los flujos de CO_2 durante el período de muestreo.

Quedan muchas interrogantes por solucionar en futuros estudios como conocer la variación de los flujos en diferentes estaciones del año, con diferentes condiciones meteorológicas, y comprender en forma conjunta el papel que juegan los seres vivos en la fluctuación de los flujos en las áreas frontales.

LITERATURA CITADA

- Alvarez-Borrogo S. y L.A. Galindo-Bect. 1975. Hidrología del Alto Golfo de California-I. Condiciones durante otoño. Calif. Coop. Oceanic Fish Invest. La Jolla Rep. 17, 51-59.
- Alvarez-Borrogo S. 1983. Gulf of California. En: B.H. Ketchum (Ed.). Estuaries and Enclosed Seas, Elsevier, Amsterdam, 500.
- Alvarez-Borrogo S. y J.R. Lara Lara. 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. *In*: J.P. Dauphin y B.R. Simoneit (Eds.), The Gulf and Peninsular Province of the Californias, American Association of Petroleum Geologists, Memoir 47.
- Alvarez-Sánchez L.G., A. Badán-Dangón and J.M. Robles. 1984. Langrangean Observations of near-surface currents in Canal de Ballenas. California Cooperative Fisheries investigations (CALCOFI) Report 25 8 pp.
- Archer D.E. and E. Maier-Reimer. 1994. Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration, *Nature*, 367, 260-264.
- Archer D. 1995. Upper ocean physics as relevant to ecosystem dynamics: A tutorial. *Ecological Applications*, 5 (3), 724-739.
- Argote M.L., A. Amador y C. Morales. 1985. Variación estacional de la estratificación en la región norte del Golfo de California. *Memorias de la Reunion Anual 1985, Unión Geofísica Mexicana*, 334-338.
- Argote M.L., A. Amador and M.F. Lavín. 1995. Tidal dissipation and stratification in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 100 (8), 103-118.

- Argote M.L., M.F. Lavín, Hunter J. and A. Amador. 1997. Barotropic residual circulation in the Gulf of California due to three M_2 tide and wind stress. *Atmósfera* (en prensa).
- Badán-Dangon A., M. Hendershott and M.F. Lavín. 1991. Underway doppler current profiles in the Gulf of California. *Eos Trans. AGU.*, 72 (209): 217-218.
- Beardall J., P. Foster, D. Voltolina and G. Savidge. 1982. Observations on the surface water characteristics in the western Irish Sea: July 1977. *Estuarine Coast. Shelf. Sci.* 14: 589-598.
- Beier E. 1997. A numerical investigation of the annual variability in the Gulf of California. *Journal of Physical Oceanography*, 27 (5) : 615-632
- Berner R.A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical significance. *Am. Sci.*, 282, 451-473.
- Bowman M.J. and W.E. Esaias. 1977. Fronts, jets, and phytoplankton patchiness. En: J.C.J. Nihoul (eds). "Bottom Turbulence". Elsevier, Amsterdam, 255-268.
- Bray N.A. 1988a. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 93, 4993-5020.
- Bray N.A. 1988b. Water mass formation in the Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 93, 9223-9240
- Brown L.R. and E.C. Wolf. 1984. Soil erosion: Quiet crisis in the world economy. *Worldwatch* Pap., 60, 49 pp.

- Butler E.C.V. and D.J. Mackey. 1992. Continuous shipboard measurements of the pH of surface seawaters, and derivations of the corresponding record of pCO₂. *The Science of the total Environment*, 112:165-175.
- Callendar G.S. 1938. The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Quarterly Journ. Royal Meteorol. Soc.* 66:395.
- Carrillo-Bibriezca L. 1996. Circulación geostrófica en la región norte del Golfo de California. Tesis de Maestría, CICESE (B.C., México), 63 p.
- Chavez F.P., R.T. Barber, J.E. Kogelchatz, V.G. Tayer and B. Cai. 1987. El Niño and primary productivity: potential effects on the atmospheric carbon dioxide and fish production. *Trop. Ocean. Atmos. Newl.*, 28:1-2.
- Charlson R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae and S.G. Warren. 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Codispoti L.A., G.E. Friederich, R.L. Iverson and D.W. Hood. 1982. Temporal changes in the inorganic carbon system of the southeastern sea during spring 1980. *Nature*, 296: 242-245.
- Demers S. and L. Legendre. 1982. Water Stability and Photosynthetic Capacity of Estuarine Phytoplankton: Long-Term Relationships. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 7 (3): 337-340.
- Dickson A.G. 1990a. Standard potential of the reaction $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and standar acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic seawater from 273.15°C to 318.15 °C. *J. Chem. Thermody.*, 22: 113-127.

