

Relación pH-densidad en el agua de mar

pH-density relationships in seawater

J. Martín Hernández-Ayón^{1*}

Alberto Zirino²

S.G. Marinone³

Raúl Canino-Herrera⁴

M. Salvador Galindo-Bect¹

¹ Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, CP 22800, Baja California, México
*E-mail: jmartin@uabc.mx

² Marine Research Division (0202)
Scripps Institution of Oceanography
University of California, San Diego
La Jolla, CA 92093, USA

³ CICESE
Departamento de Oceanografía Física
Apartado postal 2732
Ensenada, Baja California, México

⁴ Facultad de Ciencias Marinas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, CP 22800, Baja California, México

Recibido en octubre de 2001; aceptado en diciembre de 2002

Resumen

Se encontró una relación entre el pH y la densidad de aguas superficiales y subsuperficiales de una región de la Antártica y las de la costa oeste de Baja California. En las aguas de la Antártica, el pH se encontró bien correlacionado con la densidad y la salinidad pero no con la temperatura porque la estabilidad de la columna de agua era controlada por la salinidad. En la costa occidental de Baja California se encontró lo opuesto, dado que la densidad era controlada por temperatura. Esto demuestra que el pH sigue a la densidad, independientemente de qué la controle. De acuerdo con los resultados de este trabajo, se sugiere que la relación pH-densidad puede ser una opción importante en el desarrollo de algoritmos para monitoreos de CO₂ a partir de imágenes de satélite.

Palabras clave: pH-densidad, pH-salinidad, pH-temperatura, pCO₂, imágenes de satélite.

Abstract

In surface waters from the Southern Ocean and from the west coast of Baja California, a relationship was found between pH and water column density. In the Southern Ocean, pH was found to correlate well with density and salinity but not with temperature because water column stability was due to salinity. The opposite was found on the west coast of Baja California, where density was controlled by temperature. This demonstrates that pH follows density independently of what controls it. According to the results of this work, we suggest that pH-density correlations may be an important option in the development of algorithms for monitoring CO₂ from satellite imagery.

Key words: pH-density, pH-salinity, pH-temperature, satellite imagery, pCO₂.

Introducción

En diversas áreas del mundo el pH y la $p\text{CO}_2$ de aguas superficiales tienden a mostrar la misma estructura que la temperatura y los pigmentos (Zirino *et al.*, 1986; Fuhrmann y Zirino, 1988; Watson *et al.*, 1991, Zirino *et al.*, 1997). En realidad estas variables frecuentemente están relacionadas linealmente, no obstante que el pH contiene información física y química. Sin embargo, en las aguas frías del Polo Sur la situación es diferente. De acuerdo con Robertson y Watson (1995), “no se encontró correlación entre los niveles del dióxido de carbono (CO_2) y la temperatura”. De igual manera, Bellerby *et al.* (1995) midieron el pH y la $p\text{CO}_2$ en las aguas de la Antártica cerca de la Isla Elefante, y encontraron una buena correlación entre pH y $p\text{CO}_2$ con la salinidad, pero no con la temperatura.

El primer caso, donde el pH se correlaciona con la temperatura, se puede explicar de la siguiente manera: en ausencia de procesos biológicos, el valor del pH del océano llega a ser de 8.10 ± 0.02 (en la escala de protones totales), independientemente de la temperatura (Zirino *et al.*, 1986). Este es el pH obtenido cuando el dióxido de carbono, en forma de gas como ácido carbónico, y los iones carbonato o bicarbonato alcanzan el equilibrio con el CO_2 atmosférico. El pH permanece relativamente constante con respecto a la latitud porque a mayor temperatura se incrementa la disociación del bicarbonato, pero igualmente disminuye la solubilidad. En general, el pH se parece a la temperatura porque, en la zona eufótica, la radiación solar calienta el agua y la fotosíntesis utiliza el CO_2 simultáneamente para aumentar el pH mediante $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ (Zirino *et al.*, 1997). En las aguas profundas, la reacción ocurre en la dirección opuesta.

