

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



**Maestría en Ciencias
en Oceanografía Física**

**Influencia del oleaje en la velocidad de transferencia de CO₂ entre
el océano y la atmósfera**

Tesis

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

Presenta:

Carlos Francisco Herrera Vázquez

Ensenada, Baja California, México

2017

Tesis defendida por

Carlos Francisco Herrera Vázquez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Francisco Javier Ocampo Torres

Director del Comité

Dr. José Pedro Osuna Cañedo

Dr. José Luis Ochoa de la Torre

Dra. Bertha Eugenia Lavaniegos Espejo



Dr. Cuauhtemoc Turrent Thompson

Coordinador del Programa de Posgrado en
Oceanografía Física

Dra. Rufina Hernández Martínez

Director de Estudios de Posgrado

Carlos Francisco Herrera Vázquez © 2017

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y el director de la tesis

Resumen de la tesis que presenta **Carlos Francisco Herrera Vázquez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Oceanografía Física.

Influencia del oleaje en la velocidad de transferencia de CO₂ entre el océano y la atmósfera

Resumen aprobado por:

Dr. Francisco Javier Ocampo Torres

Director de tesis

En el presente trabajo se estudió la influencia del oleaje como un agente externo que caracteriza la transferencia de CO₂ con el objetivo de entender los procesos físicos que determinan la velocidad de transferencia de CO₂ entre el océano y la atmósfera en la zona costera. La velocidad de transferencia de CO₂ se calculó por medio de la ecuación $k_{CO_2} = F_{CO_2} / \alpha \Delta pCO_2$, donde se utilizaron mediciones directas del flujo de CO₂ (F_{CO_2}), la solubilidad de CO₂ (α) y la diferencia de presión parcial de CO₂ entre el océano y la atmósfera (ΔpCO_2), en la zona de Punta Morro, Ensenada B. C., durante abril y mayo de 2016. El flujo de CO₂ se midió en la zona costera (a una altura de 10 metros) con una torre de medición de flujos mediante el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas (*eddy covariance*); la presión parcial de CO₂ cerca de la superficie del mar (en el aire y en el agua) se midió con un sensor de CO₂ (*CO2 Pro-Oceanus*) localizado a una distancia aproximada de 1000 metros de la torre de medición de flujos. Para obtener información del oleaje se utilizó un perfilador acústico (Aquadopp, Nortek AS) y un sensor de CO₂ (*SAMI-CO₂*) para obtener la concentración del CO₂ cerca del fondo marino, ambos localizados a una profundidad de 10 metros y una distancia aproximada de 400 metros a la línea de costa. En el periodo de mediciones se presentaron eventos de surgencia costera en la zona de estudio, y se identificaron gradientes horizontales y verticales de la concentración del CO₂. En la zona predominan los flujos negativos de CO₂ con valor promedio de $-4.62 \pm 4.66 \mu\text{atm}$, durante todo el periodo fue mayor la presión parcial de CO₂ en la atmósfera que en el océano, y se detectó que la velocidad de transferencia de CO₂ aumenta directamente con la altura significativa del oleaje. Se proponen expresiones de la velocidad de transferencia de CO₂ como función de la rapidez del viento, la altura significativa del oleaje y una combinación de ambas. Se mejoró la estimación del flujo CO₂ al incluir en la expresión de la velocidad de transferencia de CO₂, información explícita de la altura significativa del oleaje adicional a la rapidez del viento.

Palabras Clave: oleaje, flujo de CO₂, velocidad de transferencia de CO₂

Abstract of the thesis presented by **Carlos Francisco Herrera Vázquez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Physical Oceanography.

Wave influence in CO₂ transfer velocity between ocean and atmosphere

Abstract approved by:

Dr. Francisco Javier Ocampo Torres

Thesis director

In this work the influence of surface waves as an external agent that characterizes the transfer of CO₂ was studied in order to understand the physical processes that determine in the rate of CO₂ transfer between the ocean and the atmosphere in a coastal area. The rate of CO₂ transfer was calculated according the equation $k_{CO_2} = F_{CO_2} / \alpha pCO_2$, where direct measurements of CO₂ flux (F_{CO_2}), the solubility of CO₂ (α) and the partial pressure difference of CO₂ between ocean and the atmosphere (pCO_2) were used, in the area of Punta Morro in Ensenada B. C., during April and May 2016. The flux of CO₂ was measured in the coastal zone (at a height of 10 meters) with an eddy covariance tower; the partial pressure of CO₂ near the sea surface (in air and water) was measured with a CO₂ sensor (*CO2 Pro-Oceanus*) located at approximate 1000 meters from the eddy covariance tower. To obtain surface wave information, an acoustic profiler (Aquadopp, Nortek AS) and to obtain the concentration of CO₂ near to the seabed a CO₂ sensor were used, both sensors were located at a depth of 10 meters and about 400 meters to the coastline. A coastal upwelling events occurred in the study area during the measurements period, and horizontal and vertical gradients of CO₂ concentration were identified between the different measurement sites. Negative fluxes of CO₂ are predominant in the area with an average of $-4.62 \pm 4.66 \mu\text{atm}$, during the whole period the CO₂ partial pressure in the atmosphere was higher than in the ocean, and the rate of CO₂ transfer was detected to increase with the significant wave height. Expressions of rate of CO₂ transfer were proposed as a function of wind speed, significant wave height and a combination of both. The estimation of the CO₂ flux was improved by including in the expression of the rate of CO₂ transfer, explicit information of the significant height of the additional swell to the wind speed.

Keywords: **wind–waves, CO₂ flux, rate of CO₂ transfer**

Dedicatoria

A mi familia, por todo su apoyo.

Agradecimientos

Al Dr. Francisco J. Ocampo Torres, por enseñarme lo interesante que es el oleaje, por toda la experiencia y apoyo brindado todo este tiempo, y hacerme parte del grupo de oleaje.

Al Dr. Pedro Osuna, por la paciencia que me ha tenido en muchas ocasiones, así como sus comentarios y enseñanzas que siempre han sido muy oportunos, y el apoyo brindado durante este trabajo.

A mis sinodales, Dr. José Luís Ochoa, Dra. Bertha Lavaniegos Espejo, por el apoyo y el tiempo invertido durante este trabajo.

A mis profesores de la maestría y los compañeros que fueron ayudantes en las materias, que despertaron en mi el interés en la oceanografía física y me ayudaron a mejorar académicamente.

A Rodrigo Alcaráz, Rodrigo Ulloa, Erick Lemus y Francisco Osuna (Tito), por el apoyo en la adquisición de datos utilizados en esta tesis y principalmente por la amistad y toda la experiencia que compartieron conmigo.

Al grupo de oleaje por el apoyo y las buenas discusiones cada jueves, con ellas he aprendido mucho y sus comentarios forman parte importante de este trabajo.

A mis compañeros de generación C. Alejandro, Marco, Tadashi, Diego, Oscar, Rosita, Sandy y Jess, por su amistad, los buenos momentos que compartimos y principalmente por aguantarme con todos mis defectos.

A los demás compañeros del posgrado, principalmente a los integrantes de la generación 2015, así como Juan Gabriel, Karina, Laura y Melissa con los que he pasado muy buenos momentos y quienes siempre me motivaron a seguir adelante.

A los integrantes del grupo de “Los Pedales”, con quienes he recorrido muchos kilómetros.

A Lupita Pacheco y el personal del CICESE por el apoyo brindado que han hecho más agradable mi estancia en el posgrado.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

Tabla de contenido

Página

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria.	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xiii
Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Aspectos fundamentales del flujo de CO ₂	1
1.2. La velocidad de transferencia de CO ₂	3
1.3. Efecto del oleaje en la transferencia de CO ₂ entre el océano y la atmósfera	5
1.4. Efecto de los procesos biogeoquímicos en la transferencia de CO ₂ entre el océano y la atmósfera	8
1.5. Objetivos	9
Capítulo 2: Métodos	10
2.1. Experimento de campo	10
2.2. Localización de sensores para la adquisición de datos	11
2.3. Procesamiento de datos	13
2.3.1. Cálculo del flujo de CO ₂	13
2.3.1.1. Control de calidad de los datos	14
2.3.2. Rotación del sistema de referencia	15
2.3.3. Estimación del promedio temporal (corte de bajas frecuencias)	16
2.3.4. Correcciones ante la dilución de CO ₂ (WPL; Webb <i>et al.</i> , 1980)	17
2.3.5. Estimación de la temperatura del aire a partir de la temperatura sónica	18
2.3.6. Estimación del área representativa del flujo de CO ₂	19
2.3.6.1. Estimación de la función de peso	20
2.4. Solubilidad de CO ₂ en el agua de mar	22
2.5. Espectro del oleaje	23
2.6. Estimación de la presión parcial de CO ₂ ($p\text{CO}_2$)	23
2.7. Velocidad de transferencia de CO ₂	24
2.7.1. Representación de k_{660} en función de la rapidez del viento y la altura significante del oleaje	24
Capítulo 3: Resultados	26
3.1. Viento	26
3.2. Concentración de gases	28
3.3. Temperatura del aire y del agua de mar	28
3.3.1. Solubilidad de CO ₂ en el agua de mar	28
3.4. Presión parcial de CO ₂	29
3.4.1. Mediciones de $p\text{CO}_2$ en el aire y en el agua de mar	30

3.5.	Flujo de CO ₂ ($F_{CO_2}^{[EC]}$)	32
3.6.	Oleaje	33
3.7.	Velocidad de transferencia de CO ₂	33
3.7.1.	Estadísticas y relación entre variables	35
Capítulo 4:	Discusión y conclusiones.	38
4.1.	Relación entre la concentración de gases y la temperatura	38
4.1.1.	Concentración de CO ₂ –temperatura del agua de mar (solubilidad)	38
4.1.2.	Vapor de agua–temperatura del aire	39
4.2.	Flujo del CO ₂	39
4.3.	Características de la presión parcial del CO ₂	40
4.3.1.	Gradientes horizontales: posible efecto del rompimiento del oleaje en la captura de CO ₂	40
4.3.2.	Gradientes verticales de la concentración de CO ₂	43
4.3.3.	Condiciones de surgencia costera	43
4.4.	Velocidad de transferencia CO ₂	45
4.5.	Conclusiones	48
Literatura citada		50
Apéndice A:	Obtención de una ecuación paramétrica del flujo de CO₂ . . .	53
Apéndice B:	Experimento de respaldo: validación de mediciones de CO₂ en el aire.	56

Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema de los forzadores que intervienen en el flujo de CO ₂ . Modificado de Wanninkhof <i>et al.</i> (2009).	2
2. Representación de la velocidad de transferencia de CO ₂ [cm/hr] en función de la rapidez del viento referido a 10m de altura (u_{10}) [m/s] reportadas por diversos autores (Tomada de Mørk <i>et al.</i> , 2014).	4
3. Resultado de mediciones realizadas en la Isla de Sable en 1978, en donde se representa el flujo de CO ₂ (F_c) en función de las variaciones horarias de la velocidad del viento (Δu_{10}) (Tomada de Smith y Jones, 1985)	5
4. Velocidad de transferencia de CO ₂ (k_{CO_2}) en función del parámetro de rompimiento del oleaje (R_B). Los puntos corresponden a datos de laboratorio obtenidos por Jähne <i>et al.</i> (1985), la línea continua corresponde al ajuste de la ec. 2 (Tomada de Zhao <i>et al.</i> , 2003).	6
5. Resultado de la medición del flujo de CO ₂ en la zona costera de Punta Morro, Ensenada, B.C. durante el periodo mayo 2014–abril 2015 (Tomada de Gutiérrez-Loza, 2016).	7
6. Mapa batimétrico de la Bahía de Todos Santos, Baja California. Se muestra la localización de los sitios de mediciones en la vecindad de Punta Morro: una torre de flujos de CO ₂ en la línea de costa (triángulo negro), sensor de oleaje y un sensor de CO ₂ (círculo rojo) y una boya oceanográfica costera (círculo amarillo).(Modificada de Gutiérrez-Loza, 2016).	10
7. Esquema de localización de instrumentos durante la campaña de mediciones. (a) Zona costera, (b) cerca de la superficie del mar, (c) cerca del fondo marino.	11
8. Ojiva normalizada del flujo de CO ₂ (línea negra) calculada para un periodo de 4 horas (2016/04/22/06-09 hrs). El área en rojo indica el rango de frecuencias cuando la ojiva normalizada es mayor que 95 %.	18
9. Resultado del cálculo de la función de peso promedio con respecto a la distancia al sitio de medición del flujo, bajo condiciones de estratificación atmosférica: estable (línea verde), inestable (línea azul) y neutral (línea roja).	22
10. Información sobre el viento medido a una altura de 10m en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro B. C. Serie temporal de la rapidez del viento.	26
11. Rosa de vientos medidos a una altura de 10m en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro, B. C. El área sombreada de la circunferencia indica el viento de mar a tierra (color rojo) y de tierra a mar (color morado).	27
12. Histograma de la rapidez del viento en condiciones en que la dirección es de (a) mar a tierra y (b) tierra a mar.	27
13. Resultado de la concentración molar de CO ₂ (círculos azules con verde) y vapor de agua (círculos rojos con negro), medida a una altura de 10m en la zona costera.	28

14.	Resultado de la medición de la temperatura del aire (círculos azules con verde) y temperatura del agua de mar (círculos rojos con negro), medida en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro B. C. (10m de altura), y por el sensor en el fondo marino (10m de profundidad), respectivamente.	29
15.	Diagrama T-S de la solubilidad de CO_2 en el agua de mar. Los puntos rojos corresponden a la temperatura del agua de mar medida por el sensor instalado en el fondo marino (10m de profundidad) y suponiendo salinidad constante de 34‰.	29
16.	Resultado de la medición de la presión parcial de CO_2 medida en el aire. Los círculos azules con verde y rojos con negro corresponden a las mediciones realizadas cerca de la superficie del mar con la BOC (2m de altura) y en la zona costera de Punta Morro, B. C. (10m de altura), respectivamente.	30
17.	Resultado de la presión parcial de CO_2 medida en el agua de mar. Los círculos azules con verde y rojos con negro, corresponden a las mediciones realizadas cerca de la superficie del mar con la BOC (2m de profundidad) y cerca del fondo marino con el sensor SAMI- CO_2 (10m de profundidad), respectivamente.	31
18.	Valor promedio de la presión parcial de CO_2 en casos con viento de mar a tierra en las cuatro puntos de medición	31
19.	Porcentaje de los datos de las mediciones del flujo de CO_2 que cumplieron los criterios de calidad equivalente a 68.8 %. Se ilustra el porcentaje de datos descartados por los criterios mencionados anteriormente, el área en color negro corresponde a las mediciones realizadas bajo condiciones de estratificación atmosférica estable, el área en amarillo corresponde a las mediciones realizadas cuando el viento se presentó con dirección tierra-mar, y el área en rojo corresponde a la cantidad de mediciones que superaron ± 2.5 desviaciones estándar con respecto al flujo promedio.	32
20.	Resultado de la medición del flujo de CO_2 en la zona costera de Punta Morro durante el periodo de mediciones. La medición se realizó utilizando los datos de la torre de EC y el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas.	32
21.	Resultado del cálculo de variables del oleaje, las cuales fueron obtenidas a partir de las mediciones realizadas con un perfilador acústico instalado sobre el fondo marino. Se presenta la evolución temporal del espectro de frecuencia del oleaje en tono morado-verde y la altura significativa del oleaje H_s (línea roja).	33
22.	Resultados de evaluar k_{660} mediante la ecuación (25) utilizando $F_{\text{CO}_2}^{[EC]}$ determinado directamente con las mediciones en la torre de EC en Punta Morro, la diferencia de la presión parcial de CO_2 entre el océano y la atmósfera medida con la BOC [± 2 m de la superficie del mar] y la solubilidad de CO_2 en el agua de mar calculada con la temperatura del agua medida cerca del fondo marino. Se incluye también u_{10} (puntos con tonos azul-verde) y la altura significativa del oleaje H_s (línea roja).	34

Figura	Página
23. Matriz de correlación (r) de las variables medidas y estimadas en la campaña de mediciones.	36
24. Resultados que describen la dependencia de: (a) concentración de CO_2 –solubilidad del CO_2 con correlación $r^2 = -0.36$, (b) concentración de vapor de agua – temperatura del aire con correlación $r^2 = -0.53$	38
25. Esquema que ilustra el posible efecto de captura de CO_2 por el rompimiento del oleaje en la región costera. En el esquema, las moléculas de CO_2 en el aire son advectadas del mar hacia el continente, al presentarse la zona de rompientes cerca de la costa las moléculas son atrapadas por efecto del rompimiento del oleaje (captura de burbujas de aire), esto produce un incremento en la concentración de CO_2 en el agua de mar y una disminución de la concentración de CO_2 en la zona costera.	40
26. Resultados de la diferencia de $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) en el aire a partir de las mediciones de la torre de EC en la línea de costa y la BOC cuando el viento fue de tierra a mar. Se ilustra la $\Delta p\text{CO}_2$ en el aire en función de la rapidez del viento u_{10} y en cada panel se agrupan los casos en que H_s se presentó en el rango indicado por la barra de colores.	41
27. Resultados de la diferencia de $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) en el aire a partir de las mediciones de la torre de EC en la línea de costa y la BOC cuando el viento fue de mar a tierra. Se ilustra la $\Delta p\text{CO}_2$ en el aire en función de la rapidez del viento u_{10} y en cada panel se agrupan los casos en que H_s se presentó en el rango indicado por la barra de colores.	42
28. Esquema donde se representa la distribución vertical de $p\text{CO}_2$. Cerca de la superficie del mar la concentración de CO_2 es mayor en el aire que en el agua y se sugiere la existencia de un gradiente vertical de la concentración de CO_2 (en el aire la concentración disminuye con la altura y se incrementa con la profundidad).	43
29. Temperatura en la superficie del mar para el día 2 de Mayo de 2016 (Generado con datos de reanálisis MUR SST: <i>Multi-scale Ultra-high Resolution Sea Surface Temperature</i>).	44
30. Relación (a) $u_{10}-k_{660}$, (b) H_s-k_{660} . En la parte superior izquierda de ambas figuras se presenta el histograma de los datos utilizados para realizar el intervalo de clase para el cálculo de promedios.	46
31. Esquema del modelo de capas para el intercambio de gases entre el océano y la atmósfera. Modificado de Liss y Slater (1974).	53
32. Resultado de la medición bajo condiciones controladas de $p\text{CO}_2$. La Línea negra corresponde las mediciones realizadas por el analizador de gases, y la línea negra corresponde a la medición realizada por el sensor de $p\text{CO}_2$ CO_2 –Pro (línea negra).	56
33. Resultado de la medición bajo condiciones controladas de la temperatura del aire.	57

Figura	Página
34. Resultado de la medición de la presión atmosférica durante el experimento controlado de temperatura y presión parcial de CO ₂	57
35. Resultado del cálculo del error relativo entre las mediciones de la presión parcial de CO ₂ bajo condiciones controladas.	57

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Criterio para la eliminación de datos: Límites instrumentales.	15
2.	Criterio para la eliminación de datos: Datos anómalos.	15
3.	Resultado de aplicar el control de calidad en las mediciones del anemómetro sónico y el analizador de gases (100 % = 1,440,000 mediciones). . .	15
4.	Constantes para el cálculo de la función de peso.	21
5.	Resultado del análisis de las ecuaciones propuestas de k_{660} [cm/hr] como función de la rapidez del viento a 10m de altura (u_{10} [m/s]) y la altura significativa del oleaje (H_s [m]).	34
6.	Error asociado en el cálculo de flujos de CO ₂ considerando las ecuaciones paramétricas de k_{660} , con respecto al promedio $F_{CO_2}^{[EC]}$	35
7.	Descripción estadística de variables de interés. El cálculo estadístico se realizó con un total de 484 datos representativos de periodos de 15 minutos.	37

Capítulo 1. Introducción

El estudio del intercambio de gases de efecto invernadero (i.e. dióxido de carbono, vapor de agua, etc.) entre el océano y la atmósfera ha sido objeto de esfuerzos importantes en las últimas décadas, debido a que existe un incremento gradual en la concentración de estos gases en la atmósfera y el océano. El incremento de gases de efecto invernadero en la atmósfera modifica indirectamente la temperatura ambiente a escala global. Además, el océano absorbe generalmente estos gases a través de la interfase con la atmósfera.

Al estudiar la transferencia entre el océano y la atmósfera de estos gases, se requiere conocer sus características en la cercanía de la interfase (decenas a cientos de metros), donde dominan los procesos turbulentos y los gradientes verticales de temperatura, vapor de agua y concentración de esos gases son muy pequeños; sin embargo, en la proximidad a la interfase se espera que estos gradientes sean mayores. Es importante también identificar las características y la escala espacio-temporal de los procesos que pueden modificar la interfase entre el océano y la atmósfera (Kaimal y Finnigan, 1994).

El dióxido de carbono (CO_2) tiene un papel importante en los ecosistemas marinos, debido a su ciclo natural y los procesos biológicos en que interviene (Smith y Key, 1975). Por lo anterior, y el papel que tiene en el calentamiento global por efecto antropogénico, se requiere una estimación más certera del intercambio de CO_2 entre la interfase del océano y la atmósfera, así como identificar las fuentes y sumideros de CO_2 a nivel local, regional y global.

1.1. Aspectos fundamentales del flujo de CO_2

El intercambio de gases entre el océano y la atmósfera se genera principalmente mediante procesos de difusión molecular y difusión turbulenta. La difusión turbulenta depende de la escala y rapidez de los movimientos turbulentos, mientras que la difusión molecular depende de las características físicas y químicas de las moléculas. Lejos de la interfase, la mezcla turbulenta es el agente dominante para la difusión de gases, generando gradientes muy débiles en la concentración, sin embargo, muy cerca de la interfase, los procesos de mezcla turbulenta son inhibidos y el intercambio de gases se genera mediante procesos moleculares produciendo

gradientes intensos de la concentración (Liss y Slater, 1974; Ocampo-Torres y García-Nava, 2007).