- Dickson A.G. 1990b. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 °K to 318.15 °K. *Deep-Sea Res.*, 37A: 755-766.
- Dickson A.G. 1993. pH buffers for sea water media based in the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research* 40, 107-118.
- DOE 1994. Handbook of Methods for the analysis of the various parameters of the Carbon dioxide system in sea water; version 2. ORNL/CDIAC-74 Eds. Dickson A.G. and Goyet C.
- Durazo-Arvizu R. 1989. Frentes térmicos de verano en el Alto Golfo de California. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). Tesis de Maestría, Ensenada, México, 66 pp.
- Feely R.A., R.H. Gammon, B.A.Taff, P.E. Pullen, L.S. Waterman, T.J. Conway, J.F. Gendrop and D.P. Wisegarver. 1987. Distribution of chemical tracers in the eastern equatorial Pacific during and after the 1982-1983 El Niño/Southern Oscillation event. *Journal Geophysical Research*, 92:6545-6558.
- Fournier R.O. 1978. Biological aspects of the Nova Scotian shelfbreak fronts. En: M.J. Bowman y W.E. Esaias. *Oceanic Fronts in Coastal Processes*. Springer-Verlag, New York, 69-77.
- Frankignoulle N. 1988. Field measurements of air-sea CO₂ exchange. *Limnology and Oceanography*, 33 (3): 313-322.
- Fuhrmann R. and A. Zirino. 1988. High-Resolution determination of the pH of Seawater with a flow-through system. *Deep-Sea research*, 35 (2), 197-208.

- Gattuso J.P., M. Pichon and M. Frankignoulle. 1995. Biological control of air-sea CO₂ fluxes: effect of photosynthetic and calcifying marine organisms and ecosystems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 129: 307-312.
- Gaxiola-Castro G.S., Alvarez-Borrego S. y R.A. Schwarzlose. 1978. Sistema del bióxido de carbono en el Alto Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 5 (2): 25-40.
- Godínez V. 1997. Condiciones antiestuarinas en el Alto Golfo de California. Tesis de Maestría, Cicese, 86 p.
- Goyet C. and A. Poisson. 1989. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Research*, 36, 1635-1654.
- Goyet C., C. Beauverger, C. Brunet and A. Poisson. 1990. Distribution of carbon dioxide partial pressure in surface waters of the Southwest Indian Ocean. *Tellus*, 43:1-11.
- Goyet C. and E.T. Peltzer. 1994. Comparison of the August-September 1991 and 1979 surface partial pressure of CO₂ distribution in the Equatorial Pacific Ocean near 150 °W. *Marine Chemistry*, 45, 257-266.
- Hansson I. 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Research.*, 20: 461-478.
- Hare F.K. 1988. The Global Greenhouse Effect. Conference Proceedings: The Changing Atmosphere: Implications for Global Security. WMO No 710. World Meteorological Organization, Geneva, 483 p.

- Hidalgo-González R.M. 1993. Presión parcial de bióxido de carbono en el Golfo de California. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). Tesis de Maestría, Ensenada, México, 62 pp.
- Hidalgo-González R., S. Alvarez Borrego and A. Zirino. 1997. Mixing in the midrift islands region of the Gulf of California: Effect on surface pCO₂. Ciencias Marinas (en prensa).
- Hood D.W., D. Berkshire, I. Superman and R. Adams. 1963. Calcium carbonate saturation level off the ocean from 45° latitude North America to Antartica, and the other chemical oceanographic studies during cruise III of the USNS Eltanin. Data Report for the National Science Foundation, Texas A & M. University, enero.
- Holligan P.M. 1981. Biological implications of fronts on the northwest European continental shelf. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 302:547-562.
- Kamykowski D. and S. Zentara. 1986. Prediction plant nutrient concentrations from temperature and sigma-t in the upper kilometer of the world ocean. *Deep-Sea Research* 33:89-105.
- Kelley J.J. and D.W. Hood. 1971. Carbon dioxide in the Pacific Ocean and the Bering Sea: Upwelling and mixing. *Journal Geophysical Research*, 76:745-752.
- Keeling C.D., N.W. Rakestraw y L.S. Waterman. 1965. Carbon dioxide in surface waters in the Pacific Ocean.I. Measurements of the distribution. *Journal Geophysical Research*, 70: 6087-6097.
- Keeling C.D. 1968. Carbon Dioxide in surface ocean waters. 4 Global distribution. *Journal of Physical Res.*, 73 (14), 4543-4553.