El segundo caso, donde el pH sigue a la salinidad, corresponde a aguas del océano del Sur. En esta área, el agua de mar es fría todo el año, y la fuerte mezcla transporta nutrientes y carbón inorgánico a la superficie. La productividad primaria es menos limitada por disponibilidad de nutrientes, que por la fuerte variación estacional de incidencia de luz, y la estabilidad de la columna de agua de mar es promovida por la presencia de agua dulce en la superficie. En ambos casos, ya sea la Antártica o las aguas de la costa occidental de Baja California, la respiración produce CO_2 y baja el pH en las aguas sub-superficiales de la zona eufótica. Por tanto, el pH y la temperatura, de manera normal, varían directamente mientras que en aguas polares el pH y la salinidad varían inversamente. En todos los casos, pH, temperatura y salinidad parecen estar relacionados, aun cuando las variables representan procesos totalmente distintos.

El propósito de este trabajo es evaluar la relación entre el pH y la densidad analizando las relaciones pH-salinidad y pH-temperatura en aguas superficiales y subsuperficiales de áreas frías y templadas. Este estudio permitirá tener un mejor entendimiento del fenómeno y la relación de observaciones superficiales con procesos hidrológicos subsuperficiales.

Introduction

In many areas, the pH and $p\text{CO}_2$ of surface waters tend to show the same features as temperature and pigment (Zirino *et al.*, 1986; Fuhrmann and Zirino, 1988; Watson *et al.*, 1991, Zirino *et al.*, 1997). Indeed, they are often linearly related, despite the fact that the pH contains both physical and biological information. However, in the Southern Ocean, things are different. According to Robertson and Watson (1995), “no correlation between carbon dioxide levels and sea surface temperature was found”. Similarly, Bellerby *et al.* (1995) measured pH and $p\text{CO}_2$ in the Antarctic water near Elephant Island and found a good correlation between pH, $p\text{CO}_2$ and salinity, but no correlation with temperature.

The first case, where pH follows temperature, can be explained as follows: in the absence of biological processes, the pH of ocean water will be about 8.10 ± 0.02 (total hydrogen scale) irrespective of temperature (Zirino *et al.*, 1986). This is the value attained when carbon dioxide gas, carbonic acid, bicarbonate and carbonate ions in the water reach equilibrium with atmospheric CO_2 . The equilibrium pH stays relatively constant with latitude because higher temperatures lead to both increased dissociation of bicarbonate ion and decreased solubility. In general, pH resembles temperature because in the euphotic zone, solar radiation simultaneously warms the water and drives photosynthesis, which removes CO_2 to raise the pH, *viz.*, $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ (Zirino *et al.*, 1997). In deep waters, the reaction proceeds in the opposite direction.

The second case, where pH follows salinity, corresponds to water from the Southern Ocean. In this area, seawater is cold all year round, and vigorous mixing brings nutrients and inorganic carbon to the surface. Primary production is limited less by nutrient availability than by the strongly seasonal variations in light incidence and stability of the water column which is promoted by the presence of fresher water at the surface. In both the Antarctic and on the west coast of Baja California, respiration produces CO_2 and lowers the pH in aphotic sub-surface waters. Therefore, pH and temperature normally vary directly and in polar waters, pH and salinity generally vary inversely. In all cases, pH, temperature and salinity appear to be related, even though they represent totally different processes.

The purpose of this paper is to evaluate the relationship between pH and density by looking at the relationship between pH-salinity and pH-temperature in areas with cold and warm surface and vertical waters. This study leads to a better understanding of the phenomenon and relates the surface observations to sub-surface hydrographic structures.

Methodology

Data are presented from two areas where the physical and chemical conditions are very different: the Antarctica and the west coast of Baja California (WCBC).

Metodología

Se utilizaron dos áreas de estudio con condiciones de temperatura y salinidad diferentes: la Antártica y la costa occidental de Baja California (WCBC).