Liss y Slater (1974) propusieron un modelo conceptual donde se representa el intercambio de gases a partir de los procesos turbulentos y difusivos que ocurren cerca de la interfase entre el océano y la atmósfera. A partir de este modelo, se formula una expresión paramétrica del flujo de CO_2 (ver apéndice A) tal que,

$$F_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \alpha (p\text{CO}_2^w - p\text{CO}_2^a). \quad (1)$$

En la ec. (1), los forzadores cinéticos que actúan en la superficie están contenidos en el coeficiente k_{CO_2} conocido como velocidad de transferencia (velocidad de pistón o más formalmente rapidez de transferencia), mientras que los forzadores termodinámicos son incluidos por medio de la diferencia de la presión parcial de CO_2 ($\Delta p\text{CO}_2$) del agua y del aire (superíndices w y a , respectivamente) y la solubilidad de CO_2 en el agua de mar (α) (fig. 1). La velocidad de transferencia es una variable que físicamente no puede presentar valores negativos por lo que el sentido en que se produce el flujo está dado por la diferencia de la presión parcial (del medio con mayor al de menor presión parcial de CO_2) (Wanninkhof *et al.*, 2009).

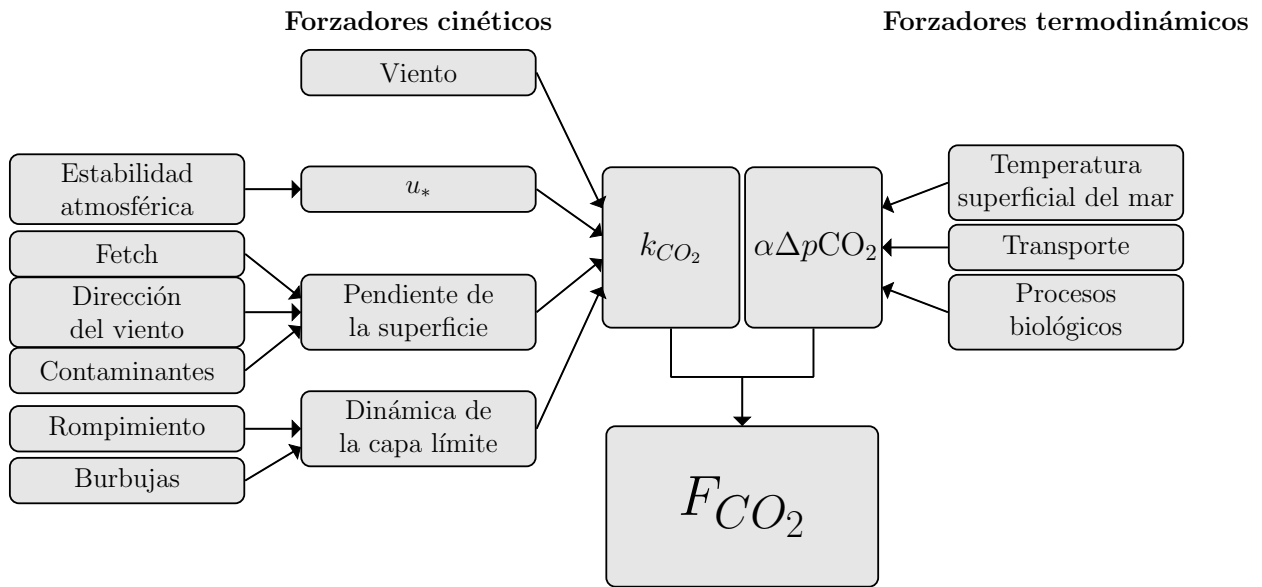


Figura 1: Esquema de los forzadores que intervienen en el flujo de CO_2 . Modificado de Wanninkhof *et al.* (2009).

Actualmente se cuenta con métodos precisos para medir la diferencia de las presiones parciales y la solubilidad de gases en el agua de mar, sin embargo, aún no se cuenta con una correcta representación de la velocidad de transferencia, en la que se incorporen todas las variables que determinan el flujo.

El flujo de CO_2 estimado mediante la expresión (1) introduce gran incertidumbre en el cálculo de flujos entre el océano y la atmósfera, ya que es limitado por los procesos que se representan en la velocidad de transferencia. La velocidad de transferencia de CO_2 es frecuentemente relacionada solo con la rapidez del viento. Sin embargo, en trabajos recientes (Wanninkhof *et al.*, 2009; Borges *et al.*, 2004), se han propuesto relaciones basadas en estudios de campo y laboratorio que consideran también procesos y variables físicas como la presencia de burbujas, estabilidad de la capa límite atmosférica, coeficiente de arrastre, entre otros.

La forma más directa para determinar flujos entre el océano y la atmósfera (de propiedades escalares y/o vectoriales) es a través del método de correlación de las fluctuaciones turbulentas (*eddy covariance*) (Kaimal y Finnigan, 1994; Burba, 2013). Utilizando este método se obtienen flujos que son representativos de un área determinada. Para esto, el área de estudio debe cumplir una serie de características (no se deben presentar cambios abruptos de la superficie). Entre las características que se deben cumplir, la propiedad a medir tiene que ser estacionaria en determinado tiempo y no se deben presentar gradientes horizontales de dicha propiedad. también se debe cumplir que las velocidades promedio de la componente v y w del viento sean cero (i.e. $\bar{v} = \bar{w} = 0$), entre otras (Kaimal y Finnigan, 1994; Lee *et al.*, 2006; Foken *et al.*, 2012a).

1.2. La velocidad de transferencia de CO_2

En el proceso de entender la transferencia de gases entre el océano y la atmósfera, se identifica la rapidez del viento como una variable que puede influir directamente en el flujo de CO_2 (Wanninkhof *et al.*, 2009). Ante la disponibilidad de datos de viento en superficie (mediciones directas, modelos, etc.) y la resolución espacial y temporal que presentan, se han establecido relaciones de la velocidad de transferencia de CO_2 por algunos autores.

Existe una variedad de representaciones de la velocidad de transferencia de CO_2 como

función del viento y el rango de valores que representan es muy disperso (fig. 2). Las diferencias entre las representaciones de la velocidad de transferencia depende en gran medida de las características de los datos utilizados para obtener la relación con respecto a la rapidez del viento; por ejemplo, Wanninkhof (1992) obtuvo una relación de la velocidad de transferencia considerando una climatología de la rapidez del viento en superficie, por tal motivo los flujos calculados por medio de esta relación no representaban de forma correcta los flujos de CO_2 ni su variabilidad en escalas de tiempo cortas. Posteriormente, Wanninkhof y McGillis (1999) identificaron una relación mas apropiada.

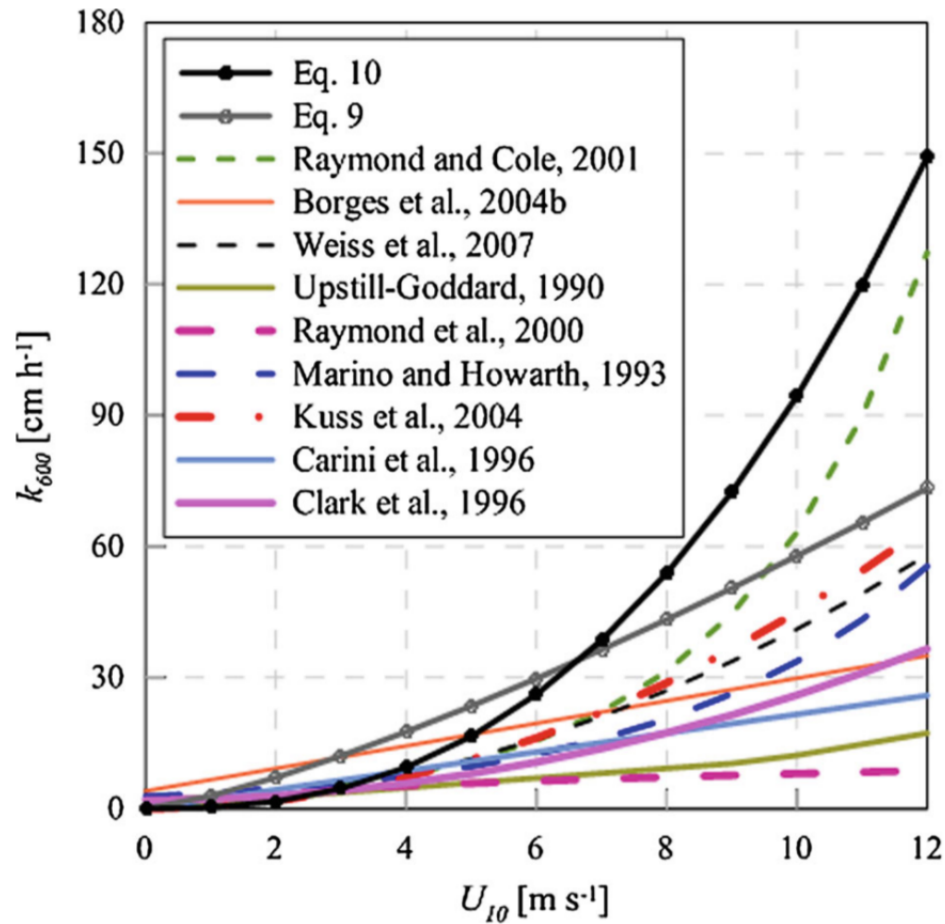


Figura 2: Representación de la velocidad de transferencia de CO_2 [cm/hr] en función de la rapidez del viento referido a 10 m de altura (u_{10}) [m/s] reportadas por diversos autores (Tomada de Mørk *et al.*, 2014).

A pesar de que las relaciones propuestas por Wanninkhof (1992) y Wanninkhof y McGillis (1999), se utilizan frecuentemente en estudios de transferencia de CO_2 se ha identificado que, bajo diversas condiciones, estas relaciones no representan de forma correcta el flujo de CO_2 entre el océano y la atmósfera (Borges *et al.*, 2004; Weiss *et al.*, 2007; Mørk *et al.*, 2014), por

lo que entender el efecto que tienen otros forzadores dinámicos de la superficie del mar en la transferencia de CO_2 es un tema abierto en la comunidad científica.

1.3. Efecto del oleaje en la transferencia de CO_2 entre el océano y la atmósfera

Smith y Jones (1985) estudiaron el flujo de CO_2 realizando un experimento en la Isla de Sable en 1978. Estimaron el flujo utilizando una relación de la velocidad de transferencia únicamente en función de la rapidez del viento, y midieron directamente el flujo utilizando el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas. Al comparar la estimación del flujo de CO_2 con los resultados de las mediciones encontraron diferencias, las cuales asociaron la ausencia de factores físicos en la velocidad de transferencia de CO_2 que era función únicamente de la rapidez del viento.

Consideraron la alternativa de una contribución correspondiente al rompimiento del oleaje y la captura de burbujas de aire en la superficie, relacionando la medición del flujo de CO_2 con la tasa de cambio de la velocidad del viento (Δu_{10}). Los resultados obtenidos indicaron una correlación negativa entre la tasa de cambio de la velocidad del viento y el flujo de CO_2 (fig. 3), esto implica que un incremento en la velocidad del viento ($\Delta u_{10} > 0$) origina un flujo de CO_2 hacia el océano y viceversa.

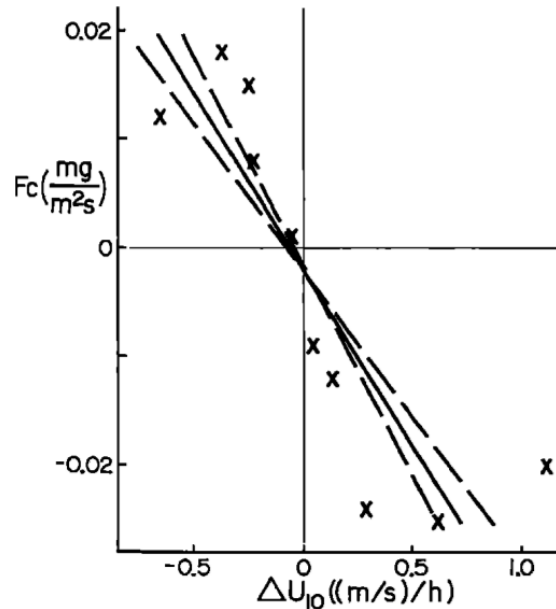


Figura 3: Resultado de mediciones realizadas en la Isla de Sable en 1978, en donde se representa el flujo de CO_2 (F_c) [$\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$] en función de las variaciones horarias de la velocidad del viento (Δu_{10}) [$\text{m/s}/\text{h}$] (Tomada de Smith y Jones, 1985).

Se ha observado que los procesos turbulentos asociados con el rompimiento del oleaje son un mecanismo importante en la transferencia de CO_2 . Zhao *et al.* (2003) proponen una expresión de la velocidad de transferencia para condiciones de aguas profundas en función de un parámetro del rompimiento del oleaje (R_B), tal que

$$k_{\text{CO}_2} = 0.13 R_B^{0.63}, \quad (2)$$

donde R_B corresponde al parámetro que representa el rompimiento del oleaje (Toba y Koga, 1986),

$$R_B = \frac{u_*^2}{\omega_p \nu} \quad (3)$$

donde u_* es la velocidad de fricción del aire, ω_p la frecuencia angular del pico espectral del oleaje (representa el grado de desarrollo de las olas generadas por el viento), y ν la viscosidad cinemática del aire

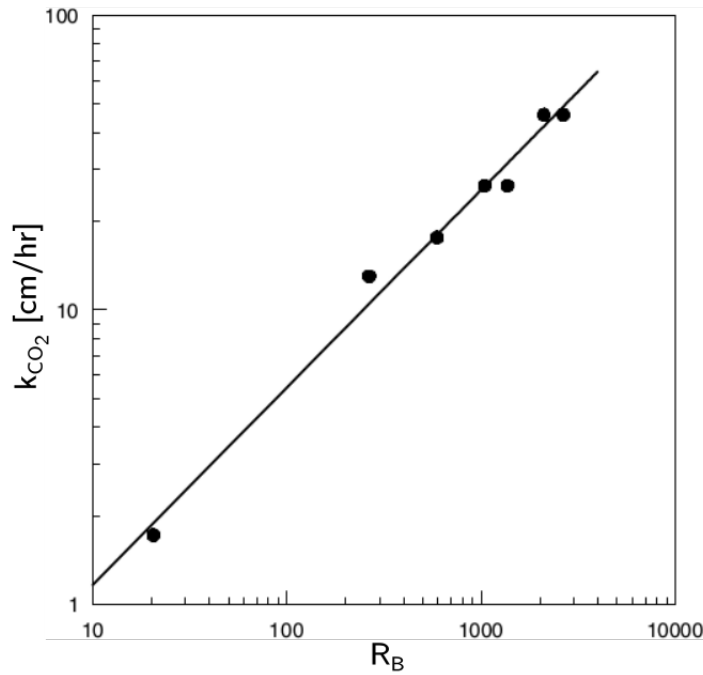


Figura 4: Velocidad de transferencia de CO_2 (k_{CO_2}) en función del parámetro de rompimiento del oleaje (R_B). Los puntos corresponden a datos de laboratorio obtenidos por Jähne *et al.* (1985), la línea continua corresponde al ajuste de la ec. 2 (Tomada de Zhao *et al.*, 2003).

En la fig. 4 se presenta la relación lineal entre la velocidad de transferencia y el parámetro de rompimiento del oleaje. Aunque los resultados obtenidos por Zhao *et al.* (2003) corresponden a aguas profundas y por lo tanto no es posible aplicarlos en regiones costeras donde los procesos turbulentos están asociados con la presencia del fondo marino, es importante notar que existe una relación entre las características del oleaje y la velocidad de transferencia de CO_2 .

Gutiérrez-Loza (2016) evaluó el efecto del rompimiento del oleaje como mecanismo de control en el proceso de intercambio de gases en la zona costera de Punta Morro, Ensenada, B.C. El flujo de CO_2 se midió utilizando el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas (fig. 5) y se identificaron las características del oleaje incidente en la costa a partir de mediciones y simulación numérica del espectro direccional.

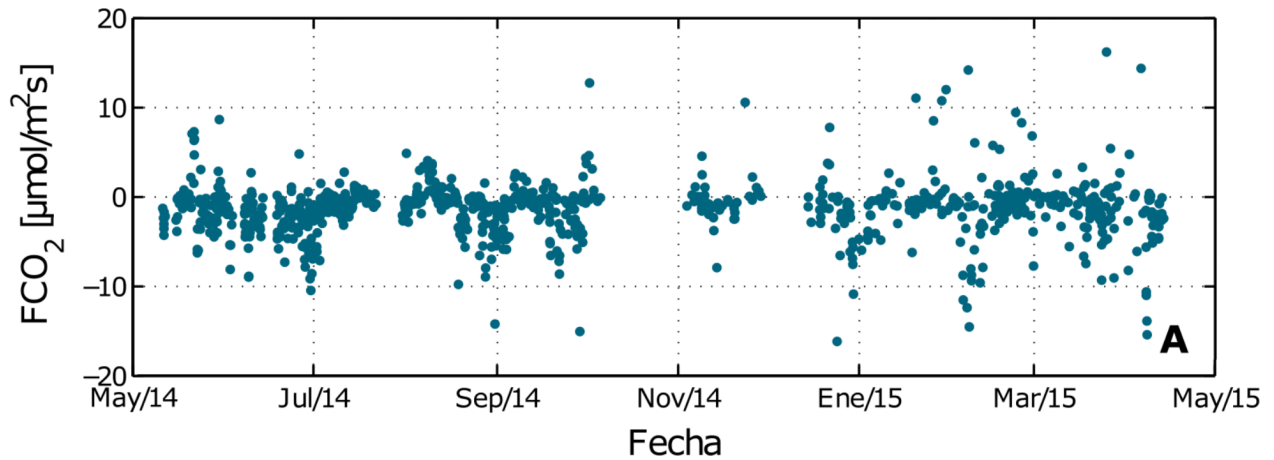


Figura 5: Resultado de la medición del flujo de CO_2 en la zona costera de Punta Morro, Ensenada, B.C. durante el periodo mayo 2014–abril 2015 (Tomada de Gutiérrez-Loza, 2016).

El coeficiente de correlación que obtuvo entre el flujo de CO_2 y la velocidad del viento es muy cercano a cero ($r = 0.08$). Por otra parte, encontró que existe una tendencia positiva del flujo de CO_2 con respecto a la pendiente de las olas, pero la baja correlación no hace posible concluir que este parámetro, asociado al rompimiento del oleaje, sea un factor dominante durante el periodo de estudio. Sin embargo, durante los periodos en que se observó una intensificación de las condiciones de oleaje, se identificaron valores altos en el flujo de CO_2 y la disipación causada por el rompimiento del oleaje.

1.4. Efecto de los procesos biogeoquímicos en la transferencia de CO₂ entre el océano y la atmósfera

Aunque el estudio de los flujos de CO₂ en su fase gaseosa e inorgánica ha sido motivo de importantes esfuerzos, los resultados reportados aún son limitados. Las variaciones de concentración de CO₂ en el agua puedan ser influenciadas por productividad primaria y procesos biogeoquímicos (Álvarez *et al.*, 1999) por lo cambios en la concentración de CO₂ (en su fase gaseosa e inorgánica) no solo flujos (sean turbulentos, advectivos, etc) sino también procesos biogeoquímicos.

Weiss *et al.* (2007) y Mørk *et al.* (2014) utilizaron el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas y mediciones *in situ* de $p\text{CO}_2$ (océano y atmósfera) para estimar la velocidad de transferencia en la región sur del mar Báltico. La diferencia fundamental entre ambos trabajos se centra en las características del lugar de medición; Weiss *et al.* (2007) realizó mediciones en el sur del mar Báltico en una región con profundidad promedio de 45 m, mientras que Mørk *et al.* (2014) realizaron mediciones en un estero, con una profundidad promedio de 10 m.

En el trabajo de Mørk *et al.* (2014) se presentan diferencias considerables en la concentración de $p\text{CO}_2$ en el océano y en las regiones costeras, que asociaron a las características de los procesos biogeoquímicos que se presentan en ambos. Por otra parte, se observaron diferencias considerables en los resultados del cálculo de la velocidad de transferencia para el CO₂, donde se identificaron variaciones asociadas con el rompimiento del olaje y a valores altos de fetch (6.5 km) en la región de estudio, presentando diferencias con la velocidad de transferencia reportada por diversos autores.

1.5. Objetivos

General

- Analizar la importancia del oleaje en el flujo de CO_2 a través de la interfase océano - atmósfera.

Particulares

- Determinar la importancia relativa del oleaje en la velocidad de transferencia de CO_2 a través de la interfase océano - atmósfera en una región costera.
- Identificar procesos o eventos que modifiquen la concentración de CO_2 en el océano y analizar su influencia en la velocidad de transferencia de CO_2 .

Capítulo 2. Métodos

Para calcular la velocidad de transferencia de CO_2 se utilizaron datos del flujo de CO_2 , de solubilidad de CO_2 en el agua de mar y de la presión parcial de CO_2 en el aire y en el agua, cerca de la superficie del mar. Las mediciones se llevaron a cabo durante un experimento en la zona costera.

2.1. Experimento de campo

Entre abril y mayo de 2016, se midió el flujo de CO_2 entre el océano y la atmósfera en una estación costera localizada en la zona denominada Punta Morro, en la Bahía de Todos Santos, Baja California (fig. 6: triángulo negro). La presión parcial de CO_2 se midió de forma simultánea en el aire y en el agua, cerca de la superficie del mar, utilizando una boya oceanográfica costera (BOC) (fig. 6: círculo amarillo). Las características del oleaje incidente a la zona de estudio y la presión parcial de CO_2 cerca del fondo marino (fig. 6: círculo rojo), se midieron también de manera simultánea.