- Keeling C.D. and L.S. Waterman. 1968. Shipboard Carbon Dioxide Project, Report 3, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California.
- Keeling C.D., T. Whorf, C.S. Wong and M. Bellagay. 1985. The concentration of atmospheric carbon dioxide at ocean weather station p from 1969 to 1981. *Journal Geophysical Research*, 90: 10511-10528.
- Kempe S. and K. Pegler. 1988. Sinks and sources of CO₂ in coastal seas: the North Sea. *Tellus*, 43B: 224-235.
- Komori S. 1996. Turbulence structure and CO₂ transfer at the air-sea interface and turbulent diffusion in thermally stratified flows. National Institute for Environmental Studies, CGER-Report, ISSN 1341-4356, CGER-IO21-'96, Tsukuba, Japan, 51 p.
- Lavín M.F. and S. Organista. 1988. Surface heat flux in the northern Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 93 (14), 33-38.
- Lavín M.F., G. Gaxiola-Castro, J.M. Robles and K. Richter. 1995. Winter water masses and nutrients in the northern Gulf of California. *J. Geophysical Research*, 100: 8587-8605.
- Lavín M.F., R. Durazo, E. Palacios, M.L. Argote y L. Carrillo. 1997. Lagrangian observations of the circulation in the Northern Gulf of California. *J. Physical Oceanography* (en prensa).
- Lauritson L., G.J. Nelson and F.W. Porto. 1979. Data extraction and calibration of Tiros, N/NOAA radiometers. NOAA tech. Memo. Ness 107.
- Lee K. and F.J. Millero. 1995. Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater. *Deep-Sea Research*, 1, 42 (11/12), 2035-2061.

- Le Fevre J. 1986. Aspects of the biology of frontal systems. *Adv. Mar. Biol.* 23: 164-299.
- Lepley L.K., S.P. Vonder Haar, J.R. Hendrickson y G. Calderón-Riveroll. 1978. Circulation in the northern Gulf of California from orbital photographs and ship investigations. *Ciencias Marinas*, 2, 86-93.
- Liss P.S. 1973. Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep Sea Research*, 20-221.
- Liss P.S. and L. Merlivat. 1986. Air sea exchange rates: Introduction and synthesis. En: P. Buat Ménéard (eds), "The role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling". D. Riedel, pp: 113-127, Dordrecht.
- Loder J.W. and T. Platt. 1985. Physical controls on phytoplankton production at tidal fronts. En: P.E. Gibbs (Ed.), *Proceedings of the 19 th European Marine Biology Symposium*. Cambridge University Press, Cambridge, 3-21 p.
- Lorius C., N.I. Barkov, J. Jouzel, Y.S. Korotkevich, V.M. Kolyakov and D. Raynaud. 1988. Antarctic ice core: CO₂ and climatic change over the last climatic cycle. *EOS. Trans. Am. Geophys. Union* 69: 681-684.
- Lozano-Oaxaca R. 1992. Estratificación del Canal de Ballenas. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C., 65 p.
- Mann K.H. and J.R.N. Lazier. 1991. Dynamics of Marine Ecosystems, Biological-Physical Interactions in the Oceans. Edit. Blackwell Scientific Publications, cap. 10, 465 p.
- Martin J.H.G., G.A. Knauer, D.N. Karl and W.M. Broenkow. 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 34: 267-285.

