

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
Ciencias de la Tierra con orientación en
Geociencias Ambientales**

**Variabilidad de los isótopos de carbono en los carbonatos y
carbono orgánico preservados en los sedimentos laminados en
la frontera meridional de la Corriente de California**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Yéssica Vanessa Contreras Pacheco

Ensenada, Baja California, México
2017

Tesis defendida por
Yéssica Vanessa Contreras Pacheco

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Juan Carlos Herguera García
Director de tesis

Dr. Bodo Weber

Dr. Jesús Arturo Martín Barajas

Dr. José Rubén Lara Lara



Dr. Juan García Abdeslem
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Yéssica Vanessa Contreras Pacheco** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

Variabilidad de los isótopos de carbono en los carbonatos y carbono orgánico preservados en los sedimentos laminados en la frontera meridional de la Corriente de California

Resumen aprobado por:

Dr. Juan Carlos Herguera García
Director de tesis

Los sistemas de afloramiento de las regiones de frontera oriental en los océanos, como el Sistema de la Corriente de California (SCC), son característicos por la presencia estacional de aguas superficiales relativamente más ácidas y ricas en nutrientes que la mayor parte del océano superficial, debido a la mezcla vertical de aguas subsuperficiales ricas en carbono. Esta mezcla vertical está controlada por la intensificación de vientos hacia el ecuador a lo largo de la costa durante la primavera y hasta principios del verano. Estos procesos hacen que estas regiones sean especialmente sensibles a la acidificación oceánica y desempeñen un papel importante en el intercambio de carbono entre la atmósfera y el océano. En esta tesis se presentan los registros isotópicos del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en sus fases orgánica e inorgánica para el último siglo, que muestran la dirección y magnitud de la invasión de carbono atmosférico en las aguas superficiales durante las últimas 3 décadas. Los núcleos fueron extraídos de la cuenca San Lázaro (25° 10' N y 112° 44' W), es una cuenca semicerrada por un sistema de grandes fallas paralelas a la Península de Baja California, con un estrecho umbral de 350 m de profundidad por donde penetran aguas pobres en oxígeno hacia el fondo de la cuenca (370 m profundidad máxima). La constricción de la circulación impuesta por este bloque junto con las aguas pobres en oxígeno, la relativamente alta productividad y la exportación de carbono orgánico controlan las condiciones subóxicas de sus aguas del fondo. Estas condiciones inhiben los procesos de bioturbación biológica y permiten la acumulación y preservación de los sedimentos laminados. Se presentan los resultados de la composición isotópica de carbono de la fracción orgánica e inorgánica de tres diferentes núcleos. Los resultados muestran una tendencia hacia composiciones isotópicas más ligeras tanto de carbono orgánico como el calcítico durante las últimas tres décadas en paralelo al registro atmosférico, aunque con diferentes pendientes, las cuales proporcionan algunas claves sobre los procesos implicados en la generación de sus composiciones isotópicas. Los resultados aquí presentados muestran la influencia de los diferentes procesos que se tienen en el límite dinámico meridional del SCC, estas observaciones destacan la importancia de la invasión de carbono atmosférico y de la mezcla vertical de carbono subsuperficial para explicar el contenido en carbono en la capa de mezcla de esta región, así como el papel de esta región como emisor neto de carbono hacia la atmósfera, probablemente debido a una baja relación N - C en las aguas de surgencia.

Palabras clave: Sistema de la Corriente de California, acidificación, carbono orgánico, carbono inorgánico, isótopos de carbono, Cuenca San Lázaro

Abstract of the thesis presented by **Yéssica Vanessa Contreras Pacheco** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Earth with orientation in Environmental Geoscience

Variability of carbon isotopes in carbonates and organic carbon preserved in laminated sediments in the meridional California Current border

Abstract approved by:

Dr. Juan Carlos Herguera García
Thesis Director

Eastern Boundary Upwelling Systems (EBUS), such as the California Current System (CCS), show a strong seasonal alternation between nutrient and carbon rich waters and the slightly more depleted ones than most of the rest of the surface ocean due to the vertical mixing. This vertical mixing is driven by the intensification of equatorward winds during spring to early summer. These processes make EBUS especially sensitive to ocean acidification and play an important role in the ocean carbon exchange. In this thesis we present the carbon isotopic records ($\delta^{13}\text{C}$) in its organic and inorganic phases for the last century, that show the direction and magnitude of the atmospheric carbon invasion in surface waters for the last 3 decades. Cores were retrieved from San Lázaro basin ($25^{\circ} 10' \text{ N}$ and $112^{\circ} 44' \text{ W}$), a semi closed basin by a system of large faults parallel to the Baja California Peninsula, with a narrow threshold of 350 m of depth. The oxygen-poor waters penetrates to the bottom of the basin through 370 m depth sill. The constriction of the circulation imposed by this sill coupled with the oxygen-poor waters and relatively high export productivity of organic carbon, controls the suboxic conditions of the bottom waters. These conditions inhibit biological bioturbation processes and allow for the well preserved laminated sediments on the sea floor. The results of the isotopic carbon composition of the organic and inorganic fraction from three different cores are presented. These results show similar trend toward lighter isotopic compositions of both, inorganic and organic carbon during the last three decades parallel to the atmospheric record, but with different slopes, which provide some clues about the processes involved in the generation of its isotopic compositions. The results reported here show the influence of the different processes in the southern dynamic boundary of the California Current System. These observations emphasize the importance of the atmospheric carbon invasion and the vertical mixing of carbon rich subsurface waters to explain the carbon content in the mixed layer, as well as the role of this region as a net emitter of carbon toward the atmosphere, probably through a low N to C ratio in the upwelling waters.

Keywords: California Current System, acidification, organic carbon, inorganic carbon, carbon isotopes, San Lázaro Basin

Dedicatoria

A mis papás. . . . Los amo♥!!!

A mis hermanos:

Jhonsito, Jattimonis, Diario, Samm y Katti

Crece con ustedes es muy divertido, son re- geniales ☺ . . . Los amo!!

Dejemos que todo fluya

Agradecimientos

A mis papás, por todo su amor, confianza y apoyo incondicional.... Y a mis hermanucos caros de sapos! :D

Al Dr. Juan Carlos Herguera por compartir su conocimiento y enseñarme tantas cosas, por su apoyo en todos los aspectos para el desarrollo de esta tesis... Muchísimas gracias Doc!!!! 😊

A los miembros de mi comité, Dr. Arturo Martín, Dr. Bodo Weber y Dr. Rubén Lara, por sus consejos, comentarios y correcciones los cuales han ayudado a generar esta tesis.

A todos los miembros del laboratorio de Isótopos Estables: Axel, Aidé, Bertha, Dore, Jose, Martín, Mireya, Pilar, Vicente por todo su apoyo en todos los aspectos ... Gera Sr. y Cynthia, he aprendido muchísimo de ustedes, muchas gracias por su tiempo y estar siempre dispuesto a apoyarme en cualquier cosa!... Todos ustedes me hicieron muy ameno este tiempo de tesis, son muy apasionados y unas excelentes personas! 😊

A Gera, porque siempre has estado ahí... He aprendido tanto de ti!!... Muchas gracias!

A mis amigos que siempre están conmigo y los cargo en el corazón, ustedes saben cuánto los quiero y que siempre estaré agradecida por todo lo que hemos vivido y lo que nos queda!!

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por la oportunidad de estudiar un posgrado que me ha permitido conocer un poquito sobre el maravilloso universo.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de mi maestría.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xiii

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	3
1.1.1. Carbono inorgánico disuelto, carbono orgánico disuelto y carbono orgánico particulado	3
1.1.2. Composición isotópica del carbono	4
1.1.3. Bomba Biológica y Bomba de Solubilidad	5
1.1.4. Efecto antropogénico	6
1.2 Justificación	6
1.3 Hipótesis.....	7
1.4 Objetivos	7
1.4.1 Objetivo general	7
1.4.2. Objetivos específicos	7
Capítulo 2. Metodología	9
2.1. Área de estudio	9
2.2. Obtención, preparación y análisis de los núcleos.....	10
2.2.1. Obtención de los núcleos	10
2.2.2. Determinación del Carbonato	11
2.2.2.1. Preparación	11
2.2.2.2. Determinación isotópica del carbonato	12
2.2.3. Determinación de Carbono Orgánico.....	13
2.2.3.1. Preparación	13
2.2.3.2. Acidificación, enjuagado y encapsulado.....	14
2.2.3.3. Determinación de la concentración y composición isotópica del carbono orgánico	15
2.2.3.4. Estandarización de mediciones	16
2.3. Análisis gráfico de las determinaciones isotópicas del carbonato y carbono orgánico	19

2.4. Generación del modelo de la variabilidad isotópica del carbonato y el carbono orgánico.....	19
2.4.1. Perfiles del Carbono Inorgánico Disuelto (CID) para invierno y verano	19
2.4.2. Obtención de datos de temperatura superficial del océano (TSM), fugacidad del dióxido de carbono ($f\text{CO}_2$), presión parcial atmosférica ($p\text{CO}_{2\text{atm}}$) y composición isotópica del carbono atmosférico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{atm}}$)	20
2.4.3. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono inorgánico y el carbono orgánico.....	21
2.4.3.1. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono inorgánico	21
2.4.3.2. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono orgánico	21
2.4.4. Análisis estadístico	22
2.4.5. Modelo	22
Capítulo 3. Resultados	23
3.1. Series de tiempo.....	23
3.1.1. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	23
3.2.2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$	24
3.2. Modelo	26
3.2.1. Perfiles del CID para invierno y verano	27
3.2.1.1. Invierno	27
3.2.1.2. Verano	28
3.2.2. Ciclo estacional de la temperatura.....	30
3.2.3. Serie de tiempo de la temperatura superficial del mar.....	32
3.2.4. Ciclo estacional de la fugacidad.....	33
3.2.5. Series de tiempo de la $f\text{CO}_2$	35
3.2.5.1. Enero a Junio	35
3.2.5.2. Julio a Diciembre	37
3.2.6. Serie de tiempo de la $p\text{CO}_2$ atmosférica.....	39
3.2.7. Serie de tiempo del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{atm}}$	40
3.2.8. Factores de Fraccionamiento Isotópico	42
3.2.8.1. Intercambio de Carbono Atmósfera – Océano.....	43
3.2.8.2. Temperatura.....	44
3.2.8.3. Presión parcial de CO_2 atmosférica	45
3.2.8.4. Fraccionamiento isotópico de la calcita	47
3.2.8.5. Fotosíntesis.....	47
3.2.9. Tendencias.....	49

3.2.9.1. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ atm}}$	49
3.2.9.2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	50
3.2.10. Tendencia del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$	51
Capítulo 4. Discusión	53
4.1. Relación de la $p\text{CO}_2$ atmosférica y $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$	53
4.2. Fugacidad	55
4.2.1. Pendientes de la fugacidad por periodos en la Corriente de California	55
4.2.2. Estimación del papel de la región meridional de la CC como fuente o sumidero de Carbono	62
4.3. Pendientes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$	71
4.4. Balance de masas	73
4.5. Comparación con trabajos similares	87
4.5.1. POC sintético para la Cuenca San Lázaro	89
Capítulo 5. Conclusiones	93
Literatura citada	95

Lista de figuras

Figura 1. Las tres bombas principales del carbono oceánico, las cuales gobiernan la regulación de los cambios atmosféricos naturales del CO ₂ oceánico (Heinz et al, 1991), modificada de IPCC, 2007.	6
Figura 2. Localización del área de estudio y batimetría de la cuenca de San Lázaro, Baja California Sur, México.....	9
Figura 3. Serie de tiempo de los últimos cien años de la composición isotópica obtenidos a partir del foraminífero pláctico <i>N. dutertrei</i> del núcleo SALA11-E19MC-1	24
Figura 4. Serie de tiempo de los últimos cien años de la composición isotópica del carbono orgánico particulado con datos obtenidos a partir de tres núcleos de alta resolución	25
Figura 5. Series de tiempo de los últimos setenta años de la composición isotópica del carbono orgánico particulado con datos obtenidos a partir del núcleo de SALA11-E19MC-1 realizadas en diferentes periodos de tiempo, la línea azul muestra el promedio obtenido a partir de los resultados de ambas corridas	26
Figura 6. Procesos principales que están imprimiendo la composición isotópica del CID disuelto en la capa de mezcla, a partir del cual se produce el fraccionamiento por el fitoplancton	27
Figura 7. Perfil de invierno de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto para los primeros 300 metros de profundidad, obtenidos de la campaña SALA11-E19MC-1 realizado en el año 2011	28
Figura 8. Perfil de verano de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto para los primeros 300 metros de profundidad, obtenidos en la estación de Cabo San Lucas en el año de 1992.....	29
Figura 9. Perfil de CID de invierno y verano, se muestran las diferencias en su composición isotópica en relación a su profundidad	30
Figura 10. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) con un rango de tiempo de 1990 a 2011 utilizado para realizar el ciclo estacional de la temperatura superficial del océano	31
Figura 11. Ciclo estacional promedio de la temperatura superficial del océano y su dispersión, información obtenida a partir de la base de datos de SOCAT (Bakker et al., 2016), a partir del año 1990 al 2013	32
Figura 12. Serie de tiempo de la anomalía de la temperatura superficial del océano en latitud 27.4 N y longitud 117.5 W, obtenidos de Kaplan SST V2	33
Figura 13. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) con un rango de tiempo de 1990 a 2015 utilizado para realizar el ciclo estacional de la fCO ₂ en el océano	34

Figura 14. Dispersión del ciclo estacional de la $f\text{CO}_2$ en el océano, la línea muestra cuando el océano es fuente o sumidero, datos obtenidos a partir de SOCAT (Bakker et al., 2016), del año 1990 al 2013	35
Figura 15. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) para el periodo de tiempo de 1990 a 2013 utilizado para generar la serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano, considerando los meses de Enero a Junio	36
Figura 16. Serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano para el periodo de tiempo entre 1990 al 2013, considerando únicamente los meses de Enero a Junio.....	37
Figura 17. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) para el periodo comprendido entre 1990 hasta el 2011 utilizado para generar la serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano considerando los meses de Julio a Diciembre	38
Figura 18. Serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano para el periodo de tiempo entre 1990 al 2011, considerando los meses de Julio a Diciembre	39
Figura 19. Serie de tiempo de la $p\text{CO}_2$ atmosférica desde el año de 1980 al 2015, generada con datos obtenidos de CDIAC, estación Mauna Loa, (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F. Keeling et al., 2015).....	40
Figura 20. Serie de tiempo de la composición isotópica del CO_2 atmosférico desde el año de 1980 al 2015, generada con datos obtenidos la base de datos de CDIAC de la estación Mauna Loa (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F. Keeling et al., 2015).	41
Figura 21. Composición isotópica de los procesos principales los cuales están imprimiendo la composición isotópica del CO_2 disuelto en la capa de mezcla, a partir del cual el fitoplancton esta fraccionando	42
Figura 22. Fraccionamiento isotópico en equilibrio de las especies de carbono disuelto en el océano en relación con el CO_2 atmosférico. Los factores de fraccionamiento se obtuvieron de Mook et al. (1974), Vogel et al. (1970) y Zhang et al. (1995), modificada de Jean-Stieglitz, 1995.....	45
Figura 23. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ y $[\text{CO}_2]$ disuelto como función de la temperatura superficial del océano en el océano Atlántico, océanos meridionales y en el mar de Wedell. Los datos isotópicos y de temperatura (triángulos, cuadrados y círculos), se obtuvieron de datos empíricos realizados en diferentes investigaciones. El área sombreada es el rango de la $[\text{CO}_2]$ disuelto en función de la temperatura calculada a partir de los datos de $p\text{CO}_2$, Rau et al. 1989.....	46
Figura 24. Serie de tiempo de la composición isotópica atmosférica del dióxido de carbono a partir de datos medidos en la estación Mauna Loa, información obtenida de CDIAC.....	50
Figura 25. Serie de tiempo de la composición isotópica del carbonato entre los años 1980 al 2011, datos generados a partir del núcleo de SALA11-E19MC-1.....	51
Figura 26. Serie de tiempo de la composición isotópica del carbono orgánico particulado entre 1980 al 2011, datos generados a partir del núcleo de SALA11-E19MC-1	52

- Figura 27. Series de tiempo de la composición isotópica ($\delta^{13}\text{Catm}$) línea continua azul y de la presión parcial de la atmósfera ($p\text{CO}_2$) línea continua naranja para los últimos 35 años, a partir de datos obtenidos en la estación Mauna Loa, Hawai53
- Figura 28. Comparación de las pendientes de las series de tiempo de $f\text{CO}_2$ (del año de 1992 a 2013) para cada periodo de tiempo, el periodo de Enero a Junio (cuadrados morados) tiene una pendiente de $1.89 \mu\text{atm/a}$, y la pendiente de Julio a Diciembre (círculos grises) es de $2.2 \mu\text{atm/a}$, generada a partir de datos obtenidos de SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016).57
- Figura 29. Serie de tiempo de la temperatura superficial del océano ($^{\circ}\text{C}$) (línea roja) obtenidas de Kaplan SST V2, oscilación interdecadal del Pacífico (PDO) (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos de intensos eventos de *El Niño* y las azules periodos de intensos eventos de *La Niña*59
- Figura 30. Serie de tiempo de la concentración de carbono orgánico (línea verde) en los sedimentos laminados marinos de la CSL, con una pendiente de 0.075, en relación al PDO (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos intensos de eventos de *El Niño* y las azules periodos intensos de eventos de *La Niña*. Notar que los valores de la serie de tiempo del Corg se ha invertido para resaltar su correlación inversa con el PDO.....60
- Figura 31. Serie de tiempo del porcentaje de calcita (línea gris) en los sedimentos laminados de la CSL, con una pendiente de -0.0016, en relación al PDO (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos intensos de eventos de *El Niño* y las franjas azules periodos intensos de eventos de *La Niña*61
- Figura 32. Series de tiempo de $f\text{CO}_2$ (del año de 1992 a 2013) para cada periodo de tiempo, el periodo de Enero a Junio (línea azul con cuadrados) tiene una pendiente de 1.89, y la pendiente de Julio a Diciembre (línea rosa con círculos) es de 2.2, generada a partir de datos obtenidos de SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016), las líneas punteadas representan la serie de tiempo de la fugacidad atmosférica para cada periodo (misma simbología que la oceánica) medidos en la estación Mauna Loa (C.D. Keeling y colaboradores, 1958-2005 y R.F Keeling et al., 2015).63
- Figura 33. Comportamiento de las fugacidades anuales en la parte meridional de la Corriente de California calculado a partir de la diferencia entre el océano y la atmósfera, en relación al PDO (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos de *El Niño*, azules periodos de *La Niña*.....64
- Figura 34. Serie de tiempo de la anomalía de la fugacidad del océano obtenida a partir de la base de datos de SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016), el aumento del carbono antropogénico es de 2.89.....66
- Figura 35. Series de tiempo del flujo estacional del CO_2 para el periodo de Enero a Junio, calculada a partir de la velocidad del viento, la temperatura y la salinidad; y del PDO (línea azul) y los periodos intensos del ENSO (franja roja *El Niño* y franja azul *La Niña*)69
- Figura 36. Serie de tiempo del flujo estacional de CO_2 para el periodo de Julio a Diciembre, calculada a partir de la velocidad del viento, la temperatura y la salinidad, en relación

al PDO (línea azul) y los periodos intensos del ENSO (franjas rojas <i>El Niño</i> y franjas azules <i>La Niña</i>)	70
Figura 37. Serie de tiempo del flujo de CO ₂ anual, calculada a partir de la velocidad del viento, la temperatura y la salinidad, en relación al PDO (línea azul) y los periodos intensos del ENSO (franjas rojas <i>El Niño</i> y franjas azules <i>La Niña</i>)	71
Figura 38. Pendientes de las series de tiempo del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ para el periodo de tiempo de 1980 a 2011.....	72
Figura 39. Modelo conceptual de los flujos de carbono entre sus diferentes reservorios	73
Figura 40. Serie de tiempo de la importancia relativa de los componentes de advección horizontal, línea continua verde (C _{AH}), mezcla vertical, línea continua roja (C _{MV}) e intercambio océano-atmósfera línea continua azul (C _{OA}).....	83
Figura 41. Series de tiempo del PDO (línea azul) y del Componente de advección horizontal, línea continua verde (AH) calculada en el balance de masas, las franjas rojas muestran los periodos intensos de <i>El Niño</i> y las azules periodos intensos de <i>La Niña</i>	84
Figura 42. Series de tiempo del PDO (línea continua azul) y del Componente de mezcla vertical (línea continua roja) calculada en el balance de masas, las franjas rojas muestran los periodos intensos de <i>El Niño</i> y las franjas azules periodos intensos de <i>La Niña</i>	85
Figura 43. Series de tiempo del PDO (línea azul) y del Componente de Intercambio océano-atmósfera calculada en el balance de masas, las franjas rojas muestran los periodos intensos de <i>El Niño</i> y las franjas azules periodos intensos de <i>La Niña</i>	86
Figura 44. Series de tiempo y sus tendencias del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ de las muestras de la trampa de sedimentos del OFP de 1978-2010 a 3200 m (cuadrados sólidos), la pendiente es de -0.047% (intervalo de confianza de -0.095-0.001) (cuadrados) y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ en la superficie del océano (círculos) (5m), la pendiente es de -0.024% (intervalo de confianza de -0.038-0.010) (círculos), modificada de (Young et al., 2013).	88
Figura 45. Series de tiempo de la composición isotópica de carbono orgánico particulado, en color rosa se presenta la obtenida a partir de los sedimentos laminados de la CSL y en verde la serie de tiempo sintética calculada, suponiendo el efecto del $p\text{CO}_2$ sobre el fraccionamiento propuesto por Young et al. 2013.....	89
Figura 46. Los círculos sólidos muestran la serie de tiempo de $\delta^{13}\text{C}$ en el noroeste del Mar de Sargasso cerca de Bermuda (32°10'N, 64°30'W) con una pendiente de -0.025 ± 0.002% al año, modificada de Gruber y colaboradores (1999).....	90
Figura 47. Series de tiempo de la composición isotópica de los foraminíferos plácticos <i>G.ruber</i> (círculos) y <i>N. dutertrei</i> (cuadrados) en relación al CID calculado a partir del COP y el supuesto del fraccionamiento constante en el tiempo, con sus respectivas pendientes	91

Lista de tablas

Tabla 1. Localización y año de los núcleos colectados en la cuenca de San Lázaro	10
Tabla 2. Estándares utilizados	12
Tabla 3. Núcleos utilizados y número de muestras realizadas	13
Tabla 4. Promedios de las desviaciones estándar de las corridas realizada, valores medios obtenidos y esperados	18
Tabla 5. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono inorgánico	48
Tabla 6. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono orgánico	49
Tabla 7. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de los flujos de CO ₂	67

Capítulo 1. Introducción

La creciente importancia de las actividades antropogénicas para el ciclo global del carbono está alterando los procesos climatológicos, biológicos y geoquímicos previos a la Revolución Industrial desde comienzos del siglo XIX. Sabemos que la tasa de cambio en el CO_2 atmosférico depende de las actividades humanas así como de otros procesos biogeoquímicos y climatológicos que controlan y modulan el ciclo del carbono (Falkowski et al., 2000). Para conocer la importancia de esta nueva fuente de variabilidad y sus consecuencias es de gran importancia poder cuantificar la redistribución del CO_2 emitido en el sistema global del carbono para estudiar los efectos generados y sus posibles consecuencias a nivel regional y global.

La reciente rápida acumulación de CO_2 en la atmósfera es una de las principales preocupaciones ambientales debido a sus efectos en el futuro clima global. El calentamiento anticipado y los cambios ambientales asociados, afectarían negativamente la estabilidad socioeconómica de la sociedad humana y de los ecosistemas terrestres y marinos globales (Takahashi et al., 2009).

El dióxido de carbono (CO_2) constituye solamente $\sim 0.038\%$ del total de gases en la atmósfera, sin embargo, es de lo más importantes en el efecto invernadero con una contribución relativa del 60% (Rodhe, 1990). La solubilidad del CO_2 en el agua de mar es mayor a la del resto de los gases, debido a que el CO_2 disuelto reacciona con el agua formando ácido carbónico y sus productos de disociación, bicarbonato y carbonato (Libes, 1992), esto hace que la capacidad del océano para absorber CO_2 atmosférico juegue un papel importante en el ciclo del carbono global, procesos que implican la capacidad del océano para almacenar carbono durante largos períodos de tiempo, de centenas a miles de años y finalmente completar su secuestro en los sedimentos.

En los últimos doscientos años, se han introducido a la atmósfera ~ 400 petagramos (Pg) de carbono en forma de CO_2 , y de acuerdo con la estimación acordada recientemente (Sabine y colaboradores, 2004) el océano es el mayor sumidero de CO_2 antropogénico, captando aproximadamente 118 ± 18 Pg C entre 1800 y 1994. De 1980 a 1999 el océano ha capturado en promedio ~ 1.9 Pg C a^{-1} y alrededor del 27% de las emisiones antropogénicas totales que alcanzan 7.1 Pg C a^{-1} (Sarmiento y Gruber, 2006). Además, la capacidad del océano de absorber CO_2 antropogénico se ha reducido a un 15% (Le Quéré y Metzl 2004).

La importancia del océano en el ciclo del carbono así como en el cambio climático ha motivado los estudios sobre los procesos que almacenan y distribuyen al carbono en el océano. Una de las zonas más

interesantes y complejas de estudiar es el Sistema de la Corriente de California (SCC), ya que al ser una de las cuatro principales regiones de afloramiento de margen oriental, presenta una intrincada interacción de controles físicos y biológicos sobre los flujos de CO₂ atmósfera – océano (Turi, Lachkar y Gruber, 2014), por lo que ha sido el lugar de muchos estudios que investigan diferentes aspectos, los cuales van desde la vulnerabilidad de los ecosistemas a las perturbaciones antropogénicas globales, como la acidificación oceánica (Feely, Sabine, Hernández-Ayón, Ianson y Hales, 2008; Gruber et al., 2012; Hauri et al., 2013), la aparición de áreas de concentración de oxígeno hipóxica (Chan et al., 2008), y otros procesos relacionados a la fenología de la afloración costera (Bograd et al., 2009) y los impactos de diferentes procesos sobre la producción biológica (Gruber et al., 2011; Lachkar y Gruber, 2012).

Sin embargo, sólo unos pocos estudios han tratado hasta el momento la naturaleza fuente/sumidero del SCC con respecto al CO₂ atmosférico, o han cuantificado su contribución a la estimación mundial del carbono (Borges et al., 2005; Cai et al., 2006; Hales et al., 2012; De la Cruz-Orozco et al., 2007 y Hernández Ayón et al., 2010). Las conclusiones de estos estudios difieren con respecto a si el SCC es fuente o sumidero de CO₂ atmosférico (Turi et al., 2014). De igual manera, otro de los temas poco estudiados en esta zona, es la respuesta isotópica del fitoplancton ante el aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. Entender y cuantificar estos flujos de carbono y sus composiciones isotópicas, así como conocer la importancia relativa de los procesos que están afectando la composición isotópica que se encuentra en el carbono orgánico particulado de los sedimentos laminados marinos, son piezas fundamentales para poder comprender la redistribución del carbono en zonas como los Sistemas de afloramiento oriental (EBUS, por sus siglas en inglés), por la importancia económica y ambiental que representan.

En esta tesis se utiliza la relación de isótopos estables (¹³C/¹²C, expresada como δ¹³C) para dos fases del carbono (carbonato y carbono orgánico) en sedimentos laminados marinos, y se presenta en series de tiempo para los últimos cien años. De igual manera, se discute la importancia y efectos del fraccionamiento isotópico del carbono debido a los procesos que originan y modifican su relación isotópica.

1.1 Antecedentes

1.1.1. Carbono inorgánico disuelto, carbono orgánico disuelto y carbono orgánico particulado

El carbono en el océano existe en varias formas, como carbono inorgánico disuelto, carbono orgánico disuelto y carbono orgánico particulado, CID, COD y COP, respectivamente, en una relación aproximada de CID: COD: COP = 2000: 38: 1 (Denman et al., 2007), aproximadamente 37,000 Gt CID (Falkowski et al., 2000 y Sarmiento y Gruber, 2006); 685 Gt COD (Hansell y Carlson, 1998) y de 13 a 23 Gt COP (Eglinton y Repeta, 2004).

El ciclo del carbono oceánico está dominado por procesos que involucran el CID (Bopp y Lé Quéré, 2002), debido a que el CO_2 no es un gas inerte en el agua, cuando se disuelve reacciona para formar un conjunto de especies inorgánicas, a la suma total de las concentraciones de estas especies se conoce como CID:

$$CID = [\text{CO}_2^{\text{oc}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

El carbono orgánico disuelto y particulado se diferencia convencionalmente en función de su tamaño y con referencia a un filtro de 0,45 μm , si es mayor, entonces se considera particulado y si es menor, se considera carbono orgánico disuelto (Sharp, 1973). El ciclo del carbono orgánico gira alrededor de la fijación de CO_2 a biomasa orgánica a través de la fotosíntesis (Rohling et al., 2002), por lo que la actividad biológica afecta la distribución total de CO_2 .

En general, el COD se deriva directa e indirectamente del plancton, a través de exudados o como lisis y remineralización, respectivamente (Hellebust, 1974). Se puede considerar que el COP contiene una fracción lábil, rápidamente reciclada (pellets fecales) y una fracción refractario que generalmente es más antigua. El COP refractario puede formarse en parte del COD y viceversa (Parson, 1975), pero aún no está muy claro cuál es el papel de las bacterias, burbujas, coloides y enzimas extracelulares en estas transformaciones (Johnson, 1976). Además de lo anterior, el COP también puede formarse a partir del COD mediante reacciones fotoquímicas en la interface atmósfera-océano (Hansen, 1975).

Aunque el reservorio del COP es pequeño, desempeña un papel importante manteniendo bajas las concentraciones de CID en aguas superficiales y transfiriéndolo a las profundas (Denman et al., 2007), a

medida que el COP se hunde por gravedad desde la superficie, la concentración de CO₂ total en la superficie del agua disminuye, y como resultado, la presión parcial atmosférica desciende (Yamanaka y Tajika, 1996).

1.1.2. Composición isotópica del carbono

El carbono tiene 3 isótopos, carbono 12 (¹²C), carbono 13 (¹³C) y carbono 14 (¹⁴C). Tanto el ¹²C como el ¹³C son estables y el ¹⁴C es inestable o radioactivo, la proporción del carbono que hay en el planeta es 98.8922% de ¹²C y 1.1078% es ¹³C, mientras que la cantidad de ¹⁴C es mucho menor (Craig, 1953).

La composición isotópica de una sustancia se determina por convención con respecto a una referencia o estándar utilizando la notación δ , asimismo y por convención la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ siempre se expresa como el más pesado sobre el más ligero.

Los isótopos de carbono se fraccionan durante el intercambio de CO₂ entre la atmósfera y el océano y durante la producción de materia orgánica a partir del carbono inorgánico (Kroopnick, 1985). La composición isotópica del carbono orgánico en el fitoplancton está relacionada a sus funciones fisiológicas y a las rutas metabólicas que lo sintetizan (Young et al., 2013). El fraccionamiento isotópico del carbono que la mayoría de los productores primarios introducen por la fijación de CO₂ durante la fotosíntesis es debido a la enzima, Ribulosa 1,5 bifosfato carboxilasa oxigenasa (Rubisco), proceso responsable de un fraccionamiento de carbono de -22 a -31 ‰ (Tcherkez et al., 2006). Existen muchos otros factores que podrían influenciar su composición isotópica, como la utilización de la especie isotópicamente más pesadas (HCO⁻³) (Burkhardt et al., 1999; Sharkey et al., 1985), los efectos de la temperatura en la enzima (Tcherkez et al., 2006) y las variaciones interespecíficas (Burkhardt et al., 1999; Falkowski, 1991). Además, una vez que el carbono es fijado, los procesos de conversión a lípidos, carbohidratos y proteínas también fraccionan y alteran el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ (Degens et al., 1968).

1.1.3. Bomba Biológica y Bomba de Solubilidad

La mayor concentración de carbono inorgánico en el interior del océano resulta de una combinación de dos procesos fundamentales: la “bomba de solubilidad” y la “bomba biológica” (Falkowski et al., 2000).

La “bomba biológica” juega un papel importante en la distribución de carbono en el océano, y a través de esto en la $p\text{CO}_2$ atmosférica, es responsable del 75% de la diferencia del TCO_2 entre las aguas superficiales y las profundas, el resto se debe a las diferencias de solubilidad por temperatura. Por lo tanto, los efectos biológicos afectan la capacidad del océano para absorber CO_2 antropogénico porque influyen la composición química de las aguas superficiales. Sin embargo, la única manera en que los procesos biológicos en el océano puedan jugar un papel directo en la absorción del CO_2 antropogénico es si estos procesos biológicos cambiaran con el tiempo. Sin embargo, los cambios necesarios de estos procesos biológicos para tener un impacto significativo son muy improbables (Sarmiento y Siegenthales, 1992).

La “bomba biológica” deposita en los fondos marinos $\sim 0.1 \times 10^9$ toneladas de carbono (t C) al año (Post et al., 1990), y aunque esto ha sido muy efectivo para secuestrar CO_2 en la escala geológica está muy lejos de compensar apropiadamente el aporte antropogénico de CO_2 en el corto plazo. Los datos disponibles muestran que las EBUS son las regiones con el mayor flujo vertical del carbono orgánico particulado (Jahnke et al., 1990; Jahnke, 1996) en el océano global.

La eficiencia de la “bomba de solubilidad” depende de la circulación termohalina y de los cambios latitudinales y estacionales en la ventilación del océano. El CO_2 es más soluble en las aguas frías y salinas, y el secuestro de CO_2 atmosférico en el interior del océano es controlado por la formación de masas de agua fría y densa a altas latitudes (Falkowski et al., 2000).

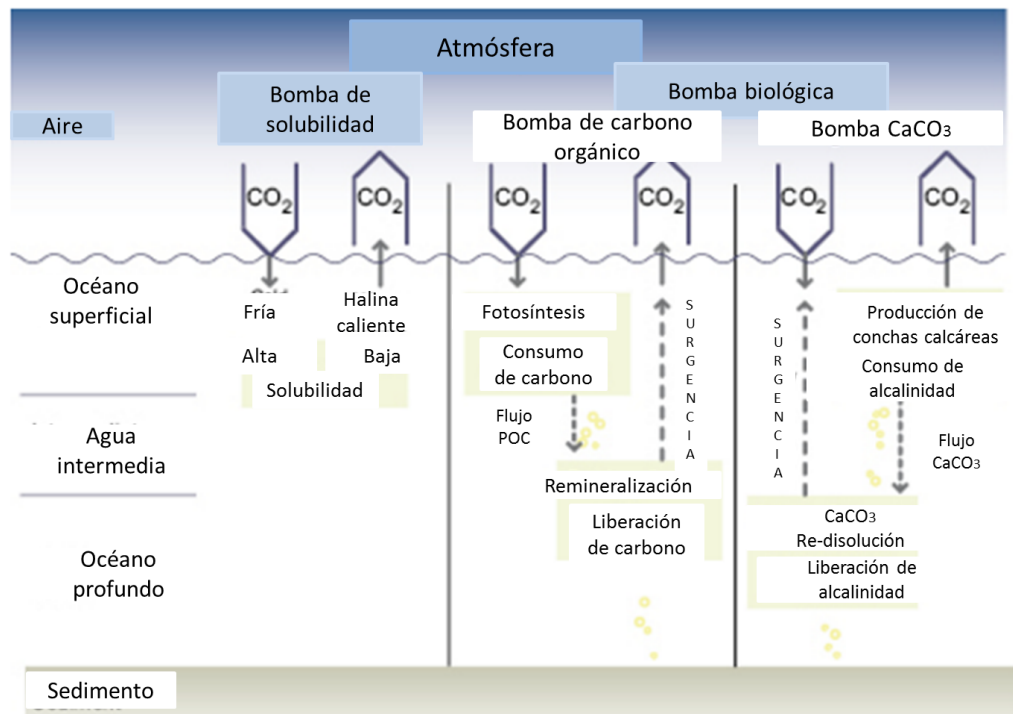


Figura 1. Las tres bombas principales del carbono oceánico, las cuales gobiernan la regulación de los cambios atmosféricos naturales del CO_2 oceánico (Heinz y Maier-Reimer, 1991), modificada de IPCC, 2007.