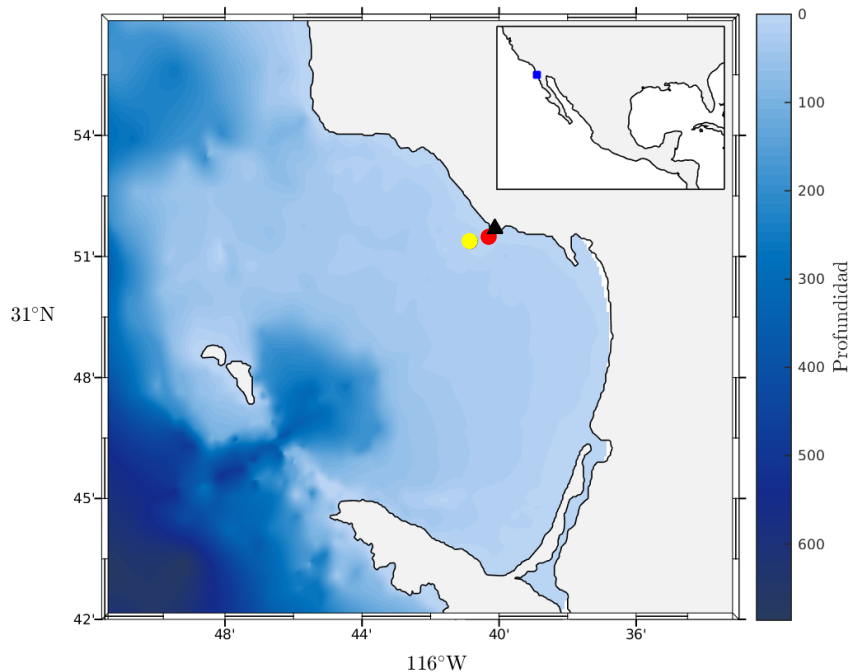


Figura 6: Mapa batimétrico de la Bahía de Todos Santos, Baja California. Se muestra la localización de los sitios de mediciones en la vecindad de Punta Morro: una torre de flujos de CO_2 en la línea de costa (triángulo negro), sensor de oleaje y un sensor de CO_2 (círculo rojo) y una boya oceanográfica costera (círculo amarillo). (Modificada de Gutiérrez-Loza, 2016).

2.2. Localización de sensores para la adquisición de datos

Los sensores fueron colocados como se muestra en la fig. 7, y para su análisis se clasificaron tres sitios de medición: zona costera de Punta Morro B.C., cerca de la superficie del mar (BOC) y cerca del fondo marino.

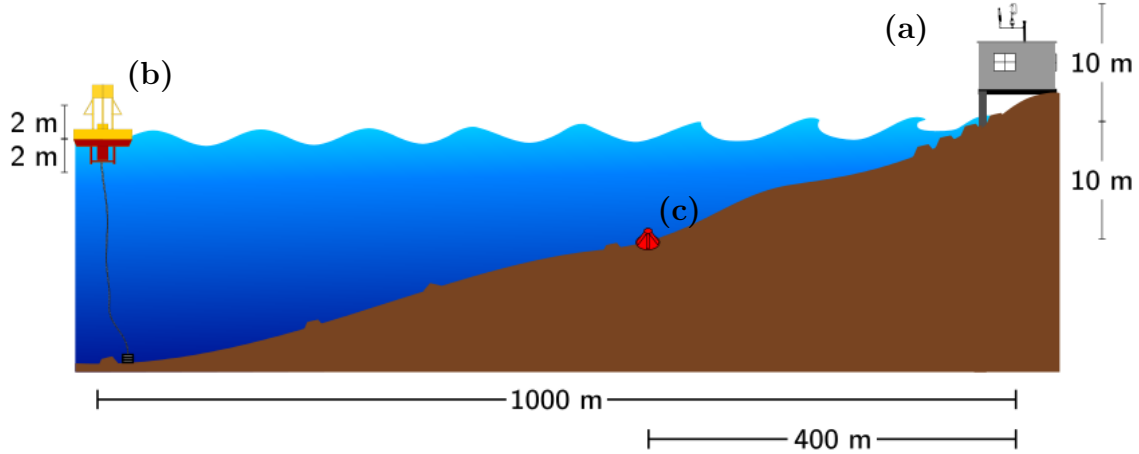


Figura 7: Esquema de localización de instrumentos durante la campaña de mediciones. (a) Zona costera, (b) cerca de la superficie del mar, (c) cerca del fondo marino.

Sitio en la línea de costa: Torre de medición de flujos de CO_2

La torre de medición se localizó en las coordenadas ($31^\circ 51' 41''$ N, $116^\circ 40' 07''$ W), se equipó con los sensores necesarios para medir el flujo de CO_2 por medio del método de correlación de las fluctuaciones turbulentas: un anemómetro sónico (*R3A-100 Professional 3D Anemometer*, Gill Instruments) y un analizador de gases de canal abierto (*LI-7500*, LI-COR Biosciences). Como también con un sistema automático de limpieza del sensor óptico del analizador de gases (Martínez-Osuna *et al.*, 2015).

Con el anemómetro sónico se obtienen las tres componentes ortogonales de la velocidad del viento $\mathbf{u} = (u, v, w)$. Se obtuvo también la temperatura del aire (calculada en función de la velocidad del sonido medida por el sensor), denominada temperatura sónica (T_s). Con el analizador de gases de canal abierto se obtiene la concentración de CO_2 y vapor de agua en unidades de $[\text{mmol}/\text{m}^3]$, así como valores de diagnóstico de la temperatura del aire (T^{air}) y la presión atmosférica (P) (mediciones con baja frecuencia de muestreo que el sensor utiliza para realizar las mediciones de la concentración de gases).

Ambos instrumentos midieron simultáneamente con una frecuencia de muestreo de 20 Hz y los sensores fueron colocados a una altura de 10m sobre el nivel medio del mar con una separación horizontal de 30cm, alineados con el frente hacia la dirección predominante del viento ($\approx 290^\circ$ con respecto al norte geográfico) para asegurar que al menos bajo estas condiciones de viento, la misma muestra de aire es detectada por ambos sensores.

Boya oceanográfica costera aproximadamente a 1000 m de la línea de costa

Se instaló una boya oceanográfica costera instrumentada con un sensor de presión parcial de CO_2 (*CO₂-Pro™ Atmosphere*, Pro-Oceanus Systems) a una distancia aproximada de 1 km de la línea de costa ($31^\circ 51' 23'' \text{N}$, $116^\circ 40' 50'' \text{W}$), donde se realizaron mediciones simultáneas de $p\text{CO}_2$ a una distancia de 2m de la superficie del mar, tanto en el aire como en el agua. El principio de medición del sensor consiste en tomar una muestra de aire y agua e identificar la concentración de gases por medio de un analizador de gases que detecta la absorción de una señal en infrarrojo.

Sitio cercano al fondo marino a 400 m aproximadamente de la línea de costa

A una distancia aproximada de 400m de la línea de costa ($31^\circ 51' 39'' \text{N}$, $116^\circ 40' 20'' \text{W}$) y a una profundidad aproximada de 10m, se instalaron los siguientes instrumentos: un sensor de presión parcial de CO_2 (SAMI- CO_2 , Sunburst Sensors) para medir directamente la presión parcial de CO_2 y la temperatura del agua de mar y un perfilador acústico (*Aquadop*, Nortek AS) para medir el perfil vertical de las corrientes y el oleaje.

La medición de la presión parcial de CO_2 se realiza utilizando el método de colorimetría, donde el agua de mar se encuentra en contacto con una membrana semi-permeable que produce un cambio de color en una solución indicadora dependiendo de la cantidad de CO_2 presente.

El perfilador acústico (*Aquadop*, Nortek AS) instalado sobre el fondo marino, con el que se mide el perfil vertical de las corrientes y, cuando es instalado en intervalos de profundidad de 2 a 20m, permite la medición del oleaje a partir del campo de presión y las componentes horizontales de las velocidades orbitales (método PUV) (Gordon y Lohrmann, 2002).

Con el perfilador se realizaron mediciones de p , u y v durante 1024 segundos, con una frecuencia de muestreo de 1 Hz, utilizando un ancho vertical de la celda de 0.3 m.

2.3. Procesamiento de datos

2.3.1. Cálculo del flujo de CO₂

El cálculo del flujo de CO₂ se realizó por medio del método de correlación de las fluctuaciones turbulentas, y es la aproximación física más directa de los flujos cercanos a la superficie (Kaimal y Finnigan, 1994). La aplicación de este método requiere la medición simultánea y con alta resolución temporal (> 10 Hz) de una variable (escalar o vectorial) y de la componente vertical del viento (Foken *et al.*, 2012a).

En el caso del CO₂, el flujo está dado como la correlación de las fluctuaciones turbulentas de la concentración de CO₂ con las fluctuaciones turbulentas de la componente vertical del viento, tal que

$$F_{CO_2} = \overline{w' \rho'_{CO_2}}, \quad (4)$$

donde w corresponde a la componente vertical del viento [m/s], ρ_{CO_2} corresponde a la densidad molar del CO₂ [mmol/m³], la barra representa un promedio temporal y los valores primados representan las fluctuaciones turbulentas.

Las fluctuaciones turbulentas surgen al descomponer las series temporales en una parte promedio y una parte fluctuante (descomposición de Reynolds) de tal forma que, para cualquier serie temporal de una variable medida ξ por los sensores, las fluctuaciones turbulentas están dadas como:

$$\xi' = \xi - \bar{\xi}, \quad (5)$$

donde $\bar{\xi}$ es el promedio y está definido como:

$$\bar{\xi} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \xi(t) dt \quad (6)$$

y T es el intervalo de tiempo donde se realiza el promedio.

2.3.1.1. Control de calidad de los datos

En el cálculo del flujo de CO_2 con el método utilizado, se requiere contar con mediciones simultáneas del analizador de gases y del anemómetro sónico. Para conseguir la medición simultánea por parte de ambos sensores, se obtuvo de forma conjunta la salida analógica del analizador de gases y la salida digital del anemómetro sónico, y se comprobó que las ambas mediciones tuvieran una frecuencia de muestreo de 20 Hz.

Posteriormente se aplicó un control de calidad de las variables relevantes con el fin de reducir errores instrumentales, posibles valores anómalos generados por ruido físico o instrumental, y cumplir requisitos para la aplicación del método. El control de calidad atiende a tres aspectos principales:

1. Límites instrumentales: Se identificaron y eliminaron aquellos datos fuera del rango del detector del sensor correspondiente. En la tabla 1 se presentan los criterios considerados para eliminar los datos obtenidos por el anemómetro sónico y por el analizador de gases.
2. Contaminación del sensor óptico: El analizador de gases es susceptible a la contaminación de sus partes ópticas. Para corregir esto, se realiza la limpieza automática de la lente del sensor. Las mediciones realizadas durante el periodo de limpieza del sensor son descartadas.
3. Ruido: Se localizaron los valores anómalos que se consideran como ruido (físico o instrumental) en las series de tiempo. Según Burba (2013), estos valores anómalos pueden ser identificados como aquellos que exceden 3.5 desviaciones estándar después de aplicar una media corrida con una ventana de longitud $1/6$ del total de datos para el caso de las variables obtenidas con una frecuencia de muestreo $\geq 10 \text{ Hz}$ (i.e. ρ_{CO_2} , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, T_s , u , v , w), y 2 desviaciones estándar cuando han sido obtenidas con una frecuencia de muestreo $\leq 10 \text{ Hz}$ (i.e. T^{air} , P).

En este trabajo los datos que exceden estos límites no han sido reemplazados mediante regresiones como propone Burba (2013), y se representaron como valores faltantes en la serie temporal, como lo indica la metodología propuesta por Gutiérrez-Loza (2016). En la tabla 2 se presentan los criterios considerados para la eliminación de datos.

Tabla 1: Criterio para la eliminación de datos: Límites instrumentales.

Anemómetro sónico
$ u, v \geq 30 \text{ m/s}$
$ w \geq 5 \text{ m/s}$
$ T_s - \overline{T_s} \geq 30^\circ \text{ C}$
Analizador de gases
$5 \geq \rho_{CO_2} \geq 30 \text{ mmol m}^{-3}$
$0 \geq \rho_{H_2O} \geq 3000 \text{ mmol m}^{-3}$

Tabla 2: Criterio para la eliminación de datos: Datos anómalos.

Anemómetro sónico
$(u, v, w, T_s) \geq 3.5 \sigma$
Analizador de gases
$(\rho_{CO_2}, \rho_{H_2O}) \geq 3.5 \sigma$
$(T^{air}, P) \geq 2 \sigma$

Una vez aplicado el control de calidad a las series de datos, se consideraron disponibles para el cálculo del flujo las series de tiempo con al menos 90 % de los datos en una hora. Una vez que se aplicó el control de calidad mencionado anteriormente, se consideraron disponibles para el cálculo de flujos el 76 % del total (1,440,000) de datos obtenidos en la campaña de mediciones (ver tabla 3).

Tabla 3: Resultado de aplicar el control de calidad en las mediciones del anemómetro sónico y el analizador de gases (100 % = 1,440,000 mediciones).

	Porcentaje (%)
Datos disponibles para el cálculo de flujos	76.4
Datos descartados	23.6
Límites instrumentales	1.7
Contaminación del sensor óptico	17.2
Ruido	0.7
> 10 % de datos faltantes en series horarias	4

2.3.2. Rotación del sistema de referencia

Para aplicar el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas, es necesario asegurar que $\bar{v} = \bar{w} = 0$ (Foken *et al.*, 2012a). De acuerdo con Kaimal y Finnigan (1994) la forma correcta de asegurar esto es trasladar el sistema de referencia (sistema coordinado) en el que

se ha medido el viento a un *sistema natural del viento*, a partir de una doble rotación del sistema de coordenadas.

Considerando que $\mathbf{u} = (u, v, w)$ es el viento medido por el anemómetro sónico, las matrices de rotación están dadas como

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (7)$$

y

$$\begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

donde

$$\theta = \arctan(\bar{v}/\bar{u}), \text{ y } \phi = \arctan(\bar{w}_1/\bar{u}_1), \quad (9)$$

de manera que $\mathbf{u} = (u_2, v_2, w_2)$ corresponde al viento referido a este nuevo sistema de coordenadas (*sistema de coordenadas naturales del viento*).

Con la primera rotación, el sistema de coordenadas se alinea con respecto a la dirección promedio del viento en la horizontal; al realizar esta rotación se asegura que $\bar{v}_1 = 0$. La segunda rotación modifica el sistema de coordenadas anterior, asegurando que $\bar{w}_2 = 0$.

2.3.3. Estimación del promedio temporal (corte de bajas frecuencias)

En el cálculo del flujo es necesario determinar el periodo de tiempo para realizar el promedio (tanto en la descomposición de Reynolds como en el cálculo de las covarianzas). Que

debe ser lo suficientemente largo como para representar los procesos turbulentos en el flujo, pero también tiene que ser lo suficientemente corto para evitar el aporte en el flujo por parte de procesos de mayores escalas o de frecuencias bajas (Finnigan *et al.*, 2003).

En muchos trabajos donde se utiliza el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas, el periodo de tiempo para realizar el promedio se determina por conveniencia experimental, comúnmente entre 30 y 60 minutos. Es posible calcular el tiempo adecuado para realizar el promedio estimando la ojiva normalizada de la concentración de CO₂ y la componente vertical del viento. Esto consiste en calcular la integral acumulada del coespectro del flujo turbulento (Og) de las más altas a las mas bajas frecuencias (ec. 10), normalizando el resultado con el valor máximo de la ojiva (Foken *et al.*, 2012b), tal que

$$Og = \int_{\infty}^{f_0} Co_{(w,CO_2)} df \quad (10)$$

En la ec. (10), $Co_{(w,CO_2)}$ es la parte real del espectro cruzado entre las fluctuaciones turbulentas de la velocidad vertical y las de la concentración de CO₂ (ec. 11)

$$Co_{(w,CO_2)} = \mathbb{Re} \left\{ \mathcal{F} \{w'\} \mathcal{F} \{\rho'_{CO_2}\}^* \right\} \quad (11)$$

El periodo de tiempo adecuado corresponde al inverso de la frecuencia acumulada en donde se incluye al menos el 95 % del coespectro acumulado. En la fig. 8, se muestra que el 95 % del coespectro está representado en un periodo ~ 15 min, por lo que éste fue el tiempo utilizado en el cálculo de los promedios.

2.3.4. Correcciones ante la dilución de CO₂ (WPL; Webb *et al.*, 1980)

Webb *et al.* (1980) propusieron incluir en la expresión para cálculo del flujo de CO₂ por el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas una serie de términos para corregir el efecto de dilución de CO₂ por presencia de vapor de agua en la muestra de aire.

Las correcciones consisten en añadir al cálculo del flujo los términos correspondientes al

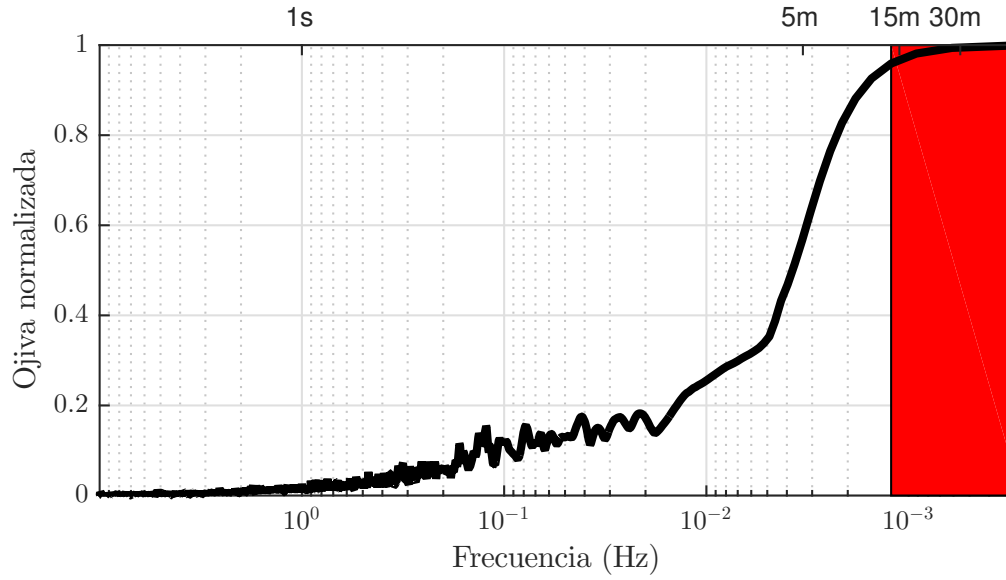


Figura 8: Ojiva normalizada del flujo de CO_2 (línea negra) calculada para un periodo de 4 horas (2016/04/22/06-09 hrs). El área en rojo indica el rango de frecuencias cuando la ojiva normalizada es mayor que 95 %.

flujo de vapor de agua y flujo boyante, de tal manera que el flujo calculado está dado por:

$$F_{\text{CO}_2}^{[EC]} = \overline{w' \rho'_{\text{CO}_2}} + \frac{\overline{\rho_{\text{CO}_2}}}{\overline{\rho_a}} \mu \overline{w' \rho'_v} + \frac{\overline{\rho_{\text{CO}_2}}}{\overline{T}} (1 + \mu \sigma) \overline{w T'} \quad (12)$$

En la ec. (12), ρ_{CO_2} , ρ_v y ρ_a corresponden a la densidad másica de CO_2 , al vapor de agua y la densidad del aire seco, respectivamente, $\sigma = \overline{\rho_v} / \overline{\rho_a}$ y $\mu = m_a / m_v$ corresponden a la razón entre las densidades y las masas molares del vapor de agua y el aire seco, respectivamente. El cálculo del flujo de CO_2 en este trabajo se realizó mediante la ec. (12).

2.3.5. Estimación de la temperatura del aire a partir de la temperatura sónica

Cuando se utiliza el método de la correlación de las fluctuaciones turbulentas en el cálculo del flujo, se requiere una medición con alta frecuencia de muestreo de la temperatura del aire; sin embargo, la medición de la temperatura del aire obtenida por el analizador de gases se obtiene con una frecuencia de muestreo de 2 Hz.

A partir de la rapidez del sonido, en el anemómetro sónico se calcula la temperatura

sónica (T_s). Este valor no corresponde directamente a la temperatura del aire, debido a que la determinación de la temperatura sónica es susceptible a contaminación por la presencia de humedad en el aire y por el efecto de las fluctuaciones en la componente horizontal normal a la dirección de viento (Kaimal y Finnigan, 1994). En el anemómetro sónico utilizado en este trabajo, este último efecto se corrige automáticamente.

Según Van Dijk *et al.* (2004), se puede corregir el efecto que tiene la humedad del aire en la temperatura sónica eliminando la contribución que tiene la humedad específica (Q) [kg/kg] mediante

$$T^{air} = \frac{T_s + 273.15}{1 + 0.51Q} \quad (13)$$

2.3.6. Estimación del área representativa del flujo de CO₂

El flujo medido con el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas, es representativo de un área en particular denominada *área fuente*. El área fuente es la porción de superficie alrededor del punto de medición, donde se presentan las contribuciones al flujo (Lee *et al.*, 2006).

La relación entre la distribución espacial de fuentes y sumideros en la región de las mediciones puede describirse con una función que representa el área en donde se presentan los flujos detectados. Esta función depende de las condiciones de estratificación térmica en la atmósfera, la rugosidad de la superficie del mar y la altura del sensor de medición (Kaimal y Finnigan, 1994).

Matemáticamente, el flujo de una propiedad escalar que se mide en una altura $z = z_m$ y la función de peso $f(x, z_m)$ están relacionados por medio de la ecuación

$$F(x, z_m) = \int_{-\infty}^x S(x)f(x, z_m)dx \quad (14)$$

donde la coordenada horizontal (x) se define en la dirección de donde proviene el viento promedio y $S(x)$ representa el flujo expresado en función de la distancia en la coordenada

horizontal sobre la superficie (Hsieh *et al.*, 2000).

2.3.6.1. Estimación de la función de peso

Hsieh *et al.* (2000) propusieron un modelo analítico para estimar la función de peso para la determinación de flujos escalares bajo condiciones de estratificación térmica, de la forma

$$f(x, z_m) = \frac{1}{\kappa^2 x^2} D z_u^P |L|^{1-P} \exp \left(-\frac{1}{\kappa^2 x} D z_u^P |L|^{1-P} \right) \quad (15)$$

donde κ es la constante de von Karman ($\kappa = 0.41$), L es la longitud de Monin–Obukhov (L) y representa la longitud donde la turbulencia generada por el corte vertical del viento se iguala con la turbulencia generada por flotabilidad, y está dada por

$$L = \frac{-\bar{\theta} u_*^3}{g \kappa \overline{w' T'}} \quad (16)$$

en donde u_* es la velocidad de fricción y se calcula a partir de las fluctuaciones turbulentas de las componentes de la velocidad del viento mediante:

$$u_* = \left(\overline{u' w'^2} + \overline{v' w'^2} \right)^{1/4} \quad (17)$$

La temperatura potencial (θ) representa la temperatura que tendría una muestra de aire medida bajo una presión P , si es llevada por medio de un proceso adiabático a una presión de referencia P_0 (1 atm),

$$\theta = T \left(\frac{P_0}{P} \right)^{0.286} \quad (18)$$

y z_u está dada como:

$$z_u = z_m \left[\ln \left(\frac{z_m}{z_0} \right) + \frac{z_m}{z_0} - 1 \right], \quad (19)$$

donde z_0 corresponde a la rugosidad de la superficie del mar y se calcula utilizando la relación propuesta por Moon *et al.* (2007) como función de la rapidez del viento u_{10}

$$z_0 = \frac{0.0185}{g} (0.001u_{10}^2 + 0.028u_{10})^2, \quad u_{10} \leq 12.5\text{m/s} \quad (20)$$

En 15, D y P dependen del parámetro adimensional de estabilidad atmosférica de Monin–Obukhov ($\zeta = z_m/L$) (tabla 4).