- McClain E.P., W.G. Pichel and C.G. Walton. 1985. Comparative performance of AVHRR-based multichannel sea surface temperatures. *J. Geoph. Res.* 90, cap. 6, 11587-11601.
- Mehrbach C., C.H. Culberson, J.E. Hawley and R.M. Pytkowicz. 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanog.*, 18: 897-907.
- Millero F.J. and M. Sohn. 1992. *Chemical Oceanography*. CRS Press London. 269-319.
- Millero F.J. 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 661-677.
- Mills E.L. 1980. The structure and dynamic of shelf and slope ecosystems off the northeast coast of North America. En: K.R. Temmore y B.C. Coull (Eds.), "Marine benthic dynamics". University of South Carolina Press, 25-49 p.
- Miyake Y. and Y. Sugimura. 1969. Carbon dioxide in surface water and the atmosphere in Pacific, the Indian and the Antarctic Ocean areas. *Records of Oceanographics Works in Japan*, 10: 23-28.
- Miyake Y., Y.K. Sugimura y K. Saruhashi. 1974. Surface waters in the Pacific Ocean . *Record of Oceanographic Works in Japan*, 12:45-52.
- NOAA. 1988. Data extraction and calibration of Tiros-N/NOAA radiometers. Planet W. G. (ed.) NOAA Tech. Memo. NESS 107, Rev. 1 58 p. + anexos.
- NOAA. 1991. NOAA Polar orbiter Data users Guide. Kidwell, K.B. (ed.) NOAA/NESDIS, Washington, D.C.

- NOAA. 1996. Geophysical Monitoring for Climatic Change. Mauna Loa 1996 atmospheric pCO₂ data.
- Ocampo-Torres F.J. and M.A. Donelan. 1994. Laboratory measurements of mass transfer of carbon dioxide and water vapour for smooth and rough flow conditions. *Tellus*, 46B: 16-32.
- Organista-Sandoval S. 1987. Flujos de calor en el Alto Golfo de California. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). Tesis de Maestría, Ensenada, México, 142 pp.
- Paden C.A., M.R. Abbot and C.D. Winant. 1991. Tidal and atmospheric forcing of the upper ocean in the Gulf of California, 1, Sea surface variability. *J. Geophysical Research*, 96 (18), 337-359.
- Pales J.C. and C. Keeling. 1965. The concentration of atmospheric carbon dioxide in Hawaii. *Journal of Geophysical Research*, 70:6053-6076.
- Park K. 1965. Total carbon dioxide in seawater. *Journal Oceanography Society Japan*, 21: 54-59.
- Park K. 1969. Oceanic CO₂ system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnology and Oceanography*, 14: 179-186.
- Philipps L.F. 1991. CO₂ transport at the air-sea surface. Effect of coupling of heat and matter fluxes. *Geophys. Res. Lett.* 18: 1221-1224.
- Pingre R.D., P.R. Puhg, P.M. Holligan and G.R. Forster. 1975. Summer phytoplankton blooms and red tides along tidal fronts in the approaches of the English Channel. *Nature* 258, 672-677.

- Richardson K., M.F. Lavín-Peregrina, E.G. Mitchelson and J.H. Simpson. 1985. Seasonal distribution of Chlorophyll a in relation to physical structure in the western Irish Sea. *Oceanologica Acta*, 8(1): 77-86.
- Ripa P. 1997. Toward a Physical explanation of the seasonal dynamics and thermodynamics of the Gulf of California. *J. Phys. Oceanogr.*, en prensa.
- Roden G.I. 1958. Oceanographic and Meteorological aspects of the Gulf of California. *Pac. Sci.* 12: 21-45.
- Roden G.L. 1964. Oceanographic aspects of the Gulf of California. *In*: Tj. H. Van Andel y G. Shor Jr. (Eds.), *Marine Geology of the Gulf of California: A Symposium*, American Association of Petroleum Geologist, Memoir 3, 30-58.
- Roden G.L. and I. Emilsson. 1979. Contribution to the Gulf of California Symposium in Commemoration of the 50th anniversary of the National University of Mexico, UNAM. Department of Oceanography,, University of Washingt. (Seattle).
- Roy R.N., L.N. Roy, M. Lawson, K.M. Vogel, C. Porter-Moore, W. Davis, F.J. Millero and D.M. Campbell. 1993. Determination of the ionization constants of carbonic acid in seawater. *Marine Chemistry*, 44, 249-259.
- Sarmiento J.L. and U. Siegenthaler. 1992. New production and the Global carbon cycle. *In*: P.G. Falkowski y A.D. Woodhead (Eds.), *Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea*. Plenum Press, New York, 317-332.
- Sarmiento J.L. and E.T. Sundquist. 1992. Revised budget for the oceanic uptake of antropogenic carbon dioxide. *Nature*, 356, 589-593.