1.1.4. Efecto antropogénico

El CO_2 emitido a la atmósfera por las actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles y los cambios de uso de suelo está fuertemente empobrecido en el isótopo ^{13}C (Tans, 1981). Esto se debe a que las plantas que produjeron originalmente el carbono del combustible toman preferentemente el isótopo más ligero (^{12}C) durante la fijación fotosintética del CO_2 . (O'Leary, 1981). A la disminución del $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ por efecto antropogénico se le conoce como Efecto Suess (Keeling, 1979).

1.2 Justificación

La necesidad por conocer los efectos causados en el océano por la creciente aportación de carbono antropogénico en la atmósfera, requiere la aplicación de los isótopos estables del carbono, ya que son

una herramienta que nos pueden proporcionar información muy valiosa sobre el destino de este carbono en el océano y poder evaluar el impacto que tiene en este gran ecosistema.

1.3 Hipótesis

El aumento de dióxido de carbono antropogénico en la atmósfera ha aumentado la concentración de CO₂ oceánico, que a su vez se ve reflejado en la composición isotópica en todas las fases del carbono en el océano, por lo que la importancia relativa del componente atmosférico debería estar aumentando, ocasionando cambios en la composición isotópica del CID de la capa de mezcla. Esto se vería reflejado en las fases carbonato y carbono orgánico particulado (COP) debido al aumento de la concentración de CO₂ oceánico.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

El objetivo es conocer la variabilidad del carbono orgánico e inorgánico en los sedimentos marinos laminados de los últimos cien años en la cuenca San Lázaro en el margen del Pacífico de Baja California, y entender el comportamiento de los procesos y las variables más importantes en la impresión de la composición isotópica tanto del carbonato como del COP, y analizar los efectos causados por las emisiones de carbono antropogénico.

1.4.2. Objetivos específicos

- Reconstruir la serie de tiempo de la composición isotópica del carbono en los caparazones calcínicos de dos foraminíferos plácticos *Globigerinoides ruber* y *Neogloboquadrina dutertrei*.

- Reconstruir la serie de tiempo de la composición isotópica del COP en los sedimentos laminados marinos preservados en el fondo de la Cuenca de San Lázaro CSL, en la región meridional de la Corriente de California.
- Comparar las series de tiempo de la variabilidad isotópica del carbono orgánico e inorgánico para los últimos 100 años.
- Explorar cuales son los controles detrás de la variabilidad del carbono en las dos fases orgánica e inorgánica preservadas en los sedimentos de alta resolución temporal de la CSL.
- Comparar los resultados obtenidos en este trabajo con investigaciones similares.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Área de estudio

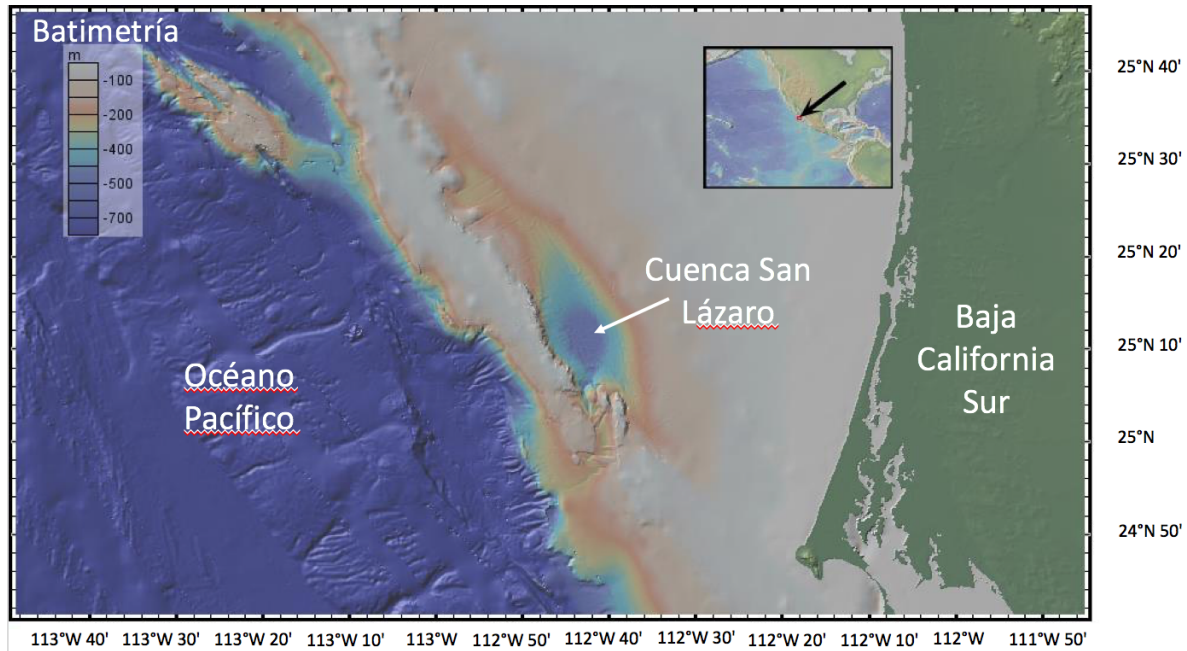


Figura 2. Localización del área de estudio y batimetría de la cuenca de San Lázaro, Baja California Sur, México

La cuenca de San Lázaro (CSL) se encuentra localizada en el suroeste de la Península de Baja California, sobre la parte externa de la plataforma continental, al noroeste de Cabo San Lázaro (Figura 2). Su localización en el sur de la Corriente de California (CC) le confiere características idóneas para entender las variaciones latitudinales en la intensidad de la CC en respuesta a los fenómenos a escalas interanuales e interdecadales. La variabilidad oceanográfica de la CSL está influenciada tanto por aguas subárticas como tropicales y subtropicales, que corresponden con las masas de agua del SCC. Este Sistema comprende la Corriente de California (CC), la contracorriente subsuperficial (CCsub) y la Corriente de Davidson (CD) definida como una contracorriente costera (CCC) que se dirige hacia los polos (Hickey, 1979).

La cuenca tiene una profundidad de ~540 m, y se caracteriza por tener aguas subóxicas (0.2-0.0 ml O₂/l) por debajo de los 300 m, lo cual impide la bioturbación de los sedimentos y por lo tanto, contribuye a la formación de los sedimentos laminados en las partes más profundas de la cuenca. La morfología del fondo marino modelada por la tectónica del margen de la península de Baja California restringe la

entrada de aguas subsuperficiales por un umbral con una profundidad de 350 m, lo que limita la ventilación de esta cuenca entre la profundidad del umbral y el fondo de la cuenca.

La alta productividad biológica de las aguas superficiales de la zona está controlada por la advección de aguas más frías y ricas en nutrientes de la Corriente de California. También los procesos de surgencia asociados a los vientos estacionales propician una relativamente alta productividad biológica en la superficie y consecuentemente, su transferencia a la columna de agua subsuperficial y su depósito sobre el fondo. Los bajos niveles de oxígeno a profundidades intermedias de la columna de agua, son responsables de la buena preservación de los sedimentos laminados observados en el fondo de la cuenca por la inhibición de los procesos de bioturbación por parte de la macrofauna béntica. Estos sedimentos están constituidos principalmente por arcilla (> 60%) seguido por carbonatos, fundamentalmente cocolitofóridos testas de foraminíferos, y ópalo biogénico (Herguera J.C. y Olivier B., 1997).

2.2. Obtención, preparación y análisis de los núcleos

2.2.1. Obtención de los núcleos

Los núcleos utilizados para este estudio fueron colectados en diferentes campañas oceanográficas (ver Tabla 1):

Tabla 1. Localización y año de los núcleos colectados en la cuenca de San Lázaro

NÚCLEO	LATITUD	LONGITUD	AÑO
SALA11-E19MC-1	25°11'46 N	112°47'55 W	2011
PCM00-78K	25°11'3 N	112°40'42W	2000
BAP96-6C-7	25°12'28 N	112°44'00 W	1996

El PCM00-78K se obtuvo de un nucleador Kasten con una longitud de ~3 metros. Este nucleador penetra por gravedad en los sedimentos con un peso en el cabezal, tiene una trampa en la base para retener el

material colectado, obtiene una buena cantidad de material por nivel, sin embargo, debido al modo de penetración de este núcleo, perturba los primeros centímetros del sedimento. Para obtener los registros sedimentarios del último siglo se utilizaron nucleadores de caja y multinucleadores que permiten recuperar la interfaz agua sedimento bien preservada, como son los núcleos BAP96-6C-7 y el SALA11-E19MC-1.

Los nucleadores de caja se utilizan para obtener núcleos con amplia área de superficie y poca penetración, características que minimizan el lavado de los sedimentos superficiales, garantizando la preservación de la interfase agua-sedimento. La información obtenida de los diferentes núcleos se combinó para obtener las series de tiempo de los últimos 100 años.

2.2.2. Determinación del Carbonato

2.2.2.1. Preparación

El núcleo SALA11-E19MC-1 se cortó en losas de 2 cm a lo largo del eje de la profundidad, posteriormente cada losa fue cortada perpendicular al eje de profundidad en láminas de 2-3 milímetros (mm). Cada muestra integra intervalos de tiempo entre 1 a 5 años, dependiendo de la resolución del muestreo físico de los sedimentos.

El núcleo fue datado radiométricamente a partir de exceso del isótopo de plomo 210 (^{210}Pb) y de la presencia del isótopo de Cesio 137 (^{137}Cs). El exceso de ^{210}Pb ; aportado por la columna de agua, con respecto al ^{210}Pb generado por la desintegración de Radón 226 (^{226}Ra), se utilizó para calcular la tasa de sedimentación para cada núcleo. La presencia de ^{137}Cs sirve como punto de referencia; este isótopo fue liberado a la atmósfera por pruebas termonucleares en las décadas de los 50 y 60, lo que nos permite corroborar la cronología obtenida por exceso de ^{210}Pb . La tasa de sedimentación en todos los casos fue entre 1.5 a 2 mm/a.

A cada muestra se le agregó una solución de hexametáfosfato de sodio (Calgón) y se colocaron sobre un agitador mecánico durante 12 h para favorecer la disgregación del sedimento. Posteriormente se lavaron en un tamiz con luz de malla de 64 μm , se trasvasaron y se trataron con una solución de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 3% en un baño ultrasónico durante 3 minutos; este proceso sirve para oxidar la

materia orgánica y liberar las partículas de la matriz arcillosa. Después, se llevó a cabo un tercer lavado con agua en un tamiz con luz de malla de 64 μm dejando las muestras libres de limos, arcillas y materia orgánica. Las muestras fueron secadas y tamizadas en distintas fracciones.

Se utilizó la fracción tamizada de las muestras entre 250 y 350 μm para la recolección de foraminíferos. Para obtener una determinación isotópica fiable se necesitan al menos 8 testas de *Neogloboquadrina dutertrei* y catorce de *Globigerinoides ruber*, estos números representan la cantidad de especímenes por especie que se necesitan para obtener un peso mínimo de 140 μg .

Las testas fueron colectadas en tubos Exetainer™ y secadas a 110°C por 24 h, posteriormente el aire fue evacuado con helio ultra puro (He_{up}). Esta atmósfera inerte prevé que las muestras no se contaminen con dióxido de carbono del aire (CO_2) y vapor de agua (H_2O_g). Inmediatamente después, se inyectan ~0.05 ml de ácido ortofosfórico al 99% para provocar la disolución de la testa de los foraminíferos, compuesta principalmente por calcita (CaCO_3). Siguiendo la misma metodología, se pesan y preparan los estándares internacionales (Reference Material Group, International Atomic Energy Agency) y los estándares internos (Tabla 2).

Tabla 2. Estándares utilizados

Estándar Internacional	Composición
NBS19	Caliza
LSVEC	Carbonato de litio
Estándar interno (LIE)	Composición
Merck	Carbonato de calcio
LIE4	Carbonato de calcio
LIE5	Carbonato de calcio
CO_2	Gas

2.2.2.2. Determinación isotópica del carbonato

Las muestras se colocaron en el cromatógrafo de gases (GasBench II®), el CO_2 generado por la disolución de la calcita es acarreado por He_{up} a través de un capilar hasta el espectrómetro de masas (Delta^{plus} Advantage®) donde las moléculas de CO_2 son ionizadas y aceleradas hasta un campo magnético estable y

conocido que separa los iones en función de su relación masa-carga. Esta separación cambia la trayectoria de las moléculas, redirigiéndolas hacia los colectores donde se registran los impactos. La composición isotópica del carbono en la testa de los foraminíferos planctónicos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) resulta del número de impactos en relación con un gas de referencia a través de una regresión lineal. Los resultados se expresan como la relación encontrada entre los isótopos de carbono en los esqueletos de estos foraminíferos y un estándar internacional.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{{}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C} \text{ Muestra}}{{}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C} \text{ Estándar}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

2.2.3. Determinación de Carbono Orgánico

Se realizó el análisis de 330 muestras (234 del núcleo PCM0078K y 94 de núcleos de caja), en las que se determinaron las concentraciones de Carbono Orgánico ($[\text{C}_{\text{org}}]$) y sus composiciones isotópicas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$).

Tabla 3. Núcleos utilizados y número de muestras realizadas

NÚCLEO	MUESTRAS
PCM00-78K	1-234
SALA11-E19MC-1	1-72
BAP96-6C-7	22

2.2.3.1. Preparación

Las muestras fueron sometidas a un proceso de acidificación con ácido clorhídrico (HCl), lavado y encapsulado previo al análisis en el analizador elemental (EA) y espectrómetro de masas. La disolución de los carbonatos de los sedimentos tiene la finalidad de no contaminar las determinaciones de $[\text{C}_{\text{org}}]$. A continuación se detalla el procedimiento que realizó:

2.2.3.2. Acidificación, enjuagado y encapsulado

La determinación de carbono orgánico en sedimentos marinos se realizó con base en la metodología descrita por Ting Tung y Tanner (2003). Se realizaron modificaciones después de pruebas internas en el Laboratorio de Isótopos Estables (LIE) con la finalidad de adecuarse a las características de las muestras, según la cantidad de carbono orgánico que contienen. El objetivo principal de estas pruebas fue obtener los resultados con la mayor precisión posible.

De acuerdo a lo mencionado previamente, para la eliminación del carbono inorgánico (carbonatos) en las muestras de sedimentos durante la determinación de carbono orgánico y composición isotópica se acidificaron las muestras, posteriormente se explicitan los pasos a seguir:

-Procedimiento de preparación de ácido clorhídrico 1N:

Se diluye 8.21 ml de HCl 12.1N (al 37%) en un matraz volumétrico de 100 ml con agua desionizada.

-Procedimiento de acidificación y lavado:

- a) Se colocan 15 mg de muestra de sedimento molido en un tubo Falcon con base cónica de 50 ml.
- b) Se añaden 5 ml de HCl 1N en dos partes gota por gota hasta que la efervescencia sea mínima.
- c) Se permite que la muestra repose por 2 horas.
- d) Se agita con una espátula, hasta que no se observen burbujas en el tubo se continúa con el procedimiento.
- e) Se llena de agua desionizada hasta 40 ml (Intentar no dejar adherido en las paredes del vaso de precipitado, se puede utilizar una espátula).
- f) Agitar en baño ultrasónico por cinco minutos.
- g) Centrifugar a 4800 rpm por 8 min.
- h) Se saca la mayor parte del sobrenadante y se pone en un reservorio para su posterior manejo.
- i) Volver a rellenar con agua desionizada hasta 40 ml.
- j) Agitar en baño ultrasónico por cinco minutos.

- k) Resuspender la muestra y centrifugar (igual que el paso g y h).
- l) Repetir i, j y k.
- m) Volver a extraer lo más que se pueda del sobrenadante con pipeta.
- n) Dejarlo secar a temperatura ambiente un día y cuando este seco hacer la transferencia.
- o) Transferir el residuo a un vial twist-top de Nalgene (1.7 ml aproximadamente) previamente etiquetado.

Una vez acidificadas, lavadas y secadas las muestras, se pesan ~250 microgramos de sedimento y se colocan en cápsulas de estaño, la muestra envuelta en la cápsula de estaño se almacena en un desecador donde permanece hasta antes de ser colocada en el carrusel del analizador elemental.

2.2.3.3. Determinación de la concentración y composición isotópica del carbono orgánico

Para determinar la concentración de carbono orgánico, los sedimentos preparados se combustionan en una atmósfera de oxígeno a 1000 °C utilizando un analizador elemental COSTECH, las muestras se dejan caer secuencialmente en el reactor de combustión antes de la llegada de oxígeno, el volumen de oxígeno se elige en función del tamaño y la composición de la muestra. La muestra y la cápsula de estaño se combustionan en una atmósfera de oxígeno, siendo el producto de la combustión CO₂ para el caso del carbono orgánico. Este gas se pasa por unos cables de cobre de alto rendimiento que absorben el exceso de oxígeno que no se utiliza para la combustión de la muestra. El CO₂ es transportado mediante el gas transportador (He), fluyendo a través de la columna de separación por cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) que se mantiene a una temperatura constante (+/- 0.1 °C). A medida que pasan a través de la columna de la GC, los gases se separan y se detectan secuencialmente por el detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés). El TCD genera una señal, que es proporcional a la cantidad de carbono en la muestra. El software EAS compara el pico elemental con un gas de CO₂ extra puro, con valores conocidos después de la calibración y genera unos datos con base en el peso de la muestra.

El EA está acoplado al espectrómetro de masas (MS, por sus siglas en inglés), en donde los gases separados se llevan a la interfaz del espectrómetro de masas, un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de razón de masas isotópicas permite que el CO₂ generado durante la combustión de la muestra sea susceptible de ser analizado y de esta manera determinar la razón isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$.

El principio de la espectrometría de masas es ionizar las moléculas de CO₂, en una cámara de ionización donde las moléculas son excitadas por un filamento de alto voltaje en un ambiente de vacío, estos iones se hacen converger en un haz a su salida por unas lentes iónicas. Este haz de iones se dirige a un tubo de vuelo que atraviesa un magnético controlado que curva sus trayectorias en función de su masa/carga y finalmente colectados en los detectores de iones o copas Faraday, en donde se recogen los impactos de los iones como impulsos eléctricos. El número de impulsos eléctricos se convierten en contajes de los diferentes iones para las diferentes masas de interés y calcula las proporciones isotópicas comparándolas con el gas de referencia contra el que se compara en cada determinación.

El orden en el que se acomodan las muestras en el carrusel del EA, el primer lugar es un espacio vacío para comprobar que el sistema se encuentra cerrado al exterior, seguido por una cápsula de estaño vacío (blanco), siguiendo cinco muestras de materiales con composición conocida de carbono (curva de calibración), después, se colocan los cuatro estándares, seguidos de la primera tanda de las muestras a determinar su valor, cada cierto número de muestras desconocidas se colocan cuatro estándares, lo que se repite hasta el final de la corrida.

2.2.3.4. Estandarización de mediciones

Para la determinación de la concentración del carbono orgánico ($[\text{C}_{\text{org}}]$), se utilizan cinco muestras de materiales con concentración conocida de carbono para generar la curva de calibración, el material utilizado fue la sulfanilamida con un 41.84% de concentración, este material es un material de referencia internacional (se eligió este valor principalmente por su estabilidad).

El porcentaje de C_{org} se deriva a partir del peso de la muestra y la intensidad de la masa 44. Para esto primero se obtiene el factor K con la siguiente fórmula:

$$F_k = \{[C_{\text{Sulfa}}]\} * \frac{\text{Peso}_{\text{muestra}}}{\text{Amplitud}} \quad (3)$$

Dónde:

$$[C_{Sulfa}] = 0.4184$$

El $Peso_{muestra}$ va de menor a mayor (intervalo para obtener la curva de calibración)

Se calcula el promedio de F_k para las cinco muestras. Este valor K corregido se multiplica por la amplitud obtenida para cada muestra, y se divide por el peso de la muestra multiplicada por cien para que el resultado quede como porcentaje:

$$[C_{org}] = ((F_{k(prom)} * Amplitud) / Peso_{muestra} * 100) \quad (4)$$

Sin embargo esta concentración de carbono orgánico obtenida está sobrevalorada, ya que no se está considerando la importancia de la concentración de los carbonatos que fueron eliminados en el proceso de acidificación, por lo que es necesario recalcular los resultados con la siguiente expresión:

$$\frac{C_{orgánico}}{C'_{orgánicoEA}} = \frac{100 - a}{100} \quad (5)$$

Dónde,

$C_{orgánico}$ = Porcentaje que se quiere calcular, considera el carbono inorgánico

$C'_{orgánicoEA}$ = Porcentaje obtenido del EA (no considera carbonatos)

a = Porcentaje de calcita o carbonato

Se conoce el carbonato (a), por lo que despejando se puede conocer el $C_{orgánico}$, se obtiene la siguiente fórmula:

$$C_{orgánico} = \frac{C'_{orgánicoEA} * (100 - a)}{(100)} \quad (6)$$

Para la determinación del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ se utilizaron cuatro estándares, dos internacionales y dos internos, los estándares se repiten tres veces dentro del carrusel del EA (la primera tanda va después de la curva de calibración y antes de la primera tanda de las muestras que se quieren determinar, una vez más a la mitad del total de las muestras y la última al final de la segunda tanda de muestras), uno de los objetivos del uso de estos estándares, es proporcionar la exactitud a los valores obtenidos, pues los estándares son valores conocidos y reconocidos internacionalmente.

Primero, los valores isotópicos obtenidos necesitan ser corregidos por el blanco, lo cual se realiza automáticamente por el aparato, posteriormente se hace otra corrección con base en los resultados medidos y los esperados de los estándares, por lo que en la siguiente tabla se muestran los promedios corregidos obtenidos durante todas las corridas para la curva de calibración y los cuatro estándares:

- Estándar internacional, Sulfanilamida tiene una media de -28.94 con una desviación estándar de ± 0.06 (promedio de las desviaciones estándar de todas las corridas realizadas).

Tabla 4. Promedios de las desviaciones estándar de las corridas realizada, valores medios obtenidos y esperados

Estándar Internacional	Composición	Media	Esperado	Desviación estándar
USGS40	Ácido glutámico	-26.35‰	-26.39‰	± 0.09 ‰
IAEACH6	Sucrosa	10.45‰	10.449‰	± 0.09 ‰
Estándar Interno	Composición	Media	Esperado	Desviación estándar
Merck	Carbonato de calcio	-35.71‰	-35.7‰	± 0.07 ‰
LIE6 (CH94C)	Carbonato de calcio	-20.96‰	-20.93‰	± 0.06 ‰

Una vez que se tienen los valores corregidos por el blanco (media) y los esperados (los valores de referencia/estándar), se determinan los valores isotópicos de las muestras mediante una regresión lineal.

2.3. Análisis gráfico de las determinaciones isotópicas del carbonato y carbono orgánico

Se generaron las series tiempo a partir de las determinaciones isotópicas del carbonato y carbono orgánico obtenidas para un intervalo de tiempo de 110 años (1900 al 2011).

La serie de tiempo del $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos se reconstruyó a partir del $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ valores isotópicos de una especie de foraminífero pláctico, *Neogloboquadrina dutertrei* (*N. dutertrei*), preservado en los sedimentos del núcleo SALA11-E19MC-1, el criterio para la selección de este foraminífero es su preferencia ecológica pues está asociado a precipitar en la base de la termoclina, con la productividad primaria más alta y el máximo de clorofila profunda (Fairbanks et al., 1982).

Por otra parte, para el análisis del carbono orgánico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$) se generaron tres series de tiempo a partir de las determinaciones isotópicas del carbono orgánico particulado preservado en los núcleos PCM00-78K, SALA11-E19MC-1 y BAP96-6C, con diferente resolución temporal, el PCM00-78K y el SALA11-E19MC-1 se muestrearon continuamente, con una resolución entre 1 a 5 años/muestra, mientras que el BAP96-6C se muestreó discretamente a lo largo del núcleo.

2.4. Generación del modelo de la variabilidad isotópica del carbonato y el carbono orgánico

2.4.1. Perfiles del Carbono Inorgánico Disuelto (CID) para invierno y verano

Para generar los perfiles estacionales del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de verano, se utilizaron datos de 2 campañas oceanográficas. La primera que corresponde al verano se obtuvo en el año de 1992 en una estación enfrente de Cabo San Lucas por el programa internacional WOCE Cruise Report P18 (Bullister y Johnson, 2007) El perfil de invierno se obtuvo a partir del promedio de 6 estaciones que se muestrearon en el año 2011, en la campaña SALA11-E19MC-1 a bordo del BO/Francisco de Ulloa, datos no publicados obtenidos de J.C. Herguera. Para ambos perfiles se consideraron los primeros 300 metros de la columna de agua.

2.4.2. Obtención de datos de temperatura superficial del océano (TSM), fugacidad del dióxido de carbono ($f\text{CO}_2$), presión parcial atmosférica ($p\text{CO}_{2\text{ atm}}$) y composición isotópica del carbono atmosférico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{ atm}}$)

Se descargaron los datos de la $f\text{CO}_2$ de la base de datos de “Surface Ocean CO_2 Atlas” (SOCAT, por sus siglas en inglés, <http://www.socat.info>) elaborada por Bakker y colaboradores (2016), del año de 1990 a 2011, y se graficaron en Ocean Data View (ODV, por sus siglas en inglés). Se generó un polígono que abarca la zona de interés, posteriormente los datos fueron organizados para observar su ciclo estacional y su serie de tiempo anual. Se construyeron dos series de tiempo para dos periodos estacionales, de Enero a Junio y de Julio a Diciembre con la finalidad de observar las tendencias en las diferentes estaciones.

De igual manera, se generó el ciclo estacional de la temperatura superficial del mar (TSM) en la región a partir del polígono generado con los datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016). Se utilizó también la serie de tiempo con las anomalías de temperatura del año de 1856 a 2016 de Kaplan SST V2 (Kaplan et al., 2016) de la base de datos de National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de su página web <http://www.esrl.noaa.gov/psd/>.

Se generó una serie de tiempo de la $p\text{CO}_{2\text{ atm}}$ para el periodo entre 1980 al 2015, estos datos fueron descargados de la base de datos Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC, por sus siglas en inglés, <http://cdiac.ornl.gov>) de la estación de Mauna Loa, Hawai (Keeling et al., 2015) y se calculó el promedio anual y su respectiva desviación estándar.

De igual manera, a partir de la base de datos de CDIAC, se descargaron los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{ atm}}$ de 1980 a 2015, una vez que se eliminaron los datos anómalos, y se ordenaron, se calculó el promedio anual y desviación estándar.

2.4.3. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono inorgánico y el carbono orgánico

Los factores de fraccionamiento (ε) tanto para el carbono inorgánico (carbonato) como para el carbono orgánico se obtuvieron a partir de la siguiente formulación:

$$\varepsilon_{(A-B)} = \frac{\delta_A - \delta_B}{1 + \delta_B/10^3} \approx \delta_A - \delta_B \quad (7)$$

Los procesos más importantes de interés en este trabajo que producen un fraccionamiento conocido, son los siguientes;

2.4.3.1. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono inorgánico

- Intercambio de carbono atmósfera – océano a 20 °C

$$\varepsilon_{(atm-CID)} \approx \delta^{13}C_{atm} - \delta^{13}C_{CID} \quad (8)$$

- Fraccionamiento de la calcita a 20 °C

$$\varepsilon_{(CID-carb)} \approx \delta^{13}C_{CID} - \delta^{13}C_{carb} \quad (9)$$

- Temperatura promedio (20 °C)

- pCO_2

2.4.3.2. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono orgánico

- Intercambio de carbono atmósfera – océano a 20 °C

$$\varepsilon_{(atm-CID)} \approx \delta^{13}C_{atm} - \delta^{13}C_{CID} \quad (10)$$

- Fotosíntesis

$$\varepsilon_{(CID-COP)} \approx \delta^{13}C_{CID} - \delta^{13}C_{COP} \quad (11)$$

- Temperatura promedio (20 °C)

- pCO_2

2.4.4. Análisis estadístico

Se obtuvieron las líneas de tendencias y sus pendientes para las series de tiempo de $\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{13}C_{CO_2\ atm}$, $\delta^{13}C_{COP}$.

2.4.5. Modelo

Elaboración de un modelo simple para explicar la importancia de cada una de las variables que controlan la composición isotópica en cada fase del carbono y que nos permita entender la variabilidad en la composición isotópica de ^{13}C del carbono inorgánico disuelto de la capa de mezcla del océano para una serie de tiempo de los últimos 30 años.

Capítulo 3. Resultados

3.1. Series de tiempo

Una de las características que se consideraron para la elección de los núcleos utilizados para las series de tiempo en este estudio es que tuvieran una alta resolución temporal de forma que se pudieran comparar las series de tiempo obtenidas instrumentalmente con las preservadas en los sedimentos. La alta productividad biológica y su exportación a profundidad en la región de estudio controlan las altas tasas de sedimentación en la cuenca donde se obtuvieron los núcleos, procesos que aunados a su sedimentación en una cuenca subóxica donde la bioturbación por organismos bénticos es mínima, garantizan la buena preservación de los eventos de sedimentación anuales a interanuales.

3.1.1. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$

Se reconstruyó la serie de tiempo con una duración temporal aproximada entre 1900 hasta el 2011 de la composición isotópica del carbonato ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) a partir de *N. dutertrei*, un espécimen de foraminífero pláctico preservado en el núcleo de SALA11-E19MC-1.

En la gráfica de la composición isotópica del carbono de *N. Dutertrei*, se puede observar claramente una tendencia a hacia valores más negativos (o empobrecido respecto al $\delta^{13}\text{C}$ por convención), especialmente a partir de la década de 1960, apreciándose un cambio de aproximadamente 1‰, llegando a mostrar valores en el siglo XXI que no se observan en la serie de tiempo al menos para todo el siglo anterior.

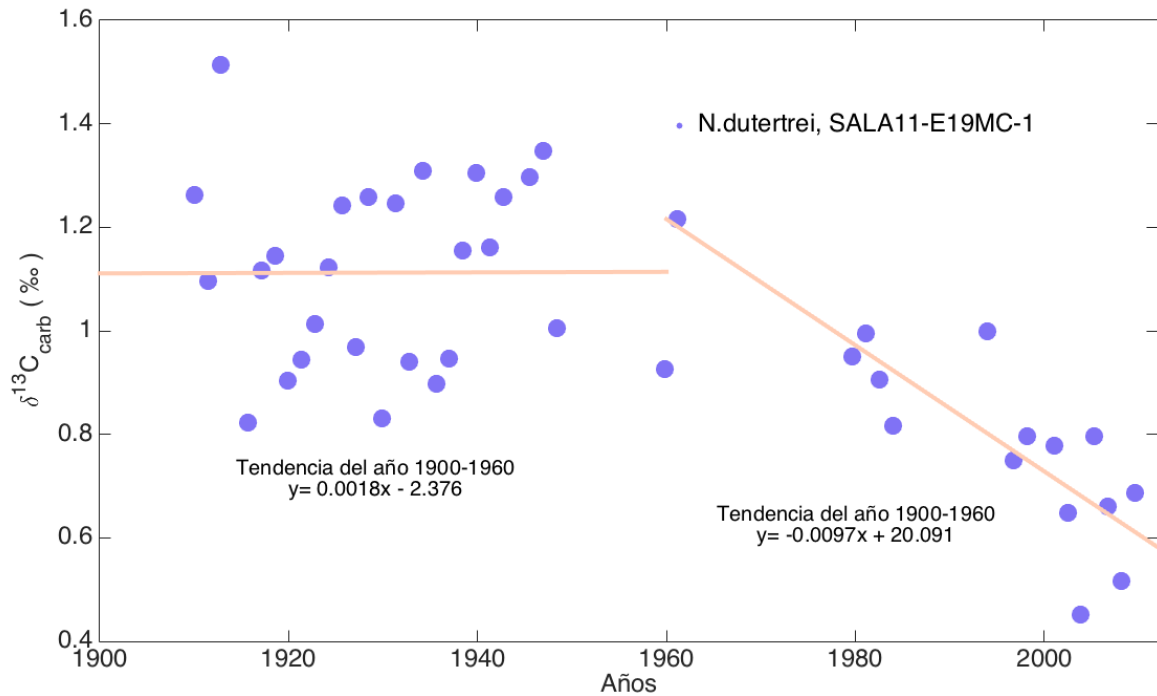


Figura 3. Serie de tiempo de los últimos cien años de la composición isotópica obtenidos a partir del foraminífero pláncico *N. dutertrei* del núcleo SALA11-E19MC-1

3.2.2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$

En esta serie de tiempo se muestran los resultados de los $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ obtenidos a partir tres núcleos (SALA11-E19MC-1, BAP96-6C, PCM00-78K), en el BAP96-6C y en SALA11-E19MC-1 se observa una tendencia en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ hacia valores más ligeros, mientras que en el PCM00-78K se ve ligeramente como comienza a tener el mismo comportamiento por carecer de datos actuales de este núcleo. Como se había mencionado, el núcleo SALA11-E19MC-1 es el que llega hasta años más recientes por haber sido colectado en el 2011. En este núcleo se observa una tendencia más pronunciada y se puede ver claramente una tendencia en las composiciones isotópicas hacia valores más negativos desde los años 1960 – 1970 hasta el año 2011, aproximadamente para los últimos 50 años.