En la fig. 9, se presenta la función de peso promedio en casos de estratificación atmosférica estable, inestable y neutral en función de la distancia al sitio de medición. Bajo condiciones de estratificación atmosférica neutral, e inestable, las fuentes que contribuyen al flujo, se localizan principalmente entre la línea de costa (0m) y 1000m hacia el mar. Ante condiciones con estabilidad atmosférica estable, las fuentes que contribuyen al flujo se localizan en regiones mas lejanas que la distancia ente la línea de costa y los sitios donde se realizaron las mediciones.

Tabla 4: Constantes para el cálculo de la función de peso.

D	P	Estratificación atmosférica
0.28;	0.59	Inestable: $z/L < -0.04$
0.97;	1.00	Neutral: $ z/L < 0.04$
2.44;	1.33	Estable: $z/L > 0.04$

De acuerdo con la metodología implementada por Gutiérrez-Loza (2016), se recomienda descartar las mediciones del flujo cuando es representativo de un área lejana al sitio de medición; esto ocurre cuando el flujo es calculado bajo condiciones atmosféricas estables ($z/L > 0.04$), por tal motivo bajo estas condiciones el flujo fue descartado.

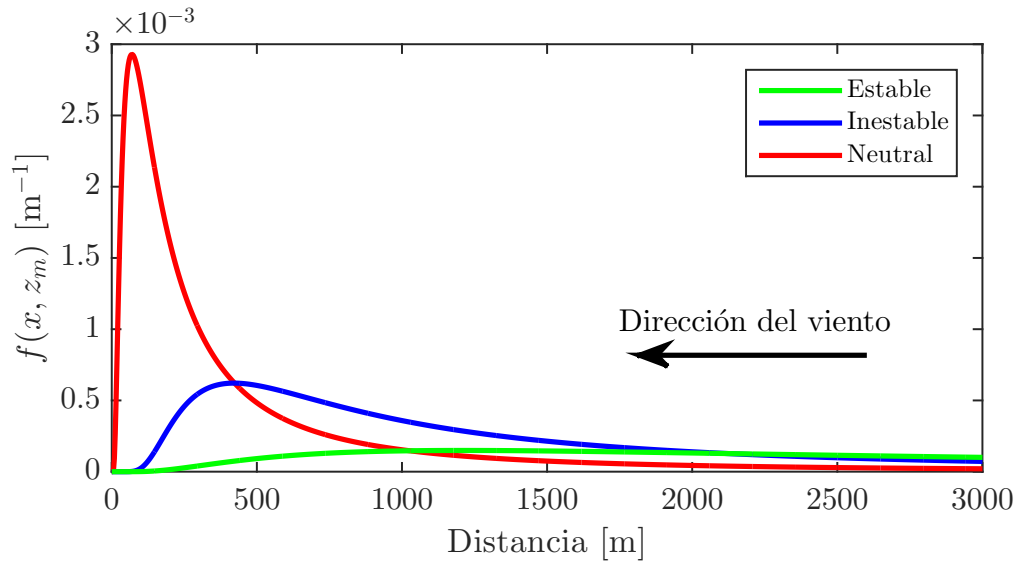


Figura 9: Resultado del cálculo de la función de peso promedio con respecto a la distancia al sitio de medición del flujo, bajo condiciones de estratificación atmosférica: estable (línea verde), inestable (línea azul) y neutral (línea roja).

2.4. Solubilidad de CO₂ en el agua de mar

Para calcular la solubilidad de CO₂ en el agua de mar se utilizó el polinomio propuesto por Weiss (1974), que expresa la solubilidad en función de la temperatura y la salinidad del agua mediante

$$\ln \alpha = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T} \right) + A_3 \left(\frac{T}{100} \right) + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{100}{T} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right], \quad (21)$$

donde

$$\begin{array}{lcl} A_1 & = & -580.0931 \\ A_2 & = & 90.5069 \\ A_3 & = & 22.2940 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{lcl} B_1 & = & 0.027766 \\ B_2 & = & -0.025888 \\ B_3 & = & 0.0050578 \end{array} \right.$$

En este trabajo, la solubilidad del CO₂ se calculó utilizando la temperatura del agua registrada en el sitio con el sensor instalado sobre el fondo marino (10m).

2.5. Espectro del oleaje

El espectro del oleaje $S(f)$, se calculó a partir de realizar un análisis de Fourier a la serie de presión medida por el perfilador acústico. A partir de las mediciones del espectro del oleaje se calculó la altura significativa del oleaje (H_s) utilizando la siguiente relación.

$$H_s = 4\sqrt{\int S(f)df} \quad (22)$$

A partir del campo de presión y las velocidades orbitales del oleaje es posible obtener el espectro direccional del oleaje; sin embargo no se consideró la direccionalidad del oleaje como una variable relevante al atender los objetivos de este trabajo.

2.6. Estimación de la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$)

A partir de la concentración molar del CO_2 medida por el analizador de gases, la presión parcial de CO_2 se estimó mediante

$$p\text{CO}_2 = \rho_{\text{CO}_2} R_{\text{CO}_2} T^a, \quad (23)$$

donde ρ_{CO_2} corresponde a la concentración másica del CO_2 obtenida a partir de la concentración molar de CO_2 y el peso molecular de CO_2 ($M_{\text{CO}_2} = 0.044009 [\text{kg/mol}]$), T^{air} representa la temperatura del aire y R_{CO_2} se calcula mediante

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{R}{M_{\text{CO}_2}}, \quad (24)$$

donde $R = 8.3144621 [\text{J/mol K}]$ y corresponde a la constante universal de los gases ideales.

2.7. Velocidad de transferencia de CO₂

La velocidad de transferencia de CO₂ se calculó por medio de la ec. (25), donde se utilizaron mediciones directas del flujo de CO₂, la diferencia de presión parcial de CO₂ (aire-mar) y la solubilidad de CO₂ en el agua de mar,

$$k_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{\alpha \Delta p_{CO_2}}. \quad (25)$$

Wanninkhof (1992) sugiere normalizar la velocidad de transferencia de CO₂ a una k_{660} (donde 660 corresponde al número de Schmidt del CO₂ en el agua de mar considerando una temperatura de 20°C y salinidad de 35‰) para permitir comparar la velocidad de transferencia del CO₂ con la de otros gases.

$$k_{660} = k_{CO_2} \left(\frac{660}{Sc} \right)^{-1/2}, \quad (26)$$

donde $Sc = 1911.1 - (118.11)T + (3.4527)T^2 - (0.04132)T^3 + \dots$.

2.7.1. Representación de k_{660} en función de la rapidez del viento y la altura significativa del oleaje

Borges *et al.* (2004) proponen funciones con dependencia lineal, potencial y exponencial para representar a k_{660} , tratando de incorporar las características de los resultados de la determinación del flujo obtenido con el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas. Proponen también el cálculo de el coeficiente de correlación (r^2) y la suma de los errores cuadráticos (SEC) para establecer la bondad del ajuste de las funciones.

Siguiendo esta metodología, en este trabajo se proponen funciones donde se plantea la dependencia de k_{660} como función de u_{10} y H_s . También, se calculó la raíz del error cuadrático medio, normalizado con el valor absoluto del promedio del flujo estimado ($NRMSE$) para cada una de las funciones propuestas de la velocidad de transferencia de CO₂, mediante

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N \left(F_{CO_2,t}^{[EC]} - k_{CO_2} \alpha \Delta p_{CO_2,t} \right)^2}}{\left| \overline{F_{CO_2}^{[EC]}} \right|}, \quad (27)$$

donde $F_{CO_2}^{[EC]}$ corresponde al flujo de CO_2 medido en la zona costera, y N corresponde al número total de mediciones (promedios de 15 min).

Capítulo 3. Resultados

3.1. Viento

A partir de las mediciones en la torre meteorológica en Punta Morro, el régimen de viento puede considerarse principalmente influenciada por el ciclo diurno (sistema de brisa). Durante el periodo de mediciones, la intensidad del viento estuvo en el rango de débil a moderado, con un máximo de 12.3 m/s (fig. 10 (a)).

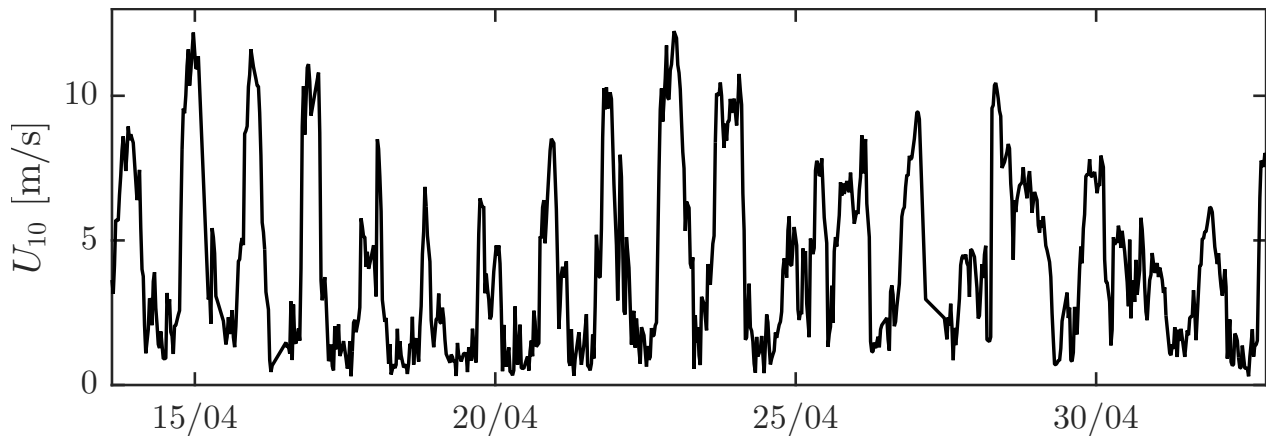


Figura 10: Información sobre el viento medido a una altura de 10 m en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro B. C. Serie temporal de la rapidez del viento.

La dirección del viento se clasificó en dos direcciones predominantes; cuando el viento proviene de 135° – 315° , se identificó como viento de mar a tierra; para cualquier otra dirección (entre 315° y 315°) se identificó como viento de tierra a mar. En la fig. 11 se presenta la rosa de vientos medidos; la dirección predominante del viento de mar a tierra es del oeste (279°) y del viento de tierra a mar la dirección es del noreste (35.2°).

En la fig. 12 se presentan histogramas de la rapidez del viento de mar a tierra y de tierra a mar. Durante la campaña de mediciones predominaron vientos del mar a tierra, los cuales presentaron la mayor intensidad. En los casos de viento de tierra a mar, la intensidad predominante del viento fue débil (0–5 m/s).

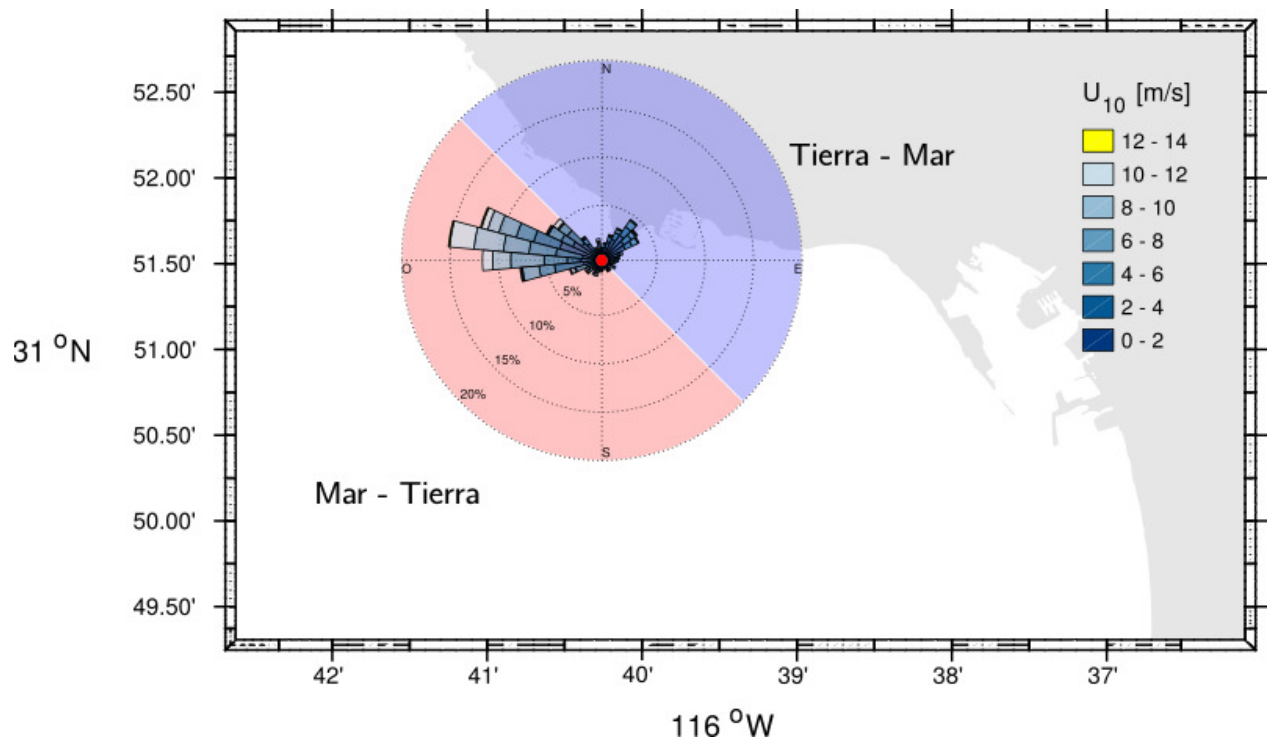


Figura 11: Rosa de vientos medidos a una altura de 10 m en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro, B. C. El área sombreada de la circunferencia indica el viento de mar a tierra (color rojo) y de tierra a mar (color morado).

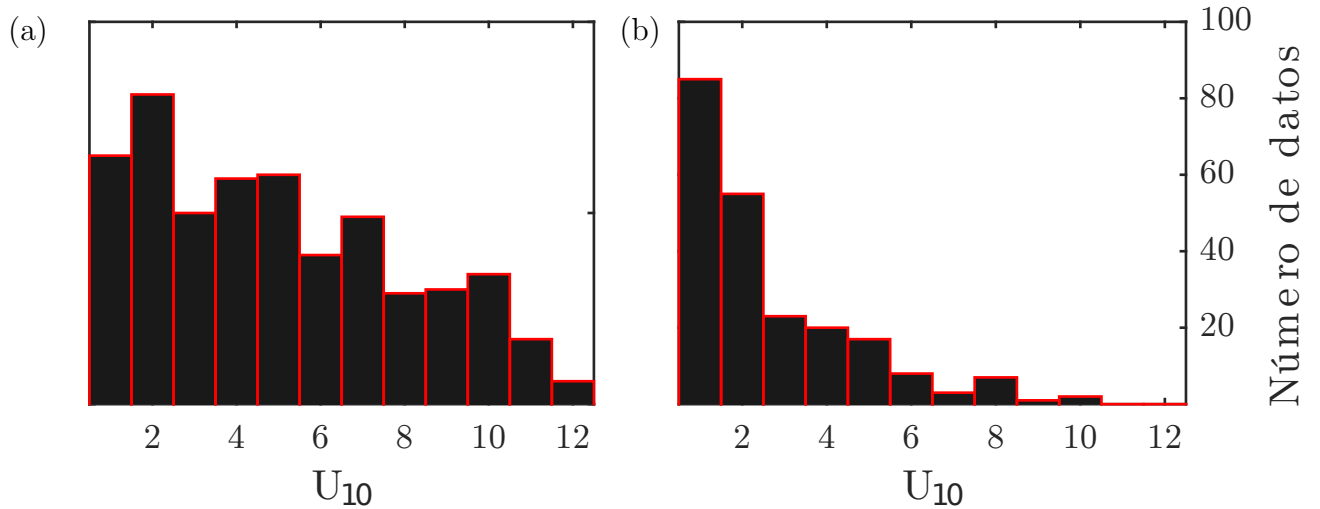


Figura 12: Histograma de la rapidez del viento en condiciones en que la dirección es de (a) mar a tierra y (b) tierra a mar.

El interés de este trabajo es acerca de la influencia del oleaje en la velocidad de transferencia de CO_2 entre el océano y la atmósfera, por lo que solo se consideraron los casos cuando el viento promedio se presentó de mar a tierra.

3.2. Concentración de gases

Aunque durante la campaña de mediciones no se presentaron eventos con precipitación, se descartó el 9.9 % de las mediciones debido a contaminación del sensor óptico por efecto de condensación del vapor de agua ($HR > 95\%$).

En la fig. 13 se presenta la concentración del CO_2 y del vapor de agua (casos con viento de mar a tierra). Durante el periodo de mediciones, la concentración de CO_2 se mantuvo relativamente constante, con un valor promedio de 14.8 mmol/m^3 . La concentración de vapor de agua en el aire, se registraron valores entre 0 y 1200 mmol/m^3 , con un valor promedio de 466.0 mmol/m^3 .

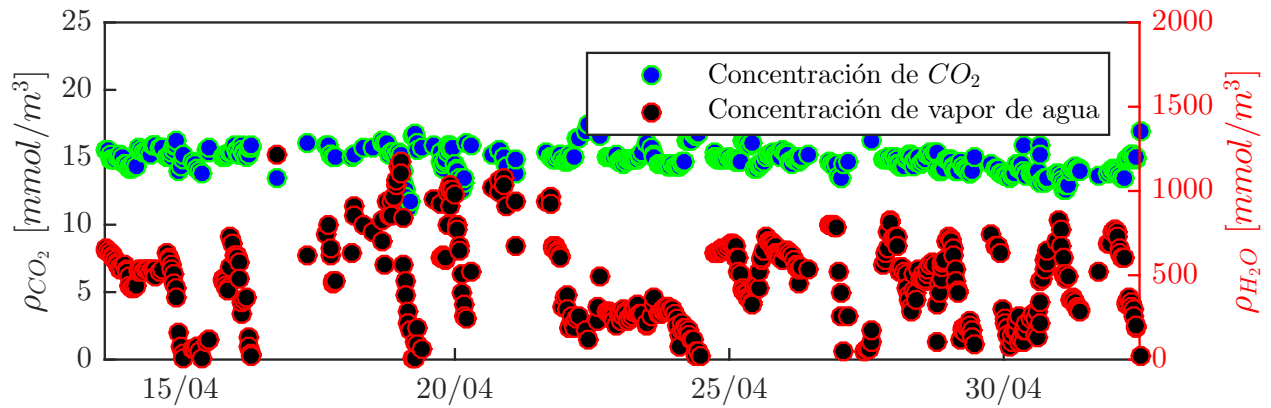


Figura 13: Resultado de la concentración molar de CO_2 (círculos azules con verde) y vapor de agua (círculos rojos con negro), medida a una altura de 10 m en la zona costera.

3.3. Temperatura del aire y del agua de mar

La temperatura promedio del aire en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro fue de 18.7°C , con temperatura máxima de 32.2°C . Cerca del fondo marino (a 10 m de profundidad), se presentó una disminución en la temperatura del agua de mar, con valor promedio de 15.1°C y mínimo de 11.4°C .

3.3.1. Solubilidad de CO_2 en el agua de mar

La solubilidad de CO_2 en el agua de mar depende principalmente de la temperatura (proporcionalmente inversa) y presenta poca variación con respecto a la salinidad. Se consideró que la salinidad promedio en el sitio de mediciones es de 34‰ .

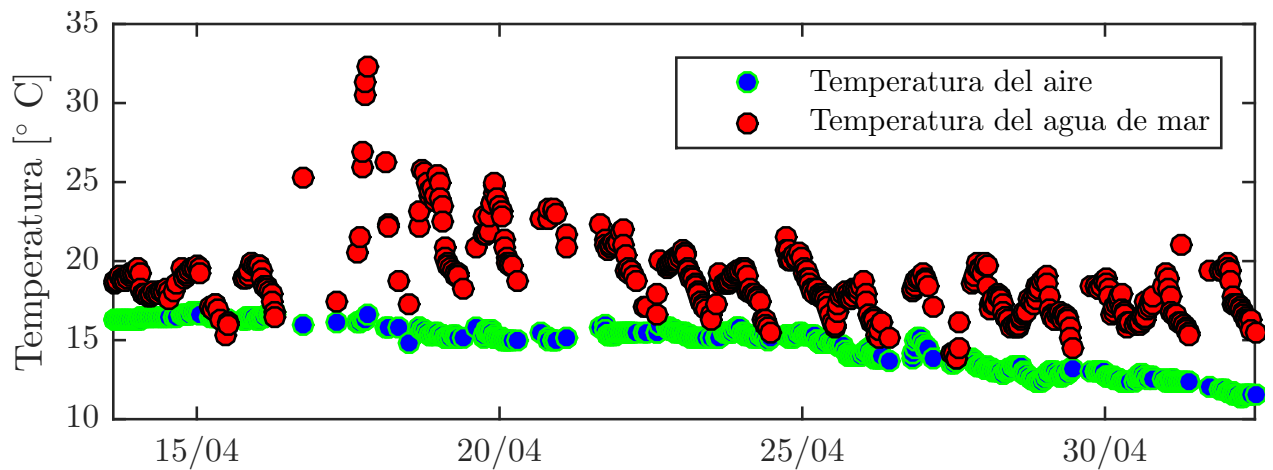


Figura 14: Resultado de la medición de la temperatura del aire (círculos azules con verde) y temperatura del agua de mar (círculos rojos con negro), medida en la torre instalada en la zona costera de Punta Morro B. C. (10m de altura), y por el sensor en el fondo marino (10m de profundidad), respectivamente.