- Savidge G. 1976. A preliminary study of the distribution of chlorophyll-a in the vicinity of fronts in the Celtic and Western Irish Seas. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 4: 617-625.
- Schlesinger W.H. 1991. *An analysis of Global Change*. 433 pp. Academic, San Diego, Calif. Biogeochemistry.
- Scholander P.F., E.A. Hemmingsen, L.K. Coachman and D.C. Nutt. 1961. Composition of gas bubbles in Greeland icebergs. *J. Glaciol.* 3:813-822.
- Seliger H.H., K.R. McKinley, W.H. Biggley, R.B. Rivkin and K.R.H. Aspdern. 1981. Phytoplankton patchiness and frontal regions. *Mar. Biol.* 61: 119-131.
- Shepard F.P. 1950. Submarine topography of the Gulf of California, part 3 of the 1940 E.W. Scripps cruise to the Gulf of California. *Geol. Soc. Am. Mem.* 43: 32.
- Siegenthaler U. and H. Oeschger. 1987. Biospheric CO₂ emissions during the past 200 years reconstructed by the deconvolution of ice core data. *Tellus* 39-140.
- Simpson J. and A. Zirino. 1980. Biological control of pH in the Peruvian coastal upwelling area. *Deep-Sea Research*, 27: 733-744.
- Simpson J.J., A. Zirino and R.T. Barber. 1980. Biological control of pH in the Peruvian upwelling region. Program of the I.D.O.E. International Symposium on Coastal Upwelling, Los Angeles, CA (abstract).
- Simpson J.H. 1981. The shelf-sea fronts: implications of their existence and behaviour. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 302, 531-546.

- Simpson J. 1985. Air-Sea exchange of Carbon dioxide and oxygen induced by phytoplankton. Method and Interpretation. En: A.Zirino (Ed.), Mapping strategies in Chemical Oceanography, Am. Chem. Soc., Whashington,D.C., 409-450.
- Smith S.V. and J.T. Hollibaugh. 1993. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. Reviews of Geophysics, 31 (1), 75-89.
- Sokal R. y Rohlf J. 1995. Biometry.3 edición, W.H. Freeman and Company (eds.), 887 p.
- Stauffer B.H., H. Hofer, H. Oescheger, J. Schwander and U. Siegenthaler. 1984. Atmospheric CO₂ concentration during the last glaciation. Annal of Glaciaology 5-160.
- Strong A.E. and E.P. McClain. 1984. Improved ocean surface temperatures from space. Comparisons with drifting buoys. Bull. Am. Meteorol. Soc., 85: 138-142.
- Stumm W. y J.J. Morgan. 1981. Aquatic Chemistry. John & Wiley (eds).New York.New York. USA.
- Sverdrup H.V. 1941. The Gulf of California. Preliminary discussion on the cruise of the E.W. Scripps in February and March, 1939. Proceedings Sixth Pacific Science Congress, 3, 161-166.
- Sverdrup H.U., M.W. Johnson and R.H. Fleming. 1942. The oceans: Chemistry and General Biology. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.1060 p.
- Talavera-Garcia G. 1996. Generalidades sobre las medidas. Apéndice Matemático. Serie Metrologica tecnica. Edit. Limusa.

- Thompson D.A, A.R.Mead, and J.R. Jr. Schreiber. 1969. Environmental impact of brine effluents on the Gulf of California. Res. and Dev. Rep. 387, 196 pp., U.S. Dep. of Inter., Washington., D.C.
- Walsh J.J. and D.A. Dieterle. 1988. Use of satellite ocean colour observations to refine understanding of global geochemical cycles. En: T.Roswall, R.G. Woodmansee and P.G. Risser. (Eds.). "Scales and Global Change" .Wiley.New York, 287-317 p.
- Watson A.J., R.C. Upstill-Goddard and P.S. Liss. 1991. Air-Sea exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique.Nature 349: 145-147.
- Wattenberg H. 1933. Kalziumkarbonat und zohlensauregehalt des meerwassers Deutsche Atlantische Expedition 1925-1927. Wiss. Erganzeb. 8.
- Weichart G. 1974. Meereschemische Untersuchungen im Nordwestafrikanischen Auftriebsgebiet 1968. Meteor. Forsch. Ergebnisse, A14:33-70.
- Weiss R. 1974. Carbon dioxide in water and seawater. The solubility of a non-ideal gas. Mar. Chem., 2: 203-215.
- Weichart G. 1985. High pH-values in the German Bight as an indication of intensive primary production.Deut. Hydr. Zeitschr. 38, 94-117.
- Wong C.S. Y.H. Chan and J.S. Page. 1995. Geographical, seasonal and interannual variations of air-sea CO₂ exchange in the subtropical Pacific surface waters during 1983-1988. II. Air-sea CO₂ fluxes with skin-temperature adjustments. Tellus, 47B: 431-446.