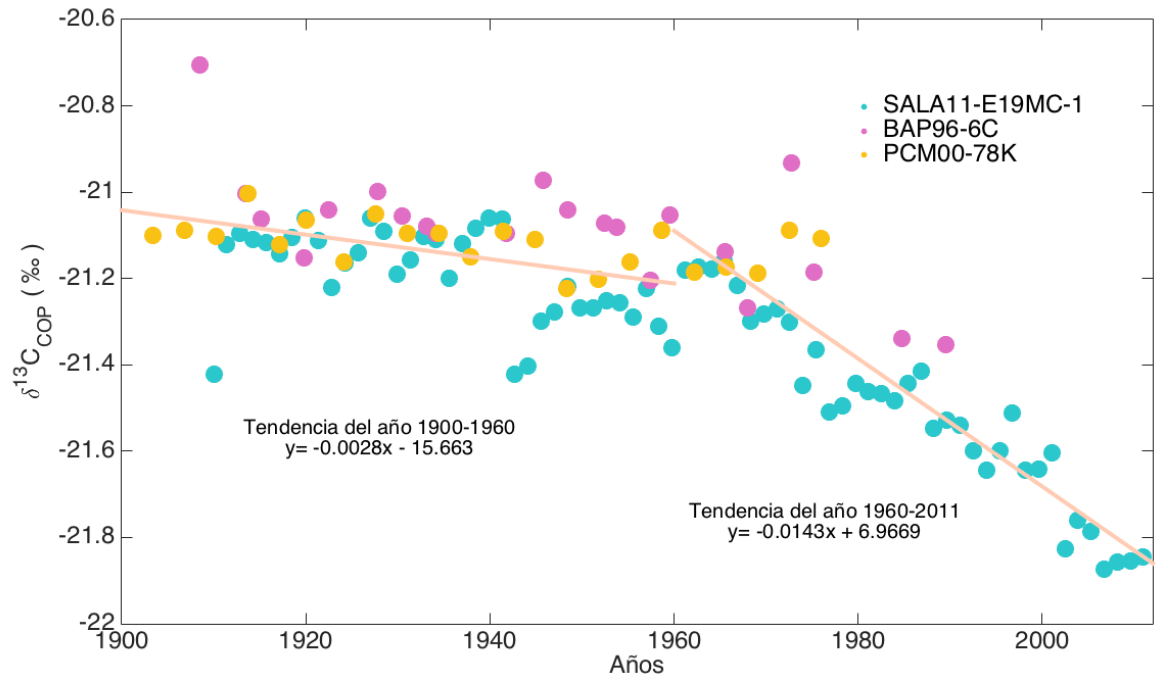


Figura 4. Serie de tiempo de los últimos cien años de la composición isotópica del carbono orgánico particulado con datos obtenidos a partir de tres núcleos de alta resolución

La serie de tiempo de SALA11-E19MC-1 que se muestra en la gráfica 4, es el promedio obtenido de un muestreo por duplicado a partir de las mismas muestras pero en periodos de tiempo diferentes, las cuales se realizaron con el objetivo de reforzar la precisión interna del laboratorio de los resultados.

En la figura 5 se muestran los promedios de las composiciones isotópicas del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ obtenidas entre el año 1944 hasta el 2011, y su desviación estándar (barras), en las cuales se puede apreciar que a pesar de tener valores ligeramente diferentes, debido al ruido interno dentro de cada nivel, ambas muestran el mismo comportamiento.

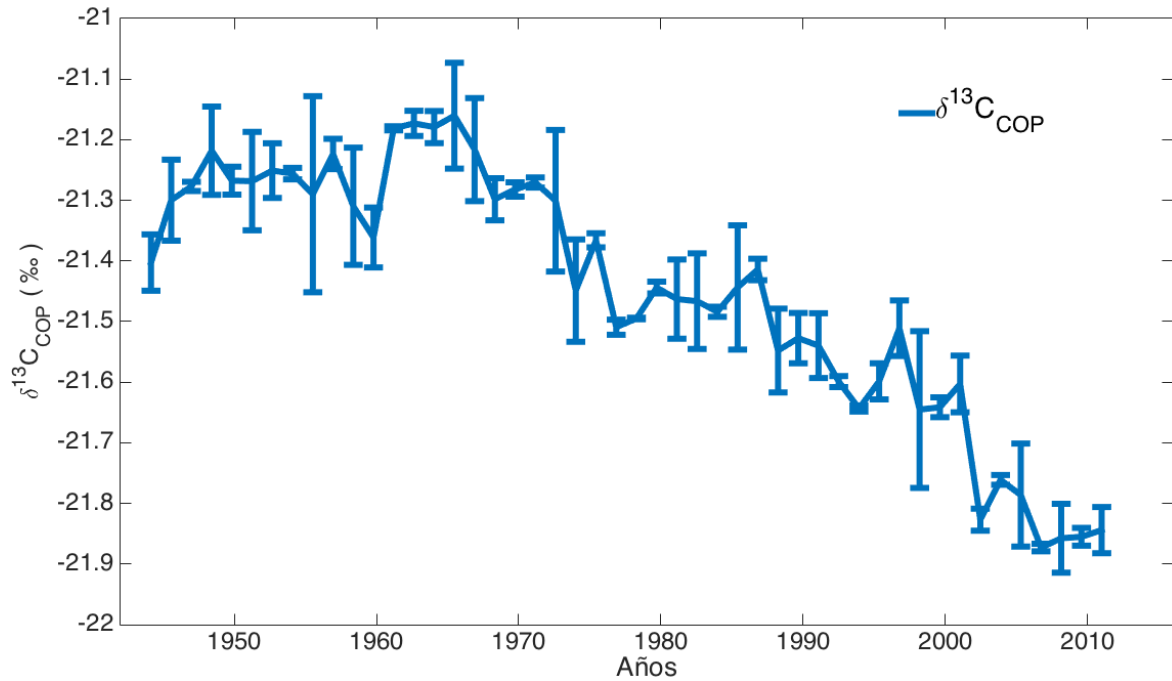


Figura 5. Series de tiempo de los últimos setenta años de la composición isotópica del carbono orgánico particulado con datos obtenidos a partir del núcleo de SALA11-E19MC-1 realizadas en diferentes periodos de tiempo, la línea azul muestra el promedio obtenido a partir de los resultados de ambas corridas

3.2. Modelo

El objetivo principal del modelo que se propone, es entender cuáles son las variables más importantes que imprimen la variabilidad y tendencia observada en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$, para comprender que procesos están controlando su comportamiento en las últimas décadas.

La figura 6 muestra simplíficadamente los principales procesos responsables de fijar la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto en la superficie del mar, así como del fraccionamiento por el fitoplancton.

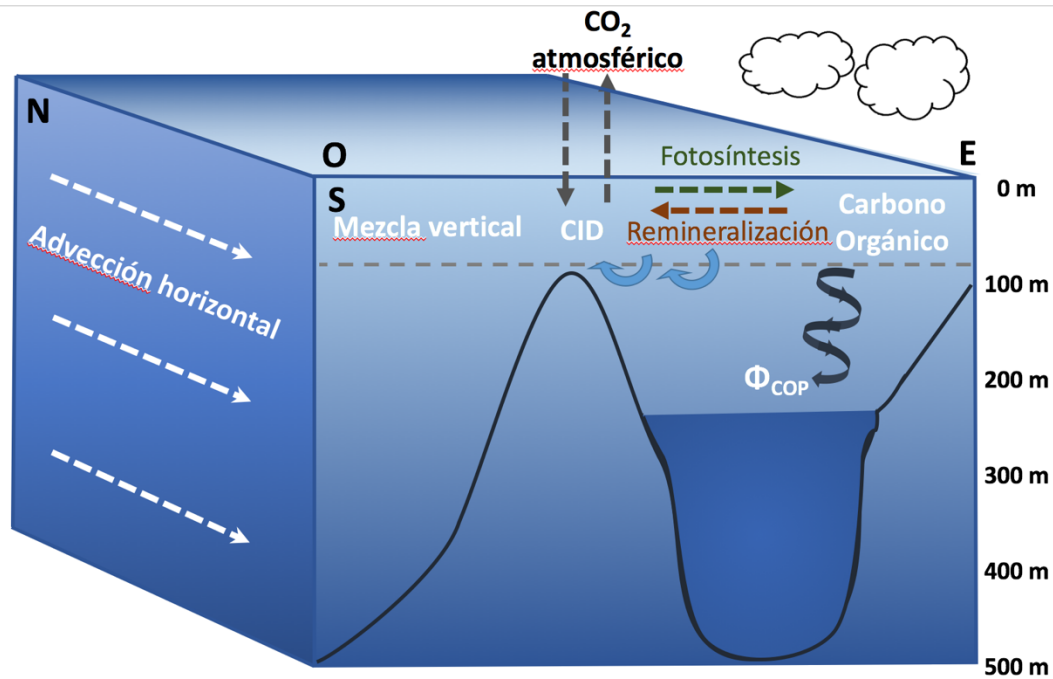


Figura 6. Procesos principales que están imprimiendo la composición isotópica del CID disuelto en la capa de mezcla, a partir del cual se produce el fraccionamiento por el fitoplancton

A continuación se explicará cada componente y su importancia para la elaboración de este modelo, se comenzará por mostrar perfiles típicos de carbono inorgánico disuelto para la zona meridional de la Corriente de California en dos temporadas estacionales diferentes, con la finalidad de ver sus comportamientos en función a las características físicas del medio en un momento específico:

3.2.1. Perfiles del CID para invierno y verano

3.2.1.1. Invierno

La figura 7 representa el perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en profundidad de la columna de agua. Este perfil se realizó a partir de datos colectados en seis estaciones durante la campaña oceanográfica SALA11-E19MC-1 que se realizó durante el invierno en el año 2011. La línea azul marca el promedio obtenido para cada profundidad, y el sombreado es su desviación estándar. La imagen muestra como en la parte más somera de la Corriente de California la composición isotópica del CID es más pesada ($\approx +1.1\text{‰} - +1.3\text{‰}$),

y conforme avanzamos en la profundidad se va haciendo más ligera hasta llegar a aproximadamente los 100 m donde se observan valores relativamente constantes, con un valor de $\approx +0.2\%$. Observamos como en los primeros 100 m existe un cambio de aproximadamente -1.1% , lo que implica que en estas profundidades existe un proceso que está haciendo que la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto se haga más negativo, y después de los 100 m este proceso parece detenerse o estar balanceado por otros procesos.

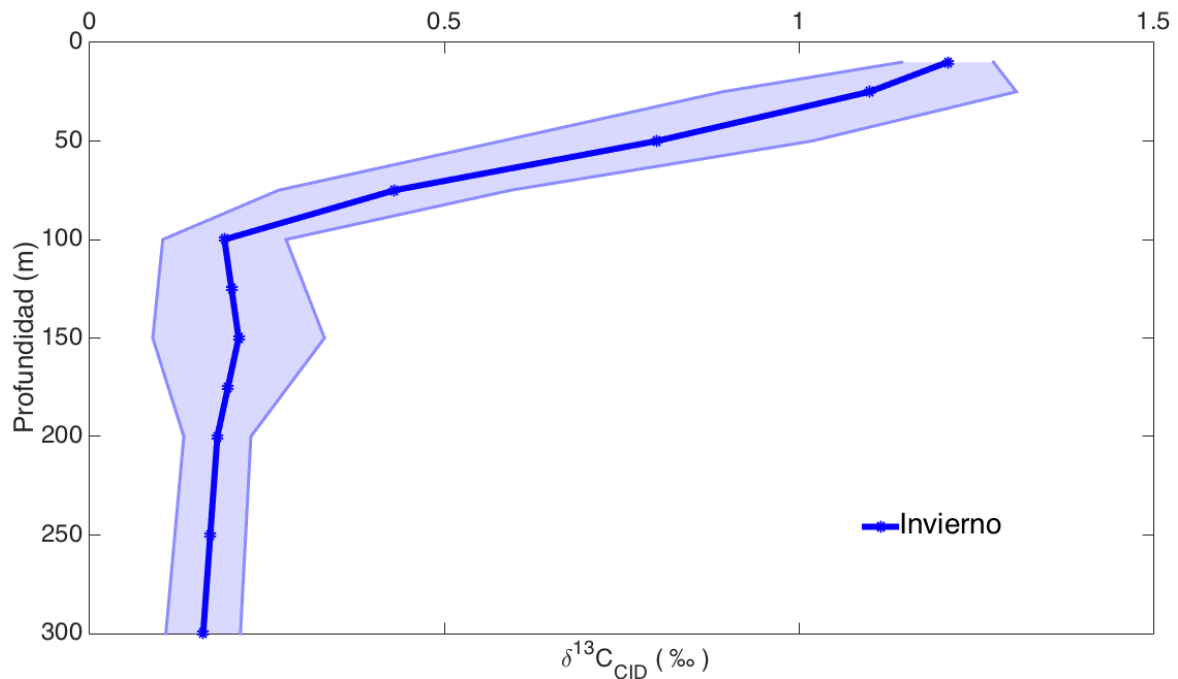


Figura 7. Perfil de invierno de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto para los primeros 300 metros de profundidad, obtenidos de la campaña SALA11-E19MC-1 realizado en el año 2011

3.2.1.2. Verano

De igual manera, la figura 8 presenta en el eje de las "x" la composición isotópica del CID en profundidad en la estación de Cabo San Lucas durante el verano de 1992. Similar al perfil de invierno, se tienen valores más altos en la parte somera ($\approx +1.75\%$), y se van haciendo más ligeros en los primeros 100 m, y se hacen ligeramente más negativos a mayores profundidades.

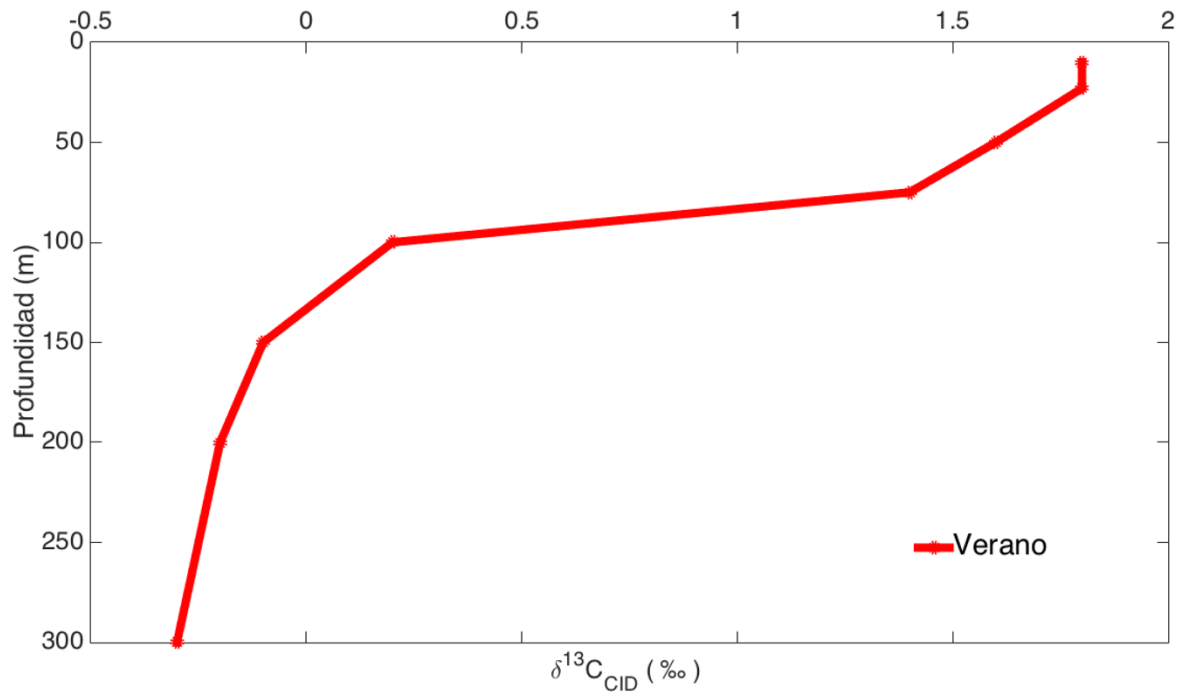


Figura 8. Perfil de verano de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto para los primeros 300 metros de profundidad, obtenidos en la estación de Cabo San Lucas en el año de 1992

Comparando ambos perfiles (Figura 9), se observa que los dos tienen un comportamiento similar pero con rangos de valores diferentes, especialmente en superficie. Esto se debe principalmente a que el perfil de verano está afectado por la ecología, ya que en primavera se tienen los eventos de surgencia, inyectando nutrientes a la superficie, fenómeno que propicia un aumento en la productividad primaria y la abundancia del fitoplancton que asimila y fracciona preferentemente el carbono más ligero y consecuentemente enriquece el CID remanente en la capa de mezcla superficial en el más pesado.

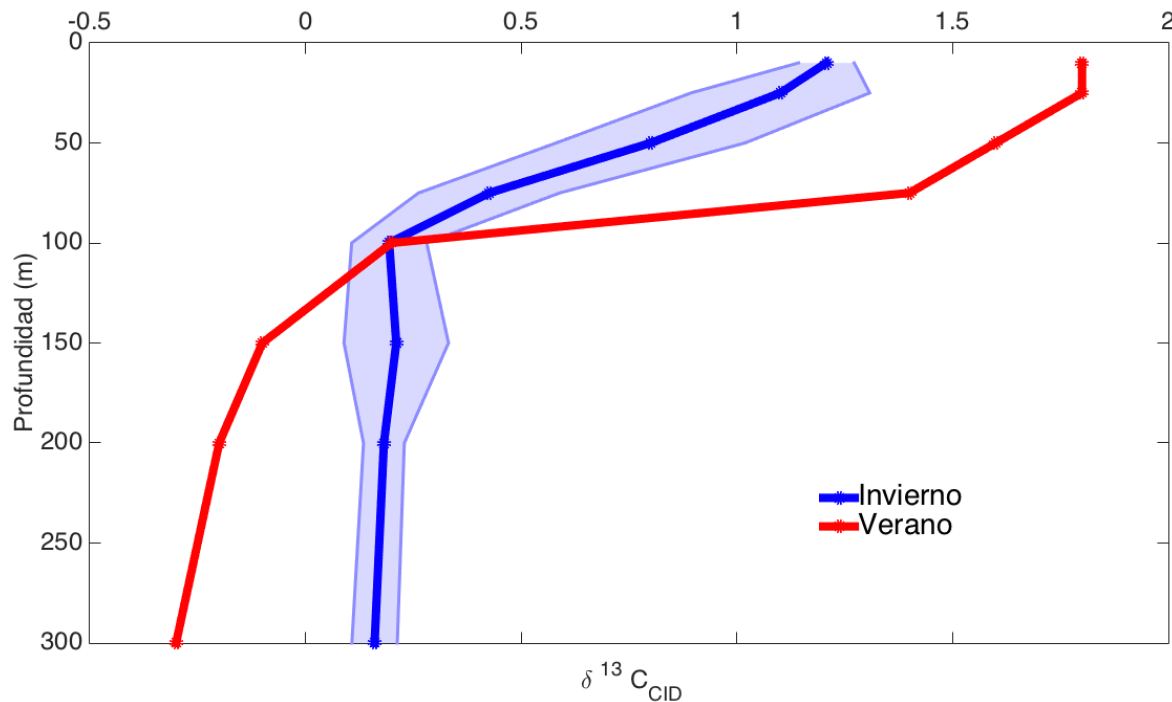


Figura 9. Perfil de CID de invierno y verano, se muestran las diferencias en su composición isotópica en relación a su profundidad

De igual manera, aunque en menor medida, la variabilidad en la temperatura superficial del océano ejerce un control sobre la composición isotópica del CID, lo cual se refleja en su estacionalidad.

3.2.2. Ciclo estacional de la temperatura

Para la elaboración del ciclo estacional de la TSM en el área de estudio, se descargó la información de una base de datos mundial “Surface Ocean CO₂ Atlas” (SOCAT, por sus siglas en inglés, <http://www.socat.info>) elaborada por Bakker y colaboradores (2016).

Se generó un polígono que considera la zona de interés, como se muestra en la figura 10, donde los puntos azules corresponden a los trayectos que han realizado múltiples cruceros en diferentes años, de los cuales se ha colectado la información que aquí se presenta.

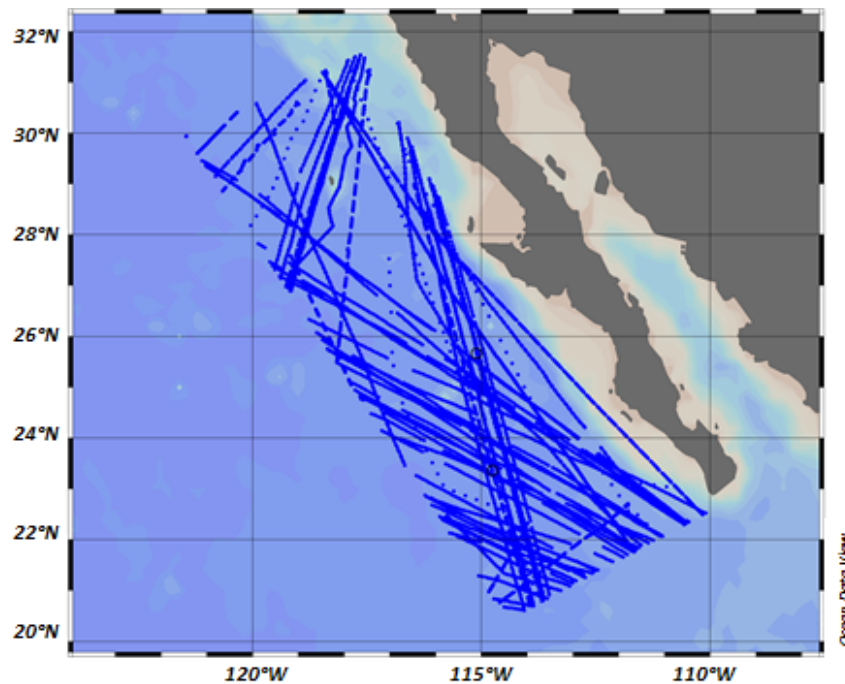


Figura 10. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) con un rango de tiempo de 1990 a 2011 utilizado para realizar el ciclo estacional de la temperatura superficial del océano

Una vez que se eligió este polígono, se extrajo la información para los últimos 20 años, 1990 hasta el 2011, se sometió al tratamiento mencionado en el capítulo de metodología y se obtuvo la figura 11. En la cual se representan los meses numéricamente, correspondiendo Enero al 1 y 12 el mes de Diciembre. Se puede observar la variabilidad y dispersión de la TSM durante una serie anual. Observamos como los meses más fríos se producen entre enero hasta mayo, mientras que junio y julio muestran una transición hacia mayores temperaturas, llegando a observarse las temperaturas más altas durante agosto hasta noviembre cuando comienzan a disminuir de nuevo, para dar comienzo a un nuevo ciclo.

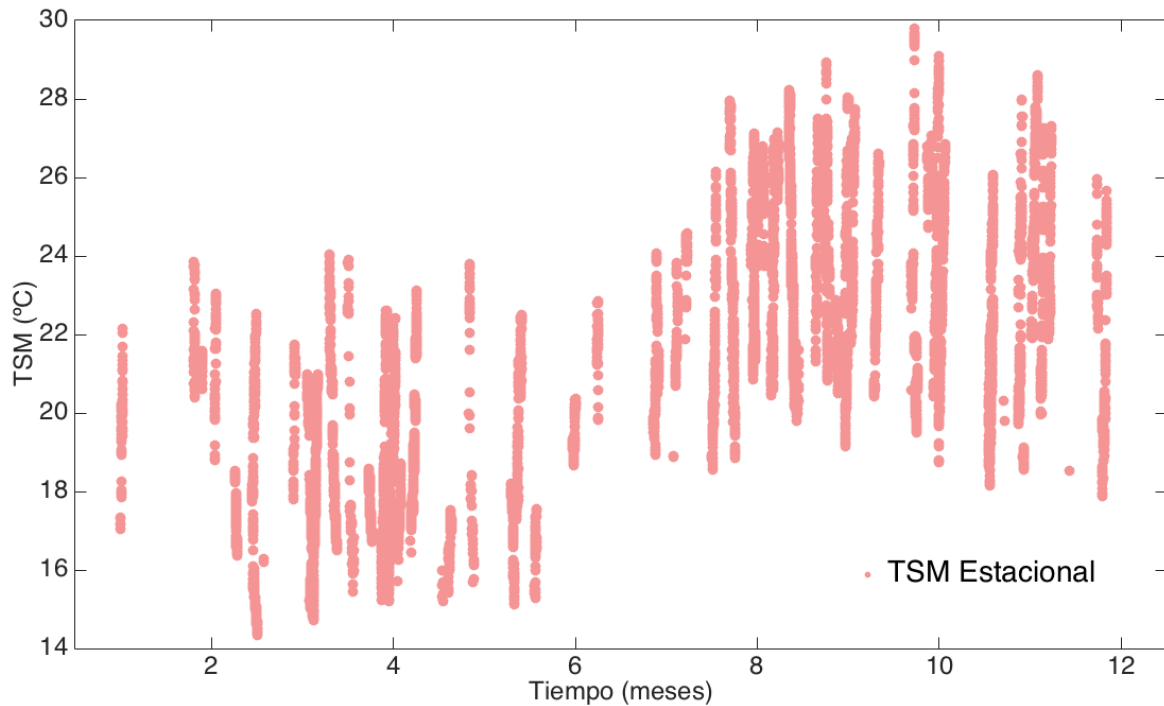


Figura 11. Ciclo estacional promedio de la temperatura superficial del océano y su dispersión, información obtenida a partir de la base de datos de SOCAT (Bakker et al., 2016), a partir del año 1990 al 2013

Una vez que se ha conocido la variabilidad del ciclo estacional, es imprescindible conocer el comportamiento de esta variable a lo largo del tiempo, para saber si se ha mantenido constante o ha tenido algún cambio.

3.2.3. Serie de tiempo de la temperatura superficial del mar

Se obtuvieron las anomalías de la TSM del año de 1856 al 2016, de Kaplan SST V2 de la base de datos de National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de su página web <http://www.esrl.noaa.gov/psd/> (Kaplan et al., 2016), en la figura 12 se observa como la variabilidad de las TSM a lo largo de los últimos 160 años está controlada por diferentes fenómenos (ciclo estacional, PDO, *La Niña*, *El Niño*, entre otros), de manera general muestra una ligera tendencia hacia mayores temperaturas hacia el presente.

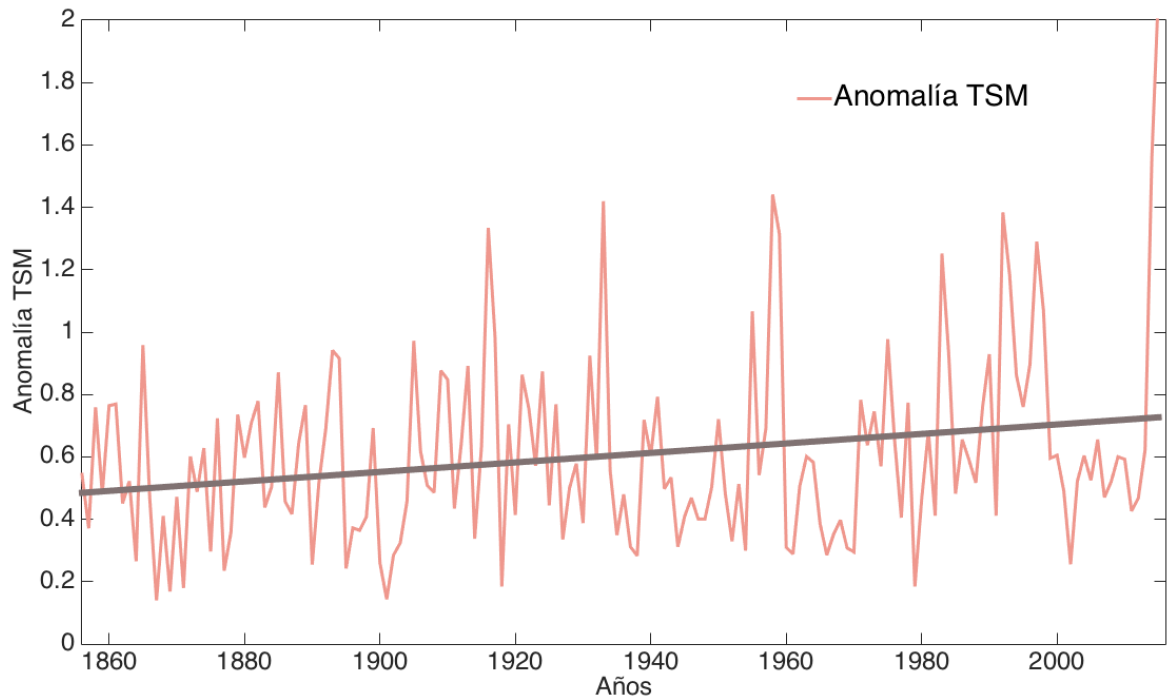


Figura 12. Serie de tiempo de la anomalía de la temperatura superficial del océano en latitud 27.4 N y longitud 117.5 W, obtenidos de Kaplan SST V2

La TSM varía en diferentes escalas temporales y pueden deberse a diversos procesos físicos, tanto atmosféricas como oceánicas, similarmente, la fugacidad de dióxido de carbono oceánica está regida parcialmente por estos procesos, lo que genera la estrecha relación entre estas dos variables como veremos más adelante.

3.2.4. Ciclo estacional de la fugacidad

La figura 13 muestra el polígono generado de la misma manera que se ha descrito en la figura 10 (mencionada anteriormente), sin embargo, debido a que no en todos los cruceros y años se tomaron todas las variables y no se considera el mismo número de datos, es necesario extraer los datos disponibles para cada variable y darle el tratamiento adecuado por separado. En este caso, el rango de tiempo que se tiene es para el año de 1990 hasta 2015.

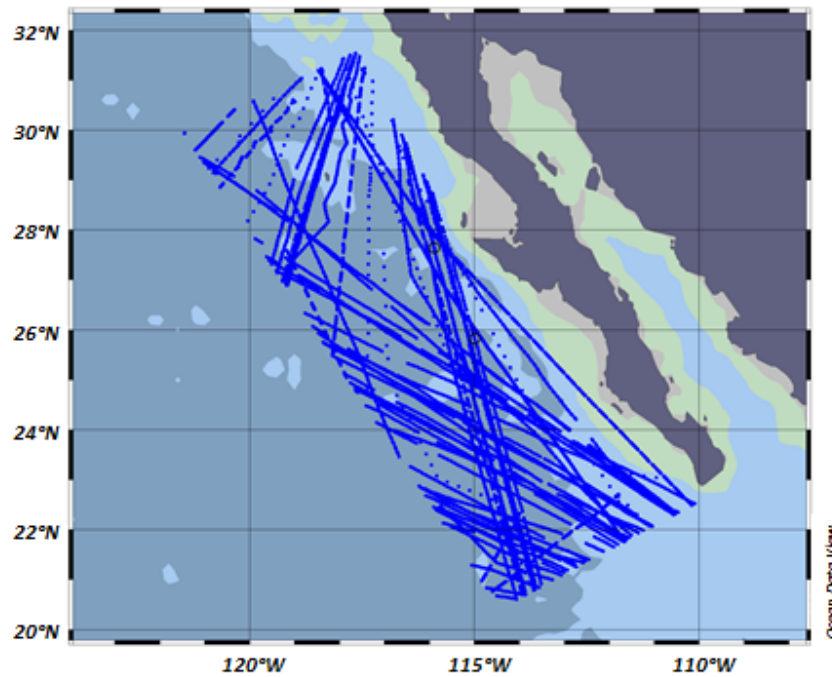


Figura 13. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) con un rango de tiempo de 1990 a 2015 utilizado para realizar el ciclo estacional de la $f\text{CO}_2$ en el océano

La fugacidad es la medida del potencial químico en la forma de “presión ajustada”, está directamente relacionada con la tendencia de una sustancia, en este caso CO_2 disuelto en el agua, a preferir una fase diferente, bien sea entre la fase líquida, sólida o gas. El agua de mar tiene fugacidades diferentes dependiendo de la temperatura y presión, y a su vez está controlada por las diferencias de concentraciones de dióxido de carbono entre la superficie del océano y la atmósfera.

En la figura 14 se muestra el ciclo estacional de $f\text{CO}_2$ en la superficie del mar y su dispersión, la línea dibujada a los $384 \mu\text{atm}$ indica el promedio anual de todos los años que se han hecho las mediciones.

Todos los puntos que están por encima de la línea color gris, implica que la fugacidad del CO_2 es mayor en la superficie del mar que en la atmósfera lo que genera un escape de dióxido de carbono del mar hacia la atmósfera, e inversamente, los puntos que están por debajo indican una fugacidad menor en el mar que en la atmósfera lo que implica una transferencia de la atmósfera hacia el mar del gas. Por lo anterior, se observa que en esta parte de la CC durante los meses de invierno a primavera la superficie del mar está actuando como fuente (escape), mientras que en las estaciones de verano y otoño la superficie del mar actúa como un sumidero (captación). Del apartado anterior y de este podemos

observar como las temperaturas de la superficie del mar son los controles fundamentales de estos procesos de transferencia del CO_2 entre el océano y la atmósfera derivado del hecho que la atmósfera prácticamente tiene una concentración cuasi constante a lo largo del año y el mayor cambio observado se produce en las temperaturas de la superficie del mar.

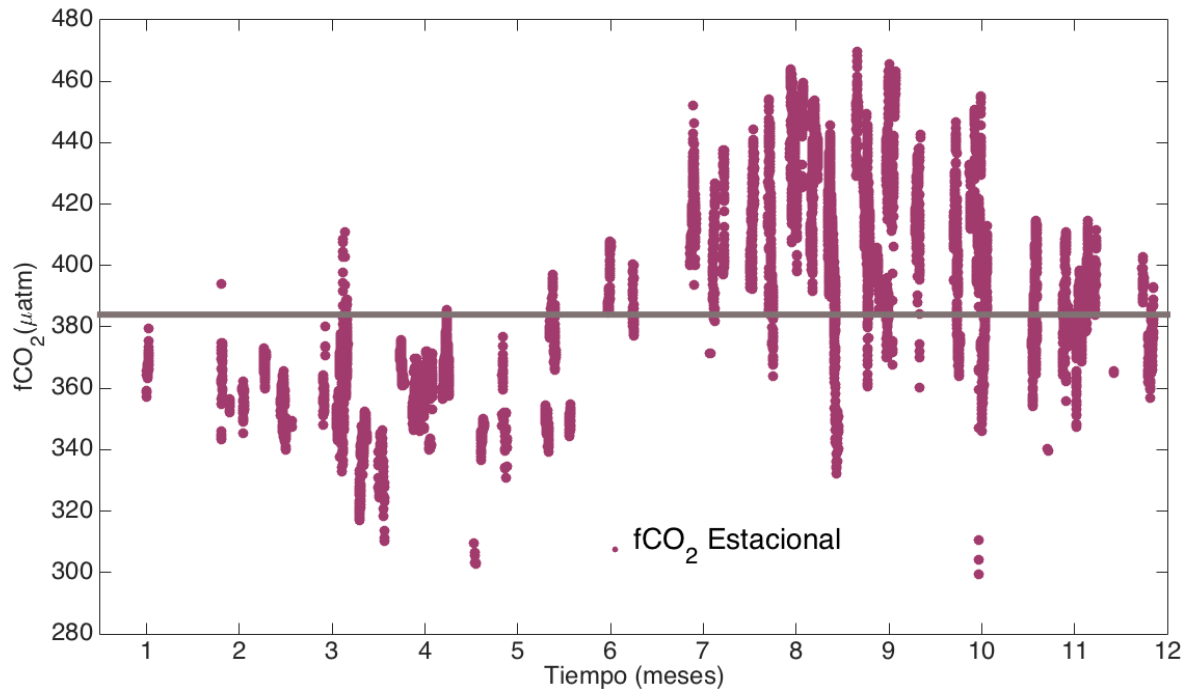


Figura 14. Dispersión del ciclo estacional de la fCO_2 en el océano, la línea muestra cuando el océano es fuente o sumidero, datos obtenidos a partir de SOCAT (Bakker et al., 2016), del año 1990 al 2013

Como ya se ha observado en el ciclo estacional de la fCO_2 , se aprecian dos periodos muy marcados, uno de enero a junio y el otro de julio a diciembre, por lo tanto para poder conocer su comportamiento a lo largo del tiempo del tiempo, se optó por trabajar con los datos estacionales por separado.

3.2.5. Series de tiempo de la fCO_2

3.2.5.1. Enero a Junio

La figura 15 muestra el polígono realizado, a partir del cual se recuperaron los datos que después de un tratamiento adecuado se han utilizado para realizar la serie de tiempo de la fCO_2 en la cual se consideran

los meses de enero a junio, correspondientes a los años de 1990 al 2013, la información se ha obtenido a partir de la base de datos mundial de SOCAT.