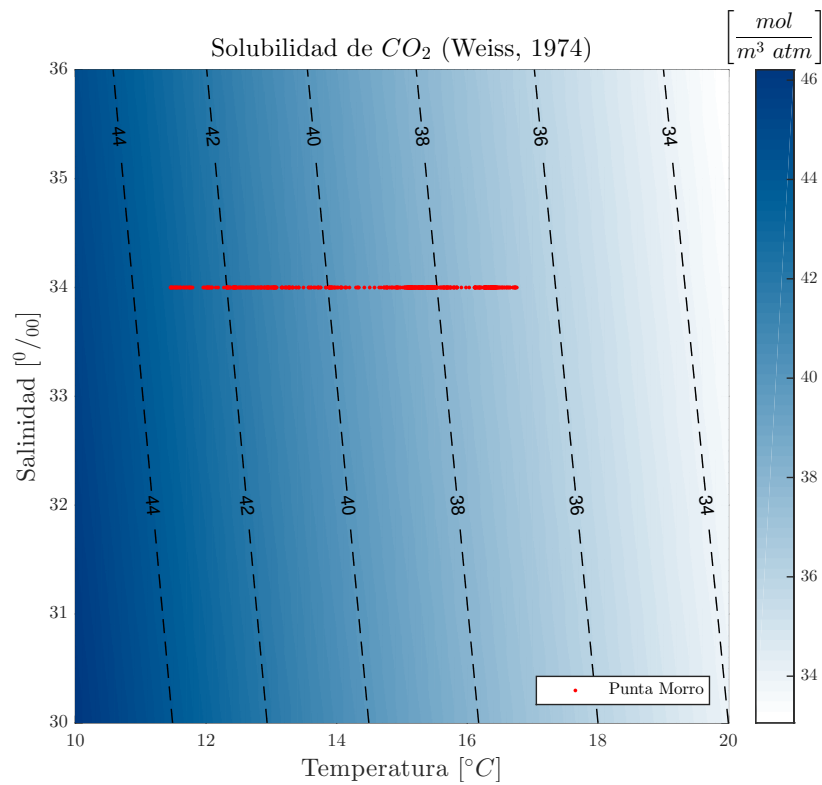


Figura 15: Diagrama T-S de la solubilidad de CO_2 en el agua de mar. Los puntos rojos corresponden a la temperatura del agua de mar medida por el sensor instalado en el fondo marino (10m de profundidad) y suponiendo salinidad constante de 34‰.

3.4. Presión parcial de CO_2

La presión parcial de CO_2 se obtuvo en los tres sitios de medición (zona costera de Punta Morro, cerca de la superficie del mar (BOC) y cerca del fondo marino), con esto se obtuvieron dos mediciones representativas de la concentración de CO_2 en el aire y otras dos en el agua

de mar.

Se implementó un experimento de respaldo, donde se realizaron mediciones de referencia en un ambiente controlado. A partir de este experimento, se observó que cuando la presión parcial de CO_2 es superior a $600\mu\text{atm}$ las mediciones por ambos sensores presentaron una diferencia relativa de 20 % (ver apéndice B), sin embargo durante la campaña de mediciones las mediciones no superaron las $600\mu\text{atm}$.

3.4.1. Mediciones de $p\text{CO}_2$ en el aire y en el agua de mar

En el aire, la presión parcial de CO_2 en la zona costera (obtenida por medio del sensor LI-COR) presentó mayor variabilidad y en su mayoría fue menor que cerca de la superficie del mar (obtenida por medio del sensor Pro-Oceanus). La diferencia promedio entre ambas mediciones fue de $53\mu\text{atm}$.

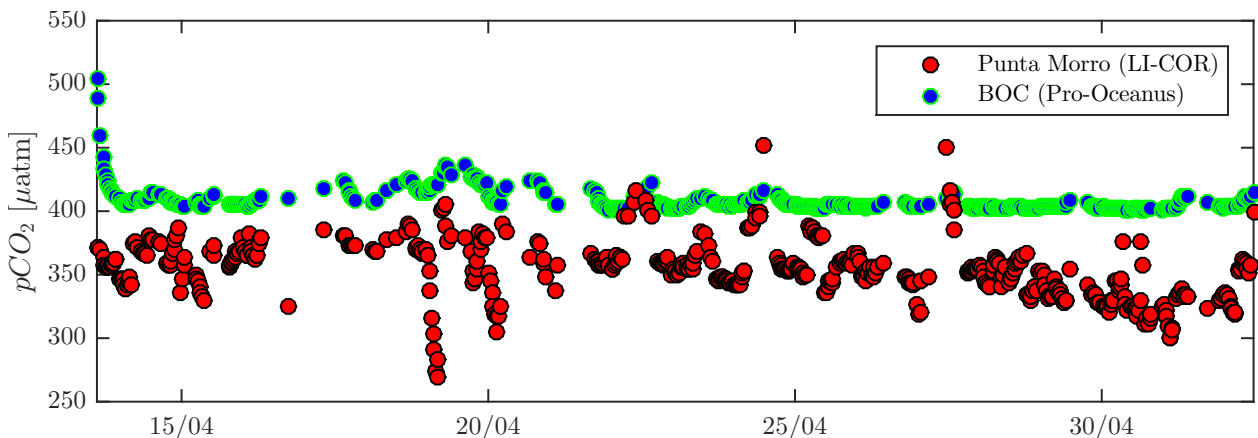


Figura 16: Resultado de la medición de la presión parcial de CO_2 medida en el aire. Los círculos azules con verde y rojos con negro corresponden a las mediciones realizadas cerca de la superficie del mar con la BOC (2m de altura) y en la zona costera de Punta Morro, B. C. (10m de altura), respectivamente.

La presión parcial de CO_2 en el agua, obtenida a partir de las mediciones cerca de la superficie del mar (con el sensor Pro-Oceanus), generalmente fue menor que la medida cerca del fondo marino (con el sensor SAMI- CO_2). Los valores cerca de la superficie presentaron una variación mínima, en comparación con las mediciones realizadas cerca del fondo marino, estas últimas presentan un incremento gradual en el tiempo del experimento. Lo anterior sugiere la existencia de otro tipo de proceso que no se está identificando a partir de estas

mediciones.

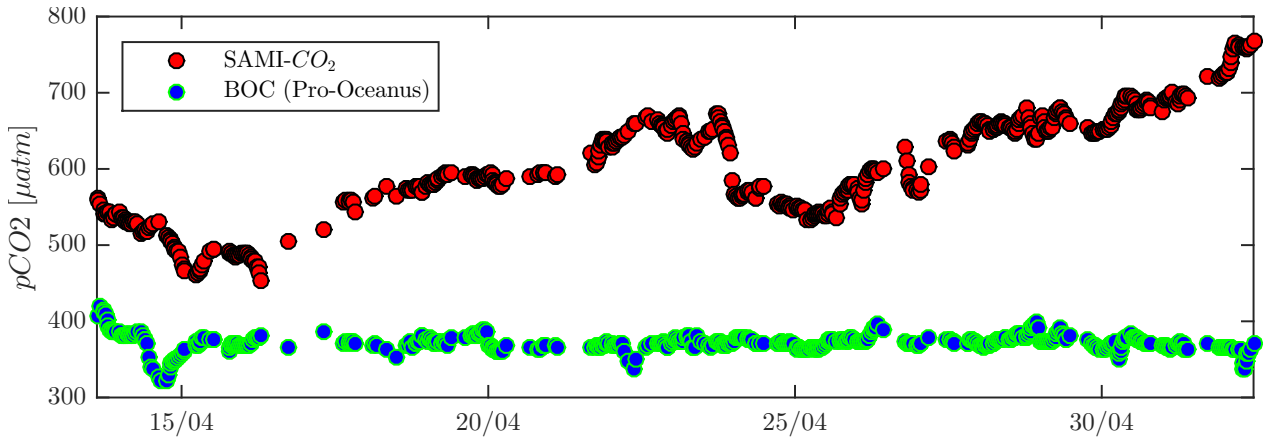


Figura 17: Resultado de la presión parcial de CO_2 medida en el agua de mar. Los círculos azules con verde y rojos con negro, corresponden a las mediciones realizadas cerca de la superficie del mar con la BOC (2m de profundidad) y cerca del fondo marino con el sensor SAMI- CO_2 (10m de profundidad), respectivamente.

En la fig. 21 se presenta el promedio de la presión parcial de CO_2 durante el periodo de mediciones (únicamente casos con viento de mar a tierra).

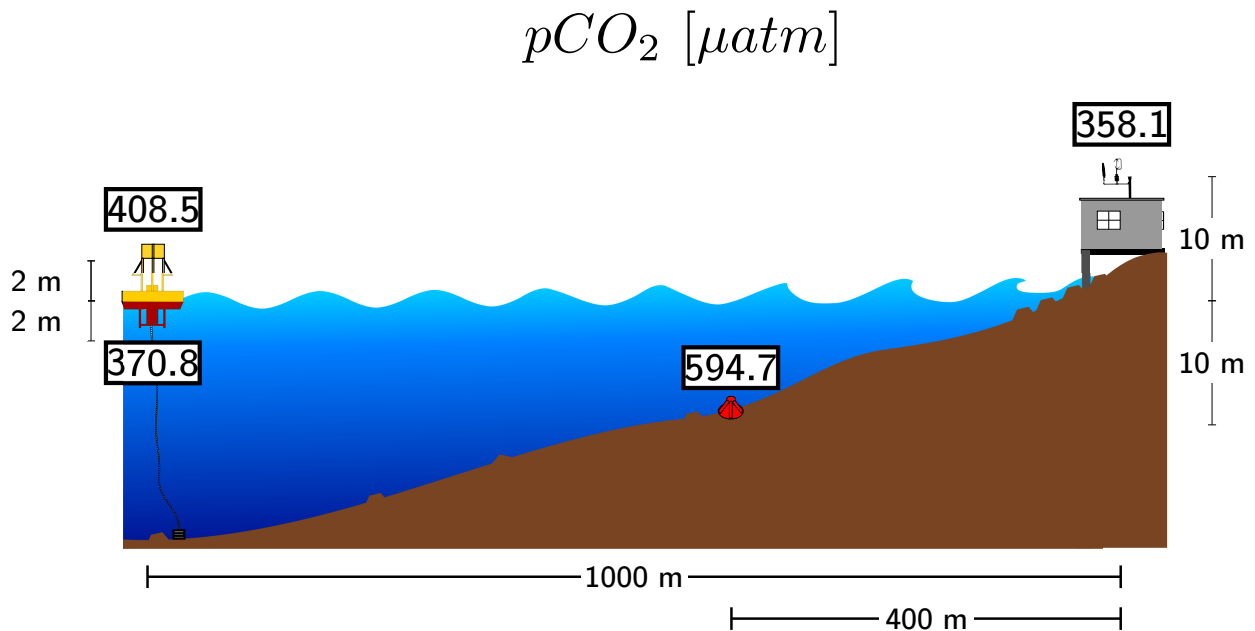


Figura 18: Valor promedio de la presión parcial de CO_2 en casos con viento de mar a tierra en las cuatro puntos de medición .

3.5. Flujo de CO₂ ($F_{CO_2}^{[EC]}$)

En el 62.8 % de los casos de las mediciones del flujo de CO₂ cuando los vientos soparon de mar a tierra la condición de estratificación atmosférica fue neutral o inestable y los valores del flujo se presentaron en un rango de ± 2.5 desviaciones estándar. En la fig. 19 se presenta la relación de las mediciones del flujo de CO₂ cuando se cumplen los criterios mencionados anteriormente.

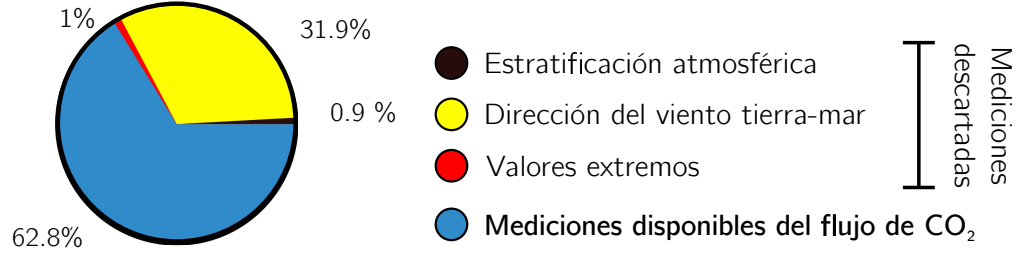


Figura 19: Porcentaje de los datos de las mediciones del flujo de CO₂ que cumplieron los criterios de calidad equivalente a 68.8%. Se ilustra el porcentaje de datos descartados por los criterios mencionados anteriormente, el área en color negro corresponde a las mediciones realizadas bajo condiciones de estratificación atmosférica estable, el área en amarillo corresponde a las mediciones realizadas cuando el viento se presentó con dirección tierra-mar, y el área en rojo corresponde a la cantidad de mediciones que superaron ± 2.5 desviaciones estándar con respecto al flujo promedio.

En la fig. 20 se presenta el resultado de la medición del flujo de CO₂. Durante el periodo de mediciones predominaron los flujos negativos, esto sugiere que el océano está capturando CO₂ proveniente de la atmósfera. La magnitud del flujo varía entre -18.2 y $8.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$, con un valor promedio y una desviación estándar de $-4.62 \pm 4.66 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$, respectivamente.

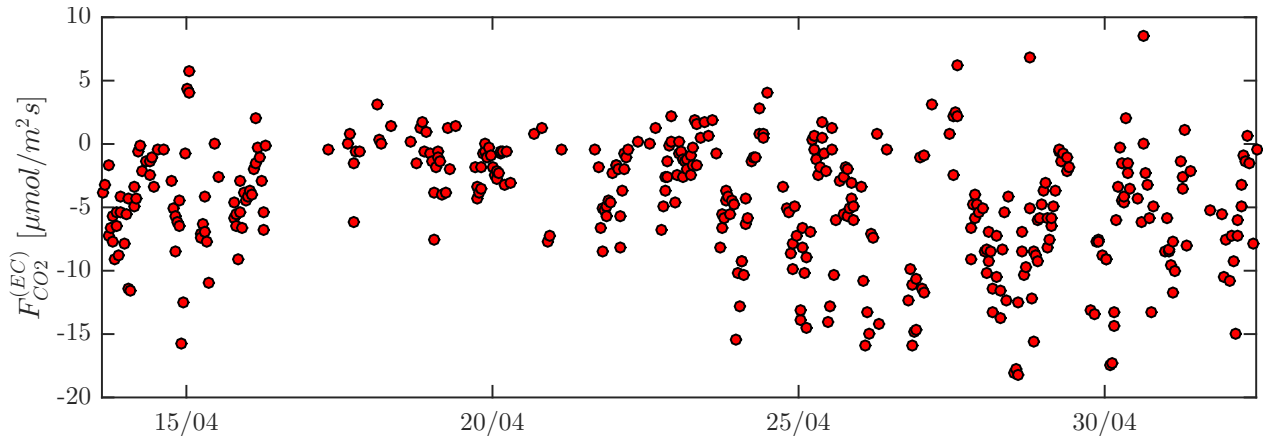


Figura 20: Resultado de la medición del flujo de CO₂ en la zona costera de Punta Morro durante el periodo de mediciones. La medición se realizó utilizando los datos de la torre de EC y el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas.

3.6. Oleaje

Durante el periodo de mediciones se presentó una combinación de eventos de oleaje generado por tormentas lejanas (*swell*) y oleaje generado localmente (*wind sea*) (fig. 21). Se identificaron cuatro eventos; con oleaje local predominante (del 14–17, 24–27, 27–30 de abril y del 01–03 de mayo) y con altura significativa entre 1.5–2.5 m, y uno con *swell* predominante que duró aproximadamente cinco días (del 18–23 de abril), con una altura significativa de aproximadamente 1 m.

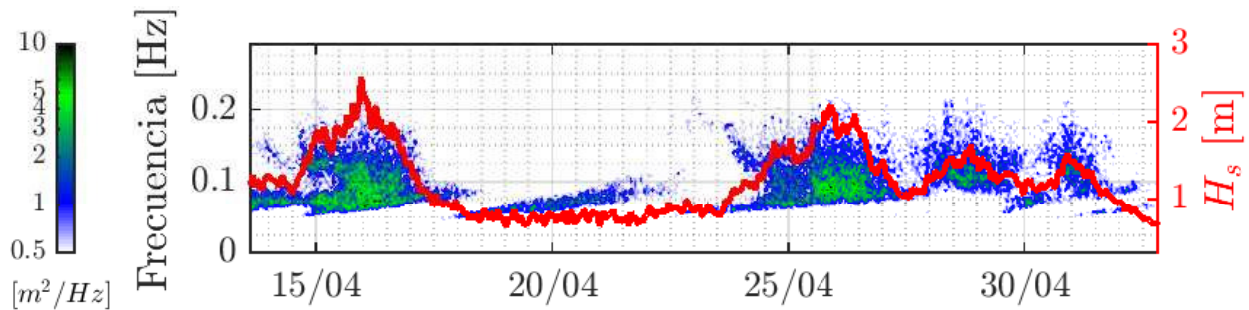


Figura 21: Resultado del cálculo de variables del oleaje, las cuales fueron obtenidas a partir de las mediciones realizadas con un perfilador acústico instalado sobre el fondo marino. Se presenta la evolución temporal del espectro de frecuencia del oleaje en tono morado-verde y la altura significativa del oleaje H_s (línea roja).

3.7. Velocidad de transferencia de CO_2

En la estimación del flujo de CO_2 con la ec. (4), el sentido del flujo está dado por el signo de la diferencia de las presiones parciales de CO_2 y el flujo medido en promedio es negativo. Por tal motivo, se utilizó la diferencia de presiones parciales de CO_2 cerca de la superficie del mar para el cálculo de la velocidad de transferencia de CO_2 , donde en la mayoría de los casos la diferencia de presiones parciales de CO_2 fue negativa.

La velocidad de transferencia (normalizada con el número de Schmidt) se encuentra en el rango entre -15.19×10^{-2} y $53.36 \times 10^{-2} \text{ cm/hr}$, con un valor promedio de $13.12 \times 10^{-2} \text{ cm/hr}$. En la fig. 22, es posible apreciar que los valores máximos en la velocidad de transferencia están relacionados con las condiciones de oleaje más alto, sin embargo el rango en que se presenta la velocidad de transferencia dada cierta condición de oleaje es muy disperso.

En la tabla 5 se presenta el resultado de realizar ajustes de los datos para representar

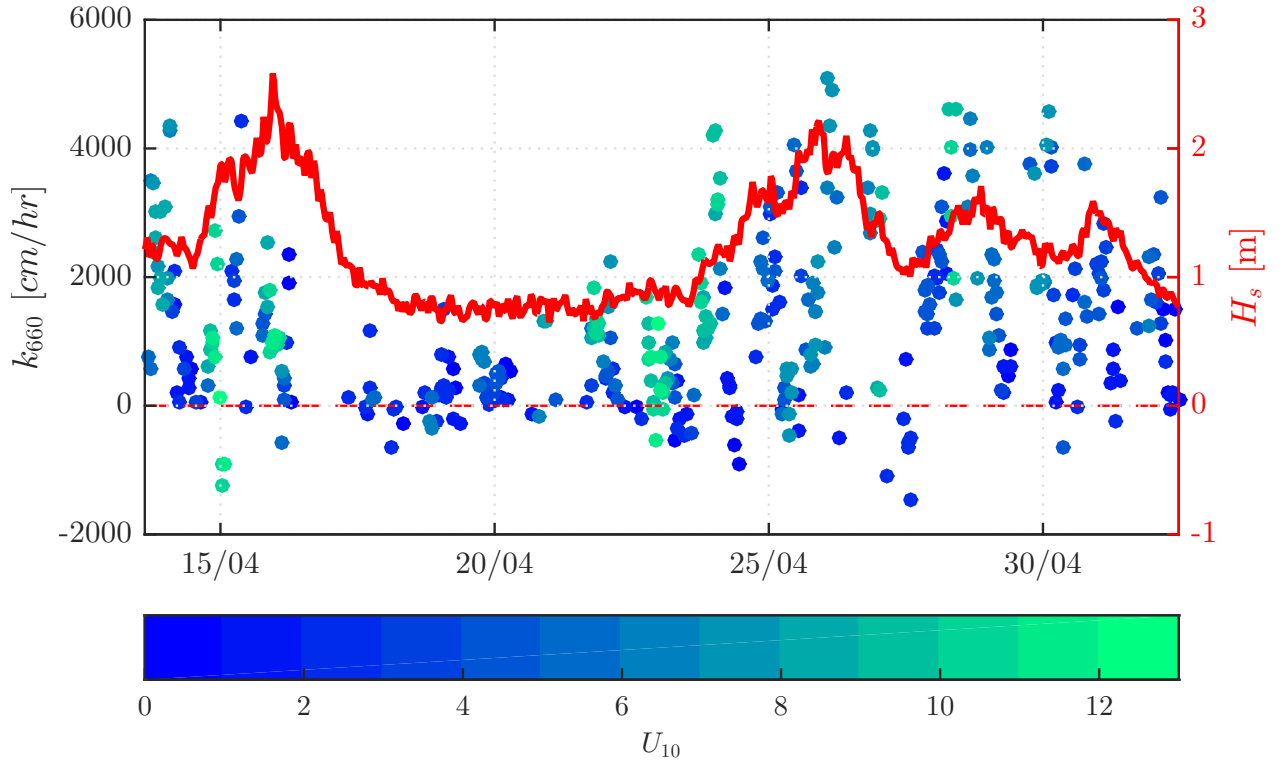


Figura 22: Resultados de evaluar k_{660} mediante la ecuación (25) utilizando $F_{CO_2}^{[EC]}$ determinado directamente con las mediciones en la torre de EC en Punta Morro, la diferencia de la presión parcial de CO_2 entre el océano y la atmósfera medida con la BOC [± 2 de la superficie del mar] y la solubilidad de CO_2 en el agua de mar calculada con la temperatura del agua medida cerca del fondo marino. Se incluye también u_{10} (puntos con tonos azul-verde) y la altura significativa del oleaje H_s (línea roja).

a k_{660} como función de la rapidez del viento y la altura significativa del oleaje, donde los coeficientes libres (a,b,m,n) se calcularon por medio del método de cuadrados mínimos.

Tabla 5: Resultado del análisis de las ecuaciones propuestas de k_{660} [cm/hr] como función de la rapidez del viento a 10m de altura (u_{10} [m/s]) y la altura significativa del oleaje (H_s [m]).