- Zirino A., C. Clavell, P.F. Seligman and R.T. Barber. 1983. Copper and pH in the surface waters of the Peruvian upwelling system. *Marine Chemistry*, 12: 25-42.
- Zirino A. and S.H. Lieberman. 1985. pH -temperature relationship in the Gulf of California. En: A. Zirino (Ed.). *Mapping strategies in chemical oceanography*, American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 209: 393-400.
- Zirino A., R.A. Fuhrmann, D. Oksanen-Gooden , S.H. Lieberman ,C. Clavell , P. Seligman, J.H. Mathewson, W.D. Jones, J. Kogelschatz and R.T. Barber. 1986. pH-temperature nutrient relationships in the eastern tropical Pacific Ocean. *The Science of the Total Environment*, 58:117-137.
- Zirino A., M. Hernandez-Ayon, R.A. Fuhrmann, S. Alvarez-Borrego, G. Gaxiola-Castro, J.R. Lara-Lara and R.L. Bernstein. 1997. Estimaciones superficiales de pCO₂ en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite. *Ciencias Marinas*, 23(1): 1-22.

APENDICE I: Cálculo de la $p\text{CO}_2$ a temperatura y salinidad "in situ".

% Programa en MATLAB para el cálculo de $p\text{CO}_2$ a salinidad "in situ",
pH a 25 °C y corregido por temperatura

```

q=25; %Temperatura estándar
as=0.12; %Alcalinidad específica (°C)
t=273.15+q; %Temperatura (°K)
load serie1.dat; %carga serie de datos
nn=length(serie1);
ph=serie1(1:nn,1); %pH
s=serie1(1:nn,2); %Salinidad
T=serie1(1:nn,3); %Temperatura (°C)
at=as*(s/1.80655); %Alcalinidad Total
tb=0.00042*s/35; %Boratos totales
a=(845/t)+3.248-.0098*s+.000087*s.^2;
k1=10.^(-a); %Cálculo de  $K_1(\text{H}_2\text{CO}_2)$ 
d=(1377.3/t)+4.824-.0185*s+.000122*s.^2;
k2=10.^(-d); %Cálculo de  $K_2(\text{H}_2\text{CO}_2)$ 
a1=(-8966.9-2890.53*s.^5-77.942*s+1.728*s.^(1/5)-.0996*s.^2);
b1=(148.0248+137.1942*s.^5+1.62142*s);
c1=(-24.4344-25.085*s.^5-.2474*s)*log(t); %log=logaritmo natural
d1=.053105*s.^5*t;
logkb=a1+b1+c1+d1;
beta=logkb/log(10);
kb=10.^beta; %Cálculo de  $K_b$  (Boratos)
a2=-60.2409+93.4517*100/t+23.3585*log(t/100);
b2=s*(0.023517-0.023656*(t/100)+0.0047036*(t/100)^2);
logk0=a2+b2;
k0=10.^(logk0/log(10)); %Cálculo de solubilidad
ah=10.^(-ph); %Actividad de protones
ab=tb.*(kb./(ah+kb)); %Alcalinidad de los Boratos
ca=at-ab; %Concentración de Carbonatos
x=(ca.*ah.^2)./(k1.*(ah+2*k2)); %Concentración de  $\text{CO}_2$ 
pco2=x./k0*1000; %Presión parcial de  $\text{CO}_2$ 
pco2c=exp(log(pco2)+0.042*(T-25)); % $p\text{CO}_2$  corregida por temperatura
save sal pco2c -ascii; %guarda el archivo

```

□