En la Antártica, las mediciones se realizaron a bordo del B/O ruso *Yuzhmorgeologiya*, durante la expedición AMLR (Antarctic Marine Living Resources), en marzo de 1997 (fig. 1). Se realizaron mediciones continuas de temperatura y salinidad utilizando un termosalinómetro Sea-Bird modelo SBE21, y las mediciones fueron grabadas y combinadas con un sistema de posición geográfica (GPS). Los datos se recolectaron por computadora cada minuto utilizando una tarjeta serial múltiple GTEK. Para las mediciones de pH, el flujo de agua de mar era conducido dentro de un *manifold* de teflón que adentro contenía un electrodo de combinación Corning de pH. Los milivolts del sensor de pH obtenidos de un potenciómetro Orion 520A fueron grabados en disco duro utilizando la comunicación RS232. El electrodo se mantuvo operando del 13 al 21 de marzo, pero en este trabajo sólo se presentan los datos del 16 al 21, que corresponden al área de la Antártica. Las calibraciones se desarrollaron usando amortiguadores de amino-piridina y trishidroximetilaminometano, o *tris* (Millero *et al.*, 1993; DOE, 1994; DelValls y Dickson, 1998). Se realizaron tres calibraciones durante el periodo de nueve días de muestreo y se grabaron las calibraciones por temperatura. Los milivolts fueron normalizados a 2°C usando la ecuación de Fuhrmann y Zirino (1988), con el objetivo de quitar la dependencia por temperatura y así evaluar sólo las variaciones de pH producidas por cambios de CO₂. En este trabajo sólo se presentan 2 de los 16 perfiles efectuados en los alrededores de la Isla Elefante en la Antártica y se les identificó como A₁ y A₂ (fig. 1). En cada perfil se midió pH, temperatura y salinidad utilizando un CTD Sea-Bird modelo SBE-19. Los datos se registraron a una velocidad de 0.5 m s⁻¹ con el instrumento en la forma autónoma. La densidad fue derivada de los sensores de salinidad y temperatura. El sensor de pH se calibró en la forma antes mencionada.

Las mediciones en la WCBC se hicieron a bordo del B/O mexicano *Francisco de Ulloa*, como parte de la expedición MEGAMARCO-II del 9 al 11 de marzo de 1997, cuya trayectoria fue de Ensenada, Baja California, a La Paz, Baja California Sur, en México (fig. 2). En esta área se midió pH, temperatura y salinidad utilizando un CTD Idronaut Ocean Seven 317 instalado en flujo continuo. La ruta de muestreo se registró utilizando un GPS del barco que se combinó con los demás sensores.

En la región del Golfo de California se seleccionaron dos perfiles profundos designados G₁ y G₂. Se obtuvieron dos perfiles de dos días distintos en cada estación (fig. 2). Los perfiles de pH, temperatura y salinidad también se realizaron con el CTD Idronaut Seven 317. Los datos fueron recolectados a una velocidad de 0.2 m s⁻¹ y grabados de manera autónoma por el instrumento. En ambos casos, las mediciones de pH fueron calibradas de la misma forma que con el sistema de flujo continuo.

In the Antarctic, measurements were made aboard the Russian R/V *Yuzhmorgeologiya* during Leg II of the AMLR (Antarctic Marine Living Resources) expedition in March 1997 (fig. 1). Sea temperature and salinity data from a Sea-Bird SBE21 thermosalinograph were collected, multiplexed and combined with Global Positioning System (GPS) navigational information. A Data World computer equipped with a GTEK multiple serial port card was used to acquire, display and store the data at one-minute intervals. For pH measurements, seawater was conducted into a specially-machined Teflon manifold containing a Corning combination pH electrode. The millivolt response of the pH electrode was obtained with an Orion 520A pH-meter and recorded on a hard disk using RS232 communication. The electrode was kept operational in the flowing stream from 13 to 21 March, but in this work only data from 16 to 21 March are presented, corresponding to the Antarctic area. Calibration was performed using standard seawater buffers of aminopyridine and trishydroxymethylaminomethane, or *tris* (DOE, 1994; Millero *et al.*, 1993; DelValls and Dickson, 1998). Three calibrations were made during the nine-day period and the calibration