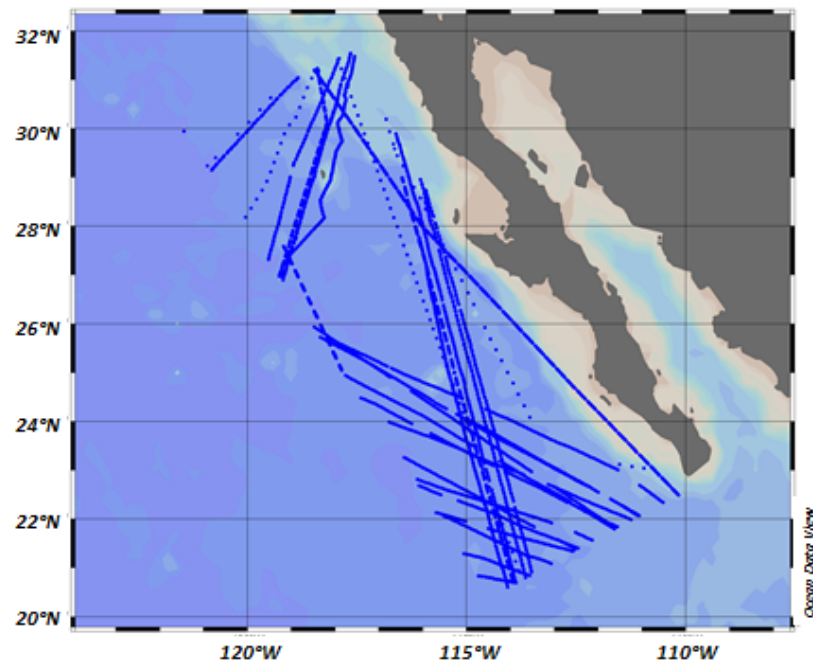


Figura 15. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) para el periodo de tiempo de 1990 a 2013 utilizado para generar la serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano, considerando los meses de Enero a Junio

El periodo que considera los meses de enero a junio, es un periodo durante el que la superficie del mar se comporta como sumidero de CO_2 atmosférico, y lo que la serie de tiempo de los últimos 20 años con su dispersión (del año de 1993 al 2013) está reflejando (figura 16) un aumento en la concentración del CO_2 en el océano superficial, se puede observar que para el año de 1993 se tiene un valor medio de $\sim 330 \mu\text{atm}$ mientras que para el año 2013 se tiene una concentración media de $\sim 420 \mu\text{atm}$, es decir, un incremento de $4.5 \mu\text{atm}$ por año. Tiene una pendiente de 1.8979, en paralelo al aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera.

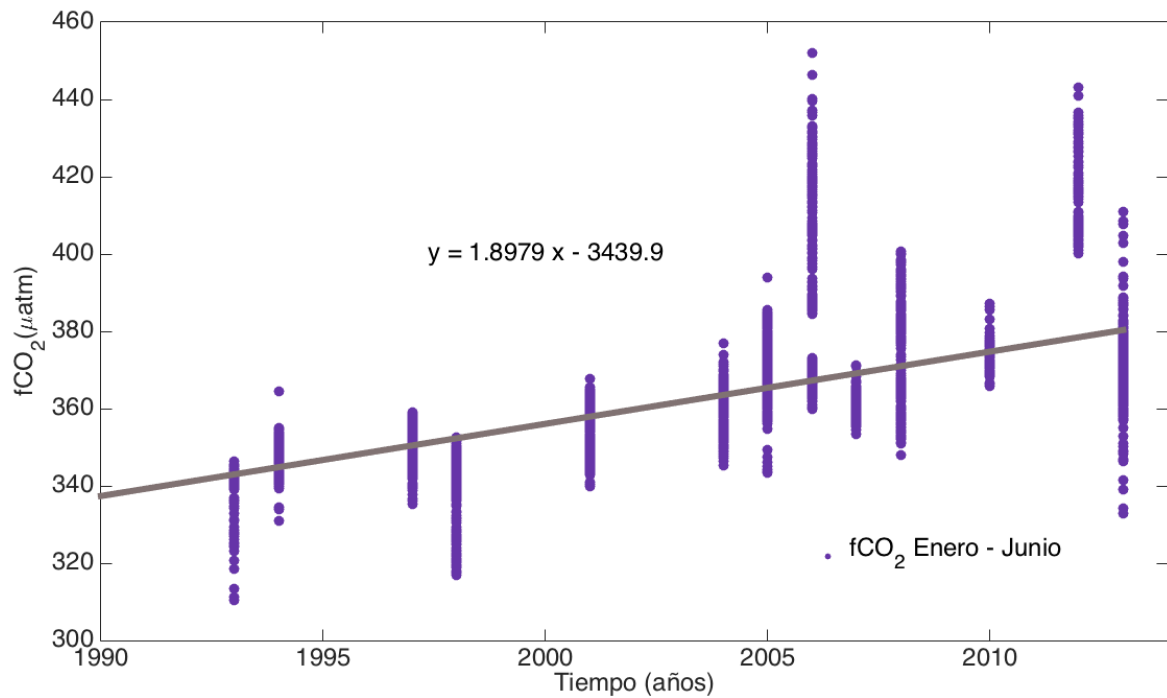


Figura 16. Serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano para el periodo de tiempo entre 1990 al 2013, considerando únicamente los meses de enero a junio.

3.2.5.2. Julio a Diciembre

Análogamente, la figura 17 muestra el polígono realizado, a partir del cual se recuperaron los datos que se han utilizado para realizar la serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$, considerando únicamente los meses de julio a diciembre, correspondientes a los años de 1990 al 2011, la información se ha obtenido a partir de la base de datos mundial de SOCAT (Bakker et al., 2016).

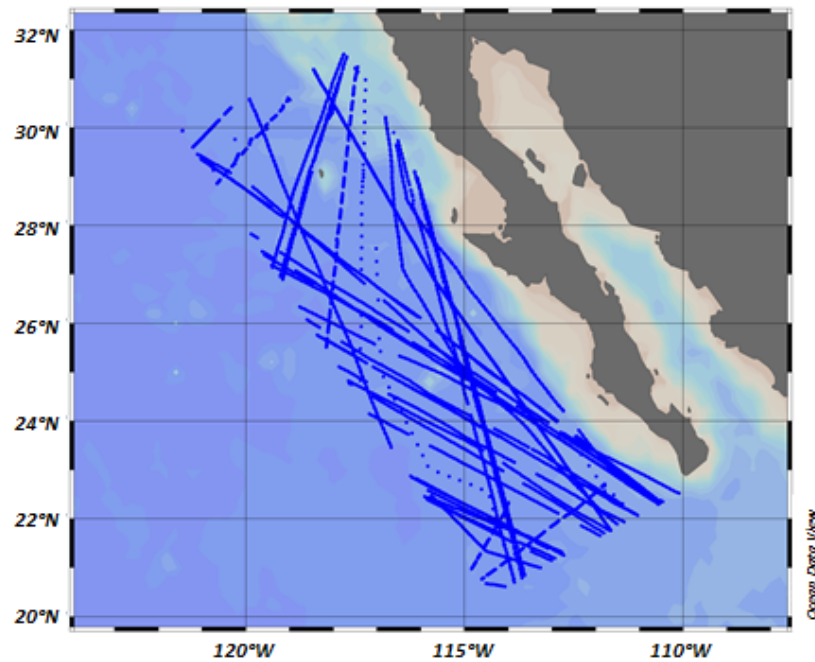


Figura 17. Polígono generado a partir de datos obtenidos en SOCAT (Bakker et al., 2016) para el periodo comprendido entre 1990 hasta el 2011 utilizado para generar la serie de tiempo de la $f\text{CO}_2$ en el océano considerando los meses de Julio a Diciembre

El periodo integrado entre los meses de julio a diciembre se distingue principalmente por ser fuente de CO_2 , en la figura 18 se observa un incremento de la dispersión de la $f\text{CO}_2$ para un intervalo de tiempo de 20 años (del año de 1992 al 2011), anualmente se tiene un aumento de $4.21 \mu\text{atm}$, ya que para el año de 1992 se tiene una fugacidad media de $\sim 370 \mu\text{atm}$ y para el 2011 la media es de $\sim 450 \mu\text{atm}$. La tendencia muestra una pendiente de 2.2005, lo que resulta ligeramente mayor a la observada durante las estaciones de invierno y primavera durante las que la superficie del mar actúa de sumidero.

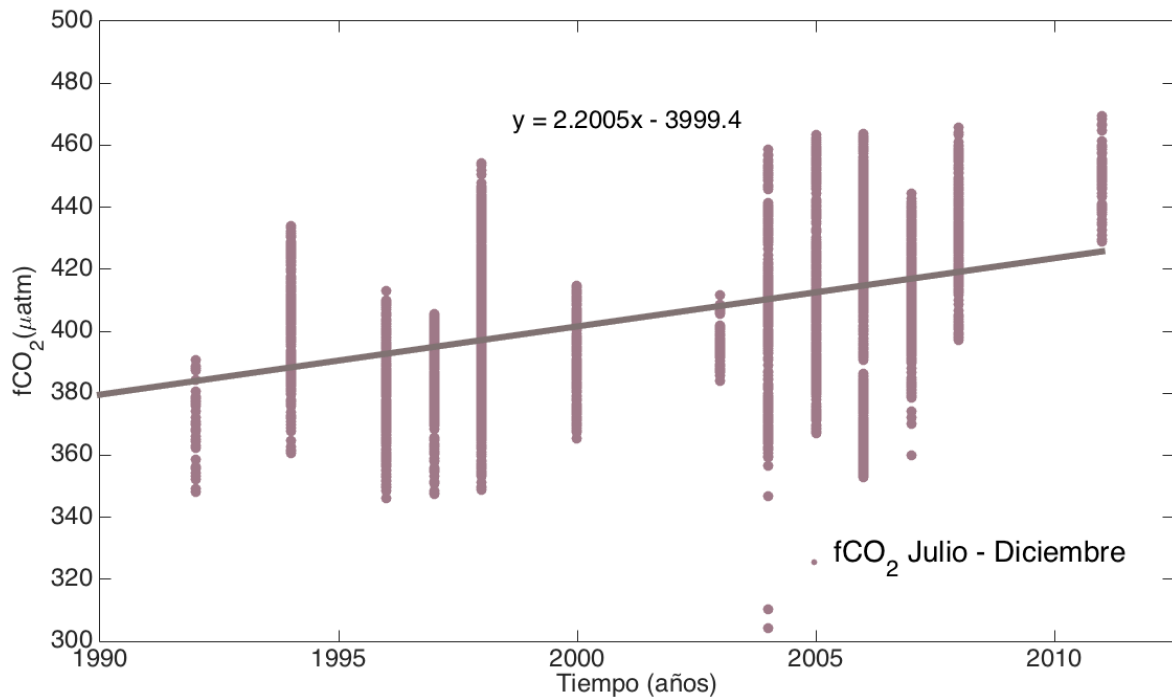


Figura 18. Serie de tiempo de la fCO_2 en el océano para el periodo de tiempo entre 1990 al 2011, considerando los meses de julio a diciembre

3.2.6. Serie de tiempo de la pCO_2 atmosférica

Se presenta la serie de tiempo de la pCO_2 en la atmósfera a partir de datos obtenidos de la base de datos Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC, por sus siglas en inglés, http://cdiac.ornl.gov/carbon_cycle_data.html) de la estación de Mauna Loa, Hawai (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F. Keeling et al., 2015).

La serie de tiempo considera un periodo de 35 años, entre 1980 hasta 2015 (figura 19), en la cual, además de la variación estacional, se puede observar claramente un incremento en la presión parcial para todo este periodo. En el año de 1980 se tenía una presión de 340 ppm, mientras que para el año 2015 es de 405 ppm, lo cual muestra un aumento de 25 ppm en 35 años, equivalente a 0.71 ppm en cada año para toda la atmósfera.

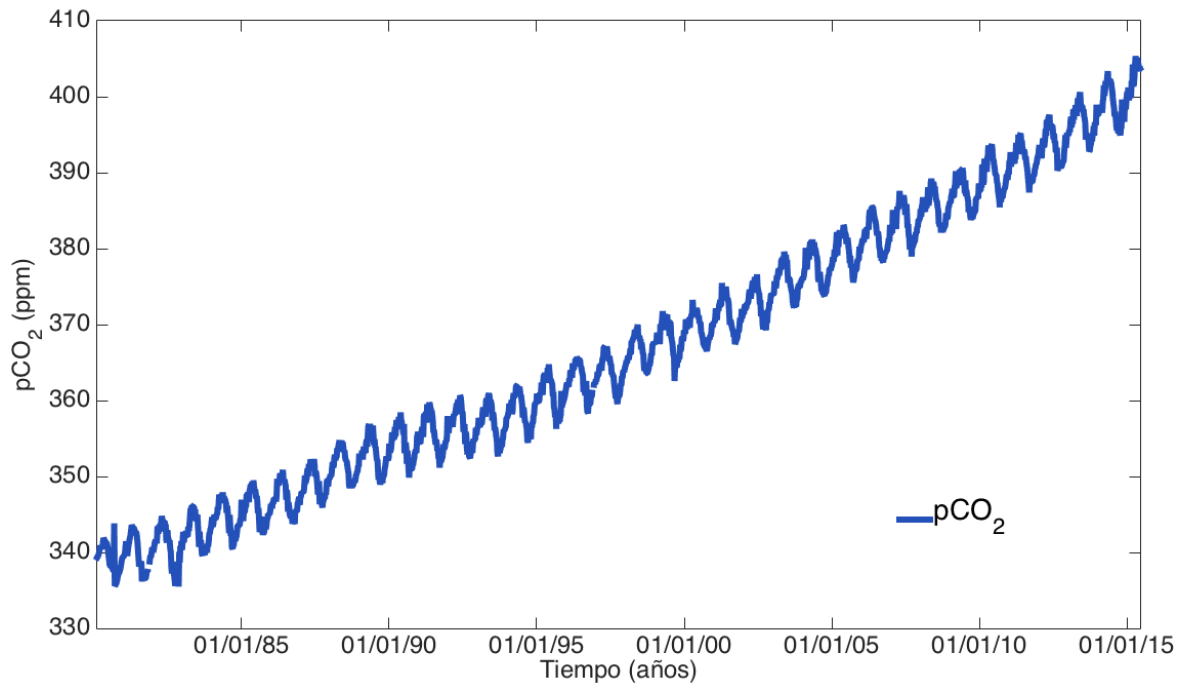


Figura 19. Serie de tiempo de la $p\text{CO}_2$ atmosférica desde el año de 1980 al 2015, generada con datos obtenidos de CDIAC, estación Mauna Loa, (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F. Keeling et al., 2015).

De igual manera, la presión parcial atmosférica del CO_2 tiene una composición isotópica, la cual puede proporcionar información muy valiosa sobre su origen y variabilidad temporal.

3.2.7. Serie de tiempo del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ atm}}$

Los datos utilizados para realizar esta serie de tiempo, fueron descargados de la base de datos de CDIAC estación Mauna Loa (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F. Keeling et al., 2015), se eligió esta estación porque tiene las series de tiempo más largas y precisas.

En la figura 20 se observa cómo ha variado la composición isotópica del CO_2 atmosférico entre 1980 hasta el 2015, entre valores relativamente más positivos a comienzos de la serie, con un valor de $\sim -7.6\text{‰}$, mostrando una clara tendencia hacia valores más negativos de $\sim -8.5\text{‰}$ durante el 2015. Esta

tendencia a lo largo de los 35 años de la serie de tiempo implica que el CO_2 atmosférico se ha ido haciendo más ligero con una tasa media de 0.025‰ año^{-1} .

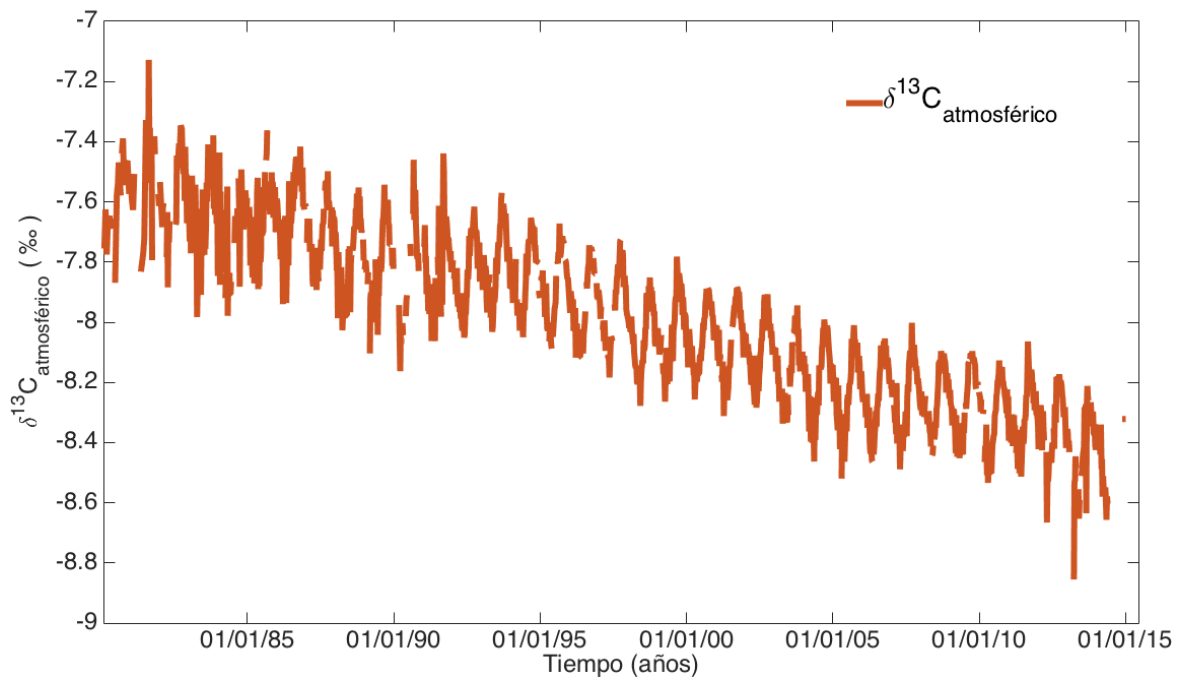


Figura 20. Serie de tiempo de la composición isotópica del CO_2 atmosférico desde el año de 1980 al 2015, generada con datos obtenidos la base de datos de CDIAC de la estación Mauna Loa (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F. Keeling et al., 2015).

Se han obtenido los procesos y variables que están controlando al CID en la capa de mezcla, tanto su concentración como su composición isotópica, por lo que es posible conocer los factores de fraccionamiento (ϵ) que se tienen para cada proceso.

3.2.8. Factores de Fraccionamiento Isotópico

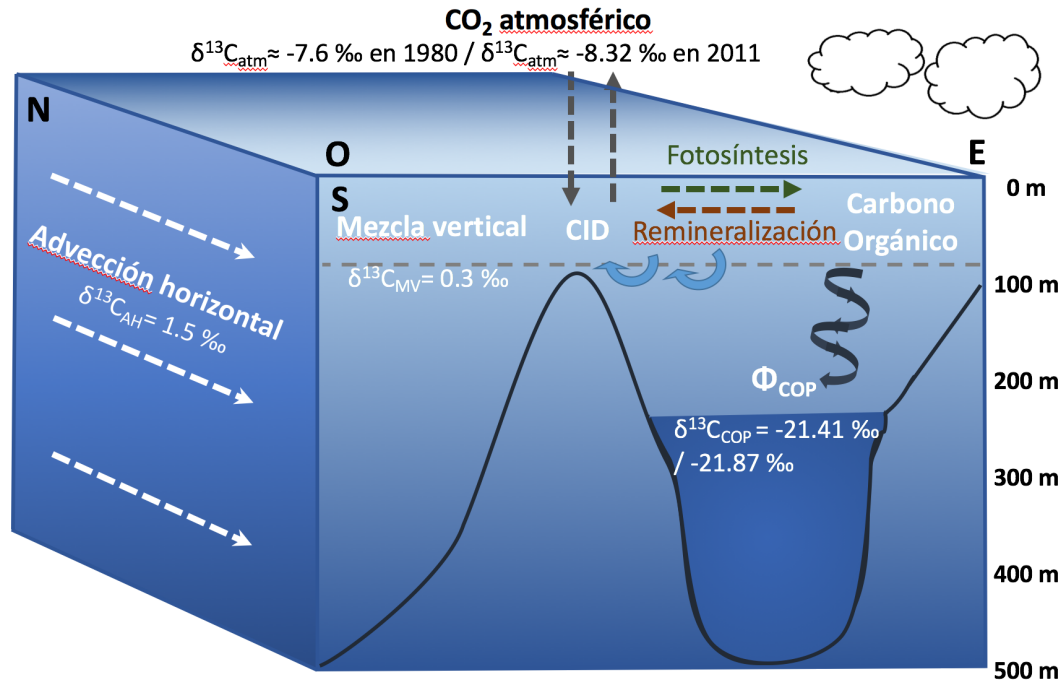


Figura 21. Composición isotópica de los procesos principales los cuales están imprimiendo la composición isotópica del CID disuelto en la capa de mezcla, a partir del cual el fitoplancton está fraccionando

La composición isotópica de una sustancia se determina por convención con respecto a una referencia o estándar utilizando la notación δ , tal como se muestra en la ecuación 12, así mismo y por convención la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ siempre se expresa como el más pesado sobre el más ligero.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C Muestra}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C Estándar}} - 1 \right) \times 1000 \quad (12)$$

Mientras que el factor de fraccionamiento entre una muestra A y otra B está relacionado con los valores δ , cómo se muestra en la ecuación (13)

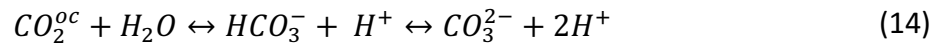
$$\varepsilon_{(A-B)} = \frac{\delta_A - \delta_B}{1 + \delta_B/10^3} \approx \delta_A - \delta_B \quad (13)$$

En esta expresión la suma del denominador resulta en un valor muy cercano a uno, por lo que se hace una aproximación a través de la diferencia de los valores δ de la muestra A menos el de la muestra B. Existen varios procesos que imprimen la composición isotópica típica del carbono orgánico particulado, sin embargo, algunos de ellos tienen un fraccionamiento muy pequeño aunado a que son difíciles de medir, por lo que solo se mencionarán los factores de fraccionamiento más importantes, se explican sus implicaciones y su importancia.

3.2.8.1. Intercambio de Carbono Atmósfera – Océano

Este fraccionamiento se considera como el más importante en la parte superficial del océano.

El CO_2 no es un gas inerte en el agua, por lo tanto, al disolverse reacciona para formar un conjunto de especies inorgánicas:



Dónde CO_2^{oc} es la suma del CO_2 disuelto (CO_2^{aq}), HCO_3^- el ion bicarbonato, y CO_3^{2-} el ion carbonato. Se conoce como carbono inorgánico disuelto a la suma de las concentraciones de estas tres especies:

$$\text{CID} = [\text{CO}_2^{\text{oc}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (15)$$

Es por esto, que el fraccionamiento observado entre el $\text{CO}_{2\text{ atm}}$ y el CO_2^{oc} es el producto del intercambio de CO_2 atmósfera – océano, y el fraccionamiento por el equilibrio ácido – base que ocurre después de su disolución en el agua de mar para pasar a las especies de bicarbonato y en menor importancia de carbonato (Inoue y Sugimura, 1985, Bashkin y Howarth, 2002). Durante los procesos de transferencia

entre la atmósfera y el océano existe una discriminación isotópica, ya que las moléculas de $^{12}\text{CO}_{2\text{atm}}$ tienen una difusión más rápida en el agua que las moléculas de $^{13}\text{CO}_{2\text{atm}}$, esto ocasiona que el carbono que entra al océano desde la atmósfera tenga una composición isotópica relativamente más ligera que la del $\text{CO}_{2\text{atm}}$ promedio, dejando el CO_2^{oc} empobrecido en el isótopo pesado respecto al $\text{CO}_{2\text{atm}}$ (Heimman y Maier-Reimer, 1996). Mientras que el flujo de salida de CO_2^{oc} del mar a la atmósfera la menor energía de activación de las moléculas de $^{12}\text{CO}_2$, aumenta la probabilidad de su escape a la atmósfera, esto ocasiona que el flujo de CO_2 del océano hacia la atmósfera también tenga una proporción isotópica más ligera que la del $\text{CO}_{2\text{atm}}$ promedio y enriquezca al CO_2 del océano en el isótopo más pesado (Broecker y Maier – Reimer, 1992).

Otro fraccionamiento isotópico importante se produce durante el equilibrio ácido base entre las especies del CID disueltas en el mar, se considerará que el fraccionamiento que se da entre las especies ocurre bajo condiciones de equilibrio, ya que éste se alcanza en muy pocos segundos (Halas et al., 1997). Dentro del intervalo del pH oceánico, la fuerza ponderada del carbono con los oxígenos es mayor en el HCO_3^- que en el CO_3^{2-} , y mayor en el CO_3^{2-} que en el CO_2^{aq} , por lo tanto, hay discriminación isotópica en contra del ^{13}C , haciendo más pesada la composición isotópica del HCO_3^- . Esto provoca que la mayor parte del ^{13}C que entro desde la atmósfera se asocie con el HCO_3^- y el CO_3^{2-} dejando el CO_2^{oc} empobrecido en el ^{13}C (Lynch – Stieglitz et al., 1995).

Para calcular el fraccionamiento isotópico del CO_2 entre la atmósfera y el océano en este trabajo, se ha utilizado el promedio anual del $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ de la estación Mauna Loa entre los años 1985 al 2011, en la gráfica 20 se pueden observar los valores anuales y su dispersión. Para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en el mar, se ha considerado la composición isotópica promedio del CID de la capa de mezcla, los primeros 50 m de la columna de agua, en la región meridional de la CC a partir del promedio de los perfiles de CID (gráfica 9).

3.2.8.2. Temperatura

Siendo el HCO_3^- la especie dominante del carbono inorgánico disuelto, el fraccionamiento total del CID está dominado por el fraccionamiento isotópico entre el $\text{CO}_{2\text{atm}}$ y el HCO_3^- . De los experimentos llevados a cabo se sabe que los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ disminuyen al aumentar la temperatura del agua como consecuencia de la relación negativa entre el factor de discriminación isotópica y la temperatura (Mook et al., 1974; Vogel et al., 1970; y Zhang et al., 1995). Como se puede observar en la gráfica 22 realizada por Lynch – Stieglitz y colaboradores en el año de 1995, tomando en cuenta las diferencias de hasta 30°C

en la temperatura superficial del océano, la dependencia de la temperatura podría generar una diferencia de hasta +4‰ en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de las aguas superficiales para el rango de temperaturas observado en la superficie del océano global.

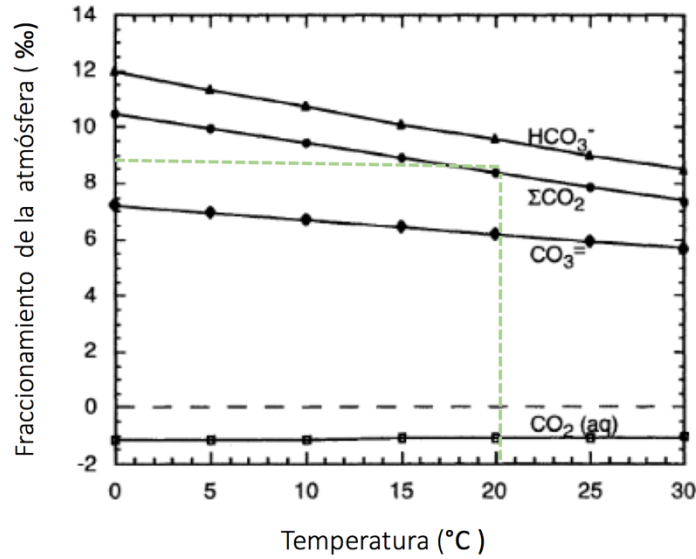


Figura 22. Fraccionamiento isotópico en equilibrio de las especies de carbono disueltas en el océano en relación con el CO_2 atmosférico. Los factores de fraccionamiento se obtuvieron de Mook et al. (1974), Vogel et al. (1970) y Zhang et al. (1995), modificada de Jean-Stieglitz, (1995)

A partir de esta gráfica se ha obtenido el factor de fraccionamiento considerando las condiciones de temperatura de la zona de estudio, que sería de 20 °C el promedio anual, y considerando:

$$\Sigma\text{CO}_2 = [\text{CO}_2^{\text{aq}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (16)$$

3.2.8.3. Presión parcial de CO_2 atmosférica

La presión parcial tiene una estrecha relación con la temperatura (bomba de solubilidad), siendo la solubilidad del CO_2 inversa a la temperatura superficial oceánica, es decir, que la solubilidad será mayor cuanto más fría sea el agua, y viceversa.

En el estudio empírico realizado por Rau et al., (1989) muestran como la composición isotópica del carbono orgánico particulado está controlada por la temperatura y la concentración de CO_2 disuelto al mismo tiempo, con datos del océano Atlántico y el Mar de Wedall en la Antártida. En su trabajo, sintetizan estos resultados mostrando en la gráfica 23 que tiene tres dimensiones en un plano bidimensional, dimensionando los dos ejes de abscisas, y considerando un rango de temperaturas superficiales del mar entre -2 a 30 °C, calculando una pendiente de +0.3‰ por cada grado centígrado de temperatura.

En esta gráfica se observa el cambio de dos variables al mismo tiempo, sin poder conocer el fraccionamiento isotópico que está ocasionando cada una por separado, ya que si se quita la $[\text{CO}_2]$ disuelto seguirá habiendo una relación con la temperatura, y al contrario, esto se debe principalmente a la bomba de solubilidad. De igual manera, se puede observar la covarianza entre estos dos procesos o variables en las gráficas 11 y 14, en donde se presentan las variaciones estacionales tanto de la temperatura superficial del océano como de la $f\text{CO}_2$, en donde a su vez, la fugacidad esta intrínsecamente relacionada con la $[\text{CO}_2]$ disuelto y las TSM, es decir, que el comportamiento estacional observado para la fugacidad, es el mismo que para la concentración del dióxido de carbono disuelto en el océano, mostrando la importancia de ambas variables y la dificultad de separarlas.

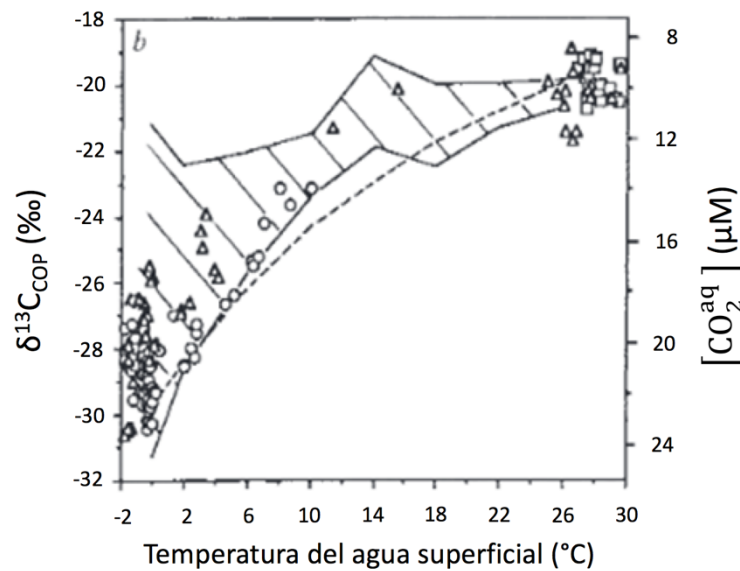


Figura 23. $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ y $[\text{CO}_2]$ disuelto como función de la temperatura superficial del océano en el océano Atlántico, océanos meridionales y en el mar de Wedell. Los datos isotópicos y de temperatura (triángulos, cuadrados y círculos), se obtuvieron de datos empíricos realizados en diferentes investigaciones. El área sombreada es el rango de la $[\text{CO}_2]$ disuelto en función de la temperatura calculada a partir de los datos de $p\text{CO}_2$, Rau et al. 1989

3.2.8.4. Fraccionamiento isotópico de la calcita

El $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ de las conchas calcíticas de los foraminíferos reflejan la composición isotópica del CID disuelto del agua en la que el caparazón calcificó, aunque a veces no se encuentre en equilibrio isotópico. La razón principal de que la calcificación no se produzca en equilibrio es debido en parte a que la calcificación biogénica es relativamente rápida, y como resultado produce un fraccionamiento isotópico cinético por efectos biológicos. Dados los múltiples factores potenciales que determinan el desplazamiento entre el $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, existen diferencias significativas entre especies viviendo en diferentes nichos ecológicos en la columna de agua, se atribuyen principalmente a la combinación de fraccionamiento cinético abiótico, efectos biológicos vitales de la fotosíntesis y respiración sobre el reservorio interno de carbono en el que concentran los iones antes de calcificar en la concha y al fraccionamiento cinético debido al lento equilibrio isotópico de especies de carbono dentro de este reservorio interno (Ravelo y Hillaire-Marcel, 2007).

El factor de fraccionamiento isotópico de la calcita se obtuvo a partir del promedio de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ del foraminífero pláctico *N. dutertrei* encontrado en el núcleo de SALA11-E19MC-1, con una desviación de +0.22‰ se consideró un rango de tiempo de 100 años, a partir del año de 1900 al 2011, para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se ha considerado la composición isotópica promedio del CID de la capa de mezcla, los primeros 50 m de la columna de agua, en la región meridional de la CC a partir del promedio de los perfiles de CID (gráfica 9).

3.2.8.5. Fotosíntesis

La fotosíntesis es el proceso que introduce el mayor fraccionamiento isotópico en el océano superficial, ya que de manera muy general, durante este proceso los productores primarios (PP) fijan carbono inorgánico del ambiente para producir carbono orgánico (O'Leary, 1989) por procesos fotosintéticos que discriminan preferentemente los isótopos más ligeros, y dependiendo las características específicas de los PP introducen diferentes factores de fraccionamiento, razón por la que la composición isotópica observada en el fitoplancton marino varía entre -16‰ a -26‰ (Goericke y Fry, 1994).

La composición isotópica tan ligera del fitoplancton marino se debe en gran parte a que el sistema metabólico de síntesis del carbono orgánico es el C3, este fitoplancton utiliza la enzima *rubilosa bifosfato*

carboxilasa oxigenasa (RUBISCO) para catalizar la reacción de carboxilación del CO_2 dentro del ciclo de Calvin, proceso que asimila preferencialmente el ^{12}C frente al ^{13}C (Laws et al., 1995).

Debido a la menor masa del ^{12}C respecto al ^{13}C , bajo las mismas condiciones de temperatura, el primero tiene una mayor energía de activación y por lo tanto una difusión más rápida, lo cual da como resultado que un $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ se encuentre empobrecido respecto al $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ promedio en el agua (Rau et al., 1996).

La composición isotópica del CID disuelto es de +1.4‰ mientras que en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ se tienen valores de -16‰ a -26‰, muestra que efectivamente la discriminación que implica el formar el tejido orgánico ocasiona un fraccionamiento considerable. Para la obtención de este factor de fraccionamiento isotópico en nuestra región, se consideró el promedio de la composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ de los sedimentos obtenidos en la estación de SALA11-E19MC-1 entre los años 1980 al 2011.