ID	Tipo de ecuación propuesta	Parametrización con coeficientes y exponentes incorporados	r^2	SEC
i	$y = a + bx$	$k_{660} = 599.3 + 138.6u_{10}$	0.10	6.31×10^8
ii		$k_{660} = 184.1 + 893.1H_s$	0.07	6.47×10^8
iii	$y = a + bx^m$	$k_{660} = -1.01 \times 10^8 + 1.02 \times 10^5 u_{10}^{0.006}$	0.12	6.09×10^8
iv		$k_{660} = 1997 - 798.2H_s^{-2.39}$	0.13	6.025×10^8
v	$y = ax^m + bz^n$	$k_{660} = 448.8H_s^{1.1} + 248.7u_{10}^{0.7}$	0.14	5.95×10^8
vi	$y = ax^m z^n$	$k_{660} = 649H_s^{0.51} u_{10}^{0.40}$	0.16	5.88×10^8
vii	$y = ax^m \cdot \exp(nz)$	$k_{660} = 606.6 + 100.2u_{10} \cdot \exp(0.23H_s)$	0.10	6.26×10^8
viii		$k_{660} = 255.4 + 617.3H_s \cdot \exp(0.05u_{10})$	0.10	6.27×10^8

En la tabla 6 se presenta la raíz del error cuadrático medio, normalizado con el promedio del flujo estimado. Como una medida al considerar formulaciones frecuentemente utilizadas

de k_{660} , se calculó el NRMSE al comparar el flujo medido en la zona costera de Punta Morro con el flujo estimado por medio de la velocidad de transferencia propuesta por Wanninkhof (1992) $k_{660} = 0.31u_{10}^2$ [W92], Wanninkhof y McGillis (1999) $k_{660} = 0.0283u_{10}^3$ [W99] y Borges *et al.* (2004) $k_{660} = 5.141u_{10}^{0.758}$ [B04], respectivamente, y las mediciones de la presión parcial de CO_2 realizadas con la BOC.

Tabla 6: Error asociado en el cálculo de flujos de CO_2 considerando las ecuaciones paramétricas de k_{660} , con respecto al promedio $F_{\text{CO}_2}^{[EC]}$.

ID	NRMSE	ID	NRMSE
i	1.077	vii	1.080
ii	1.070	viii	1.059
iii	8.97×10^4	[W92]	1.410
iv	2.110	[W99]	1.411
v	1.043	[B04]	1.406
vi	1.043		

3.7.1. Estadísticas y relación entre variables

En la fig. 23 se presenta la matriz de correlación (r) entre las variables que se consideran relevantes en el proceso, tales como: concentración de CO_2 , rapidez del viento, temperatura del aire y del agua, presión parcial de CO_2 en el aire y en el agua, altura significativa del oleaje, entre otros. Es importante mencionar la correlación que tiene el flujo de CO_2 medido utilizando el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas con la rapidez horizontal del viento ($r = -0.30$) y la altura significativa del oleaje ($r = -0.25$), así como la correlación existente entre la presión parcial de CO_2 en el aire y el mar medida con la BOC en la vecindad de la superficie del mar. Esta última. Esta ultima correlación se presenta en menor medida con la presión parcial de CO_2 cuando es medida en la torre de EC.

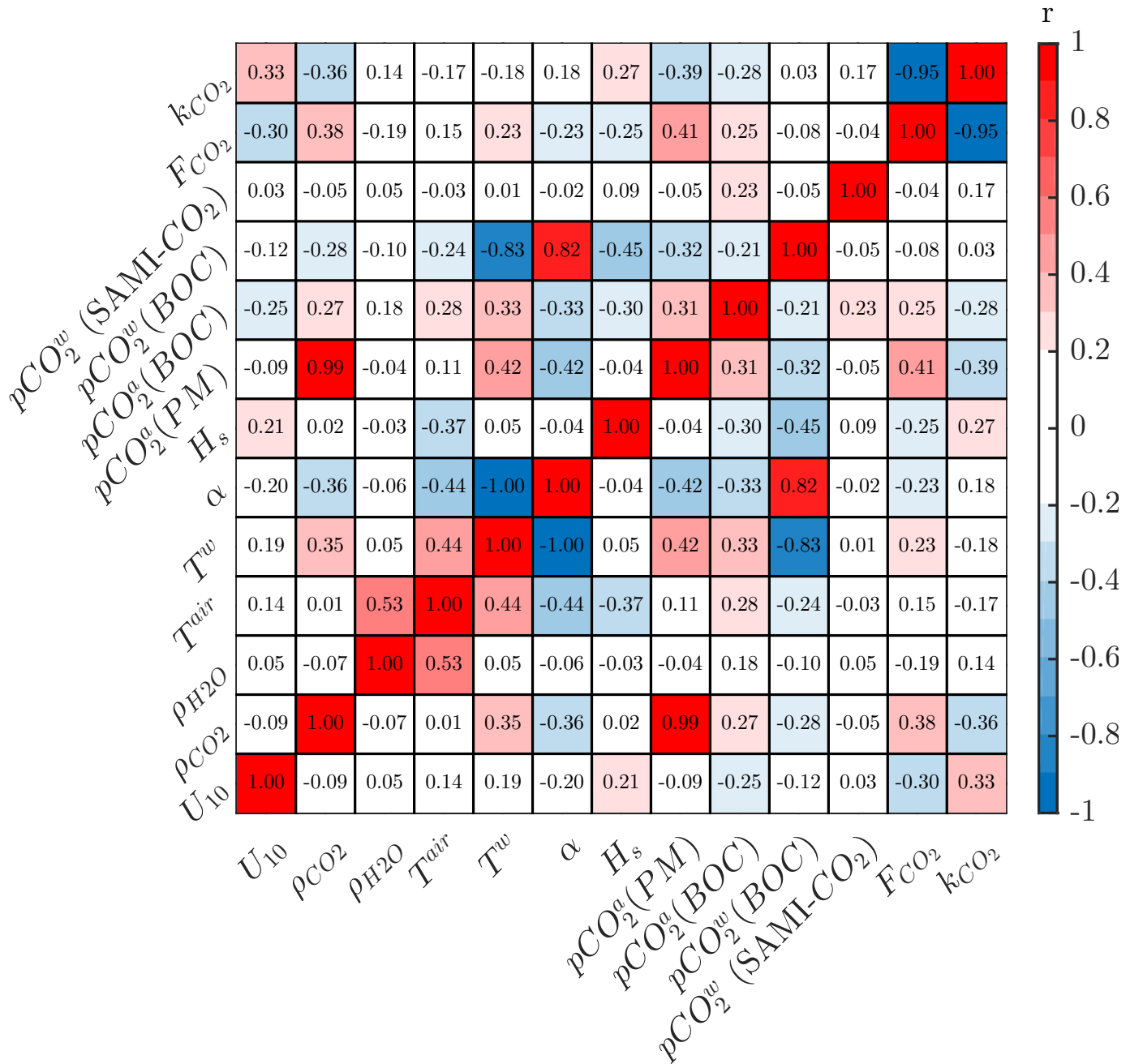


Figura 23: Matriz de correlación (r) de las variables medidas y estimadas en la campaña de mediciones.

En la tabla 7 se presenta la descripción estadística de las variables utilizadas para el cálculo de la velocidad transferencia de CO_2 . La diferencia de presión parcial de CO_2 se calculó a partir de las mediciones realizadas con la BOC en la vecindad de la superficie del mar (± 2 m aproximadamente).

Tabla 7: Descripción estadística de variables de interés. El cálculo estadístico se realizó con un total de 484 datos representativos de periodos de 15 minutos.

Variable		Promedio	Desviación estándar	Máximo	Mínimo
F_{CO_2}	$[\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}]$	-4.62	4.66	8.46	-18.26
Δp_{CO_2}	$[\mu\text{atm}]$	-35.90	11.90	-4.31	-90.12
T^w	$[\text{°C}]$	14.56	1.48	16.75	11.46
H_s	$[\text{m}]$	1.27	0.41	2.52	0.65
u_{10}	$[\text{m s}^{-1}]$	4.96	3.03	12.23	0.33
$10^3 k_{660}$	$[\text{cm hr}^{-1}]$	1.31	1.33	5.33	-1.51

Capítulo 4. Discusión y conclusiones

4.1. Relación entre la concentración de gases y la temperatura

Como parte de la descripción general de las características presentes durante la campaña de mediciones, se identificó la dependencia que existe entre la concentración de CO_2 y vapor de agua con la temperatura del aire y el agua de mar.

4.1.1. Concentración de CO_2 –temperatura del agua de mar (solubilidad)

Después del análisis de la relación entre la concentración del CO_2 y las demás variables obtenidas durante la campaña de mediciones, se puede determinar que la variable con la que presenta mayor correlación es la solubilidad de CO_2 en el agua de mar ($r = 0.36$) (fig. 24(a)).

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad del CO_2 en el agua de mar es inversamente proporcional a la temperatura; mientras menos soluble sea un gas en un líquido, éste presentará mayor resistencia a ser disuelto, por lo tanto la concentración del CO_2 en el aire debe presentar una relación directa con la solubilidad de CO_2 en el agua de mar.

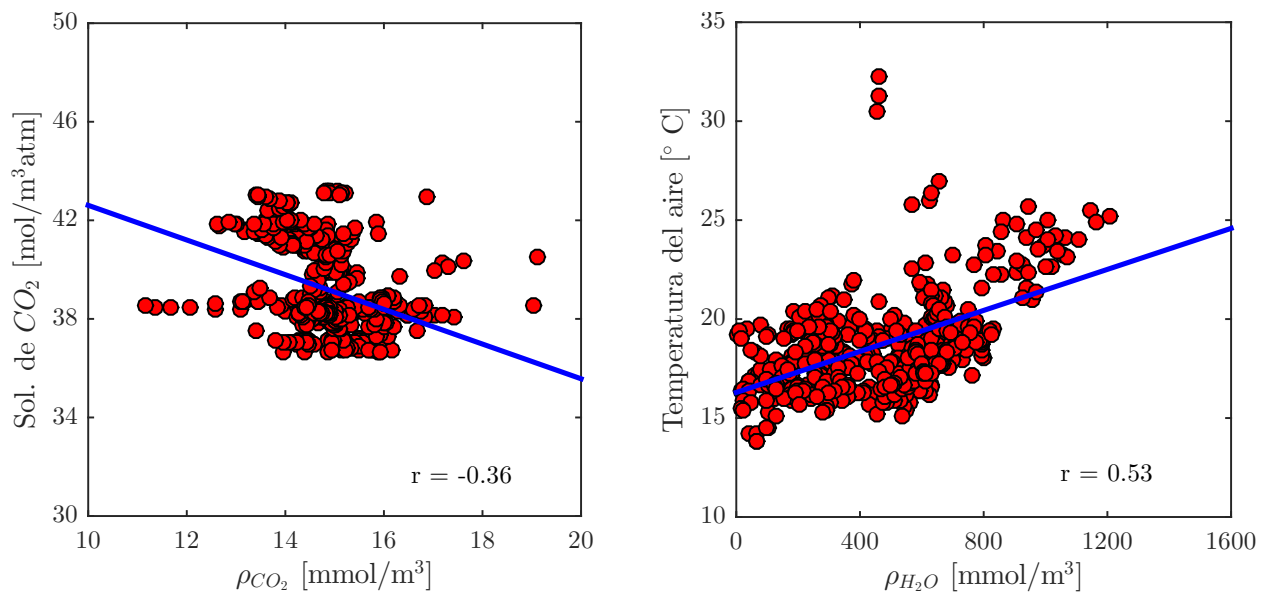


Figura 24: Resultados que describen la dependencia de: (a) concentración de CO_2 –solubilidad del CO_2 con correlación $r^2 = -0.36$, (b) concentración de vapor de agua – temperatura del aire con correlación $r^2 = -0.53$.

4.1.2. Vapor de agua–temperatura del aire

El contenido de vapor de agua en el aire está relacionado principalmente con la evapotranspiración del ecosistema. En el caso de estudio, al tener una pobre cobertura vegetal en la zona costera y analizar únicamente datos en que el viento es de mar a tierra, la principal fuente de vapor de agua se debe a la humedad presente en el aire que es advectado del mar al continente. Después del análisis de la relación entre el contenido del vapor de agua y las demás variables obtenidas durante la campaña de mediciones, se puede determinar que la variable con la que presenta mayor correlación es con la temperatura del aire ($r = 0.53$) (fig. 24(b)).

4.2. Flujo del CO₂

Los resultados indican que durante el periodo de mediciones, la región costera en la vecindad de Punta Morro se comportó principalmente como un sumidero (captura de CO₂) con valor promedio de $-4.62 \pm 4.66 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$, de manera consistente con los resultados del trabajo de Gutiérrez-Loza (2016) realizado en el mismo sitio. Gutiérrez-Loza (2016), estimó un flujo promedio de $-1.17 \pm 12.59 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ en el periodo de noviembre de 2014 a abril de 2015. Durante la campaña de mediciones de este trabajo (abril de 2016), los flujos obtenidos se presentan dentro de este rango y con un promedio ligeramente menor.

Aunque el flujo de CO₂ depende principalmente de las características atmosféricas, como es la rapidez del viento (Wanninkhof *et al.*, 2009), en el caso de este estudio existe una limitada correlación entre ambas variables ($r = -0.30$), con lo que se sugiere que deben existir otros procesos que modulen la transferencia de CO₂ en el sitio de estudio.

La correlación entre el flujo de CO₂ y el oleaje es similar a la que se tiene entre el flujo de CO₂ y la rapidez del viento. Durante el periodo de mediciones se presentaron condiciones de oleaje que proviene de tormentas lejanas, por lo que bajo estas condiciones el oleaje no estuvo relacionado directamente con las condiciones de viento en el sitio de mediciones. Por tal motivo, se considera que el oleaje puede modular la transferencia de CO₂ en la región de Punta Morro de forma independiente al viento.

4.3. Características de la presión parcial del CO_2

Tomando en cuenta la diferencia de la presión parcial de CO_2 en el aire (medida en torre de EC y con la BOC) y en el agua (medida con la BOC y cerca del fondo marino) y la diferencia espacial entre los sitios de mediciones, se analizaron algunos procesos que podrían estar ocurriendo en el área de estudio con potencial influencia en la concentración de CO_2 .

4.3.1. Gradientes horizontales: posible efecto del rompimiento del oleaje en la captura de CO_2

Entre los sitios de mediciones (torre de EC en la línea de costa y BOC), se encuentra la rompiente del oleaje. Una posible explicación de la diferencia de concentración de CO_2 en el aire es el potencial efecto de captura de CO_2 inducido por el rompimiento del oleaje (fig 25). Algunos trabajos llevados a cabo en aguas profundas indican que la presencia de burbujas y espuma (*whitecapping*) generada por el rompimiento del oleaje induce un efecto de captura de CO_2 a través de la superficie del mar (Toba y Koga, 1986; Zhao *et al.*, 2003). En el caso de presente estudio, la zona de rompiente cercana a la zona costera podría ser la región en donde ocurre un efecto similar.

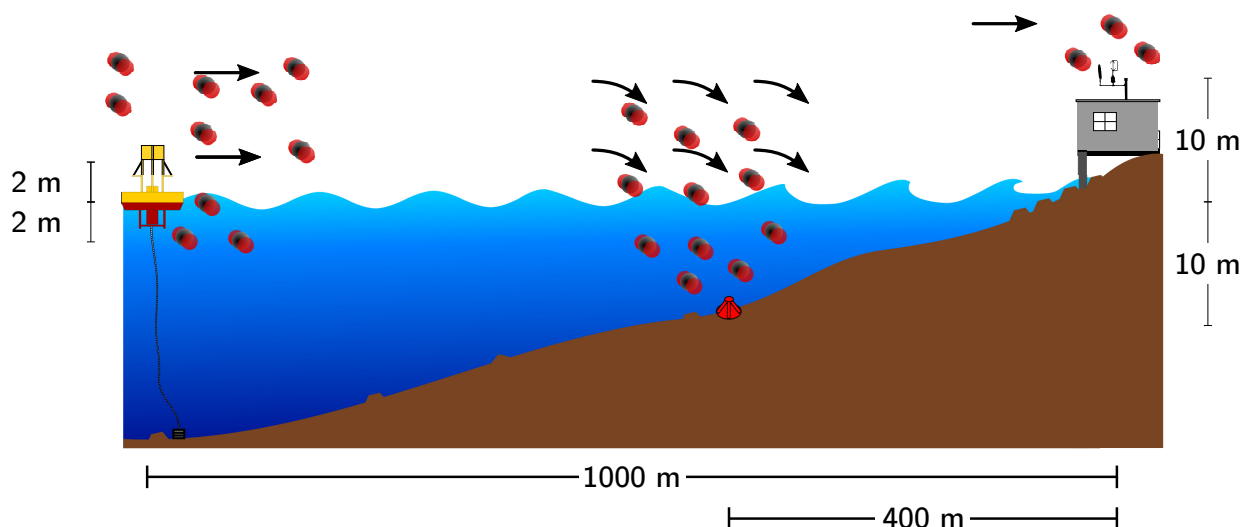


Figura 25: Esquema que ilustra el posible efecto de captura de CO_2 por el rompimiento del oleaje en la región costera. En el esquema, las moléculas de CO_2 en el aire son advectadas del mar hacia el continente, al presentarse la zona de rompientes cerca de la costa las moléculas son atrapadas por efecto del rompimiento del oleaje (captura de burbujas de aire), esto produce un incremento en la concentración de CO_2 en el agua de mar y una disminución de la concentración de CO_2 en la zona costera.

Para evaluar el posible efecto del rompimiento del oleaje inducido por el fondo en la captura de CO_2 se compararon las mediciones de la presión parcial del CO_2 en el aire (realizadas por la torre de EC en la línea de costa y BOC) bajo diferentes condiciones de oleaje y viento. Para esto se analizaron de manera separada casos cuando la dirección predominante del viento fue de (a) tierra a mar y (b) mar a tierra (fig. 26 y 27, respectivamente).

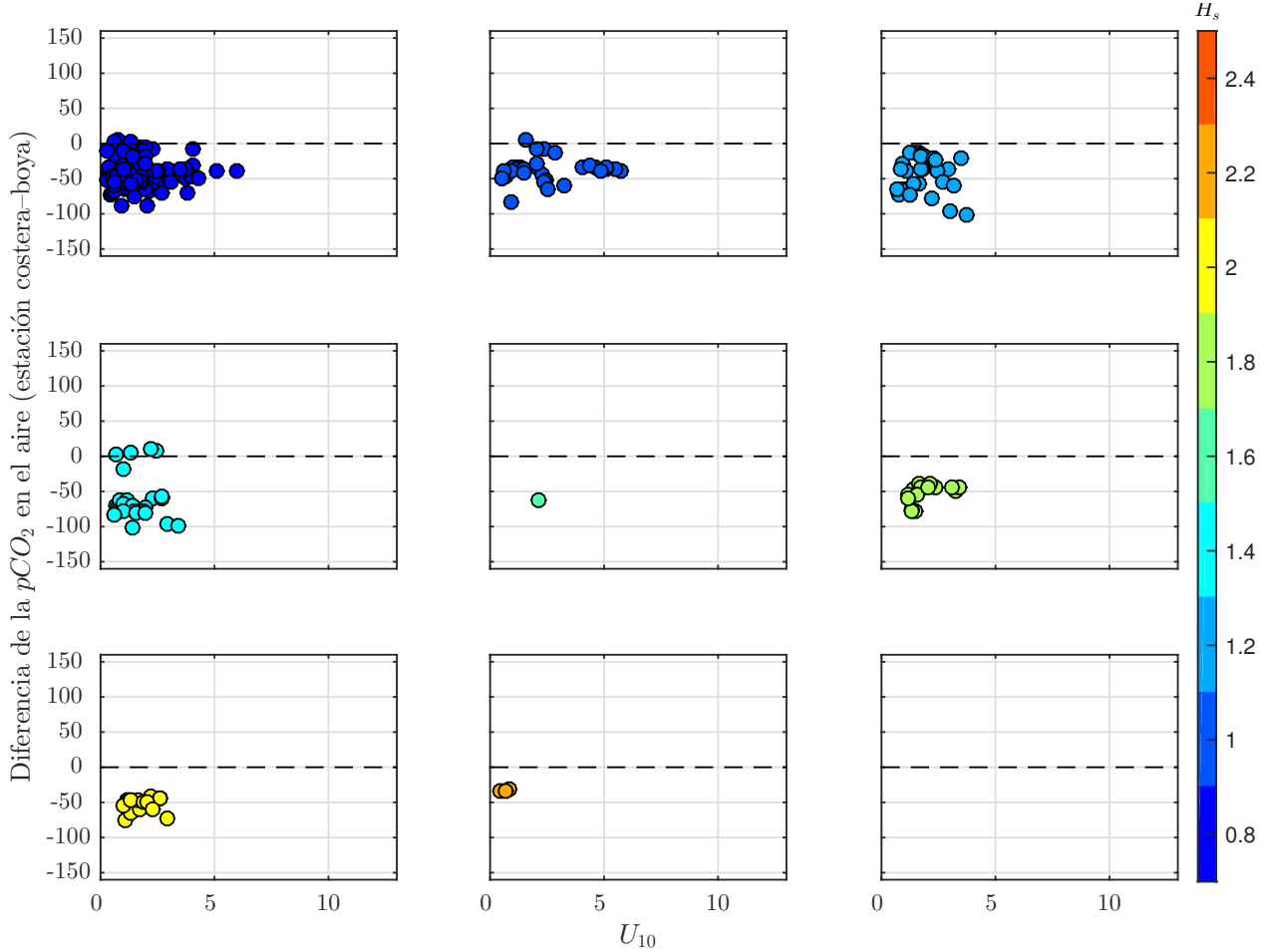


Figura 26: Resultados de la diferencia de $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) en el aire a partir de las mediciones de la torre de EC en la línea de costa y la BOC cuando el viento fue de tierra a mar. Se ilustra la $\Delta p\text{CO}_2$ en el aire en función de la rapidez del viento u_{10} y en cada panel se agrupan los casos en que H_s se presentó en el rango indicado por la barra de colores.

Ante condiciones de viento de tierra a mar, se espera que la captura de CO_2 por el efecto de la rompiente del oleaje, se refleje en los datos como una disminución de la concentración de CO_2 en el aire de la torre de EC en la línea de costa al sitio de la BOC.