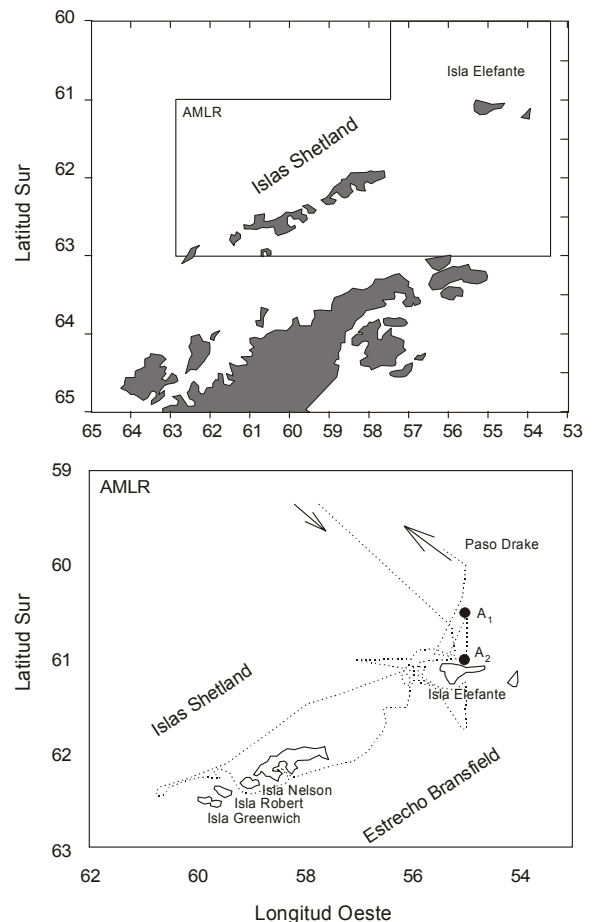


Figura 1. Área de estudio de la Antártica. A₁ y A₂ indican los puntos donde se realizaron los perfiles.

Figure 1. Sampling area in Antarctica. A₁ and A₂ indicate the stations where the profiles were done.

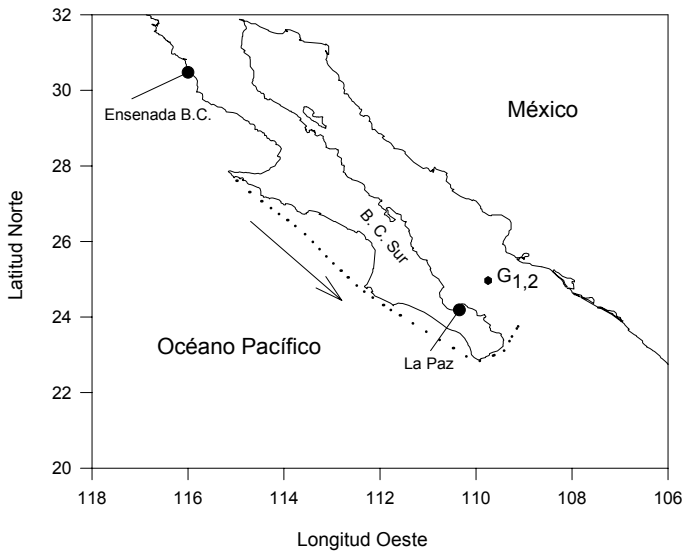


Figura 2. Área de estudio en la costa oeste de Baja California. G₁ y G₂ indican los puntos donde se realizaron los perfiles.

Figure 2. Sampling area in the west coast of Baja California. G₁ and G₂ indicate the stations where the profiles were done.

Precisión y exactitud de las mediciones de pH

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

Resultados

Flujo continuo

Los datos obtenidos de las mediciones continuas a bordo del *Yuzhmoregeologiya* y del *Francisco de Ulloa* se presentan en las figuras 3 y 4, respectivamente. Para ambos casos, se graficaron temperatura, pH y salinidad en función del tiempo. Para el transecto de la Antártica, el pH y la temperatura no presentan una concordancia clara, y la salinidad tiene una forma muy similar al pH pero inversa (fig. 3). En la figura 4 se observa lo opuesto, existiendo una mayor similitud entre las características del pH y la temperatura. Sin embargo, en pequeñas áreas el pH y la salinidad son similares. Se puede observar que las variaciones de temperatura y salinidad para las mediciones en la Antártica fluctuaron entre 1°C y 4°C ($\Delta T = 3^\circ\text{C}$) (fig. 3b) y para la WCBC, entre 15°C y 22°C ($\Delta T = 7^\circ\text{C}$) (fig. 4b). Las variaciones de salinidad fueron de 33.7 a 34.2 ($\Delta S = 0.5$) en la Antártica (fig. 3c) y de 34.5 a 35.5 ($\Delta S = 1$) en