Tabla 5. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono inorgánico

Procesos relacionados a los carbonato	Factor de fraccionamiento
Intercambio de carbono atmósfera – océano a 20°C	$\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} = -8\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = +1.4\text{‰}$ $\epsilon \approx 9.4\text{‰}$
Fraccionamiento de la calcita a 20°C	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = +1.4\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = +1.02\text{‰} \pm 0.22\text{‰}$ $\epsilon \approx 0.38\text{‰}$
Temperatura promedio (20°C)	$\epsilon \approx 9\text{‰}$
$p\text{CO}_2$	$\epsilon \approx +0.3 \text{‰} / 1^\circ\text{C}$

Tabla 6. Factores de fraccionamiento isotópico para el carbono orgánico

Procesos relacionados al carbono orgánico	Fraccionamiento
Intercambio de Carbono atmósfera - océano a 20°C	$\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} = -8\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = +1.4\text{‰}$ $\epsilon \approx 9.4\text{‰}$
Fotosíntesis	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = +1.4\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}} = -21\text{‰}$ $\epsilon \approx 22.5\text{‰}$
Temperatura promedio (20°C)	$\epsilon \approx 9\text{‰}$
$p\text{CO}_2$	$\epsilon \approx +0.3 \text{‰} / 1^\circ\text{C}$

3.2.9. Tendencias

Con la finalidad de validar el modelo propuesto, se obtienen las tendencias y pendientes de las composiciones isotópicas del CO_2 atmosférico, de los carbonatos y del carbono orgánico particulado, considerado para todos los mismos periodos de tiempo (entre el año 1980 hasta 2011), se obtuvieron los siguientes resultados:

3.2.9.1. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ atm}}$

Para la elaboración de la figura 24 se ha calculado el promedio anual (círculos anaranjados) de la composición isotópica del CO_2 atmosférico y su amplitud anual estacional (parte sombreada), los valores

del CO₂ atmosférico se tomaron de la estación Mauna Loa, la información se obtuvo de la base de datos de CDIAC (C.D. Keeling et al., 1958-2005 y R.F Keeling et al., 2015).

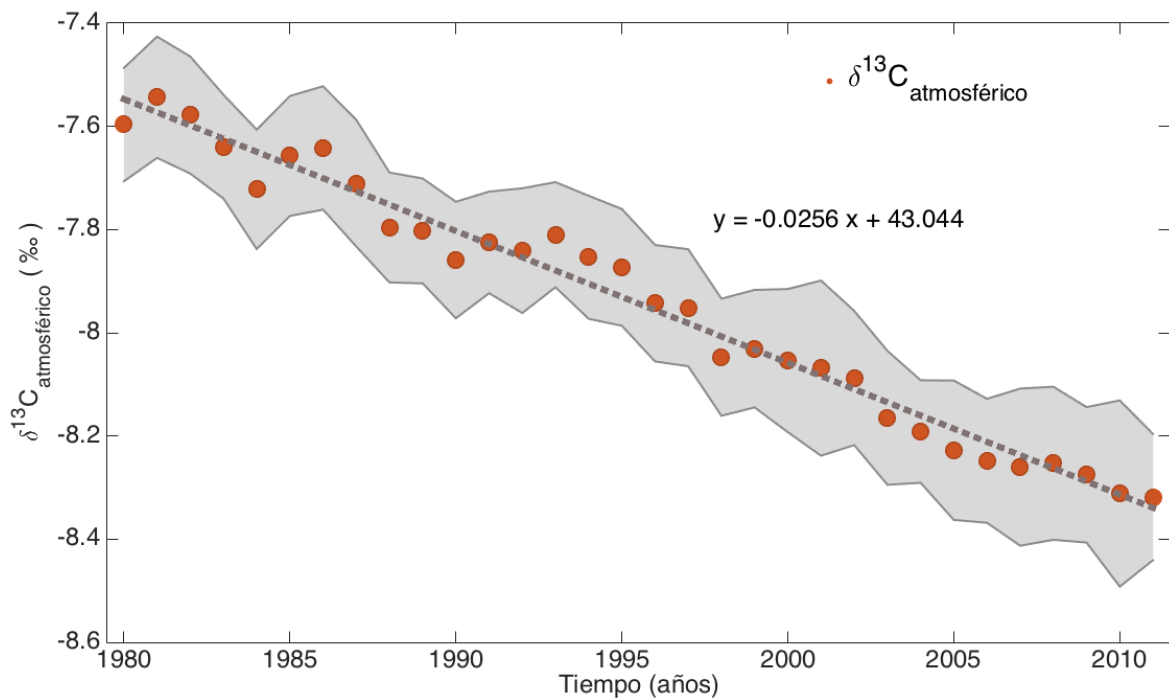


Figura 24. Serie de tiempo de la composición isotópica atmosférica del dióxido de carbono a partir de datos medidos en la estación Mauna Loa, información obtenida de CDIAC.

La composición isotópica del CO₂ en la atmósfera se está haciendo progresivamente más ligera, durante el periodo de tiempo que se está considerando varía entre aproximadamente -7.5‰ a -8.4‰, esta caída en sus valores implica una pendiente de 0.0256‰.

3.2.9.2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$

Se reconstruyó la serie de tiempo para el mismo periodo de tiempo para los carbonatos a partir de los foraminíferos plácticos analizados en el núcleo de SALA11-E19MC-1. De manera general se sabe que los carbonatos se encuentran mucho más cercanos de la composición isotópica de CID de la capa de mezcla que el COP, debido a que el fraccionamiento de los isótopos de carbono que introduce la calcificación de la testa de los foraminíferos es muy pequeño.

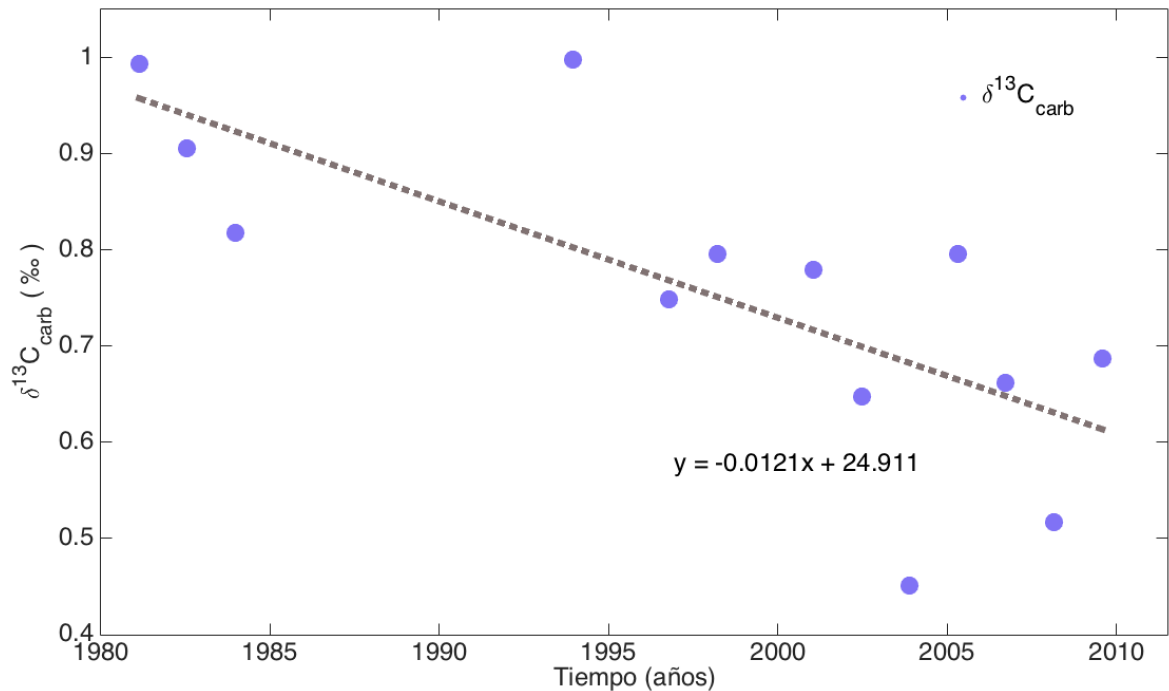


Figura 25. Serie de tiempo de la composición isotópica del carbonato entre los años 1980 al 2011, datos generados a partir del núcleo de SALA11-E19MC-1

Las composiciones isotópicas del carbono en el carbonato reflejan también una tendencia hacia valores más ligeros capturados por la pendiente de 0.012‰(figura 25).

3.2.10. Tendencia del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$

Se generó la figura 26 con la composición isotópica del carbono orgánico particulado, estos datos fueron obtenidos a partir del promedio generado de seis núcleos obtenidos en diferentes estaciones de SALA11-E19MC-1. En la imagen se observa claramente una pendiente de 0.0149‰, que muestra el empobrecimiento progresivo de $\delta^{13}\text{C}$ a lo largo de ese periodo de una forma similar, aunque con valores distintos a los correspondientes a la atmósfera y las testas de los foraminíferos plácticos.

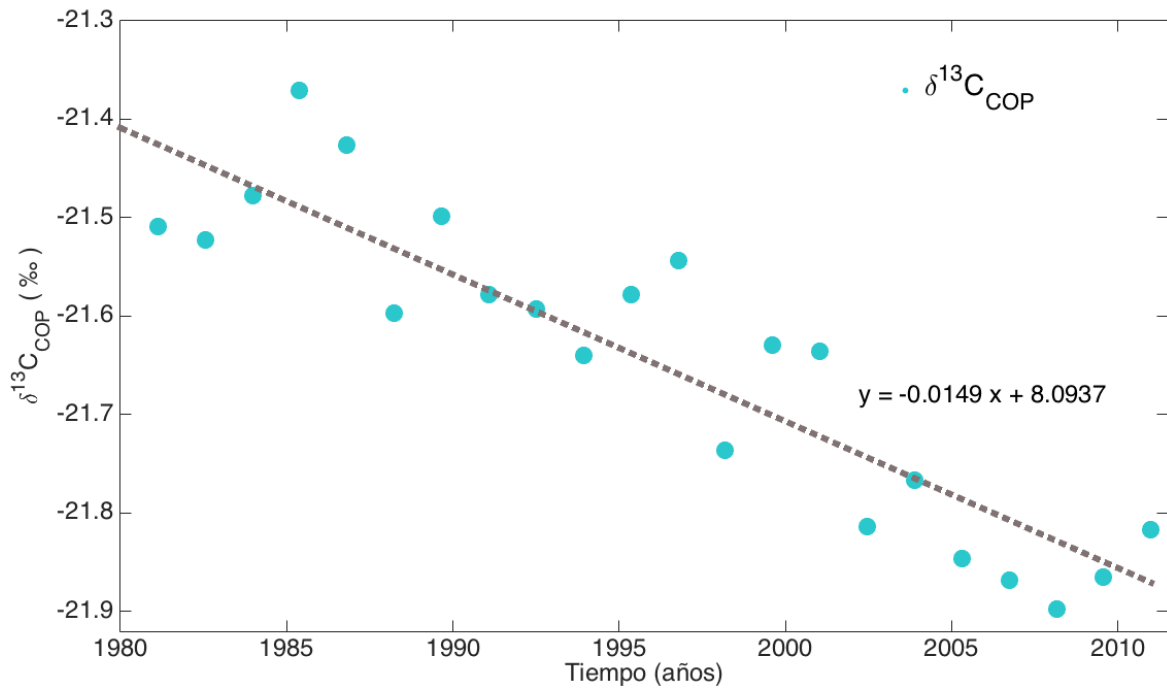


Figura 26. Serie de tiempo de la composición isotópica del carbono orgánico particulado entre 1980 al 2011, datos generados a partir del núcleo de SALA11-E19MC-1

Se observa como las tres variables (atmósfera, carbonato y carbono orgánico particulado) muestran la misma tendencia a hacerse más ligeros, aunque con pendientes diferentes por lo que nuestras siguientes preguntas a contestar es que procesos controlan las diferentes pendientes observadas por una lado en la serie instrumental atmosférica y por otro en la preservada en los carbonatos y el carbono orgánico particulado en los sedimentos de la Cuenca de San Lázaro.

Capítulo 4. Discusión

4.1. Relación de la $p\text{CO}_2$ atmosférica y $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$

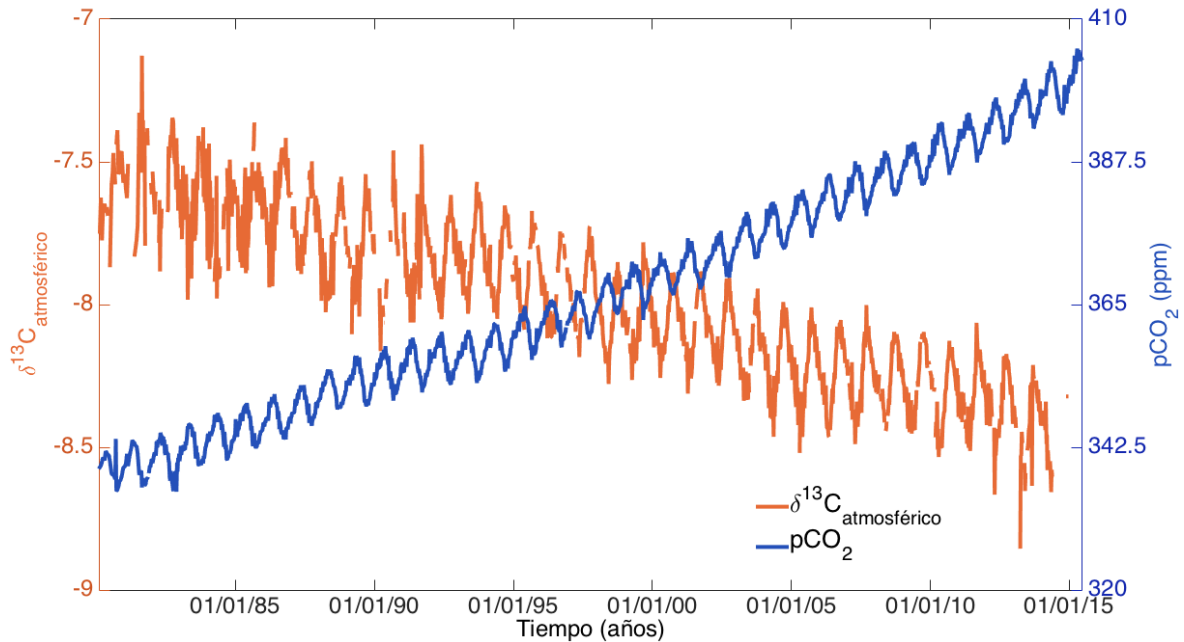


Figura 27. Series de tiempo de la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$) línea continua azul y de la presión parcial de la atmósfera ($p\text{CO}_2$) línea continua naranja para los últimos 35 años, a partir de datos obtenidos en la estación Mauna Loa, Hawaii

En la figura 27 se representa con color azul las series de tiempo de la $p\text{CO}_2$ atmosférica y en naranja su composición isotópica. Se observa una tendencia a aumentar de la presión parcial de dióxido de carbono hacia el presente y una tendencia hacia valores más negativos en la composición isotópica del dióxido de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atmosférico}}$). Este gráfico presenta un aumento de ~60 ppm en la $p\text{CO}_2$ atmosférica y un empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}$ de ~1‰ para los últimos 35 años.

Este aumento en la $p\text{CO}_2$ de la atmósfera es debido al CO_2 de origen antropogénico como producto de la combustión de combustibles fósiles, deforestación y otras prácticas industriales como la elaboración de cemento. La reducción observada en la relación de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en la atmósfera está causada por la adición de CO_2 con una composición isotópica empobrecida en ^{13}C generada por la quema de combustibles fósiles, característicos por su composición isotópica más negativa, y que se conoce como efecto Suess (C.D.

Keeling et al., 1979). Esto se debe a que el carbón e hidrocarburos que se han combustionado desde comienzos de la revolución industrial tienen su origen en la materia orgánica de origen continental, característicos por fraccionar preferentemente el isótopo ligero (^{12}C) durante la fijación fotosintética del CO_2 (O'Leary, 1981). Cuando el carbón y los hidrocarburos se combustionan y oxidan, el CO_2 resultante tiene una composición isotópica cercana a -27‰ que al diluirse con el de la atmósfera, con una composición isotópica más positiva -7.5‰, empobrece a ésta en el isótopo más pesado y consiguientemente la composición isotópica del carbono de la atmósfera se va haciendo progresivamente más negativa (Gruber et al., 1999).

Se sabe que el flujo de carbono entre la atmósfera y el océano es de gran importancia, ya que el océano capta aproximadamente el 30% de las emisiones de carbono antropogénico, y ésta absorción de carbono tiene numerosos impactos en los procesos físicos, químicos y biológicos marinos, razones por las que el intercambio de CO_2 entre el océano y la atmósfera, y sus efectos han sido objeto de numerosos estudios (Feely et al., 2008).

Las regiones de surgencia costera orientales como el SCC son particularmente dinámicas en cuanto al ciclo del carbono, debido a su variabilidad temporal y espacial en los flujos de carbono entre los diferentes reservorios atmósfera-océano superficial-océano profundo y sedimentos (Friederich et al., 2002; Cai et al., 2006; Leinweber y Gruber, 2009; Evans et al., 2011). A lo que se añade la incertidumbre en la estimación del carbono en cada uno de estos reservorios. El agua proveniente de la subsuperficie, especialmente en regiones de surgencias es rica en CID, lo que hace aumentar la presión parcial de CO_2 en las aguas superficiales y exceder los niveles de $p\text{CO}_2$ atmosféricos, y que consecuentemente se produzca una desgasificación de CO_2 del océano superficial hacia la atmósfera. Este aporte de CID de las aguas subsuperficiales por los procesos de surgencia viene acompañado de nutrientes que al llegar a la superficie y en presencia de la radiación solar, estimulan la productividad primaria del fitoplancton, favoreciendo la fijación y exportación de carbono orgánico (Berger et al., 1989). Esta exportación de carbono hacia el océano subsuperficial ocasiona una disminución en la $p\text{CO}_2$ en la superficie del océano, hasta que ésta es menor que la atmósfera, lo que produce una inversión en la dirección del flujo de carbono hacia el océano (Hales et al., 2005; Hales et al., 2012; Chavez y Messié, 2009).

Estos mecanismos biogeoquímicos y la circulación oceánica altamente variable ocasionados por la gran variabilidad de mesoescala característica de estas regiones de frontera oriental, hacen que los sistemas de afloramiento costero sean extremadamente complejos con respecto al ciclo del carbono (Turi et al., 2014). Esta alta variabilidad es difícil de reproducir en los modelos oceánicos globales por carecer de la

resolución suficiente para resolver procesos costeros, aunado a la limitación en el espacio y tiempo de los datos observacionales, hacen que nuestra comprensión actual del papel e importancia de las regiones de frontera oriental de los océanos para el ciclo del carbono sea aún limitada (Laruelle et al., 2010).

Con la finalidad de entender cómo responde la región meridional del SCC ante este aumento continuo de CO₂ antropogénico a la atmósfera se ha elaborado la serie de tiempo de la fugacidad en sus aguas superficiales, para poder evaluar su capacidad de absorción y aporte de dióxido de carbono en relación a la atmósfera a través del tiempo, como una pieza importante para entender el comportamiento de esta región del SCC y su papel en el ciclado del carbono.

4.2. Fugacidad

Se generó una serie de tiempo de la variabilidad de la fugacidad de CO₂ a partir de los datos disponibles en SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016), que a pesar de sus discontinuidades en el tiempo, nos proporcionan una visión general de lo que está sucediendo en nuestra región de estudio.

4.2.1. Pendientes de la fugacidad por periodos en la Corriente de California

Se presentan las pendientes obtenidas para los dos periodos del año (cuando la parte meridional de la CC se comporta como fuente y sumidero) con datos obtenidos a partir de un polígono que considera de 20°N a 32°N y 110°W a 122°W (figura 13).

En la figura 28 se pueden observar las series de tiempo de la fugacidad de las tres últimas décadas para cada periodo, la línea color púrpura (círculos), con una pendiente de 2.2, muestra el periodo de julio a diciembre (verano-otoño). Durante este periodo las aguas superficiales presentan temperaturas promedio de aproximadamente 24°C, más cercanas a las del agua del Pacífico Central a la misma latitud, es cuando se observa una debilitación de los procesos de surgencias, una menor concentración de carbono y nutrientes en la parte superficial del océano, y una disminución en la productividad primaria, procesos que favorecen la proliferación del pico- y nanoplancton, que requieren de menores

concentraciones de carbono y nutrientes para su crecimiento en comparación al fitoplancton de mayor tamaño. A esta disminución en las tasas de productividad primaria se agrega la menor capacidad de solución del CO_2 en las aguas superficiales debido al calentamiento de la superficie del mar, procesos que favorecen la evasión de CO_2 a la atmósfera (bomba de solubilidad).

También se presenta el periodo de enero a junio (invierno-primavera) (cuadrados morados) con una pendiente de 1.9, cuando el enfriamiento por los menores niveles de radiación solar en invierno y los vientos dominantes del norte-noroeste hacia el ecuador durante la primavera que favorecen el desarrollo de eventos de surgencias y sostienen el enfriamiento relativo de las TSM (Sverdrup et al., 1948). Estos eventos transportan a la superficie masas de agua con temperaturas menores de 20°C (Badán, 1998), y su frecuencia depende de la intensidad de los vientos especialmente durante esta estación. En CSL los afloramientos más intensos se observan durante los meses de primavera, cuando se encuentran en la capa superficial las mayores concentraciones de carbono y nutrientes responsables del aumento en la productividad primaria. Durante esta estación las menores temperaturas relativas, favorecen una mayor absorción de dióxido de carbono atmosférico en las aguas superficiales por los procesos asociados a la bomba de solubilidad, es por eso que durante este periodo el mar superficial se considera como un sumidero de carbono, al ser mayor la cantidad de CO_2 que está entrando en comparación al que sale durante el intercambio constante de CO_2 atmósfera-océano.

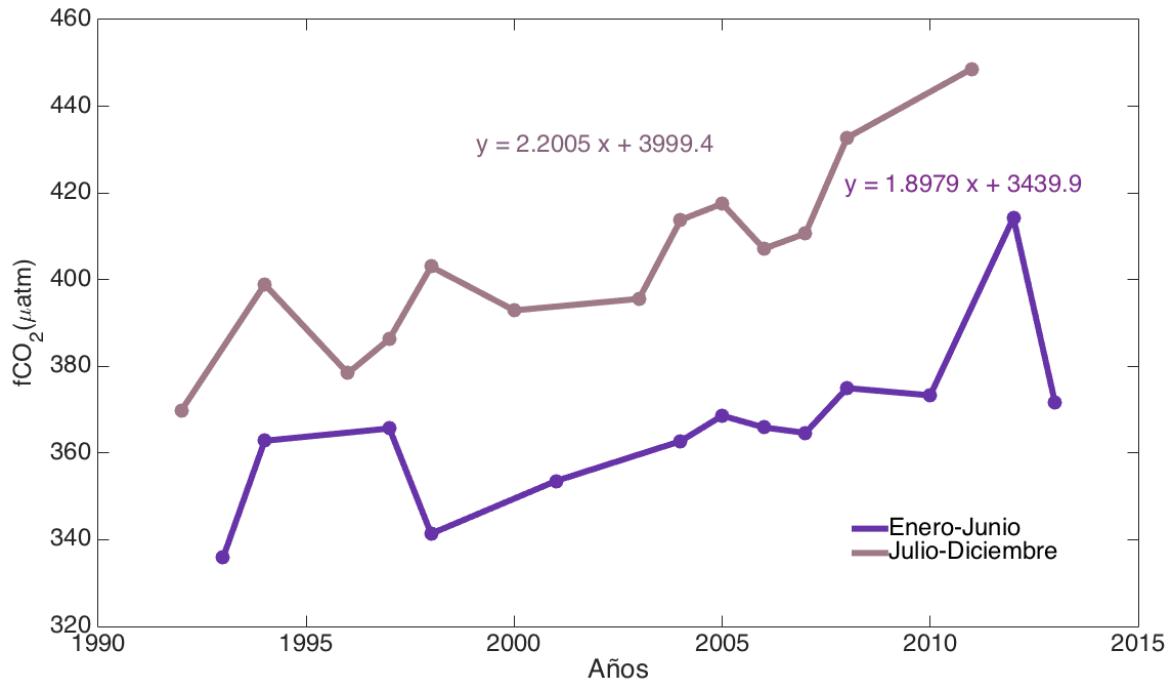


Figura 28. Comparación de las pendientes de las series de tiempo de fCO₂ (del año de 1992 a 2013) para cada periodo de tiempo, el periodo de enero a junio (cuadrados morados) tiene una pendiente de 1.89, y la pendiente de julio a diciembre (círculos grises) es de 2.2, generada a partir de datos obtenidos de SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016).

Como se puede observar, la pendiente para el periodo de julio a diciembre es mayor, por tanto, una implicación de esta observación, es que aparentemente la superficie del mar para esta región meridional de la CC es un emisor neto de CO₂ del océano hacia la atmósfera, al menos para el periodo comprendido entre 1992 al 2011 con una pendiente de 0.3 para esta región.

La tendencia observada en la concentración del CO₂ atmosférico a aumentar (Figura 27) está claramente reflejada en la creciente tendencia de las fugacidades del CO₂ en ambas estaciones en la superficie del mar de esta región de la CC, y se explica como un proceso de equilibración de este gas entre la atmósfera y el océano superficial. Sin embargo, se observa una mayor pendiente en la serie de tiempo del verano-otoño que durante el invierno-primavera. Las variables que podrían explicar que la pendiente sea mayor son (1) la temperatura superficial de océano, (2) la productividad primaria y su exportación al océano subsuperficial y su sedimentación en el fondo reflejado en el contenido de carbono orgánico en los sedimentos, y (3) la producción de carbonato de calcio en superficie, cocolitofóridos y foraminíferos

pláncticos y su exportación al océano subsuperficial reflejado en el porcentaje de calcita en los sedimentos.

Con la finalidad de conocer la importancia de cada uno de estos procesos para explicar la mayor pendiente observada durante las estaciones más cálidas, se utilizaron las series de tiempo del año de 1992 al 2013 de (1) las TSM instrumentales, (2) la concentración de carbono orgánico y el (3) porcentaje de calcita obtenidos del registro sedimentario de la CSL.

La variabilidad de las TSM puede estar controlada por varios mecanismos, (1) el ciclo anual de la radiación solar que propicia el calentamiento o enfriamiento de las aguas superficiales; (2) el bombeo de Ekman, alimentado por los vientos dominantes hacia el ecuador durante primavera, que propicia la mezcla de aguas subsuperficiales relativamente más frías; (3) a escala interanual las ondas Kelvin desde el ecuador modulan la profundidad de la termoclina estacional y pueden enfriar o calentar adicionalmente las aguas superficiales .

En la figura 29 se puede observar la serie de tiempo de la TSM, en relación al PDO (línea azul) y el ENSO (franja roja indica periodos intensos de *El Niño* y las franjas azules periodos intensos de *La Niña*), en la cual se puede apreciar una disminución de la TSM, acompañada tanto de un PDO negativo en la mayor parte del tiempo como de eventos intensos de periodos de *La Niña* (del año de 1999 al 2012).

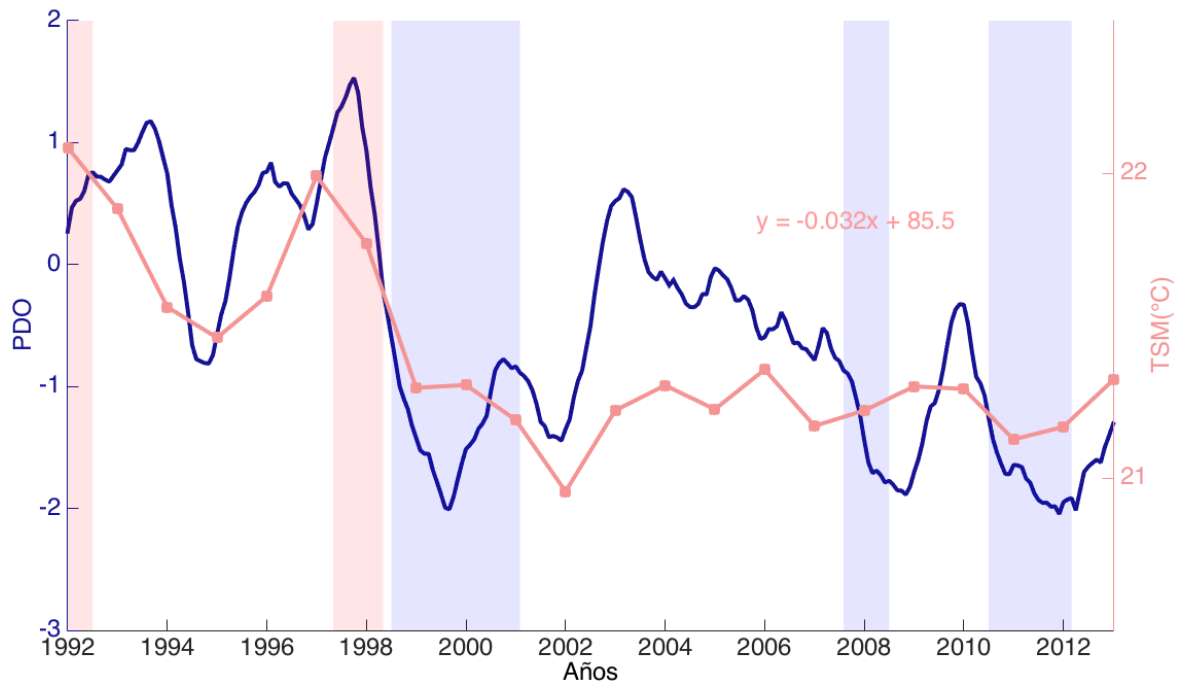


Figura 29. Serie de tiempo de la temperatura superficial del océano (°C) (línea roja) obtenidas de Kaplan SST V2, oscilación interdecadal del Pacífico (PDO) (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos de intensos eventos de *El Niño* y las azules periodos de intensos eventos de *La Niña*

En el caso de que el enfriamiento fuera ocasionado por la radiación, se produciría de la superficie del océano hacia adentro, lo que ocasionaría que no siempre se llegue a la profundidad necesaria para que se alcancen a inyectar nutrientes y CID del agua subsuperficial a la capa fótica, consideramos que este fenómeno ha sido constante a lo largo del período de estudio por lo que su importancia es nula para explicar el enfriamiento interanual. En el caso de que el enfriamiento fuera ocasionado por el bombeo de Ekman, las aguas superficiales estarían relativamente más enriquecidas en nutrientes y carbono inorgánico disuelto como consecuencia de una mayor mezcla con las aguas subsuperficiales, fenómeno que aumentaría la productividad primaria de la zona, y que a su vez, ocasionaría un aumento en la exportación de carbono y por lo tanto un aumento en la acumulación de carbono orgánico en los sedimentos.

Para tener la certeza de que es lo que está sucediendo realmente, y el factor que está originando esta disminución de la temperatura, se utilizó como un índice del comportamiento de la productividad primaria la concentración de carbono orgánico en los sedimentos (figura 30).



Figura 30. Serie de tiempo de la concentración de carbono orgánico (línea verde) en los sedimentos laminados marinos de la CSL, con una pendiente de 0.075, en relación al PDO (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos intensos de eventos de *El Niño* y las azules periodos intensos de eventos de *La Niña*. Notar que los valores de la serie de tiempo del Corg se ha invertido para resaltar su correlación inversa con el PDO.

Se observa en la serie de tiempo de la concentración de carbono orgánico (figura 30) un aumento en la concentración relativa del carbono orgánico en los sedimentos de CSL, lo que indica que la disminución de la temperatura superficial del océano está ocasionando un aumento en la mezcla vertical, la cual llevaría a un aumento de la productividad primaria, y consiguientemente, a un aumento en la exportación de materia orgánica al fondo marino. En principio, este mecanismo podría explicar una mayor utilización del CID en la capa de mezcla superficial y una menor transferencia de carbono hacia la atmósfera, lo que no observamos.

Otra de las posibles causas que podrían explicar la creciente pendiente en la fugacidad durante el verano-otoño, es porque ha aumentado la producción de carbonato de calcio. Este mecanismo generaría un aumento en la cantidad de dióxido de carbono en la capa de mezcla, al cambiar de dirección las reacciones (ecuación 17), lo que estaría provocando una desgasificación. Para investigar esto hemos graficado el % de carbonato de calcio en los sedimentos laminados de CSL, figura 31.

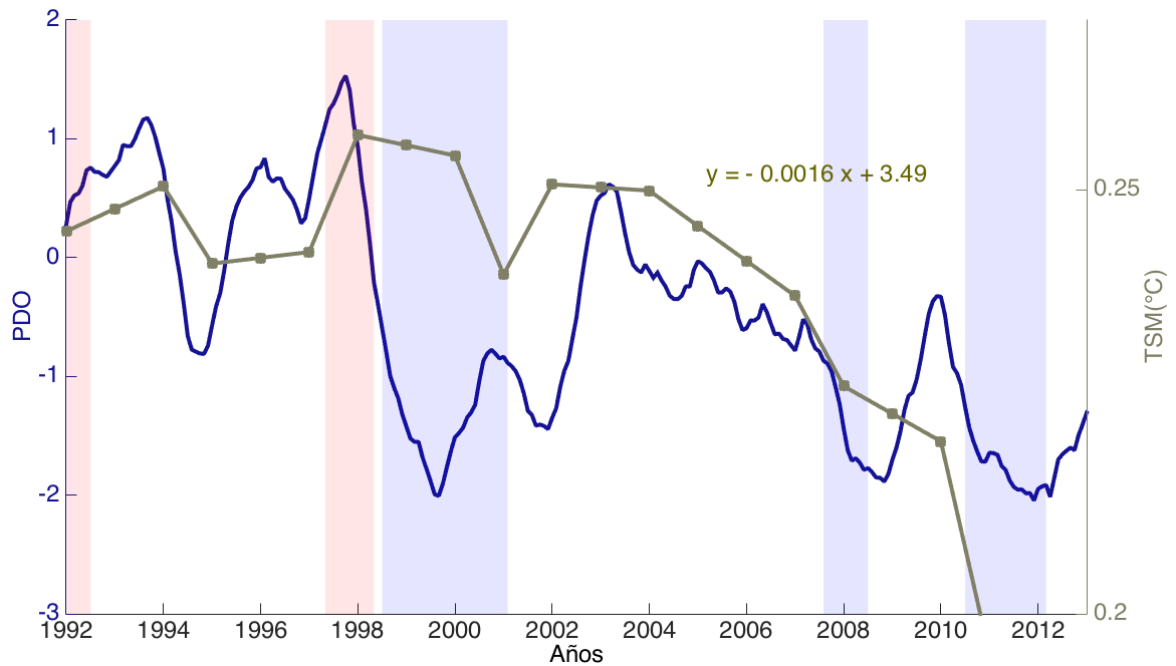
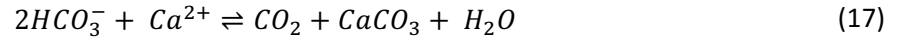


Figura 31. Serie de tiempo del porcentaje de calcita (línea gris) en los sedimentos laminados de la CSL, con una pendiente de -0.0016, en relación al PDO (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos intensos de eventos de *El Niño* y las franjas azules periodos intensos de eventos de *La Niña*

Esta serie de tiempo (figura 31) no muestra un aumento en el porcentaje de calcita, sino al contrario, se observa una disminución, lo que indica que esta variable no podría explicar la desgasificación que se observa para la serie de tiempo del periodo de julio a diciembre.