Bajo condiciones de viento débil el volumen de aire que va desde la línea de costa hasta la BOC pierde parte del contenido CO_2 debido a la captura de CO_2 por el océano (flujo de CO_2 negativo). Además, se puede sugerir que ante estas condiciones de viento débil, el efecto

de captura de CO_2 por causa de la rompiente del oleaje es de magnitud relativamente débil, especialmente al considerar que la altura máxima del oleaje presente es aproximadamente 2.2 m.

En ninguno de los dos casos de viento (tanto de mar a tierra como tierra a mar) se identificó una relación de la diferencia de concentración de CO_2 en el aire (medida en la torre de EC en la línea de costa y la BOC) y la altura del oleaje prevaleciente. Se sugiere identificar otras variables para analizar el posible efecto de la rompiente del oleaje cerca de la zona costera como puede ser el área de cobertura de espuma del mar en la zona de rompiente, de manera análoga a la propuesta de Woolf (2005) para condiciones de aguas profundas, así como mediciones directas de la intensidad de la energía cinética turbulenta asociada con el rompimiento del oleaje.

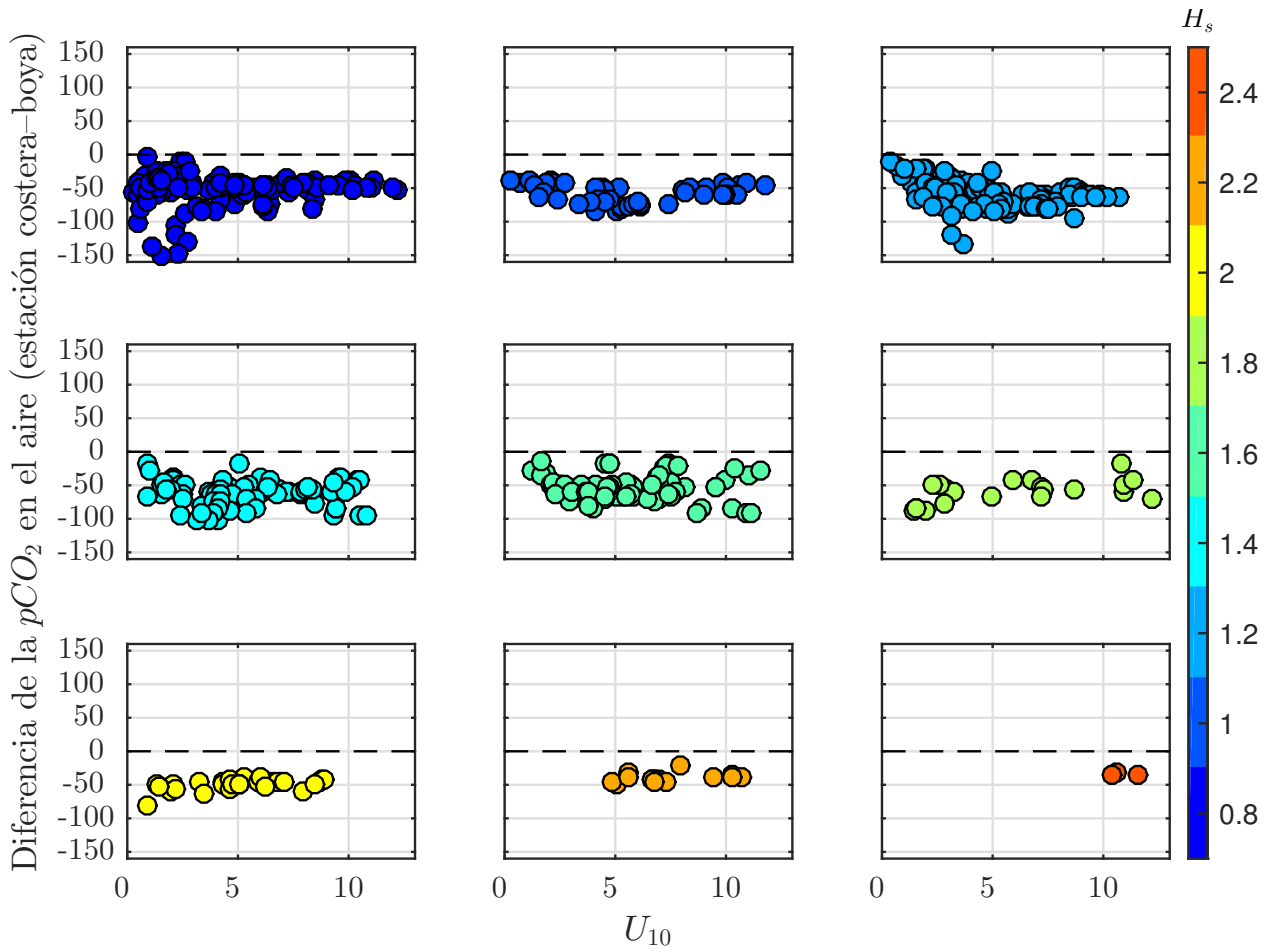


Figura 27: Resultados de la diferencia de $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) en el aire a partir de las mediciones de la torre de EC en la línea de costa y la BOC cuando el viento fue de mar a tierra. Se ilustra la $\Delta p\text{CO}_2$ en el aire en función de la rapidez del viento u_{10} y en cada panel se agrupan los casos en que H_s se presentó en el rango indicado por la barra de colores.

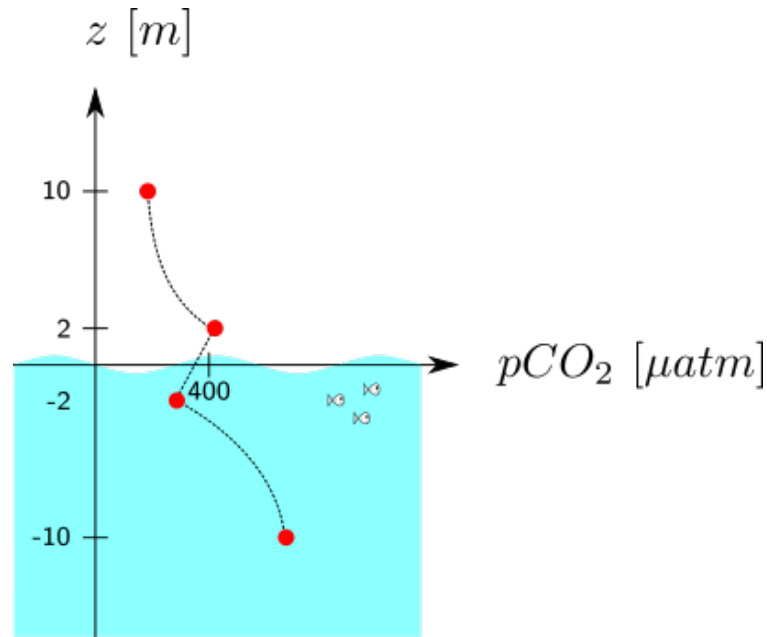


Figura 28: Esquema donde se representa la distribución vertical de pCO_2 . Cerca de la superficie del mar la concentración de CO_2 es mayor en el aire que en el agua y se sugiere la existencia de un gradiente vertical de la concentración de CO_2 (en el aire la concentración disminuye con la altura y se incrementa con la profundidad).

4.3.2. Gradientes verticales de la concentración de CO_2

Las mediciones de la presión parcial de CO_2 en el aire y en el agua fueron realizadas a diferente altura (10m en la torre de EC y 2m la BOC) y profundidad (10m en el sitio cercado al fondo marino y 2m en la BOC). Una posible explicación de la diferencia entre ambas mediciones de pCO_2 , es la existencia de un fuerte gradiente vertical de la concentración de CO_2 (fig. 28) en el sitio del experimento. La existencia de un gradiente vertical de la concentración de CO_2 obliga a realizar mediciones lo más cerca posible de la superficie del mar (tanto en el aire como en el agua) si se quiere representar de forma correcta la transferencia de CO_2 entre el océano y la atmósfera en la zona costera.

4.3.3. Condiciones de surgencia costera

Los resultados de la concentración de CO_2 y de la temperatura en el sitio cercano al fondo marino, sugiere la presencia de surgencia costera durante el periodo de mediciones. Calva-Chávez (2014) observó que durante los eventos de surgencia costera, en el interior de la bahía de Todos Santos se genera una trampa de surgencia, donde el agua superficial es

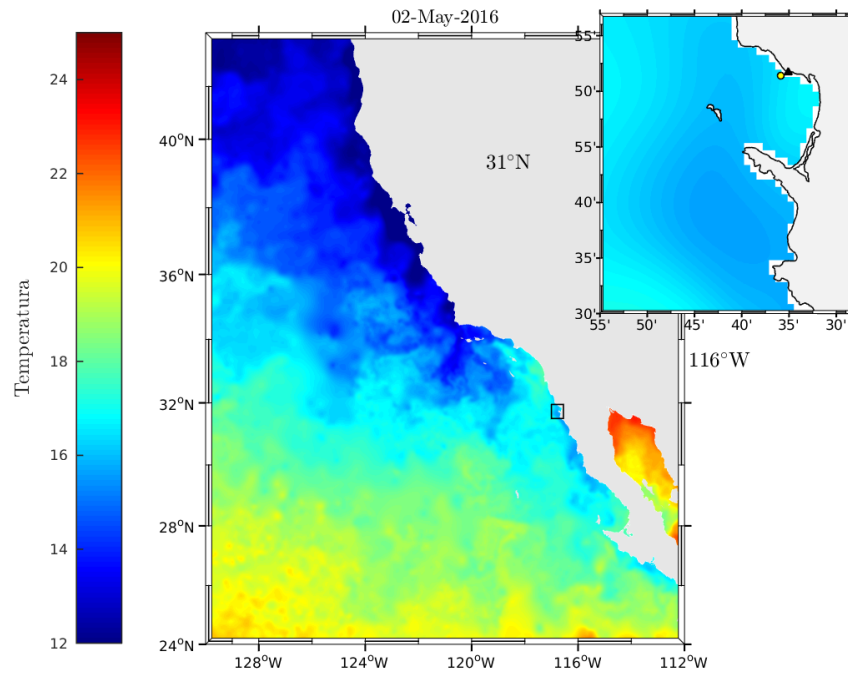


Figura 29: Temperatura en la superficie del mar para el día 2 de Mayo de 2016 (Generado con datos de reanálisis MUR SST: *Multi-scale Ultra-high Resolution Sea Surface Temperature*).

calentada por la radiación solar generando una lente de agua cálida de una profundidad no mayor a 10m y un gradiente vertical de temperatura ente 0.3–0.6° C/m.

Para estudiar la presencia de eventos de surgencia costera en Baja California, se analizaron datos de reanálisis con alta resolución espacial de la temperatura superficial del mar (MUR SST: *Multi-scale Ultra-high Resolution Sea Surface Temperature*). Durante el periodo de mediciones se presentaron eventos de surgencia costera y, en algunas ocasiones, fue posible apreciar la trampa de surgencia en el interior de la bahía de Todos Santos. En la fig. 29 se presenta la temperatura promedio de la superficie del mar para el día 2 de mayo de 2016 (último día de mediciones), en donde se observa una surgencia en las costas de Baja California, con temperaturas mayores en el interior de la bahía de Todos Santos que en las regiones adyacentes.

Al presentarse la trampa de surgencia durante el periodo de mediciones se tiene una columna de agua estratificada, y el agua en superficie presenta diferentes propiedades (temperatura, salinidad, concentración de gases, etc). Bajo estas características se podrían explicar las diferencias de CO₂ en el agua de mar detectado entre los sitios de mediciones de la BOC y sobre el fondo marino.

4.4. Velocidad de transferencia CO_2

Los resultados de este trabajo indican que la velocidad de transferencia de CO_2 representa principalmente los forzadores atmosféricos que actúan sobre la superficie del mar (representados por la rapidez del viento) y en menor medida los forzadores oceánicos (representados por medio de la altura significativa del oleaje). Autores como Mørk *et al.* (2014) y Weiss *et al.* (2007) han identificado que los procesos biogeoquímicos que ocurren en una región de estudio, determinan directamente las características de CO_2 en el agua de mar y por consiguiente del flujo de CO_2 entre el océano y la atmósfera. Por tal motivo consideraron las características del agua de mar asociadas a los procesos biogeoquímicos en el cálculo de la velocidad de transferencia de CO_2 . En este trabajo este tipo de procesos no están siendo evaluados, pero se espera que determinen de cierta manera la transferencia de CO_2 en la zona costera.

Al representar los forzadores dinámicos de la superficie del mar por medio de la altura significativa del oleaje, se considera que esta variable representa de forma indirecta la pendiente de la superficie del mar, la captura de burbujas de aire en la capa superficial del océano asociadas al rompimiento del oleaje en la zona costera, así como el proceso de mezcla inducida por el oleaje. Sin embargo, se requiere contar con otras mediciones como son las características turbulentas en la capa superficial del mar para evaluar directamente como determinan estos procesos la transferencia de CO_2 entre el océano y la atmósfera en la zona costera.

En la estimación del flujo de CO_2 , el sentido en que ocurre el flujo está dado únicamente por la diferencia de la presión parcial de CO_2 , por tal motivo una velocidad de transferencia de CO_2 negativa no tiene representación física (Borges *et al.*, 2004; Mørk *et al.*, 2014). En este trabajo, la presencia de velocidades de transferencia de CO_2 negativas indica que el sentido de flujo de CO_2 que se mide en la zona costera de Punta Morro no puede ser representado por medio de la diferencia de la presión parcial de CO_2 medida en la vecindad de la superficie del mar por medio de la BOC.

Para representar numéricamente la dependencia de la velocidad de transferencia de CO_2 con la rapidez del viento, en este trabajo se siguió la metodología propuesta por Weiss *et al.* (2007), que consiste en clasificar la k_{660} en función de la rapidez promedio del viento que se presentó durante el cálculo de cada velocidad de transferencia de CO_2 . Posteriormente

se realiza el promedio de las k_{660} que se presentan al considerar intervalos de clase de 1 m/s de la rapidez del viento. El error asociado a cada promedio se considera como $\pm$ una desviación estándar de los datos utilizados en el cálculo del promedio y en función a estos valores promedios se identifica la regresión que represente el mejor ajuste entre los datos. En este trabajo, se propuso realizar un análisis similar para el caso de la relación de k_{660} con la altura significativa del oleaje, en este caso los promedios de k_{660} se realizaron considerando intervalos de clase de 0.2m de H_s (fig. 30).

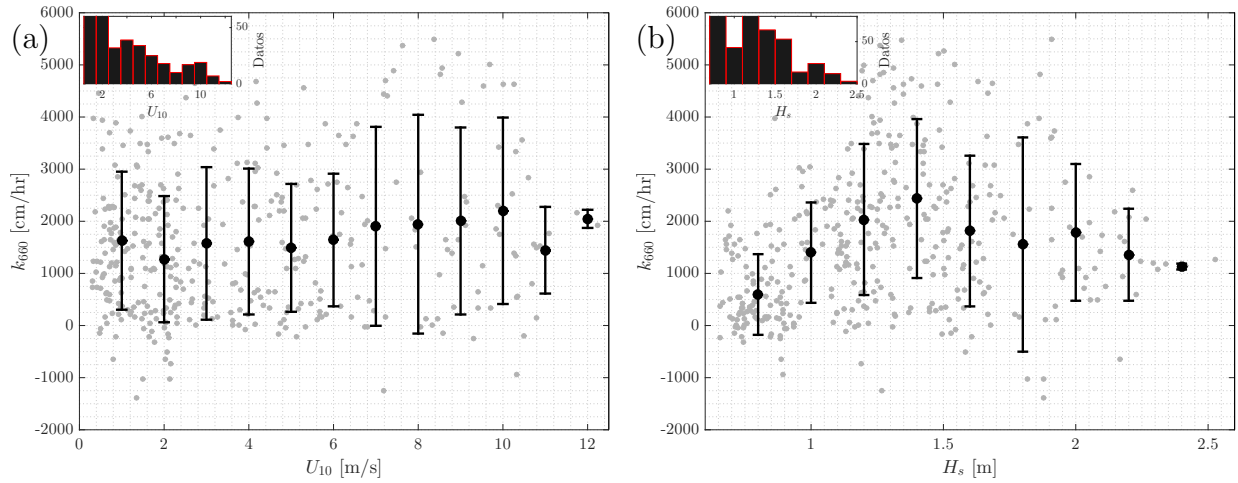


Figura 30: Relación (a) u_{10} - k_{660} , (b) H_s - k_{660} . En la parte superior izquierda de ambas figuras se presenta el histograma de los datos utilizados para realizar el intervalo de clase para el cálculo de promedios.

Al utilizar esta metodología se identificó que existe mucha dispersión de k_{660} para una condición de viento y oleaje dado, por lo que siempre se puede ajustar un gran número de ecuaciones a los datos. Sin embargo, en la fig. 30 se identifica que k_{660} aumenta de manera aproximadamente monotonía cuando H_s aumenta hasta 1.4 m aproximadamente, que representa las condiciones predominantes de la altura del oleaje durante la campaña de mediciones.

Al utilizar la metodología de ajuste de funciones propuesta por Borges *et al.* (2004) para representar k_{660} , es importante tomar en cuenta que la función de k_{660} debe presentar únicamente valores positivos, por tal motivo los resultados obtenidos con las ecs. [iii] y [iv] son descartados como posibles representaciones de k_{660} . De las funciones propuestas, la ec. [vi] presenta el valor mayor valor de r^2 y menor suma de errores cuadráticos (SEC) que es una medida de la bondad del ajuste. En los trabajos de Wanninkhof (1992) y Wanninkhof y

McGillis (1999), las propuestas de k_{660} son de la forma $y = ax^m$, donde x es la rapidez del viento; en este trabajo la ec. [vi] está formulada de manera similar, tal que $y = ax^m + bz^n$ donde x es la rapidez del viento y z es la altura significativa del oleaje.

Las velocidades de transferencia comúnmente reportadas para condiciones de viento entre 0–12 cm, se presentan en un rango de 0–150 cm/hr; éstos valores difieren considerablemente con los resultados obtenidos en este trabajo (un orden de magnitud pues en este estudio se encontró de -1500–5500 cm/hr). Sin embargo, cuando se calculó el flujo de CO₂ a partir de las expresiones numéricas de la velocidad de transferencia de CO₂ como función del viento (Wanninkhof, 1992; Wanninkhof y McGillis, 1999; Borges *et al.*, 2004), el flujo de CO₂ en promedio difiere en más del 140 % con respecto al flujo de CO₂ promedio medido en la zona costera de Punta Morro.

La diferencia en la magnitud de la velocidad de transferencia de CO₂ calculada en este trabajo y las reportadas por otros autores puede ser el resultado de utilizar mediciones atmosféricas realizadas en diferentes sitios (torre de EC en la línea de costa y el sitio de medición de la presión parcial de CO₂ en vecindad con la superficie del mar por medio de la BOC) para cálculo de la velocidad de transferencia de CO₂. En la sección 2.3.6, se identificó que los flujos de CO₂ medidos en la torre de EC en la línea de costa son representativos de un área determinada, cuya longitud de la zona costera al mar es de ~ 3 km. Dentro de esta área, la contribución principal de las fuentes al flujo de CO₂ ocurre aproximadamente en los primeros 100–400 y a esta distancia de la zona costera de Punta Morro se presenta la zona de rompientes. Debido a la presencia de la zona de rompientes, se podría estar intensificando la captura de CO₂ por el rompimiento del oleaje como se sugirió anteriormente.

Se debe considerar que durante la campaña de mediciones, la distribución espacial de la concentración del CO₂ no fue homogénea, que es una de las características que se consideraron en la estimación de flujos por el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas (ec. (12)). Foken *et al.* (2012a) indica que cuando no es posible asegurar la homogeneidad espacial de la propiedad que se está estimando en los flujos, es necesario instalar un mínimo de tres torres de mediciones espacialmente distribuidas donde se tenga información del perfil vertical de la propiedad a medir, de tal forma que sea posible incluir la contribución de los gradientes verticales y horizontales al flujo estimado por el método de correlación de las fluctuaciones turbulentas.

Cuando se evaluaron las velocidades propuestas en este trabajo se identificó que aunque se está lejos de explicar correctamente el flujo de CO_2 medido en la zona costera a través de una representación como la que se propone (ec. [vi]), el error asociado para representar las condiciones del flujo de CO_2 medido en la zona costera de Punta Morro es menor, por lo que la estimación del flujo se mejora al incluir explícitamente la altura significativa del oleaje en la expresión de la velocidad de transferencia de CO_2 .

4.5. Conclusiones

Se identificó el oleaje incidente a la región costera de Punta Morro como un forzador dinámico de la superficie del mar, el cual modula en cierta medida las características de la concentración de CO_2 y la temperatura cerca de la superficie, así como la transferencia de CO_2 a través de la interfase entre el océano y la atmósfera. Por consiguiente, para representar el flujo de CO_2 de esta región a través de una ecuación paramétrica, resulta necesario incluir información del oleaje en la velocidad de transferencia de CO_2 . Sin embargo se debe tener presente que existen otros procesos físicos y biológicos que también modulan las características de la región.

Durante el periodo de mediciones, la zona costera de Punta Morro se comportó como un sumidero de CO_2 (captura de CO_2) con valor promedio de $-4.62 \pm 4.66 \mu\text{atm}$. Se presentaron eventos de surgencia costera, que determina las características del agua de mar (temperatura, concentración de CO_2 , entre otras) en el interior de la Bahía de Todos Santos (tanto en superficie como en toda la columna de agua), por lo que es un proceso que modula el flujo de CO_2 entre el océano y la atmósfera en la zona costera.

El flujo de CO_2 medido en la zona costera de Punta Morro no puede ser representado correctamente al considerar la ecuación propuesta en éste trabajo (ec. [vi]). A pesar de esto, se identificó que al incluir la altura significativa del oleaje en la formulación de la velocidad de transferencia de CO_2 se mejora la estimación del flujo de CO_2 .

Para mejorar el cálculo de la velocidad de transferencia de CO_2 , resulta necesario: identificar el error asociado al presentarse gradientes (horizontales y verticales) de la concentración en el sitio de estudio y así mejorar la estimación del flujo de CO_2 , asegurar que la muestra de

aire medida sea la misma para el cálculo de los flujos de CO_2 ($F_{\text{CO}_2}^{[EC]}$) y la presión parcial de CO_2 , y tener mediciones de la temperatura superficial del mar en el mismo sitio de medición de la presión parcial de CO_2 en el agua de mar.