Otra hipótesis que podría explicar esta tendencia a aumentar de la desgasificación durante las estaciones más cálidas es una elaboración sobre la primera hipótesis en la que la disminución de las TSM es debida el aumento en la intensidad de las surgencias durante la primavera, las que ocasionan un aumento en la inyección de nutrientes y CID a la capa fótica, con el consiguiente aumento en los niveles de productividad primaria. Sabemos que el CID que se inyecta en la zona fótica se encuentra en exceso de los nutrientes, por lo que el agotamiento de los nutrientes en la zona fótica por el fitoplancton no implica que se haya agotado el CID, y este CID no utilizado se acumula en la capa superficial que al calentarse durante el verano se desgasifica hacia la atmósfera durante el periodo de julio a diciembre. Esta es la

explicación que explica con mayor probabilidad la tendencia a un aumento de la desgasificación durante este periodo.

4.2.2. Estimación del papel de la región meridional de la CC como fuente o sumidero de Carbono

Se puede conocer el comportamiento de esta región del SCC (fuente o sumidero), al calcular la diferencia de la concentración de CO₂ en la atmósfera respecto a la del océano. Con la finalidad de obtener los resultados más precisos posibles, se ha calculado la fugacidad de CO₂ de la atmósfera a partir de su presión parcial a través de Körtzinger, 1999:

$$fCO_2 = pCO_2 * \exp\left(p \frac{B + 2\delta}{RT}\right) \quad (18)$$

Dónde:

p = Presión total, en unidades de Pa (1 atm = 101325 Pa)

B = Coeficiente virial del CO₂, en unidades de m³ mol⁻¹, determinada por Weiss (1974) como:

$$B(m^3 \text{ mol}^{-1}) = (-1636.75 + 12.0408 T - 3.27957 * 10^{-2} T^2 + 3.16528 * 10^{-5} T^3) 10^{-6} \quad (19)$$

δ = Coeficiente virial cruzado, en unidades de m³ mol⁻¹

$$B(m^3 \text{ mol}^{-1}) = (57.7 - 0.118T) 10^{-6} \quad (20)$$

R = Constante de los gases, 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹

T = Temperatura absoluta, en grados Kelvin

Una vez que se ha realizado esta conversión de unidades, se puede comparar los resultados obtenidos de la fugacidad atmosférica en relación a la oceánica por periodos (figura 32). Se observa que para el periodo de enero a junio en casi todos los años la CC se está comportando como sumidero, mientras que para el periodo julio a diciembre como fuente.

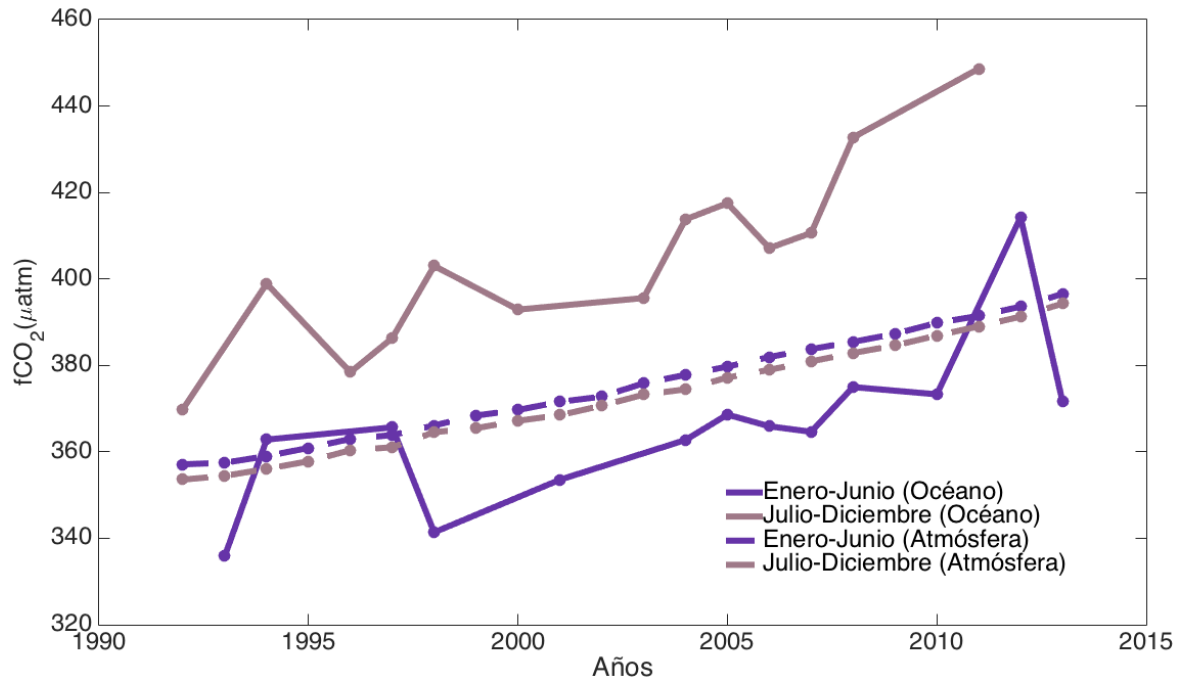


Figura 32. Series de tiempo de $f\text{CO}_2$ (del año de 1992 a 2013) para cada periodo de tiempo, el periodo de Enero a Junio (línea azul con cuadrados) tiene una pendiente de 1.89, y la pendiente de Julio a Diciembre (línea rosa con círculos) es de 2.2, generada a partir de datos obtenidos de SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016), las líneas punteadas representan la serie de tiempo de la fugacidad atmosférica para cada periodo (misma simbología que la oceánica) medidos en la estación Mauna Loa (C.D. Keeling y colaboradores, 1958-2005 y R.F Keeling et al., 2015).

Después se realizó la resta entre la fugacidad oceánica y la atmosférica, obteniendo la siguiente figura:

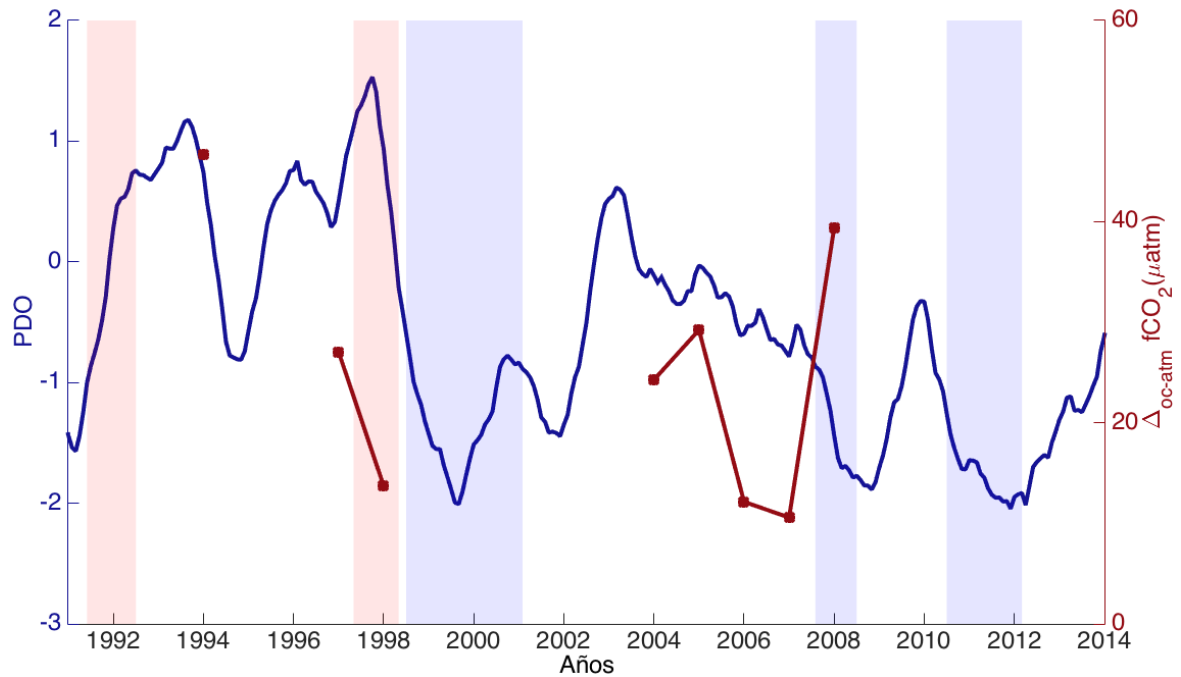


Figura 33. Comportamiento de las fugacidades anuales en la parte meridional de la Corriente de California calculado a partir de la diferencia entre el océano y la atmósfera, en relación al PDO (serie de tiempo azul), las franjas rojas indican periodos de *El Niño*, azules periodos de *La Niña*

En este gráfico podemos observar cómo estas diferencias de fugacidad son positivas, lo que implica que el océano está actuando como fuente, y por el contrario, si este número fuera negativo, estaría actuando como sumidero. Con base en estos resultados, se observa a pesar de que no hay tanta cobertura espacial, que esta parte del SCC está actuando como fuente neta principalmente, coincidiendo con otros estudios realizados por diferentes autores (Cruz-Orozco et al., 2007; Hernández Ayón et al., 2010).

Además de la variabilidad estacional, existen otros procesos en el SCC que afectan el comportamiento de la fugacidad en el océano, gran parte de esta variabilidad oceánica y climática está recogida en el índice climático de *El Niño* – Oscilación Austral (ENSO, por sus siglas en inglés) (Chávez, 1996), fenómeno que tiene su origen en el ecuador y está teleconectado climática y oceanográficamente con la región de frontera nororiental del Pacífico donde los fenómenos ENSO se superponen a la variabilidad estacional (Wang y Fiedler, 2006) y se manifiesta en las anomalías de la precipitación, la temperatura superficial del océano y el nivel del mar de esta región.

Estos eventos de *El Niño* y *La Niña* controlan las variaciones interanuales observadas con periodos entre 3 a 7 años a escala global.

En la figura 33 se representa con franjas rojas los periodos intensos de eventos de *El Niño* y en franjas azules *La Niña*, generados a partir de un promedio de las anomalías de la temperatura superficial del océano en una región del océano Pacífico, índice del Niño Oceánico (ONI, por sus siglas en inglés), pero considerando como criterio el periodo de tiempo de 11 meses manteniendo la misma anomalía, con la finalidad de mostrar solamente los fenómenos más intensos de *El Niño* y *La Niña*, y así poder observar la relación que existe entre la fugacidad y el ENSO.

De forma general, durante los fenómenos de *La Niña* la temperatura superficial del océano disminuye en la región de la CC, favoreciendo un aumento de la mezcla vertical y por ende la inyección de carbono y nutrientes a la capa superficial (debido a la profundización de la capa de mezcla superficial). Estos dos fenómenos físicos propician un mayor flujo tanto de entrada como de salida entre la capa de mezcla y la atmósfera en las concentraciones de dióxido de carbono. Por otra parte, durante periodos de *El Niño*, el aumento de las TSM en superficie implica un calentamiento de estas aguas en profundidad y una profundización de la termoclina estacional, fenómenos que disminuyen considerablemente los procesos de mezcla con las aguas subsuperficiales ricas en nutrientes, por lo que la inyección de tanto carbono como nutrientes disminuye, ocasionando que la concentración de carbono en la superficie del océano sea menor en comparación con *La Niña*. Este calentamiento anómalo de la capa de mezcla ejercería un efecto tapón con respecto al intercambio con las aguas subsuperficiales, y a pesar de las altas temperaturas (disminución de la bomba de solubilidad), al tener menor concentración de CID inducida por la mezcla vertical se esperaría que el océano estuviera emitiendo menos CO₂ a la atmósfera que durante periodos de *La Niña*.

Se puede observar en esta figura 33, que como lo esperado en periodos de *El Niño* la fugacidad es relativamente menor que en periodos de *La Niña* y en periodos neutros, o al menos para los puntos que se pudieron obtener en esta serie de tiempo.

El CO₂ atmosférico entra en el océano por intercambio gaseoso dependiendo de la velocidad del viento y de la diferencia de las presiones parciales entre la atmósfera y el océano. La solubilidad controla la cantidad de CO₂ captado por el agua de mar en función de la temperatura, la solubilidad aumenta cuando las temperaturas disminuyen, de forma que las aguas frías absorben más CO₂ que las cálidas.

Existen diferentes métodos para estimar la captación de carbono antropogénico. Entre los métodos directos se pueden estimar los flujos de CO_2 entre el océano y la atmósfera usando las $f\text{CO}_2$ medidas en superficie. Estas mediciones de $f\text{CO}_2$ en superficie tienen un componente natural y otro antropogénico. Por lo que para estimar la captación de carbono antropogénico con el tiempo hay que restar el CO_2 natural modulado por el ciclo estacional, con objeto de obtener la tasa de captación de carbono en la región meridional del SCC a partir de una base de datos superficiales de $f\text{CO}_2$, debemos filtrar el ciclo estacional. De esta manera, los datos de $f\text{CO}_2$ de la superficie del mar medidas en la CC se han recalculado restándole la variación estacional (figura 34).

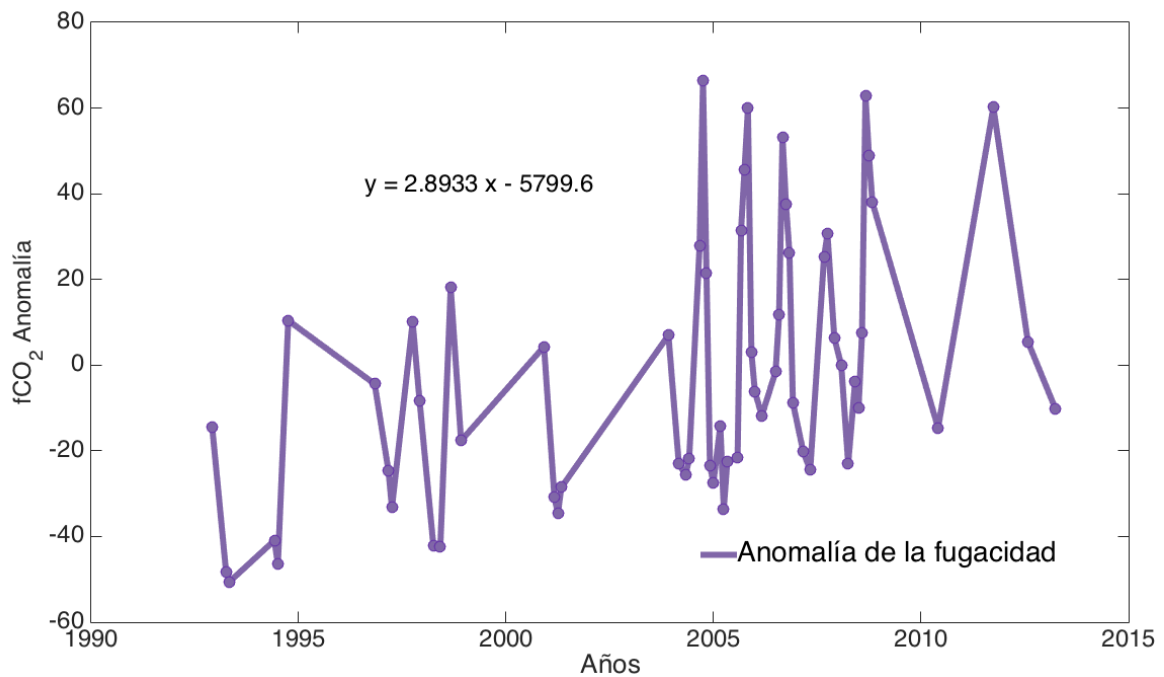


Figura 34. Serie de tiempo de la anomalía de la fugacidad del océano obtenida a partir de la base de datos de SOCAT (Bakker y colaboradores, 2016), el aumento del carbono antropogénico es de 2.89

En esta figura 34 se puede apreciar un aumento constante en la cantidad de carbono observada en la fugacidad oceánica de origen antropogénico, con una pendiente de 2.89.

Con la finalidad de obtener la variabilidad de los flujos del dióxido de carbono tanto estacionales como anuales en la interfase océano-atmósfera durante el periodo de 1992-2013, se utilizaron las ecuaciones presentadas en la tabla 7 (Sarmiento y Gruber, 2006).

Tabla 7. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de los flujos de CO₂

FCO₂ = K_SS_A (ΔpCO₂)	Flujo de CO₂ (F_{CO2}) (mmol / m² d)
$\Delta pCO_2 = pCO_{2oc} - pCO_{2atm}$	Diferencia de presiones parciales del CO ₂ entre el océano y la atmósfera (μatm)
$K_S = 0.27(u_{10})^2 [Sc/600]^{-0.5}$	Coeficiente de transferencia del CO ₂ (Sweeney et al., 2007)
$S_C = 2073.1 - 125.62t + 3.6276t^2 - 0.043219t^3$	Número de Schmidt en función de la temperatura t en (°C)
u_{10}	Velocidad del viento (m/s)
$S_A = (F_A/P - p^{H_2O}_2) * 10^6 \text{ mmol m}^3/\text{mol l}^{-1}$	Parámetro de solubilidad P = 1 atm 10 ⁶ = Factor de conversión a milimoles
$\ln F_A = A_1 + A_2(100/t) + A_3 \ln(t/100) + A_4(t/100)^2 + S[B_1 + B_2(t/100) + B_3(t/100)^2]$	Función de la solubilidad volumétrica A ₁ = -160.7333, A ₂ = 215.4152 A ₃ = 89.892, A ₄ = -1.47759 B ₁ = 0.029941, B ₂ = -0.02746 B ₃ = 0.005341

	t= Temperatura (°K) S= Salinidad
$\text{Lnp}^{\text{H}_2\text{O}} = 24.4543 - 65.4509(100/t) - 4.8489\ln(t/100) - S(0.000544)$	Presión parcial del vapor de agua T= Temperatura (°K) S= Salinidad

Se realizaron pruebas de sensibilidad para detectar la variable que mayor efecto tiene en los resultados arrojados por la ecuación, y se encontró que cambios de dos unidades en la temperatura y la salinidad no alteran de forma significativa los flujos océano-atmósfera, en contraste con la velocidad del viento que si muestra una alta sensibilidad.

Los valores utilizados para el desarrollo de esta ejercicio se encontraron en diferentes fuentes, la temperatura se obtuvo de la base de datos de KAPLAN SST V2, la salinidad a partir de SALA11 del año de 1992 al 2003 y del 2003 al 2012 se consideró constante (34, valor muy similar a lo observado), y la velocidad del viento a partir de la serie de tiempo (año 1994 al 2005) publicada por Matthews (2008), para los años restantes se utilizó el promedio de cada periodo (enero a junio y julio a diciembre) y la anual.

De esta manera se calculó el flujo de CO₂ y su variación a través del tiempo, en la figura 35 se puede observar la transferencia de carbono estacional para el periodo de enero a junio, en relación al PDO y a los periodos intensos del ENSO. Valores positivos implican flujo del océano hacia la atmósfera y negativos una inversión de este flujo. Los resultados muestran que para la mayoría de los años durante este periodo el flujo del dióxido de carbono de origen antropogénico es de la atmósfera hacia el océano, como lo que se había observado anteriormente (figura 32 y 33).

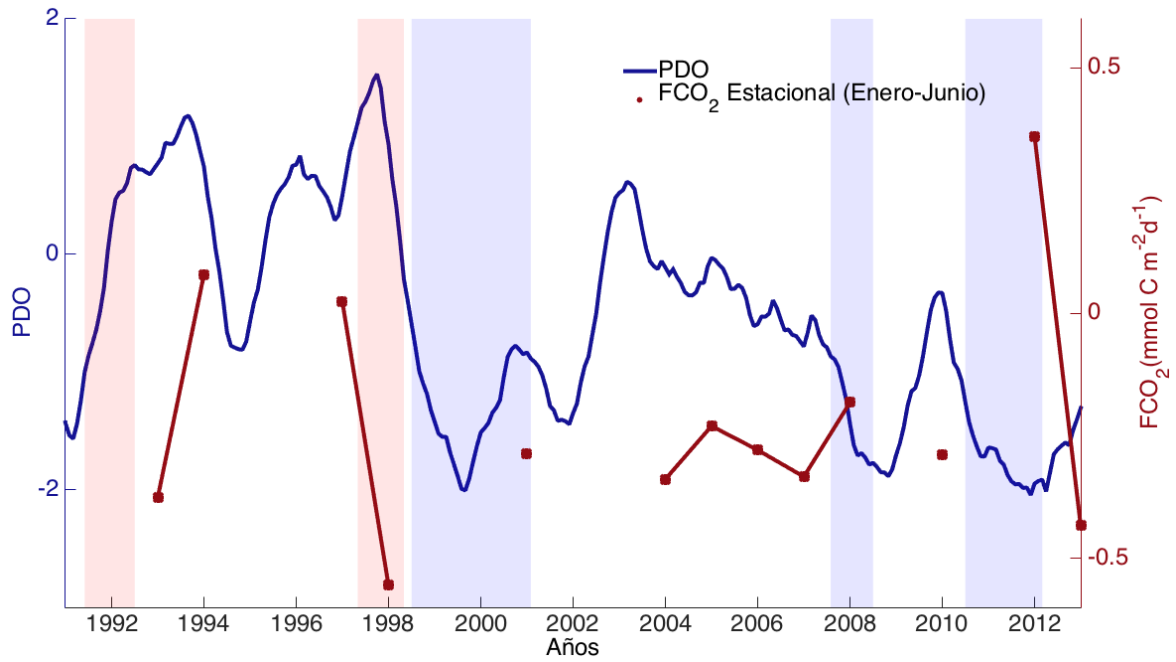


Figura 35. Series de tiempo del flujo estacional del CO₂ para el periodo de Enero a Junio, calculada a partir de la velocidad del viento, la temperatura y la salinidad; y del PDO (línea azul) y los periodos intensos del ENSO (franjeas rojas *El Niño* y franjas azules *La Niña*)

Por otra parte, la figura 36 representa el flujo de CO₂ para el periodo de Julio a Diciembre, el cual se puede observar el comportamiento contrario, pues en todos los años se observa que el flujo va del océano hacia la atmósfera.

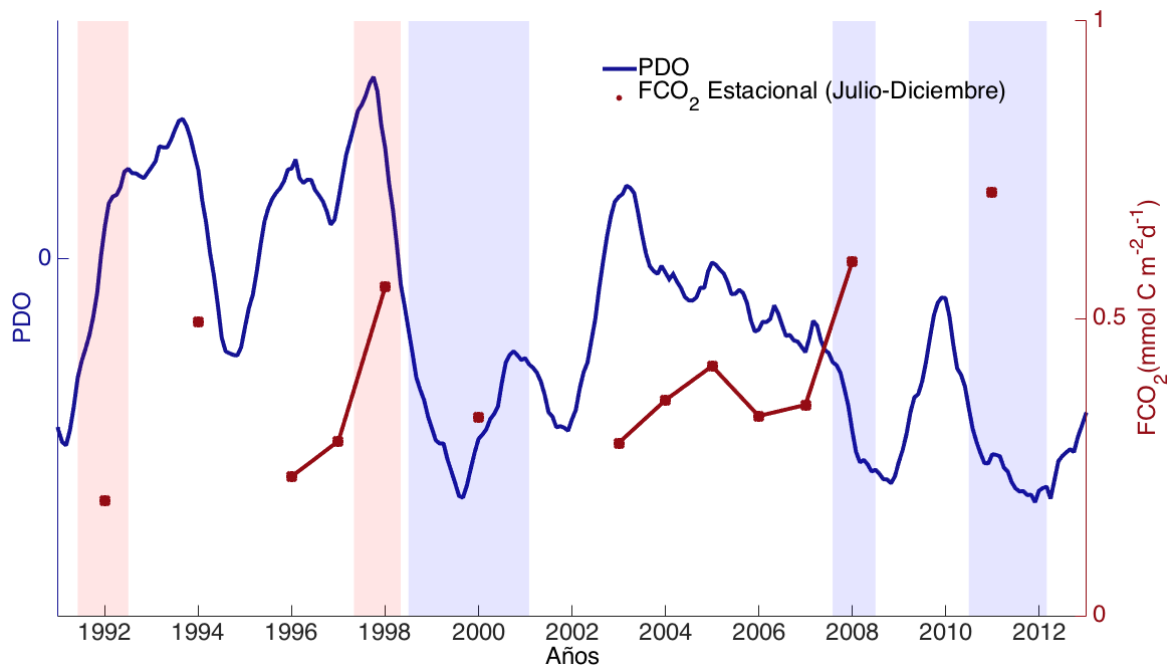


Figura 36. Serie de tiempo del flujo estacional de CO_2 para el periodo de Julio a Diciembre, calculada a partir de la velocidad del viento, la temperatura y la salinidad, en relación al PDO (línea azul) y los periodos intensos del ENSO (franjas rojas *El Niño* y franjas azules *La Niña*)

Con objeto de conocer el flujo neto anual del dióxido de carbono para esta región de la CC, se ha realizado la figura 37, en la cual a pesar de ser muy pocas las mediciones que se tienen para este periodo, los flujos están indicando que el océano está actuando como fuente neta de CO_2 hacia la atmósfera.

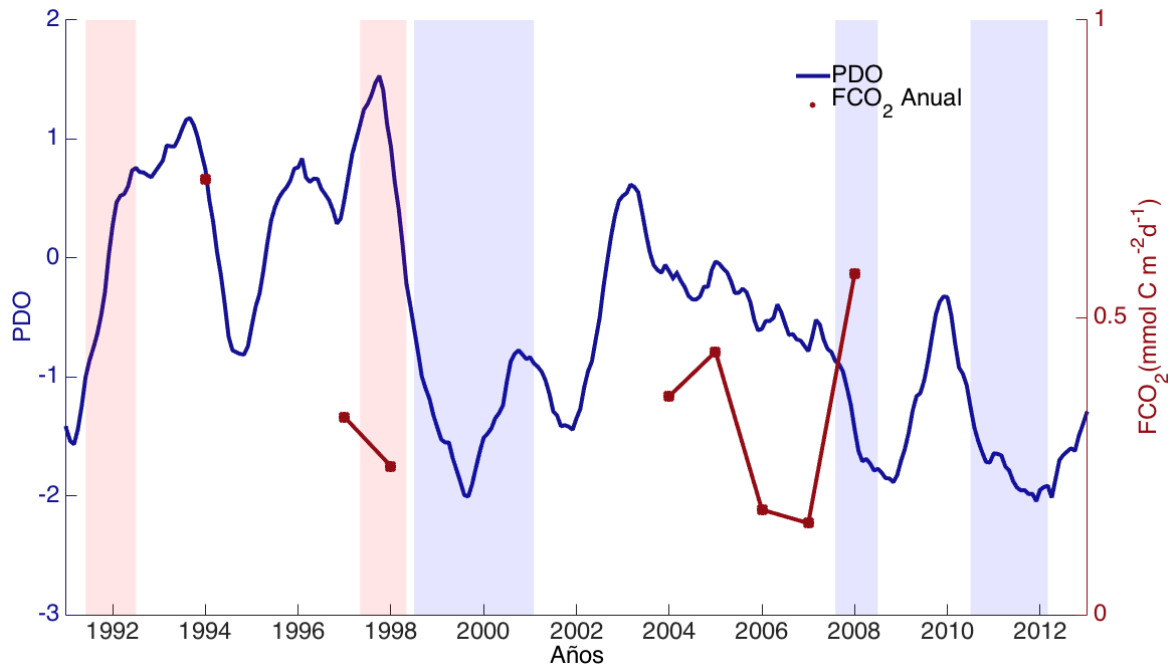


Figura 37. Serie de tiempo del flujo de CO₂ anual, calculada a partir de la velocidad del viento, la temperatura y la salinidad, en relación al PDO (línea azul) y los periodos intensos del ENSO (franjas rojas *El Niño* y franjas azules *La Niña*)

De esta manera se ha mostrado que la fugacidad en el océano está aumentando con el tiempo, sin embargo a partir de las fugacidades estacionales seguimos sin conocer el destino del CO₂ atmosférico por lo que procedemos a utilizar las composiciones isotópicas del carbono en sus diferentes fases, presentadas en la siguiente gráfica donde se incluyen tres series de tiempo y sus pendientes.

4.3. Pendientes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$

Se generó una gráfica (figura 38) que considera las pendientes obtenidas a partir de las series de tiempo del $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$, presentadas en los resultados de forma individual, esto con la finalidad de observar gráficamente las diferencias entre ellas, y de esta forma intentar explicarlas.

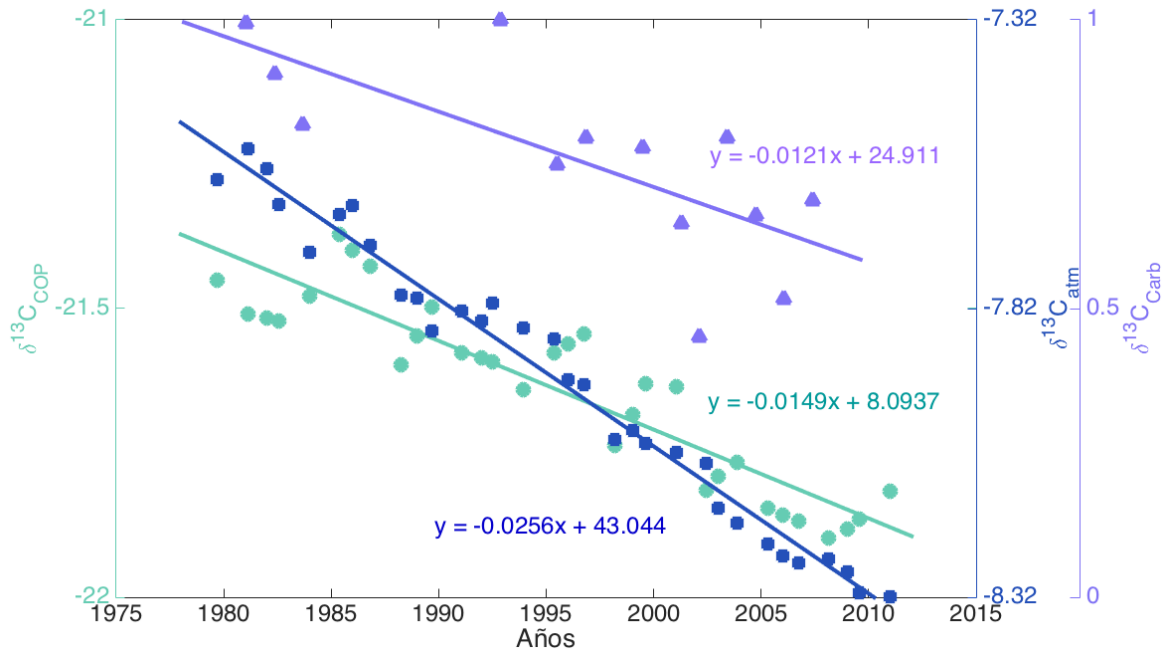


Figura 38. Pendientes de las series de tiempo del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ para el periodo de tiempo de 1980 a 2011

En la figura 38 se considera el periodo de tiempo entre 1980 hasta el 2011, en color verde (círculos) se representa la composición isotópica del carbono orgánico particulado, con una pendiente de 0.0149 ‰, en azul (cuadrados) se presenta la composición isotópica de la atmósfera con una pendiente de 0.0256 ‰ y en morado (triángulos) la composición isotópica del carbonato con una pendiente de 0.0121 ‰.

Por una parte, las tres series de tiempo muestran la misma tendencia, es decir, sus composiciones isotópicas se están haciendo más negativas hacia el presente, sin embargo, sus pendientes son diferentes, siendo la serie de tiempo del carbonato menor, pero similar a la del COP, la cuál a su vez, también muestra ciertas diferencias con la atmosférica, esto nos proporciona algunas claves sobre los procesos implicados en la generación de sus composiciones isotópicas.

La atmósfera está en intercambio constante con el océano, y por lo tanto, cualquier cambio que se tenga en uno de ellos, se espera ver reflejado en el otro. Si el efecto Suess observado en la composición isotópica de la atmósfera ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$) (Figura 38) fuera el único responsable del empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}$ en la composición isotópica del carbono orgánico particulado, ambas variables en la figura 38 tendrían que tener la misma pendiente. Sin embargo no observamos este efecto, por lo que deducimos que además de la atmósfera, deben de existir otros procesos que están imprimiendo la composición

isotópica observada en el COP. Para poder dilucidar esta cuestión, se procedió a realizar un balance de masas, el cuál es explicado a detalle en el siguiente capítulo.

4.4. Balance de masas

En la figura 39 se presenta el modelo de caja que muestra los flujos de las masas de agua de los diferentes procesos que se tienen en la zona de estudio y las concentraciones de carbono inorgánico disuelto que son inyectados a la capa de mezcla. Lo ideal sería realizar una modelación donde se consideren todos estos aspectos como flujos, sin embargo, como primera aproximación se realizó un balance de masas en el cual se obtienen las importancias relativas de estos procesos.

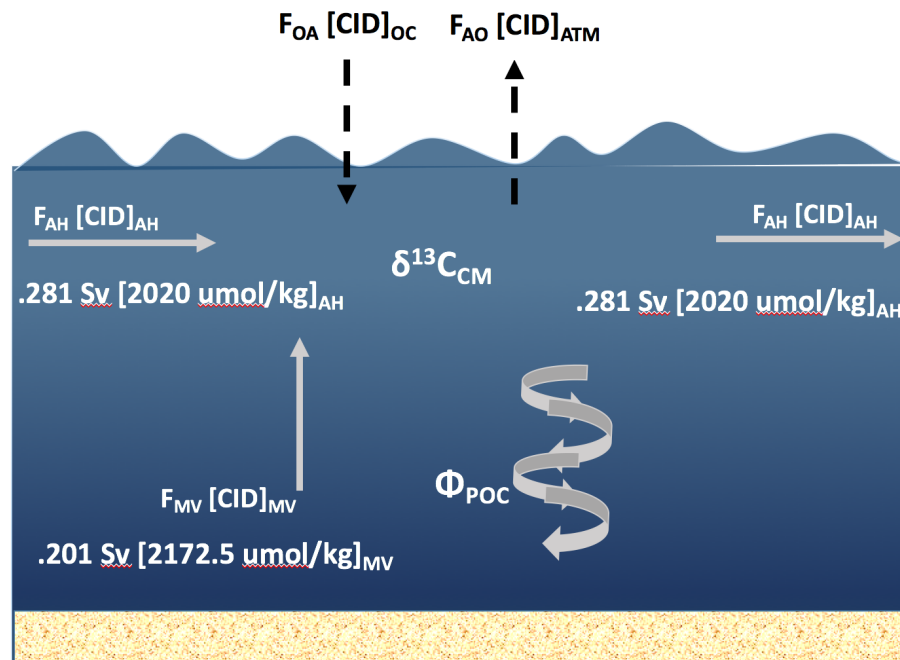


Figura 39. Modelo conceptual de los flujos de carbono entre sus diferentes reservorios

Para poder realizar este balance de masas se parte de un supuesto, basado en estudios realizados por Rau et al., (2001), en el que se considera que el fraccionamiento por el fitoplancton es constante en el tiempo e independiente de las concentraciones de CO_2 , de esta manera es posible calcular la

variabilidad del $\delta^{13}C_{COP}$ en el $\delta^{13}C_{CID}$ de la capa de mezcla a partir del fraccionamiento que el fitoplancton introduce durante la absorción de CO_2 del medio a sus tejidos orgánicos, de la ecuación (21):

$$\delta^{13}C_{COP} = \delta^{13}C_{CM} - \varepsilon \quad (21)$$

Despejando el fraccionamiento (ε) de la ec. (21) se tiene:

$$\varepsilon = \delta^{13}C_{CM} - \delta^{13}C_{COP} \quad (22)$$

Se obtiene el ε a partir de datos obtenidos en el año 2011, por su disponibilidad:

$$\varepsilon = 0.76\text{‰} - (-21.84\text{‰}) \quad (23)$$

$$\varepsilon = 22.6$$

Dónde:

$\delta^{13}C_{CM}$ = Promedio calculado para los primeros 100 metros de los perfiles de CID estación SALA11 representativo de la época de invierno

$\delta^{13}C_{COP}$ = Composición isotópica para el COP en el año 2011 de la estación SALA11-E19MC-1

De esta manera, podemos calcular el $\delta^{13}C_{CID}$ para cada año por lo que se reacomoda la ecuación (22):

$$\delta^{13}C_{CM} = \delta^{13}C_{COP} + \varepsilon \quad (24)$$

Al suponer un fraccionamiento del fitoplancton constante en el tiempo, a partir de la ecuación es posible deducir la composición isotópica del CID de la capa de mezcla para la serie de tiempo de los últimos 100 años a partir de la variabilidad de la composición isotópica del COP preservados en los sedimentos de CSL.

Siendo uno de los objetivos principales de este balance conocer la importancia relativa de los componentes tanto del intercambio océano-atmósfera como de mezcla vertical y la advección horizontal para explicar la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto de la capa de mezcla, se propone el siguiente balance de masas:

$$\delta^{13}C_{CM} = C_{OA}(\delta^{13}C_{OA}) + C_{MV}(\delta^{13}C_{MV}) + C_{AH}(\delta^{13}C_{AH}) - C_{COP}(\delta^{13}C_{COP}) \quad (25)$$

Dónde:

$\delta^{13}C_{CM}$ = Composición isotópica del CID de la capa de mezcla

C_{OA} = Importancia relativa del intercambio entre atmósfera – océano

$\delta^{13}C_{OA}$ = Composiciones isotópicas del intercambio atmósfera – océano, se calcula a través de la siguiente ecuación, en la cual se considera la composición isotópica de la atmósfera y el fraccionamiento ocasionado por la temperatura superficial del océano.

$$\delta^{13}C_{OA} = \delta^{13}C_{atm} + \varepsilon_{Temp} \quad (26)$$

C_{MV} = Importancia relativa de la mezcla vertical

$\delta^{13}C_{MV}$ = Composición isotópica de la mezcla vertical

C_{AH} = Importancia relativa de la advección horizontal

$\delta^{13}C_{AH}$ = Composición isotópica de la advección horizontal

C_{COP} = Importancia relativa de la exportación de carbono orgánico particulado

$\delta^{13}C_{COP}$ = Composición isotópica del carbono orgánico particulado

Reescribiendo la ec. 25 se tiene:

$$\delta^{13}C_{CM} = C_{OA}(\delta^{13}C_{atm} + \varepsilon_{Temp}) + C_{MV}(\delta^{13}C_{MV}) + C_{AH}(\delta^{13}C_{AH}) - C_{COP}(\delta^{13}C_{COP}) \quad (27)$$

Se quiere conocer la importancia relativa de cada componente, y se tiene una ecuación de cuatro incógnitas, sin embargo, es posible obtener el valor de dos de estas variables a través de otras relaciones, pero constriñendo que la suma de todos los componentes relativos debe ser igual a uno más el valor que se está restando, el método que se utilizará es el de sustitución para encontrar el valor de las otras dos variables, por lo tanto, se despeja el componente de interacción océano - atmósfera:

$$C_{OA} = 1 + C_{COP} - C_{AH} - C_{MV} \quad (28)$$

Suponiendo el componente de exportación de carbono orgánico particulado (C_{COP}) es constante en el tiempo y con un valor de 0.01 (valor aproximado que se obtuvo a partir de la relación de la productividad primaria y la acumulación de carbono orgánico en el sedimento). Mencionar que este cálculo también se realizó a partir de los nutrientes nuevos (fosfato) y su relación Redfield con el carbono inorgánico disuelto de la capa de mezcla, el resultado obtenido fue de 0.07, resultado que se obtuvo a partir del promedio de mediciones del año 2011. El balance de masas propuesto es altamente sensible ante este componente, por lo que al poner valores mayores de 0.01 los resultados se desbalancean, es por eso que para esta primera aproximación se ha mantenido este valor de 0.01, de esta manera se genera la fórmula x:

$$C_{OA} = 1.01 - C_{AH} - C_{MV} \quad (29)$$

Sustituyendo el resultado del despeje del C_{OA} en la ecuación 27 se tiene:

$$\begin{aligned} \delta^{13}C_{CM} = & (1.01 - C_{AH} - C_{MV})(\delta^{13}C_{OA}) + C_{MV}(\delta^{13}C_{MV}) + C_{AH}(\delta^{13}C_{AH}) \\ & - C_{COP}(\delta^{13}C_{COP}) \end{aligned} \quad (30)$$

Se realizan las operaciones (ec. 32), se factoriza y se despeja el componente de mezcla vertical (ec. 33):

$$\begin{aligned}
& \delta^{13}C_{CM} + C_{COP}(\delta^{13}C_{COP}) \\
& = 1.01(\delta^{13}C_{OA}) - C_{AH}(\delta^{13}C_{OA}) - C_{MV}(\delta^{13}C_{OA}) + C_{MV}(\delta^{13}C_{MV}) \\
& + C_{AH}(\delta^{13}C_{AH})
\end{aligned} \tag{31}$$

$$\begin{aligned}
& \delta^{13}C_{CM} + C_{COP}(\delta^{13}C_{COP}) - C_{AH}(\delta^{13}C_{AH}) - 1.01(\delta^{13}C_{OA}) + C_{AH}(\delta^{13}C_{OA}) \\
& = C_{MV}(\delta^{13}C_{MV} - \delta^{13}C_{OA})
\end{aligned} \tag{32}$$

$$\frac{\delta^{13}C_{CM} + C_{COP}(\delta^{13}C_{COP}) - C_{AH}(\delta^{13}C_{AH}) - 1.01(\delta^{13}C_{OA}) + C_{AH}(\delta^{13}C_{OA})}{(\delta^{13}C_{MV} - \delta^{13}C_{OA})} = C_{MV} \tag{33}$$

Los valores de algunas variables de esta ecuación se han obtenido de diferentes fuentes que se explicitarán a continuación:

$\delta^{13}C_{OC}^{CID}$ = Los valores se generaron a partir de la ecuación 26. ($\delta^{13}C_{CID} = \delta^{13}C_{COP} + \varepsilon$), la cual se ha explicado con mayor detalle anteriormente.

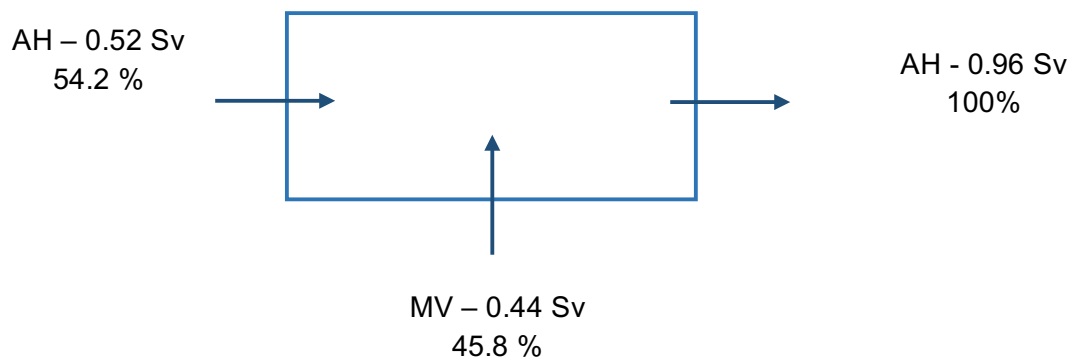
$\delta^{13}C_{COP}$ = Valores obtenidos a partir de la serie de tiempo del COP del núcleo de SALA11-E19MC-1

C_{AH} = La importancia relativa del componente de advección horizontal se obtuvo a partir de publicaciones realizadas por diferentes autores. Roemmich (1989) analizó datos hidrográficos en la región oceánica costera del sur de la Corriente de California, quien observó un balance entre los transportes de volumen por advección geostrofica y de Ekman para esta región, encontrando que estos dos transportes son los términos más importantes de la ecuación del balance del volumen total. Años más tarde, Bograd y colaboradores (2001) analizaron datos de 55 cruceros hidrográficos de la misma región, llegando a resultados similares, las regiones de estudio de ambas investigaciones se caracteriza

por la influencia de agua de origen subártico que resulta de un flujo neto de agua relativamente fría hacia el ecuador la mayor parte del año.

En contraste, el área oceánica de la cuenca de San Lázaro, la porción más meridional del Sistema de la Corriente de California, es una región que además de los flujos de agua subártica provenientes del norte, recibe estacionalmente aportes de aguas de origen tropical y subtropical (Durazo y Baumgartner, 2002), en consideración a esto, se utilizó el estudio de Ramírez-Manguilar y colaboradores (2010) en el cuál se usaron datos hidrográficos de 34 cruceros realizados durante diez años del área sur del CCS del programa IMECOCAL. En este estudio obtuvieron un promedio anual del transporte de volumen geostrófico y de Ekman considerando ambas variables como un solo proceso, el resultado que obtuvieron fue de 0.08 Sv. Para poder conocer lo que le corresponde a cada variable, se utilizó el trabajo realizado por Bograd et al.(2001) dónde presentan el transporte de volumen pero para cada proceso por separado, siendo 0.52 Sv para el transporte geostrófico y 0.44 Sv para Ekman, teniendo esta información se hizo una relación entre ambos trabajos, en el siguiente modelo de caja se tiene la relación de los flujos de cada proceso obtenidos a partir del estudio de Bograd et al., (2001) y de esta forma se pudo calcular su importancia relativa, obteniendo:

$$(0.52 \text{ Sv}) + (0.44 \text{ Sv}) = 0.96 \text{ Sv} \quad (34)$$



Para el estudio realizado por Ramírez Manguilar y Durazo (2010) se tiene que:

$$AH + MV = 0.08 \text{ Sv} \quad (35)$$

Por lo que si se separan de acuerdo a la importancia que le corresponde a cada proceso, se puede calcular el flujo de cada masa de agua, obteniendo:

$$0.044 Sv + 0.036 Sv = 0.08 Sv \quad (36)$$

Considerando estos flujos de agua, ahora nos interesa conocer el aporte del carbono inorgánico disuelto que es inyectado en nuestra caja de interés por cada proceso. Para esto se utilizaron las concentraciones de CID publicadas por Cervantes-Díaz et al., (2013), en dónde se muestra la variación temporal de carbono inorgánico disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ en relación a la profundidad durante el periodo de octubre 2006 a marzo 2012. De ahí se obtuvo que la aproximación de la concentración de carbono inorgánico disuelto por advección geostrófica para los primeros 10 m de profundidad es de $1950 \mu\text{mol/kg}$. Mientras que la concentración de CID inyectada por el bombeo de Ekman se obtuvo a partir de un perfil realizado en el año de 1992 en Cabo San Lucas, por el programa WOCE Cruise Report P18 (Bullister y Johnson, 2016). Debido a que la profundidad máxima que reporta Cervantes-Díaz es de 80 m, y la profundidad que se requiere en este estudio es mayor (125 m), la concentración es de $2227 \mu\text{mol/kg}$, por lo tanto, se multiplicará el flujo de agua atribuida para cada proceso por la concentración de CID que esta inyectando:

-Para la advección horizontal

$$0.044 Sv = 0.044 \times 10^6 \frac{m^3}{s} \quad (37)$$

Multiplicando por la densidad del agua de mar (1.035 kg/m^3), se obtiene:

$$0.044 \times 10^6 \frac{m^3}{s} * 1.035 \frac{kg}{m^3} = 4.554 \times 10^4 \frac{kg}{s} \quad (38)$$

Se multiplica por el flujo de la concentración de CID

$$\left(1950 \frac{\mu\text{mol}}{\text{kg}}\right) \left(4.554 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right) = 8.88 \times 10^7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} \quad (39)$$

Conversión de micromoles a moles

$$8.88 \times 10^7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{1 \times 10^6 \mu\text{mol}}\right) = 88.8 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad (40)$$

-Para la mezcla vertical

$$0.036 \text{ Sv} = 0.036 \times 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad (41)$$

Multiplicando por la densidad del agua de mar (1.035 kg/m^3), se obtiene:

$$0.036 \times 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} * 1.035 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 3.726 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (42)$$

Se multiplica por el flujo de la concentración de CID

$$\left(2227 \frac{\mu\text{mol}}{\text{kg}}\right) \left(3.726 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right) = 8.297 \times 10^7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} \quad (43)$$

Conversión de micromoles a moles

$$8.297 \times 10^7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{1 \times 10^6 \mu\text{mol}}\right) = 82.9 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad (44)$$

Con la finalidad de obtener el porcentaje de CID que está aportando cada proceso en relación al transporte de la masa de agua, se realiza la suma del flujo de las dos concentraciones y posteriormente se divide la cantidad de cada uno entre el total aportado:

$$88.8 \frac{\text{mol}}{\text{s}} + 82.9 \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 171.7 \text{ mol/s} \quad (45)$$

$$\frac{\left(88.8 \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)}{171.7 \text{ mol/s}} = 0.517 \quad (46)$$

$$\frac{\left(82.9 \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)}{171.7 \text{ mol/s}} = 0.489 \quad (47)$$

Con base en los resultados obtenidos, se supone que la inyección de la concentración de carbono inorgánico disuelto por advección horizontal en relación al bombeo de Ekman tienen casi la misma importancia relativa.

Sabemos de la estrecha relación de la advección horizontal con la temperatura superficial del océano, por lo tanto, se introduce una pequeña variabilidad en la importancia relativa de la advección horizontal cuando la anomalía sea negativa o menor (fría) y una leve disminución cuando la anomalía es positiva o mayor (caliente). Esto debido al comportamiento de la Corriente de California, pues se intensifica cuando la temperatura es menor y pierde intensidad conforme la temperatura va aumentando.

Se tiene la serie de tiempo de las anomalías de la temperatura (mostrada en los resultados), y se designó un rango de importancia relativa en la que partieron las condiciones iniciales de este modelo, se consideró la importancia de este término de advección horizontal entre un 30% a 40%. Con esto será posible ver las fluctuaciones que se tienen en las otras dos incógnitas entre ellas y a su vez respecto a los cambios en la advección horizontal.

La manera en que se relacionó este componente con la anomalía de la temperatura superficial del océano, fue dividiendo la serie de tiempo de la anomalía de temperatura superficial entre diez para que

el cambio ocasionado en la importancia fuera pequeño y significativo. Después se dividió el valor promedio (0.35) entre el resultado de la división de la anomalía, de esta manera se obtuvo la serie de tiempo del componente de advección horizontal, presentada en la figura 40, línea color verde.

$\delta^{13}C_{AH}$ = Valor obtenido de Tagliabue y Bopp, 2008, (figura 2 de su artículo), en la cual muestra el muestra el promedio de distribución anual del $\delta^{13}C_{CID}$ (‰) en aguas superficiales en relación al compendio de observaciones publicadas por Gruber et al. (1999), las cuales se realizaron en 1990.

$\delta^{13}C_{MV}$ = Es el promedio generado de los perfiles de invierno y verano de CID (figura 9), considerando un intervalo de profundidad de 50 – 125 metros (mezcla vertical).

$\delta^{13}C_{atm}$ = Los valores de la composición isotópica de la atmósfera se obtuvieron a partir de la serie de tiempo de la estación Mauna Loa, Hawai (figura 20).

ε_{Temp} = Se obtuvo a partir de la gráfica de Lynch – Stieglitz (figura 22), en el cuál se considera el promedio de la temperatura superficial de la zona (20.5 °C).

Una vez obtenidas todas las variables requeridas para conocer el componente de mezcla vertical (ecuación 33), se sustituyeron los valores y se obtuvo la serie de tiempo de tiempo presentada en la figura 40.

Conociendo los valores de los componentes tanto de advección horizontal como de mezcla vertical, se puede calcular el componente de intercambio océano-atmósfera a través de una diferencia, ya que el balance de masas se ha constreñido a uno, por lo tanto, se le resta los valores obtenidos en los otros componentes, generando la serie de tiempo de la figura 40 (color morado).

En la figura 40, se tiene la importancia relativa de cada componente por año.

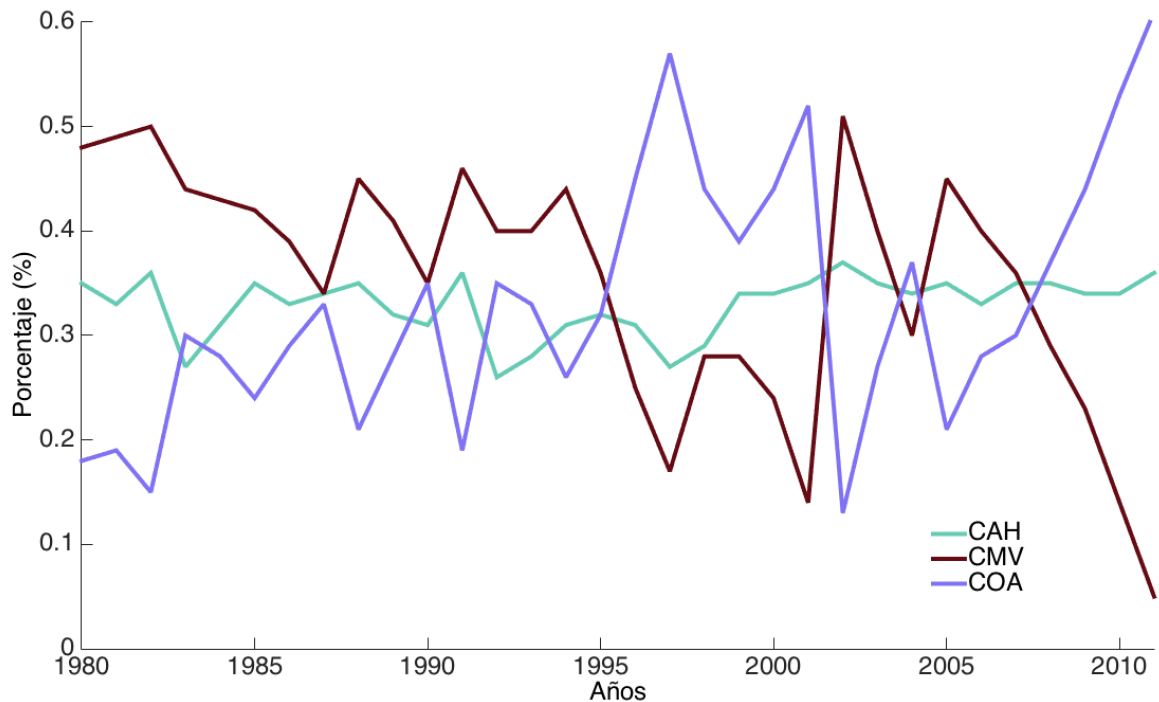


Figura 40. Serie de tiempo de la importancia relativa de los componentes de advección horizontal, línea continua verde (C_{AH}), mezcla vertical, línea continua roja (C_{MV}) e intercambio océano-atmósfera línea continua azul (C_{OA})

El componente de mezcla vertical y el de intercambio océano-atmósfera se comportan de manera inversa, debido a las fuerzas que las están gobernando, tanto por la temperatura como por la concentración de CO_2 tanto en el océano como en la atmósfera, es por eso que se ha comparado cada componente con los periodo más intensos del ENSO y el PDO (figuras 41,42 y 43).

El componente de advección horizontal muestra una anticorrelación tanto como con el PDO como para ENSO, esto se debe a que este componente se ha relacionado directamente con la temperatura para que aumenta cuando la CC fuera más intensa y viceversa, el resultado se observa en la figura 41.

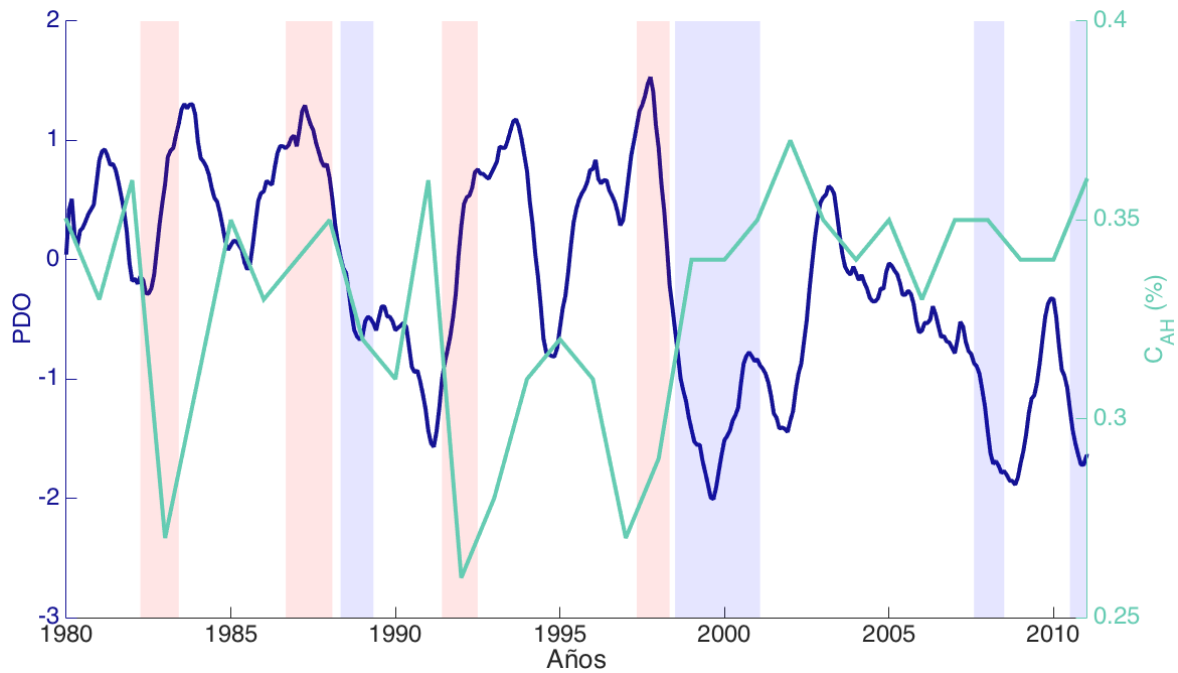


Figura 41. Series de tiempo del PDO (línea azul) y del Componente de advección horizontal, línea continua verde (AH) calculada en el balance de masas, las franjas rojas muestran los periodos intensos de *El Niño* y las azules periodos intensos de *La Niña*

Por otra parte, para el componente de mezcla vertical (figura 42) se esperaría observar un aumento en su importancia relativa durante fenómenos de *La Niña* y/o PDO negativo y una disminución en periodos de *El Niño* y/o un PDO positivo. Esto se cumple para algunos años, cómo para el periodo de *El Niño* de 1988 y un PDO positivo. La importancia de este componente muestra una tendencia a disminuir con el tiempo. De manera general, se puede observar una anticorrelación entre la serie de tiempo del PDO con la mezcla vertical, lo cual tiene un sentido físico, ya que cuando el PDO tiene signo positivo (CC en modo cálido), aumenta la estratificación y por la tanto disminuye la mezcla vertical y al contrario, cuando el PDO tiene signo negativo (CC en modo frío) disminuye la estratificación y por ende aumenta la mezcla vertical.

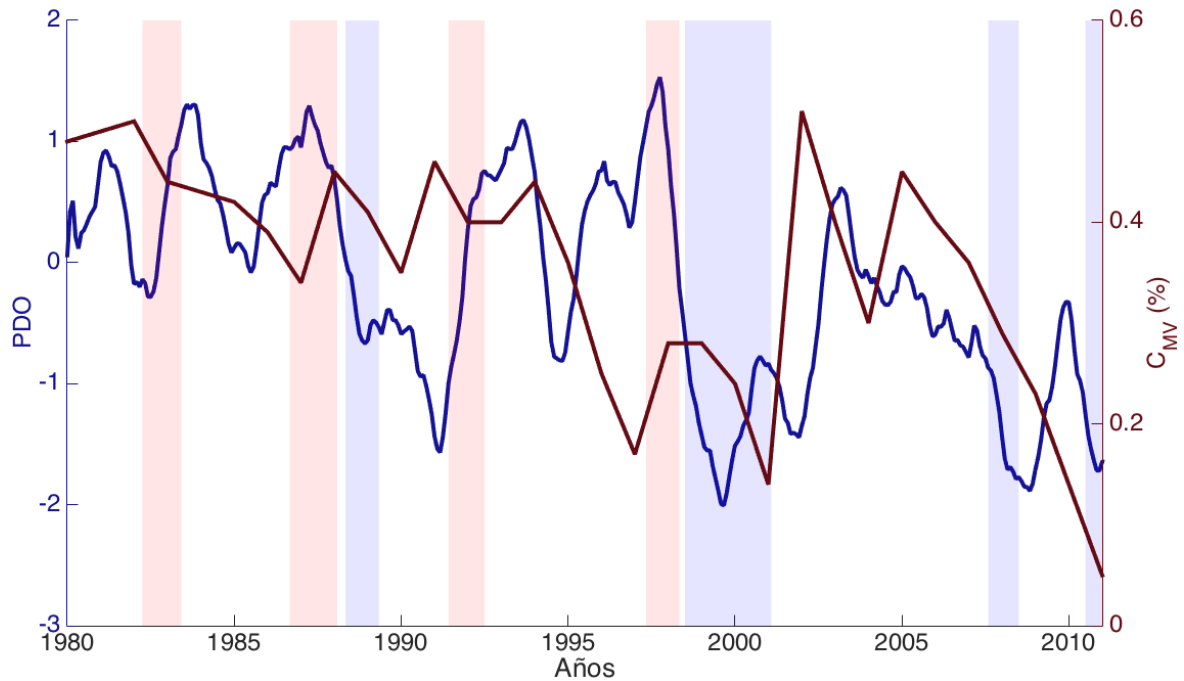


Figura 42. Series de tiempo del PDO (línea continua azul) y del Componente de mezcla vertical (línea continua roja) calculada en el balance de masas, las franjas rojas muestran los periodos intensos de *El Niño* y las franjas azules periodos intensos de *La Niña*

En la figura 43 se puede observar las relaciones entre el componente de intercambio océano-atmósfera, durante fenómenos intensos del ENSO y la serie de tiempo del PDO. Se esperaría observar que al disminuir la temperatura y por tanto aumentar la importancia de la mezcla vertical, aumente la importancia de la evasión de carbono del océano hacia atmósfera. Por otra parte, la TSM relativamente más frías tendrían el efecto contrario por la bomba de solubilidad al favorecer la solución de CO_2 atmosférico en la superficie del mar.

Se puede observar en la figura 43 que en la mayoría de los años este componente se mantiene relativamente constante, con la excepción del período entre 1997 al 2001, coincidiendo con un evento muy intenso del *El Niño* (1997-1998) y otro de *La Niña* (1998-1999) que en principio deberían de haber tenido comportamiento opuestos.

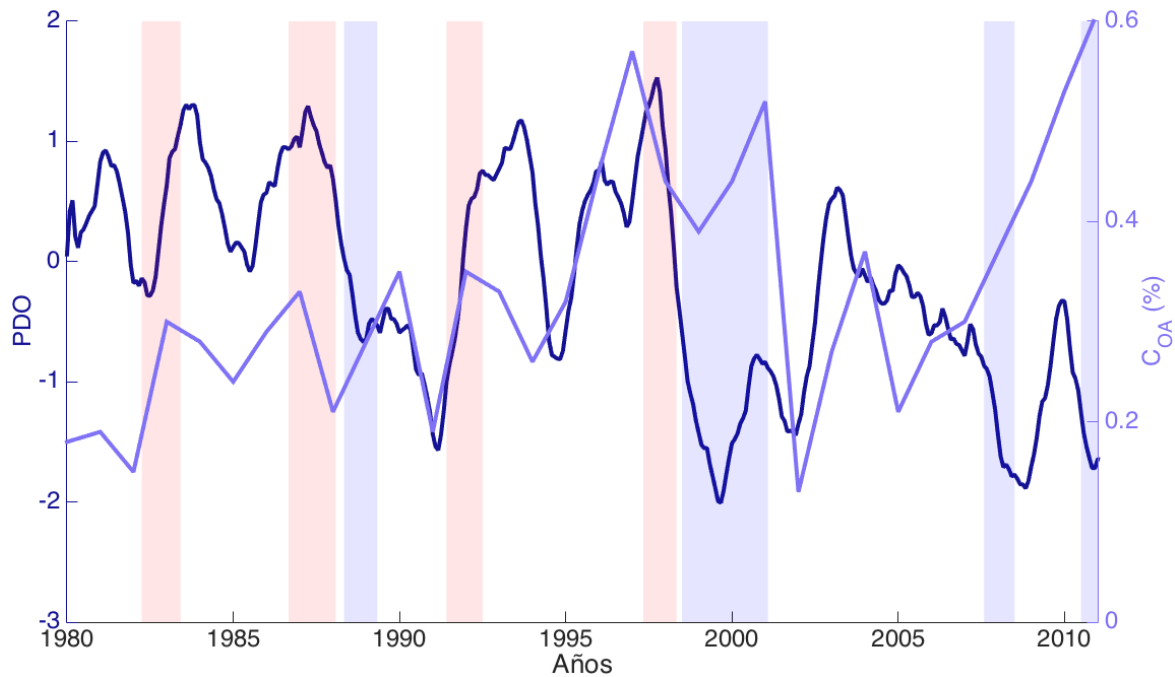


Figura 43. Series de tiempo del PDO (línea azul) y del Componente de Intercambio océano-atmósfera calculada en el balance de masas, las franjas rojas muestran los periodos intensos de *El Niño* y las franjas azules periodos intensos de *La Niña*

El balance de masas realizado en esta tesis se hizo a través de supuestos generados a partir de estudios realizados por Rau y colaboradores en el año 2001 presentados en un artículo que muestran la variabilidad de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del fitoplancton en la bahía de Monterey, California. Sus resultados muestran evidencia de que la absorción de carbono inorgánico por el fitoplancton es debido a un transporte no difusivo en un entorno de surgencias. Las observaciones y mediciones que realizaron consideran un lapso de cuatro años, en las cuales obtuvieron correlaciones muy débiles a inexistentes entre el transporte difusivo de CO_2 y la concentración de CO_2 en el océano, la tasa media de crecimiento del fitoplancton, el tamaño de la celda, la demanda de carbono y la concentración de CO_2 en el océano en funciones normalizadas de las variables mencionadas.

Sin embargo, hasta el momento no se sabe qué tan significativo podría ser el periodo de tiempo considerado para este estudio, ya que los cambios en el océano son difíciles de caracterizar para cortos períodos de tiempo, o si existe algún proceso que está enmascarando los resultados obtenidos en los isótopos de carbono orgánico particulado en la columna de agua.

Con el fin de no descartar esta posibilidad, y de igual forma tratar de entender que procesos o variables están realmente afectando el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ se consultaron estudios similares al presentado en este trabajo.

4.5. Comparación con trabajos similares

Se encontró un artículo realizado por Young y colaboradores (2013), donde proponen la idea de que el fraccionamiento ϵ del fitoplancton está afectado por el aumento de la $p\text{CO}_2$ en las aguas, alimentado por el aumento del CO_2 atmosférico.

Durante su estudio generaron una serie de tiempo de 30 años (de 1975 a 2005) en la que la pendiente de la composición isotópica obtenida para el carbono orgánico particulado (figura 44) difiere a la del presente trabajo. Young y colaboradores (2013), interpretan esta diferente pendiente como un efecto debido a un cambio inducido en el fraccionamiento controlado por la presión parcial del CO_2 en el agua. Aunque esta interpretación puede tener diferentes explicaciones, una de ellas puede ser que las condiciones específicas de las áreas de estudio son distintas, ya que el lugar de donde obtuvo el carbono orgánico particulado es una región que se caracteriza por una menor concentración de carbono disuelto en la superficie del mar debido a la debilidad de las surgencias en comparación con la CC. En esta región la mayor parte de carbono que entra al océano es debido al intercambio atmósfera-océano. Por otro lado, estas son aguas características por la limitación de nutrientes, consecuentemente las diversas especies de fitoplancton adaptadas a este entorno pueden tener fraccionamientos diferentes. Sin embargo, podría ser que estas características no fueran capaces de explicar completamente la diferencia observada en el fraccionamiento. En esta parte del capítulo se discutirá que estaría sucediendo en la CC si efectivamente los resultados encontrados por Young y colaboradores fueran aplicables para nuestra zona de estudio, y suponiendo que su hipótesis sea correcta, se tratará de explicar la diferencia de las pendientes entre ambos estudios.

En la Figura 44 se pueden observar los resultados presentados en el artículo de Young y colaboradores, en la cual refleja el mismo comportamiento tanto para el COP como para el CO_2 atmosférico, observar como la pendiente del COP es mayor que la obtenida para la cuenca San Lázaro.

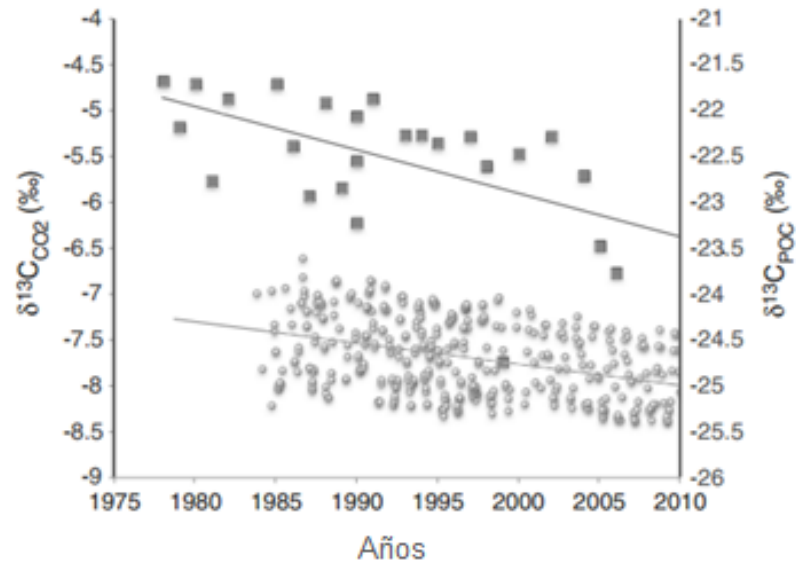


Figura 44. Series de tiempo y sus tendencias del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ de las muestras de la trampa de sedimentos del OFP de 1978-2010 a 3200 m (cuadrados sólidos), la pendiente es de -0.047% (intervalo de confianza de -0.095 - 0.001) (cuadrados) y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ en la superficie del océano (círculos) (5m), la pendiente es de -0.024% (intervalo de confianza de -0.038 - 0.010) (círculos), modificada de (Young y colaboradores, 2013).

Si la tendencia a aumentar del CO_2 atmosférico, y el efecto Suess fuera el único responsable del empobrecimiento de ^{13}C en el COP tanto para la serie de tiempo elaborada por Young y colaboradores como la presentada en este trabajo, ambas pendientes en principio tendrían que ser iguales.