Para mejorar el entendimiento sobre el efecto del oleaje en la velocidad de transferencia de CO_2 , se sugiere obtener información de la mezcla generada por el oleaje, así como ampliar el periodo de mediciones para representar como se produce el flujo de CO_2 bajo diferentes condiciones de intensidad de oleaje y viento.

Literatura citada

- Álvarez, M., Fernández, E., y Pérez, F. F. (1999). Air—sea CO₂ fluxes in a coastal embayment affected by upwelling: physical versus biological control. *Oceanologica acta*, **22**(5): 499–515.
- Borges, A., Delille, B., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Abril, G., y Frankignoulle, M. (2004). Gas transfer velocities of CO₂ in three european estuaries (randers fjord, scheldt and thames). *Limnology & Oceanography*, **49**(5): 1630–1641.
- Burba, G. (2013). *Eddy covariance method for scientific, industrial, agricultural and regulatory applications: A field book on measuring ecosystem gas exchange and areal emission rates*. LI-COR Biosciences. 331 p.
- Calva-Chávez, M. A. (2014). *Variación estacional y sinóptica de la trampa de surgencia en la Bahía de Todos Santos B. C.* Tesis de maestría en ciencias, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 49 p.
- Finnigan, J. J., Clement, R., Malhi, Y., Leuning, R., y Cleugh, H. (2003). A Re-Evaluation of Long-Term Flux Measurement Techniques Part I: Averaging and Coordinate Rotation. *Boundary-Layer Meteorology*, **107**(1): 1–48.
- Foken, T., Aubinet, M., y Leuning, R. (2012a). *The Eddy Covariance Method*, pp. 1–19. Springer Netherlands.
- Foken, T., Leuning, R., Oncley, S. R., Mauder, M., y Aubinet, M. (2012b). *Corrections and Data Quality Control*, pp. 85–131. Springer Netherlands.
- Gordon, L. y Lohrmann, A. (2002). Near-shore Doppler current meter wave spectra. En: *Ocean Wave Measurement and Analysis (2001)*. pp. 33–43.
- Gutiérrez-Loza, L. (2016). *Evaluación del efecto del oleaje en la transferencia de gases entre el océano y la atmósfera*. Tesis de maestría en ciencias, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 69 p.
- Hsieh, C.-I., Katul, G., y Chi, T.-w. (2000). An approximate analytical model for footprint estimation of scalar fluxes in thermally stratified atmospheric flows. *Advances in water Resources*, **23**(7): 765–772.
- Kaimal, J. C. y Finnigan, J. J. (1994). *Atmospheric boundary layer flows: their structure and measurement*. Oxford university press.
- Lee, X., Massman, W., y Law, B. (2006). *Handbook of micrometeorology: a guide for surface flux measurement and analysis*, Vol. 29. Springer Netherlands. p. 250.
- Liss, P. y Slater, P. (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**(5438): 181–184.
- Martínez-Osuna, J., Alcaráz, R., Gutiérrez-Loza, L., y Ocampo-Torres, F. (2015). Sistema automático de limpieza para la optimización de la óptica del analizador infrarrojo de gases IRGA LI-7500. En: *55ta. Reunion Anual de la Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, México*.

- Moon, I.-J., Ginis, I., Hara, T., y Thomas, B. (2007). A physics-based parameterization of air-sea momentum flux at high wind speeds and its impact on hurricane intensity predictions. *Monthly weather review*, **135**(8): 2869–2878.
- Mørk, E. T., Sørensen, L. L., Jensen, B., y Sejr, M. K. (2014). Air-sea CO₂ gas transfer velocity in a shallow estuary. *Boundary-Layer Meteorology*, **151**(1): 119–138.
- Ocampo-Torres, F. y García-Nava, H. (2007). La interacción entre el océano y la atmósfera: Aspectos físicos relevantes en la transferencia de gases. En: B. H. de la Torre y Gilberto Gaxiola Castro” (ed.), *Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México*. Instituto Nacional de Ecología, primera edición, capítulo 2, pp. 29–42.
- Smith, S. y Key, G. (1975). Carbon dioxide and metabolism in marine environments. *Limnology and Oceanography*, **20**(3): 493–495.
- Smith, S. D. y Jones, E. P. (1985). Evidence for wind-pumping of air-sea gas exchange based on direct measurements of CO₂ fluxes. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **90**(C1): 869–875.
- Toba, Y. y Koga, M. (1986). A parameter describing overall conditions of wave breaking, whitecapping, sea-spray production and wind stress. En: *Oceanic whitecaps*. Springer, pp. 37–47.
- Van Dijk, A., Moene, A., De Bruin, H., *et al.* (2004). The principles of surface flux physics: theory, practice and description of the ecpack library. *Meteorology and Air Quality Group, Wageningen University, Wageningen, the Netherlands*, p. 99.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **97**(C5): 7373–7382.
- Wanninkhof, R. y McGillis, W. R. (1999). A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters*, **26**(13): 1889–1892.
- Wanninkhof, R., Asher, W. E., Ho, D. T., Sweeney, C., y McGillis, W. R. (2009). Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. *Annual Review of Marine Science*, **1**: 213–244.
- Webb, E. K., Pearman, G. I., y Leuning, R. (1980). Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **106**(447): 85–100.
- Weiss, A., Kuss, J., Peters, G., y Schneider, B. (2007). Evaluating transfer velocity-wind speed relationship using a long-term series of direct eddy correlation CO₂ flux measurements. *Journal of Marine Systems*, **66**(1): 130 – 139. 5th International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces.
- Weiss, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine chemistry*, **2**(3): 203–215.
- Williams, R. G., Follows, M. J., y HANSELL, D. A. (2012). *Ocean Dynamics and the Carbon Cycle: Principles and Mechanisms*, Vol. 25. p. 77.

- Woolf, D. K. (2005). Parametrization of gas transfer velocities and sea-state-dependent wave breaking. *Tellus B*, **57**(2): 87–94.
- Zhao, D., Toba, Y., Suzuki, Y., y Komori, S. (2003). Effect of wind waves on air–sea gas exchange: proposal of an overall CO₂ transfer velocity formula as a function of breaking-wave parameter. *Tellus B*, **55**(2): 478–487.

Apéndice A. Obtención de una ecuación paramétrica del flujo de CO_2

Para la obtener una ecuación paramétrica del flujo de CO_2 , Liss y Slater (1974) propusieron un modelo que considera el intercambio de gases entre el océano y la atmósfera como un sistema de dos capas, donde a su vez cada capa está conformada por dos capas, una de ellas representará los procesos de difusión molecular cercanos a la interfase (sub-capa interior difusiva), mientras que la otra representa los procesos de difusión turbulenta (capa exterior turbulenta) (fig. 31). Aunque la sub-capa difusiva es muy delgada comparada con la capa turbulenta, es ahí donde se presenta la mayor resistencia a la transferencia de gases a través de la interfase (Ocampo-Torres y García-Nava, 2007).

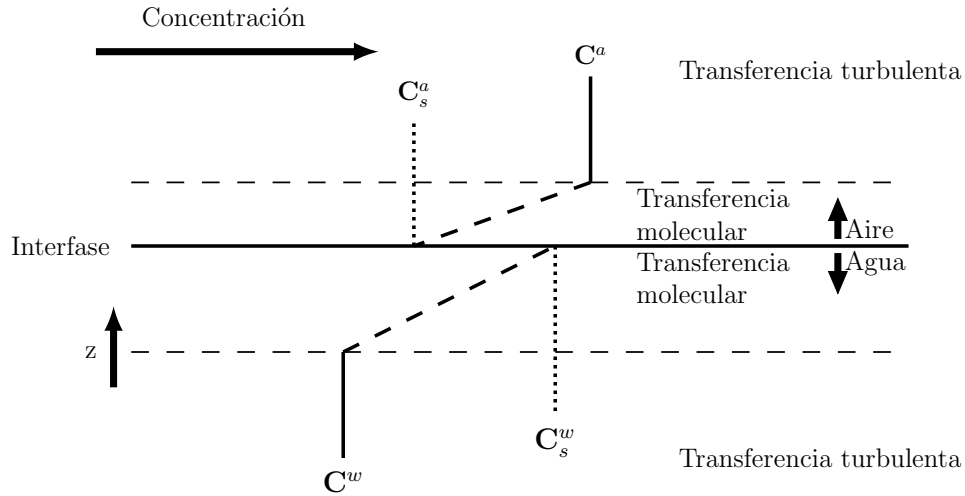


Figura 31: Esquema del modelo de capas para el intercambio de gases entre el océano y la atmósfera. Modificado de Liss y Slater (1974).

A partir del modelo propuesto por Liss y Slater (1974), el transporte a través del sistema de capas se produce mediante difusión molecular, por lo que el flujo de gases entre las capas es posible representarlo a partir de la ley de Fick en la forma uni-dimensional (con z en la dirección vertical)

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (28)$$

En la ec. (28), F es el flujo del gas a través de las capas, D es el coeficiente de difusión molecular en la capa material, y c es la concentración molecular.

En estudios de intercambios de gases, la forma más usual de presentar la ec. (28) está dada por la ec. (29), donde el flujo está dado por unidad de gradiente de concentración y donde Δc es la diferencia entre la concentración entre las capas (de espesor z) y k (denominada constante de intercambio) está dada por la ec. (30) y tiene dimensiones de velocidad.

$$F = k \Delta C \quad (29)$$

$$k = \frac{D}{z} \quad (30)$$

El valor de k depende de muchos factores, donde el grado de turbulencia en ambos lados de la interface y la reactividad química de el gas son los mas importantes.

El reciproco de la constante de intercambio da una medición da la 'resistencia' de el gas, y tiene dimensiones $[T][L]^{-1}$. La resistencia total al intercambio de muchos gases puede ser debido a la combinación de resistencias de la fase líquida y gaseosa,

$$F = k^w(C^w - C_s^w) = k^a(C_s^a - C^a), \quad (31)$$

donde los superíndices a y w corresponden a la capa líquida y gaseosa respectivamente, mientras que el subíndice s hace referencia a la superficie material (interfase). En la interfase, la concentración en ambas capas estarán relacionadas por la constante adimensional de Henry (Williams *et al.*, 2012),

$$H = \frac{C_s^a}{C_s^w}.$$

por lo tanto, la ecuación (31) puede ser reescrita como

$$F = k^w(C^w - C_s^w) = k^a(HC_s^w - C^a). \quad (32)$$

de la ecuación anterior se obtiene

$$C_s^w = \frac{k^a C^a + k^w C^w}{k^w + H k^a}$$

por lo tanto, la ecuación (32) se reescribe como,

$$\begin{aligned} F &= k^w \left(C^w - \frac{k^a C^a + k^w C^w}{k^w + H k^a} \right) = k^a \left(H \left[\frac{k^a C^a + k^w C^w}{k^w + H k^a} \right] - C^a \right) \\ F &= k \left(C^w - \frac{C^a}{H} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

donde k corresponde a la velocidad de transferencia del gas entre ambos sistemas y está definida como

$$k \equiv \left[\frac{H k^a k^w}{k^w + H k^a} \right].$$

El CO₂ es un gas poco soluble en líquidos, por lo tanto $k_g \gg k_l$, por lo que la transferencia se verá principalmente controlada por la fase líquida. Este resultado se obtiene analizando la

expresión de la velocidad de transferencia k .

$$k_{CO_2} = \left[\frac{Hk^a k^w}{k^w + Hk^a} \right] = k^w \left[\frac{1}{1 + \frac{k^w}{Hk^a}} \right] = k^w \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{k^w}{Hk^a} \right)^n \right]$$

Si suponemos que en la parte gaseosa los gradientes verticales de concentración son muy pequeños, y considerando la relación de la solubilidad de Henry:

$$\alpha = C/pC$$

donde α se define como la solubilidad de Henry, C es la concentración de un gas en la fase acuosa y pC corresponde a la presión parcial del gas bajo condiciones de equilibrio.

$$\begin{aligned} C_s &\cong \frac{C^a}{H} = \alpha_s pCO_2^a \\ C^w &= \alpha pCO_2^w \end{aligned}$$

$$F_{CO_2} \cong k_{CO_2} (\alpha pCO_2^s - \alpha_s pCO_2^a) \quad (34)$$

Suponemos que la capa líquida se encuentra bien mezclada, por lo tanto la solubilidad en la interfase es igual a la medida mas profundo ($\alpha_s = \alpha$), la ecuación (34) se reduce a

$$\begin{aligned} F_{CO_2} &= k_{CO_2} \alpha (pCO_2^w - pCO_2^a) \\ &= k_{CO_2} \alpha \Delta pCO_2 \end{aligned} \quad (35)$$

Apéndice B. Experimento de respaldo: validación de mediciones de CO_2 en el aire

Para asegurar que no existieron problemas de calibración de los instrumentos ni errores instrumentales en la captura de datos en el aire, se implementó un experimento de respaldo bajo condiciones controladas, donde se contó con el analizador de gases que estuvo instalado en la torre de EC (*LI-7500*, LI-COR Biosciences), el sensor de presión parcial de CO_2 que estuvo instalado en la BOC (*CO_2 -ProTM Atmosphere*, Pro-Oceanus Systems) y el mismo sistema de adquisición de datos.

Durante el periodo de mediciones se tuvo control de la variación en la concentración de CO_2 , con lo que identificó la respuesta de los sensores a estas variaciones (fig. 35). Se determinó como condiciones estables cuando ambos sensores midieron con valores cercanos a $400 \mu\text{atm}$, que representa la concentración de CO_2 presente en la atmósfera cuando ningún agente externo la modifica directamente.

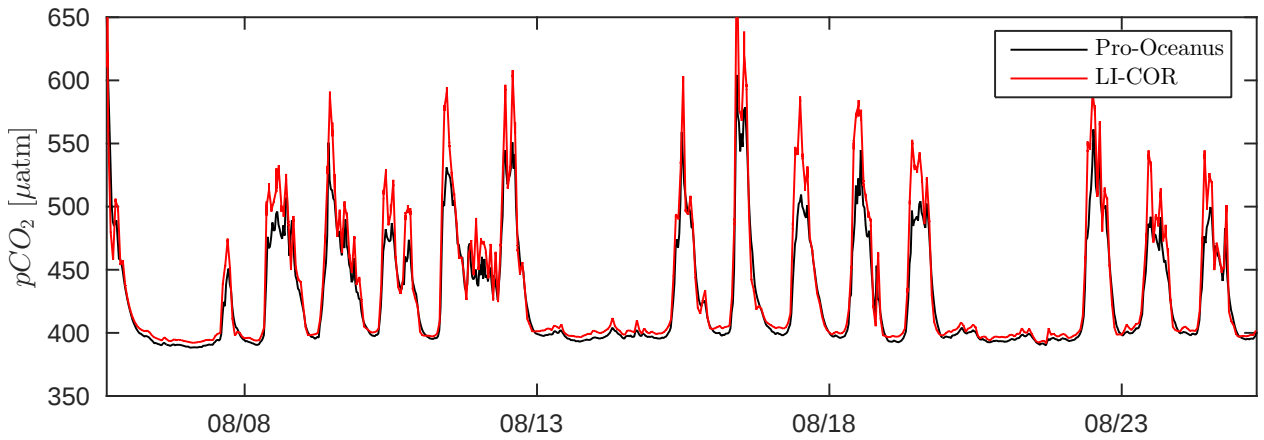


Figura 32: Resultado de la medición bajo condiciones controladas de $p\text{CO}_2$. La Línea roja corresponde a las mediciones realizadas por el analizador de gases, y la línea negra corresponde a la medición realizada por el sensor de $p\text{CO}_2$ CO_2 -Pro (línea negra).

El rango de medición de $p\text{CO}_2$ del sensor Pro-Oceanus es de $0\text{--}600 \mu\text{atm}$, mientras que el rango de la presión parcial de CO_2 dependerá del rango de medición de concentración de CO_2 [$5\text{--}30 \text{ mmol/m}_3$], la presión atmosférica y la temperatura ambiente durante el periodo de medición (fig. 33 y 34). En la fig. 35 se presenta el error relativo entre ambas mediciones calculado a partir de la ec. (36). Los errores relativos más altos se presentaron debido a los diferentes rangos de medición de los sensores (cuando $p\text{CO}_2$ fue mayor a $600 \mu\text{atm}$). Cuando se presentaron variaciones de $p\text{CO}_2$ que no superaron las $600 \mu\text{atm}$, el error relativo máximo fue $\sim 10\%$.

$$\text{Error relativo} = \frac{p\text{CO}_2(\text{Pro-Oceanus}) - p\text{CO}_2(\text{LI-COR})}{p\text{CO}_2(\text{Pro-Oceanus})} \quad (36)$$

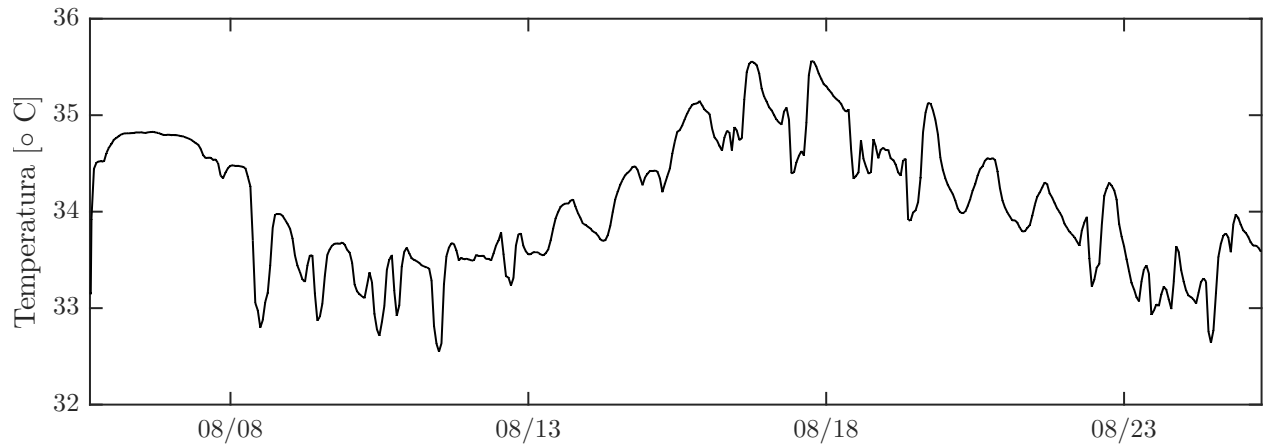


Figura 33: Resultado de la medición bajo condiciones controladas de la temperatura del aire.

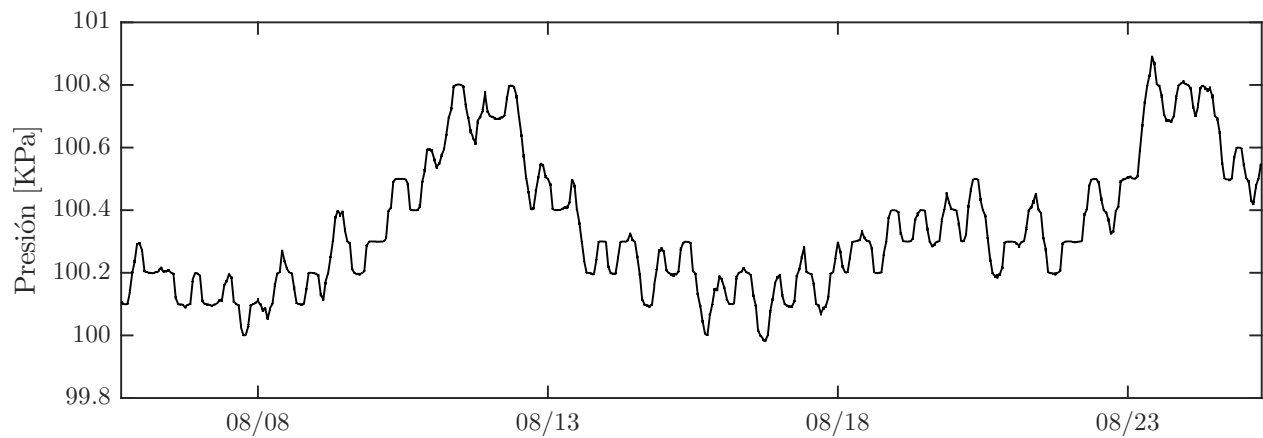


Figura 34: Resultado de la medición de la presión atmosférica durante el experimento controlado de temperatura y presión parcial de CO_2 .

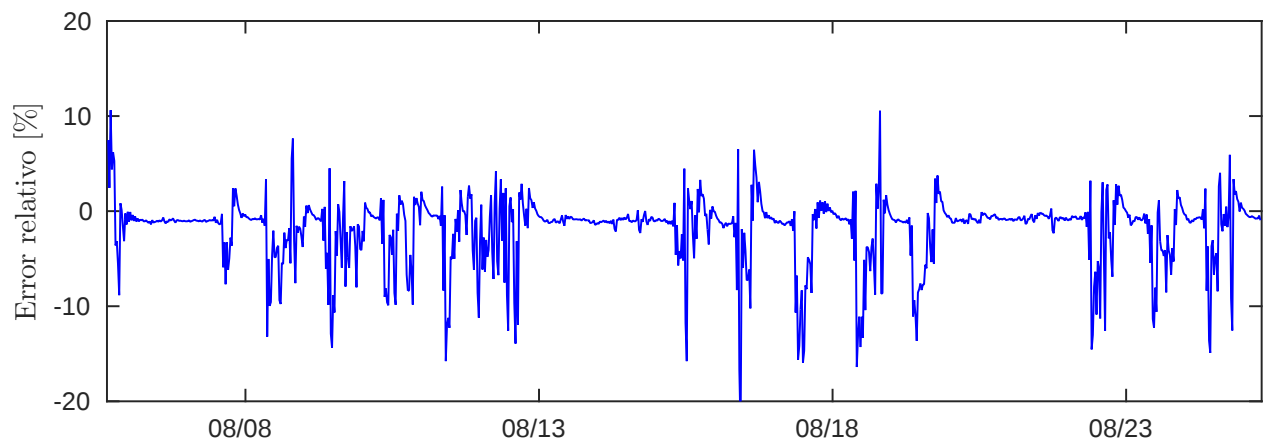


Figura 35: Resultado del cálculo del error relativo entre las mediciones de la presión parcial de CO_2 bajo condiciones controladas.