Una de las características de la CC es la presencia de intensos procesos de surgencias (incluida y definida en el balance de masas como la mezcla vertical), proceso que puede tener una importancia mayor de lo que se obtiene a partir del balance de masas propuesto, si se considera que la hipótesis de Young y colaboradores es correcta (imagen 44) y aplicable para la CSL, entonces uno de los procesos responsables capaz de generar esta diferencia en la pendiente sería la mezcla vertical, enmascarando así los resultados obtenidos en la cuenca San Lázaro. Partiendo de este supuesto, se realizó el siguiente ejercicio con la finalidad de cuantificar esta diferencia observada.

4.5.1. POC sintético para la Cuenca San Lázaro

Se generó una serie de tiempo del carbono orgánico particulado sintética, de manera que hacemos disminuir la composición isotópica de la serie de tiempo del COP de la CSL real con una pendiente de 0.025‰, para emular la serie de tiempo de Bermuda reportada por Young et al., 2013.

La serie de tiempo del $\delta^{13}\text{C}$ completa para este COP se muestra en la figura 45 (color verde) en la cual se ha forzado los resultados con la finalidad de generar la misma pendiente que la obtenido en Bermudas, en rosa se presenta la serie de tiempo obtenida en los sedimentos laminados de CSL y su pendiente, con la finalidad de apreciar las diferencias entre ellas.

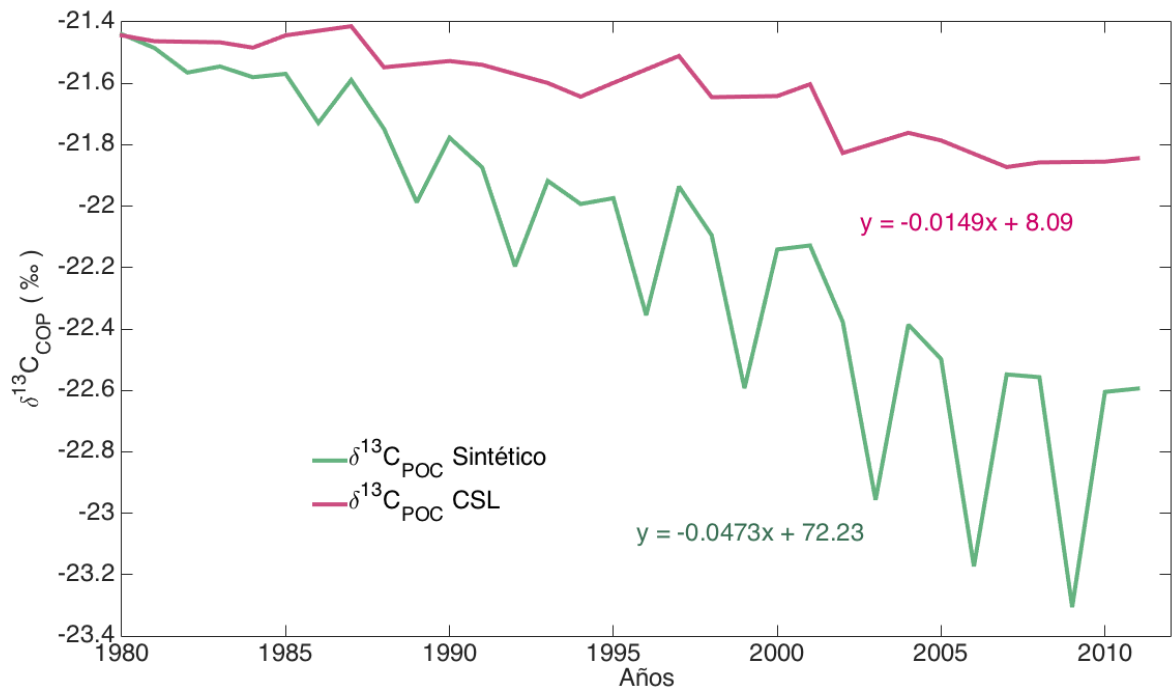


Figura 45. Series de tiempo de la composición isotópica de carbono orgánico particulado, en color rosa se presenta la obtenida a partir de los sedimentos laminados de la CSL y en verde la serie de tiempo sintética calculada suponiendo el efecto del $p\text{CO}_2$ sobre el fraccionamiento propuesto por Young et al. 2013.

De esta gráfica podemos explicar la diferencia de las pendientes encontradas por la importancia de la mezcla vertical, debido a que el carbono que proviene de las aguas subsuperficiales tiene una composición isotópica más positiva, lo que explicaría porque no se observa en primer lugar la pendiente

observada en la atmósfera, y en segundo lugar porque no observamos la mayor pendiente propuesta por Young et al, 2013 a partir de sus observaciones.

En principio, si el proceso físico que está haciendo más pesado la composición isotópica del carbono orgánico particulado en la CSL fuera principalmente la mezcla vertical, debería estar reflejado también en el carbono inorgánico disuelto. Por tal motivo, se realizó la búsqueda de una serie de tiempo del CID, y se encontró un estudio realizado con Gruber y colaboradores (1999) que muestra la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto para el océano Sargasso cerca de Bermuda (figura 46), considerando un periodo de 12 años (1984 – 1996), con una pendiente de 0.025:

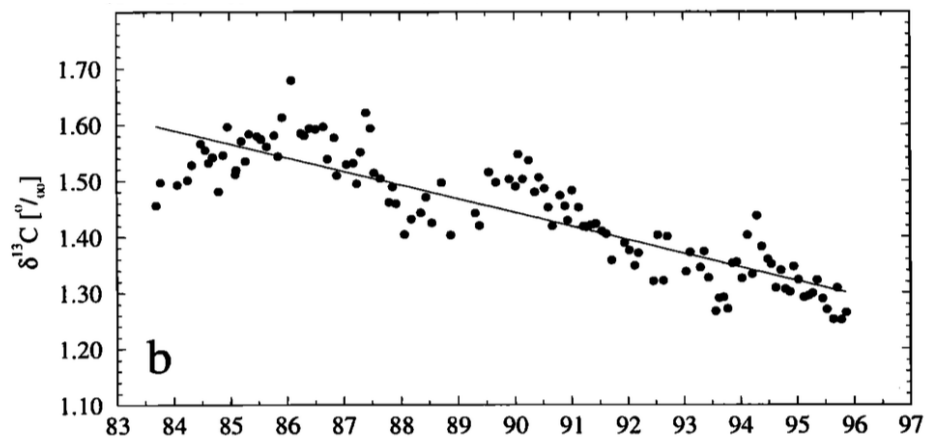


Figura 46. Los círculos sólidos muestran la serie de tiempo de $\delta^{13}\text{C}$ en el noroeste del Mar de Sargasso cerca de Bermuda ($32^{\circ}10'\text{N}$, $64^{\circ}30'\text{W}$) con una pendiente de $-0.025 \pm 0.002\text{‰}$ al año, modificada de Gruber y colaboradores (1999)

Desafortunadamente, para la CSL no se tiene una serie de tiempo del CID, sin embargo, considerando el supuesto de la constancia del fraccionamiento del fitoplancton en el tiempo (explicado a detalle en el Balance de masas) fue posible reconstruirla (figura 47, triángulos morados). Con la finalidad de saber que tan real es esta serie de tiempo generada se ha comparado con la serie de tiempo del $\delta^{13}\text{C}$ obtenida de dos foraminíferos plánticos (*G.ruber* y *N.dutertrei*) los cuales tienen una composición isotópica diferente debido a varias razones. Por un lado el fraccionamiento al precipitar la calcita de sus caparazones es mucho menor que para el fitoplancton, por otro lado sus períodos de calcificación se alcanza en diferentes ambientes y estaciones, y consiguientemente están afectados por diferentes procesos, lo que complica su utilización como proxies promedio del CID en la capa de mezcla.

Por una parte, *G. ruber* es una especie espinosa con simbiontes (algas), por lo que necesita condiciones de luz relativamente altas lo que lo condiciona a vivir en la superficie de la columna de agua (Gastrich y Bartha, 1988). Esta especie está considerada como una de las indicadores más confiables de la temperatura superficial del océano para zonas tropicales y subtropicales (Ravelo y Fairbanks, 1992). Mientras que la especie *N. dutertrei* tiene su nicho ecológico en las aguas tropicales y subtropicales de los océanos Atlántico, Indico y Pacífico, es una especie no espinosa que preferentemente se encuentra en regiones con eventos de surgencia, y generalmente se encuentra generalmente cerca de termoclina y asociada al máximo de clorofila profundo, se alimenta de diferentes tipos de fitoplancton, tintinidos y materia particulada (Spindler et al., 1984; Sautter y Thunell, 1991).

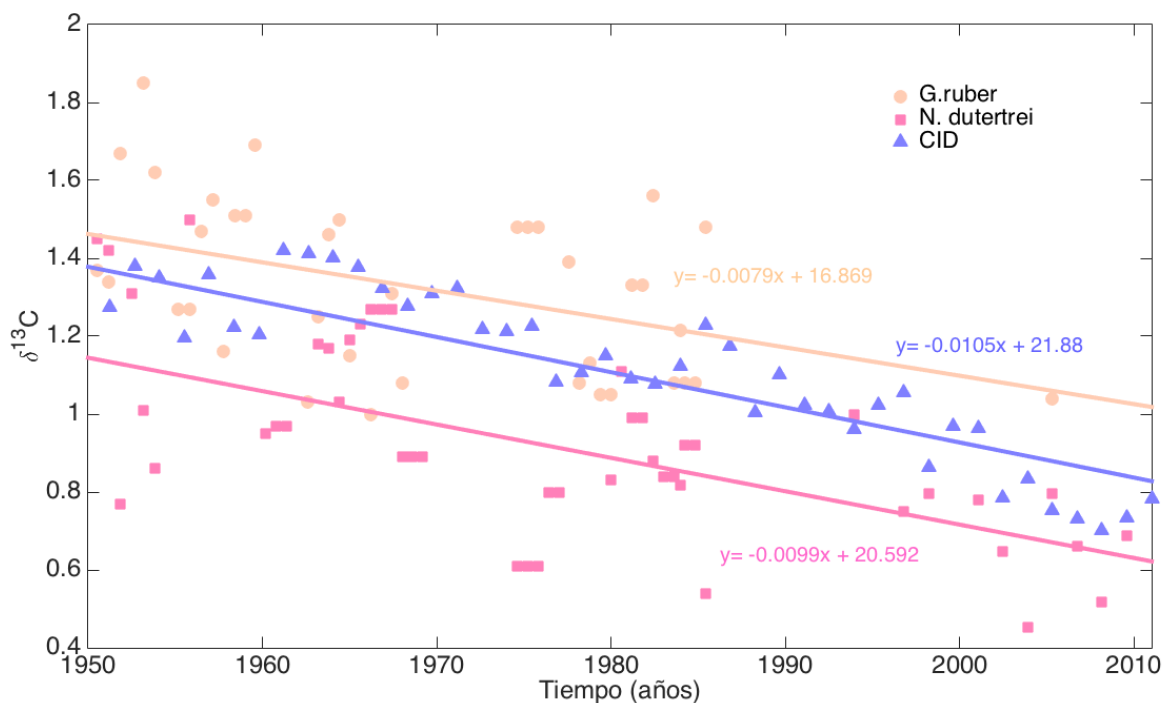


Figura 47. Series de tiempo de la composición isotópica de los foraminíferos plácticos *G.ruber* (círculos) y *N. dutertrei* (cuadrados) en relación al CID calculado a partir del COP y el supuesto del fraccionamiento constante en el tiempo, con sus respectivas pendientes

Las series de tiempo de los foraminíferos plácticos (figura 47) se han generado de un registro compuesto a partir de los datos de dos núcleos SALA11-E19MC-1 y BAP96-6C. De estas series de tiempo se puede observar que las pendientes obtenidas son muy similares, de igual forma los valores de la composición isotópica del CID se encuentran entre los valores de los foraminíferos, resultado que se

esperaría encontrar e indicaría que el supuesto del fraccionamiento constante que estamos asumiendo en este trabajo podría no estar muy alejado de la realidad.

Con la finalidad de saber si las pendientes son significativamente diferentes entre ellas, se realizó la prueba estadística t de Student, y con una $p=0.68$ se obtuvo que las rectas no se interceptan y por lo tanto las pendientes no son significativamente diferentes.

Por lo tanto, la pendiente de CID generada en la CSL en relación con la encontrada en el Mar Sargasso son claramente diferentes, esto indicaría que el proceso que está generando esta disimilitud es debido principalmente a la mezcla vertical afectando al carbono inorgánico disuelto de la capa de mezcla, a partir del cual fraccionan tanto los foraminíferos plácticos como el fitoplancton.

Una implicación adicional de esta observación, de confirmarse el modelo propuesto por Young y colaboradores (2013), es la mayor importancia de la mezcla vertical en esta región de la CC para explicar la menor pendiente observada en el $\delta^{13}\text{C}$ del CID, implicación que contradice la importancia de la presión parcial del CO_2 para controlar el fraccionamiento isotópico del carbono del fitoplancton. En cualquier caso el notable paralelismo de las pendientes observadas bien en el COP como en los foraminíferos plácticos en los sedimentos de CSL implican un control común a estos tres registros que muestran dos fases de carbono diferentes, mientras que su consistente menor pendiente con respecto a la atmosférica implican a la importancia de la mezcla vertical como el control principal de esta pendiente.

Capítulo 5. Conclusiones

Distinguimos dos periodos con comportamientos claramente diferenciados en la fugacidad del CO_2 en la región meridional de la Corriente de California, los meses de enero a junio, invierno-primavera, en el cual las aguas superficiales de la CC actúan como sumidero. En contraste con el periodo de julio a diciembre, verano-otoño, que tiene un comportamiento contrario, cuando las aguas superficiales son una fuente de CO_2 del océano hacia la atmósfera. Las series de tiempo de ambos periodos muestran una tendencia a aumentar hacia el presente.

Proponemos que la causa principal por la que la pendiente obtenida para julio diciembre (fuente) es mayor que la de enero a junio (sumidero) es debido al carbono residual en exceso que queda en la capa superficial del océano después de las surgencias intensas durante las estaciones de invierno y primavera. Este carbono inorgánico disuelto se evade hacia la atmósfera en el periodo de julio a diciembre, cuando la productividad primaria disminuye y las temperaturas de la superficie del mar alcanzan su máximo anual, al menos para los años que se consideran en este estudio.

Cuando se filtra el ciclo estacional natural se obtienen las anomalías de la fugacidad de dióxido de carbono de origen antropogénico para el periodo de tiempo de 1992 al 2013. Las observaciones muestran un aumento constante en su pendiente de 2.89.

Los resultados obtenidos para la estimación del flujo del carbono muestran que la región meridional de la CC tiene una dirección diferente para cada periodo, pero la diferencia entre ellos indica que es fuente neta anual de dióxido de carbono para los años que se tiene información de ambos periodos. La magnitud del $f\text{CO}_2$ es sensible a la variabilidad interanual e interdecadal capturadas por los índices del ENSO y el PDO.

Las series de tiempo de los últimos treinta años del $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ reflejan el efecto Suess, sin embargo la composición isotópica tanto del carbonato como del COP están influenciados por otros procesos, siendo uno de los más importantes la mezcla vertical en la CSL.

El balance de masas realizado como primera aproximación para entender las importancias relativas de los diferentes procesos que están afectando la composición isotópica del CID en la capa de mezcla y por lo tanto el COP, nos mostraron un comportamiento muy general. Sin embargo, se recomienda realizar un

modelo de cajas en la que se consideren los flujos y las concentraciones, con la finalidad de entender mejor cada proceso y su influencia en la composición isotópica de las diferentes fases del carbono.

La composición isotópica que se observa en la fase de carbono orgánico particulado es debido a varios procesos, por una parte la fugacidad, ya que esta parte del SCC está actuando como fuente neta de carbono hacia la atmósfera, y por otra parte la mezcla vertical que por su intensidad es una pieza fundamental que esta explicando gran parte de esta señal.

Observamos en este estudio el notable paralelismo entre la pendiente del CID de la capa de mezcla y de las pendientes observadas bien en el COP como en la calcita de los foraminíferos plácticos en los sedimentos de CSL, lo cual implica un control común a estos tres registros. Sin embargo su consistente menor pendiente con respecto a la atmosférica implica la importancia mezcla vertical como el control principal de esta pendiente.

Nuestras observaciones no demuestran que la interpretación de Young y colaboradores (2013), sea errónea aunque si abre la posibilidad a otras explicaciones como que la pendiente observada en su estudio sea el resultado de una sucesión ecológica. En nuestro caso en la CSL, el fitoplancton está adaptado a las condiciones de altas concentraciones de CO₂ en columna de agua y a pesar de su tendencia a aumentar con el tiempo no se afecta al fraccionamiento isotópico e este grupo, lo que coincide con los estudios realizados por Rau y colaboradores.

Mostramos la importancia del intercambio océano-atmósfera en la región meridional de la CC, y como ésta además de estar equilibrándose con el CO₂ de origen atmosférico está controlada por la mezcla vertical con una importancia relativamente mayor.

Literatura citada

- Badán-Dangon, A. (1998). The Global Coastal Ocean - Regional Studies and Syntheses. En A. Badán-Dangon, A. R. Robinson, & K. H. Brink (Edits.), *The Global Coastal Ocean - Regional Studies and Syntheses* (Vol. 11, págs. 315-343).
- Bakker, D. C., Pfeil, B., O'Brien, K. M., Currie, K. I., Jones, S. D., Landa, C. S., Lauvset, S.K., Metzl, N., Takahashi, T. (2016). SOCAT. Recuperado el Abril de 2016, de SOCAT: <http://www.socat.info/credits.html>
- Bashkin, V. N., & Howarth, R. W. (2002). Modern biogeochemistry. En Springer Science & Business Media (pág. 561). Rusia: Kluwer Academy Publishers.
- Berger, W. H., Smetacek, V. S., & Wefer, G. (1989). Ocean Productivity and Paleoproductivity - An Overview. (W. H. Berger, V. S. Smetacek, & G. Wefer, Edits.) John Wiley & Sons Limited.
- Bograd, S. J., Dean, R., & Chereskin, T. K. (2001). Transport of mass, heat, salt, and nutrients in the southern California Current System: Annual cycle and interannual variability. *Geophysical Research* , 106, 9255-9275.
- Bograd, S. J., Schroeder, I., Sarkar, N., Qiu, X., Sydeman, W. J., & Schwing, F. B. (2009). Phenology of coastal upwelling in the California Current. *Geophysical Research* , 1-5.
- Bopp, L., Le Quéré, C., Heimann, M., & Manning, A. C. (2002). Climate-induces oceanic oxygen fluxes: Implications for the contemporary carbon budget. *Global Biogeochemical Cycles* , 6 (2).
- Borges, A. V., Delille, B., & Frankignoulle, M. (2005). Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophysical Research* , 1-4.
- Broecker, W. S., & Maier-Reimer, E. (1992). The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. *Global Biogeochemical Cycles* , 6 (3), 315-320.
- Bullister, J. L., & Johnson, G. C. (s.f.). WOCE. Recuperado el 2016, de Hydrographic Cruise:33RO20071215: <https://cchdo.ucsd.edu/cruise/33RO20071215>
- Burkhardt, S., Riebesell, U., & Zondervan, I. (1999). Effects of growth rate, CO₂ concentration, and cell size on the stable carbon isotope fractionation in marine phytoplankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 63 (22), 3729-3741.
- Cai, W.-J., Dai, M., & Wang, Y. (2006). Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: A province-based synthesis. *Geophysical Research* , 1-4.
- Chan, F., Barth, J. A., Lubchenco, J., Kirincich, A., Weeks, H., Peterson, W. T., Menge, B.A. (2008). Emergence of anoxia in the california current large marine ecosystem. *Science* , 920.
- Chávez, F. P. (1996). Forcing and biological impact of onset of the 1992 El Niño in Central California. *Geophysical Research* , 23 (3), 265-268.

- Chávez, F. P., & Messie, M. (2009). A comparison of Eastern Boundary Upwelling Ecosystems. *Progress in Oceanography* , 83, 80-96.
- Cervantes Díaz, G., Hernández Ayón, M.J., Durazo Arvizu, R., Linacre Rojas, L., Camacho Ibar, V., Lara Lara, R., y Siqueiros Valencia, A. (2013). Variabilidad temporal del sistema del CO₂ frente a las costas de Baja California. En Estado actual del conocimiento del ciclo del carbono y sus interacciones en México (págs. 421 - 427). Programa Mexicano del Carbono ; Colegio de Postgraduados ; Universidad Autónoma de Chapingo ; ITESM.
- Craig, H. (1953). The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 3, 53-92.
- De la Cruz-Orozco, M. E., Gaxiola Castro, G., García Córdova, J. A., Friederick, G., Chávez, F. P., & Gómez Valdés, J. (2007). Presión parcial del bióxido de carbono (pCO₂) frente a Baja California. En B. H. Castro (Ed.), *Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México* (1 ed., págs. 397-409). Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales - Instituto Nacional de Ecología.
- Degens, E. T., Guillard, R. R., Sackett, W. M., & Hellebust, J. A. (1968). Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton . 15, 1-9.
- Denman, K. L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P. M., Dickinson, R. E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohman, U. Ramachandran, S., da Silva Dias, P.L., Wofsy, S.C., y Zhang, X. (2007). *Intergovernmental panel on climate change*. (K. Boonpragob, M. Heimann, & M. Molina, Editores) Recuperado el 2017, de https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch7s7-3-4.html
- Durazo Arvizu, R., & Baumgartner, T. R. (2002). Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997-1999. *Progress in Oceanography* , 54 (1-4), 7-31.
- Eglinton, T. I., & Repeta, D. J. (2004). Marine organic geochemistry. (H. Elderfield, Ed.) Elsevier , 7, 145-180.
- Evans, W., Hales, B., & Strutton, P. G. (2011). Seasonal cycle of surface ocean pCO₂ on the Oregon shelf. *Geophysical Research* , 116, 1-11.
- Falkowski, P. G., & LaRoche, J. (1991). Acclimation to spectral irradiance in algae. *J. Phycol.* , 27, 8-14.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Höglberg, P., Linder, S., Mackenzie, F.T., Moore, B., Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, S., Steffen, W. (2000). The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science* , 291 - 296.
- Fairbanks, R. G., Sverdrlove, M., Free, R., Wiebe, P. H., & Bé, A. W. (1982). Vertical distribution and isotopic fractionation of living planktonic foraminifera from the Panama Basin. *Nature* , 841-844.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Hernández-Ayon, M. J., Ianson, D., & Hales, B. (2008). Evidence for upwelling of corrosive "Acidified" water onto the Continental Shelf. *Science* , 1490-1492.

- Friederich, G. E., Walz, P. M., Burczynski, M. G., & Chavez, F. P. (2002). Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997-1999 El Niño-La Niña event. *Progress in Oceanography* , 54, 185-203.
- Gastrich, M. D., & Bartha, R. (1988). Primary productivity in the planktonic foraminifer *globigerinoides ruber*. *Journal of Foraminiferal Research* , 18 (2), 137-142.
- Goericke, R., & Fry, B. (1994). Variations of marine plankton $\delta^{13}\text{C}$ with latitude, temperature, and dissolved CO_2 in the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* , 8 (1), 85-90.
- Gruber, N., Lachkar, Z., Frenzel, H., Marchesiello, P., Münnich, M., McWilliams, J. C., Nagai, T., y Plattner, G.K. (2011). Eddy-induced reduction of biological production in eastern boundary upwelling systems. *Nature* , 787-792.
- Gruber, N., Hauri, C., Lachkar, Z., Loher, D., Frölicher, T. L., & Plattner , G.K. (2012). Rapid progression of ocean acidification in the california current system. *Scienceexpress* , 1-5.
- Gruber, N., Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Guenther, P. R., Lueker, T. J., Wahlen, M., Meijer, H.A.J., Mook, W.G., Stocker, T.F. (1999). Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess Effect. *Global Biogeochemical Cycles* , 13 (2), 307-335.
- Halas, S., Szaran, J., & Niezgoda, H. (1997). Experimental determination of carbon isotope equilibrium fractionation between dissolved carbonate and carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 61 (13), 2691-2695.
- Hales, B., Strutton, P. G., Saraceno, M., Letelier, R., Takahashi, T., Feely, R.A., Sabine, C., Chávez, F. (2012). Satellite-based prediction of pCO_2 in coastal waters of the eastern North Pacific. *Progress in Oceanography* , 1-15.
- Hales, B., Takahashi, T., & Bandstra, L. (2005). Atmospheric CO_2 uptake by a coastal upwelling system. *Global Biogeochemical Cycles* , 19, 1-11.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (1998). Net community production of dissolved organic carbon. *Global Biogeochemical Cycles* , 12 (3), 443-453.
- Hansen, J., & Møller, I. (1975). Percolation of starch and soluble carbohydrates from plant tissue for quatitative determination with anthrone. *Analytical Biochemistry* , 68, 87 - 94.
- Hauri, C., Gruber, N., Vogt, M., Doney, S. C., Feely, R. A., Lachkar, Z., Leinweber, A., McDonell, A.M.P., Munnich, M., Plattner, G.K. (2013). Spatiotemporal variability and long-term trends of ocean acidification in the California Current System. *Biogeosciences* , 193-216.
- Hellebust, J. A. (1974). Extracellular Products. *Algal Physiology and Biochemistry* , 30, 338-854.
- Heimman, M., & Maier-Reimer, E. (1996). On the relations between the oceanic uptake of CO_2 and its carbon isotopes. *Global Biogeochemical Cycles* , 10 (1), 89-110.
- Heinze, C., & Maier-Reimer. (1991). Glacial pCO_2 reduction by the world ocean: Experiments with the hamburg carbon cycle model. *Paleoceanography* , 6 (4), 395-430.

- Herguera, J. C., & Olivier, B. (1997). California Current's for the last 100 years: Preservations, Calibration and Reconstruction based on planktic foraminifera from San Lázaro Basin laminated sediments. *California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations*, UCLA Lake Arrowhead Conference Center 28-30.
- Hernández-Ayón, J. M., Gaxiola-Castro, G., Chávez, F.P., Takahashi, T., Feely, D., Sabine, C. L., Hales, B., Lara-Lara, R. (2010). Variabilidad espacial y temporal del flujo de CO₂ océano-atmósfera. En G. Gaxiola Castro, & R. Durazo (Edits.), *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California 1997-2007* (1 ed., págs. 197-208). Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales - Instituto Nacional de Ecología.
- I.P.C.C. (2007). *Climate change 2007 : The physical science basis*.
- Hickey, B. (1979). The California Current System - hypotheses and facts. *Oceanography*, 8(4), 191-279.
- Inoue, H., & Sugimura, Y. (1985). Carbon isotopic fractionation during the CO₂ exchange process between air and sea water under equilibrium and kinetic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (11), 2453 - 2460.
- Jahnke, R. A. (1996). The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude. *Global Biogeochemical Cycles*, 10 (1), 71-88.
- Jahnke, R. A., Reimers, C. E., & Craven, D. B. (1990). Intensification of Recycling of Organic Matter at the Sea Floor Near Ocean Margins. *Nature*, 348, 50-54.
- Johnson, C. K. (1976). ORTEP-II. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge.
- Kaplan, Cane, A. M., Kushnir, Y., Clement, A., Blumenthal, M., & Rajagopalan, B. (s.f.). Kaplan SST V2. Recuperado el 2016, de National Oceanic and Atmospheric Administration: https://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.kaplan_sst.html
- Keeling, C. D., Mook, W. G., & Tans, P. P. (1979). Recent trends in the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature*, 277, 121-123.
- Keeling, R. F., Piper, S. C., Bollenbacher, A. F., & Walker, S. J. (2015). Monthly atmospheric ¹³C/¹²C isotopic ratios for 11 SIO Stations. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Recuperado el 2016, de Carbon Dioxide Information Analysis Center: <http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/iso-sio/iso-sio.html>
- Kroopnick, P. M. (1985). The distribution of ¹³C of ECO₂ in the world oceans. *Deep-Sea Research*, 32 (1), 57-84.
- Lachkar, Z. (2014). Effects of upwelling increase on ocean acidification in the California and Canary Currents systems. *Geophysical Research*, 90-95.
- Lachkar, Z., & Gruber, N. (2012). A comparative study of biological production in eastern boundary upwelling system using an artificial neural network. *Biogeosciences*, 293-308.
- Laruelle, G. G., Dürr, H. H., Slomp, C. P., & Borges, A. V. (2010). Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research*, 37, 1-10.

- Laws, E. A., Popp, B. N., Bidigare, R. R., Kennicut, M. C., & Macko, S. A. (1995). Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and $[CO_2]_{aq}$: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 59 (6), 1131-1138.
- Le Quéré, C., & Metzl, N. (2004). Natural processes regulating the ocean uptake of CO_2 . *Research Gate* , 243-255.
- Leinweber, A., & Gruber, N. (2009). Variability and trends of ocean acidification in the Southern California Current System: A time series from Santa Monica Bay. *Geophysical Research* , 118, 3622-3633.
- Libes, S. M. (1992). An introduction to marine biogeochemistry. United States of America: Elsevier Inc.
- Lynch-Stieglitz, J., F. Stocker, T., Broecker, W. S., & Fairbanks, R. G. (1995). The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. *Global Biogeochemical Cycles* , 9 (4), 653-665.
- Matthews, D. K. (2008). Examining the Wind Forced Velocity Structure of the California Current System using observations derived from Satellite Remote Sensing. En D. K. Matthews. ProQuest LLC.
- Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., & Pierrot, D. (2006). Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* , 100 (1 - 2), 80 - 94.
- Mook, W. G., Bommerson, J. C., & Staverman, W. H. (1974). Carbon isotope fractionation between a
- O'Leary, M. H. (1981). Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* , 20, 553-567.
- O'Leary, M. H. (1989). Carbon isotope in photosynthesis. *BioScience* , 20 (4), 328 -336.
- Parson, W. W., Clayton, R. K., & Cogdell, R. J. (1975). Excited states of photosynthetic reaction centers at low redox potentials. *Biochimica et Biophysica Acta* , 265-278.
- Post, W. M., Peng, T.-H., Emanuel, W. R., King, W. A., Dale, V. H., & DeAngelis, D. L. (1990). The Global Carbon Cycle. *American Scientist* , 78, 310- 326.
- Ramírez-Manguilar, A., Durazo, R., Beier, E., & Castro, R. (2010). Variabilidad anual e interanual en el transporte de volumen, calor y sal. En *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California (1997-2007)* (págs. 149-162). México: INE/CICESE/UABC/SEMARNAT.
- Rau, G. H., Riebesell, U., & Wolf-Gladrow, D. (1996). A model of photosynthetic ^{13}C fractionation by marine phytoplankton based on diffusive molecular CO_2 uptake. *Marine Ecology Progress Series* , 133, 275-285.
- Rau, G. H., Takahashi, T., & Des Marais, D. J. (1989). Latitudinal variations in plankton $\delta^{13}C$: implications for CO_2 and productivity in past oceans. *Nature* , 341.
- Rau, G.H., Chavez F.P., & Friederich G.E. (2001). Plankton $^{13}C/^{12}C$ variations in Monterey Bay, California: evidence of non-diffusive inorganic carbon uptake by phytoplankton in an upwelling environment. *Deep-Sea Research* , I (48), 79-94.

- Ravelo, A. C., & Fairbanks, R. G. (1992). Oxygen isotopic composition of multiple species of planktonic foraminifera: Recorders of the modern photic zone temperature gradient. *Paleoceanography* , 7 (6), 815-831.
- Ravelo, A. C., & Hillaire-Marcel, C. (2007). The use of oxygen and carbon isotopes of foraminifera in paleoceanography. Elsevier B.V.
- Rodhe, H. (1990). A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect. *Science* , 1217 - 1219.
- Roemmich, D. (1989). Mean transport of mass, heat, salt and nutrients in southern California coastal waters: Implications for primary production and nutrient cycling. *Deep Sea Research* , 36 (9), 1359-1378.
- Rohling, E. J., Mayewski, P. A., Abu-Zied, R. H., Casford, J. S., & Hayes, A. (2002). Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean Sea. *Climate Dynamics* , 18, 587-593.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C.S., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.H., Kosyr, A., Ono, T., Ríos, A.F. (2004). The oceanic sink for antropogenic CO₂. *Science* , 367 - 371.
- Sarmiento, J. L., & Siegenthales, U. (1992). New production and the global carbon cycle. *Biogeochemical Cycles in the Sea* , 317-318.
- Sarmiento, J. L., & Gruber, N. (2006). Air-Sea Interface. En Sarmiento, J.L.,at & Gruber, N., *Ocean Biogeochemical Dynamics* (págs. 73-100). Press, Princeton University.
- Sautter, L., & Thunell, R. (1991). Seasonal variability in the oxygen and carbon isotopic composition of planktonic foraminifera from an upwelling environment: Sediment trap results from the San Pedro Basin, Southern California Bight. *Paleoceanography* , 307-334.
- Sharkey, T. D., Berry, J. A., & Raschke, K. (1985). Starch and Sucrose Synthesis in *Phaseolus vulgaris* as Affected by Light, CO₂, and Absciscic Acid. *Plant Physiology* , 77, 617-620.
- Sharp, J. H. (1973). Size classes of organic carbon in seawater. *Limnology and Oceanography* , 18 (3), 441-447.
- Spindler, M., Hemleben, C., Salomos, J. B., & Smit, L. P. (1984). Feeding behavior of some planktonic foraminifers in laboratory cultures. *Journal of Foraminiferal Research* , 14 (4), 237-249.
- Sverdrup, H. U., Johnson, M. W., & Fleming, R. H. (1948). *The Oceans Their Physics, Chemistry and General Biology*. Prentice-Hall.
- Tcherkez, G. G., Farquhar, G. D., & Andrews, J. T. (2006). Despite slow catalysis and confused substrate specificity, all ribulose biphosphate carboxylases may be nearly perfectly optimized. *The National Academy of Sciences of the USA* , 103 (19), 7246-4251.
- Tagliabue, A., & Bopp, L. (2008). Towards understanding global variability in ocean carbon-13. *Global Biogeochemical Cycles* , 22.

- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., Hales, B., Friederich, G., Chávez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C.E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., Baar, H.J.W. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-Sea Research II* , 554 - 577.
- Tans, P. (1981). A Compilation of Bomb 14C Data for Use in Global Carbon Model Calculations. *Carbon Cycle Modelling* , 131-157.
- Ting Tung , J., & Tanner , P. (2003). Instrumental determination of organic carbon in marine sediments. *Marine Chemistry* , 161-170.
- Turi, G., Lachkar, Z., & Gruber, N. (2014). Spatiotemporal variability and drivers of pCO₂ and air-sea CO₂ fluxes in the California Current System: and eddy-resolving modeling study. *Biogeosciences* , 671-690.
- Vogel, J. C., Grootes, P. M., & Mook, W. G. (1970). Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Physik* , 225 - 238.
- Wang, C., & Fiedler, P. C. (2006). ENSO variability and the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography* , 69, 239-266.
- Yamanaka, Y., & Tajika, E. (1996). The role of the vertical fluxes of particulate organic matter and calcite in the oceanic carbon cycle: Studies using an ocean biogeochemical general circultaion model. *Global Biogeochemical Cycles* , 10 (2), 361-382.
- Young, J., Bruggeman, J., Rickaby, R. M., & Conte, J. E. (2013). Evidence for changes in carbon isotopic fractionation by phytoplankton between 1960 and 2010. *Global Biogeochemical Cycles* , 27, 505-515.
- Zhang, J., Quay, P. D., & Wilbur, D. O. (1995). Carbon isotope fractionation during gas - water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica* , 107 - 114.