temperatura was recorded. The millivolt values were normalized at 2°C using the Fuhrmann and Zirino (1988) equation, with the objective of removing the temperature dependency in order to evaluate only the pH variations produced by CO₂ changes. In this work, only 2 of the 16 profiles completed around the Elephant Island area are presented, and they are referred to as A₁ and A₂ (fig. 1). In each profile, pH, temperature and salinity were measured using a Sea-Bird-19 CTD. The data were recorded at 0.5 m s⁻¹ intervals on the downcast and recorded autonomously by the instrument. The density was derived from salinity and temperature sensors. The pH sensor was calibrated as mentioned.

The measurements in the WCBC area were made aboard the Mexican R/V *Francisco de Ulloa*, as part of the MEGAMARCO-II expedition from 9 to 11 March 1997, following a direct course from Ensenada, Baja California, Mexico, to La Paz, Baja California Sur, Mexico (fig. 2). In this area, salinity, temperature and pH were measured using the sensor from an Idronaut Ocean Seven 317 CTD installed as a flow system. The cruise track was registered by a GPS from the ship and was combined with data from the other sensors.

In the Gulf of California, two deep profiles were selected for study and are marked as stations G₁ and G₂. Two profiles were obtained on two different days at each station (fig. 2); pH, temperature and salinity profiles were also collected and the Idronaut Ocean Seven 317 CTD was used. Data were collected at 0.2 m s⁻¹ intervals on the downcast and recorded autonomously by the instrument. In both cases, the two profiles correspond to a water column with and without stratification; the pH measurements were calibrated in the same way as with the underway system.

Precision and accuracy of pH measurements

The precision of the pH underway determinations has been determined by Fuhrmann and Zirino (1988) to be ± 0.003 pH units. We expect the precision of the CTD measurement to be similar. However, the manufacturer of the Sea-Bird instrument chose to truncate the millivolt output in the software to give pH values of ± 0.01 pH units. The accuracy of pH determinations, using seawater-based standards, under ideal calibration conditions can be as good as ± 0.002 pH units (Millero *et al.*, 1993). For the purposes of this work, we will assume that the accuracy is ± 0.01 pH units.

Results

Underway data

The underway data collected aboard the *Yuzhmoregeologiya* and *Francisco de Ulloa* are presented in figures 3 and 4, respectively. In both cases, temperature, pH and salinity were plotted as a function of travel time. For the Antarctic transect, the pH-temperature relation is not clear, and the salinity trace is similar but inverse to pH (fig. 3). The opposite is observed in

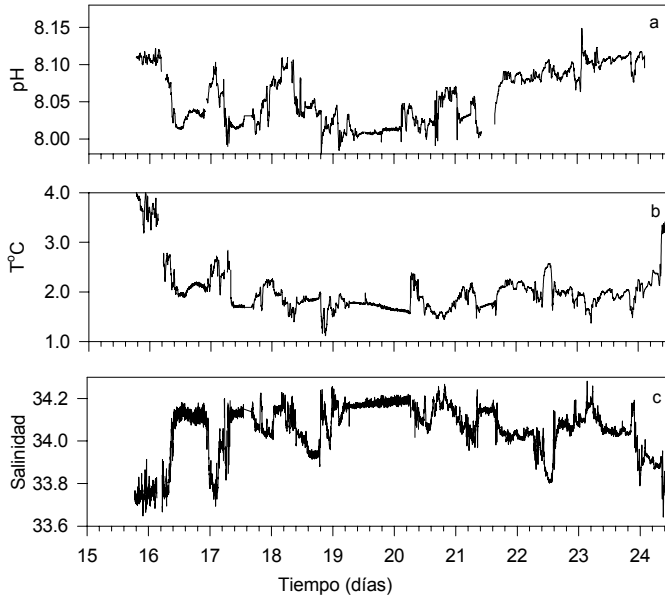


Figura 3. Mediciones en flujo continuo de (a) pH, (b) temperatura y (c) salinidad para la Antártica.
Figure 3. Underway data for (a) pH, (b) temperature and (c) salinity from Antarctica.

la WCBC (fig. 4c). Al comparar ambos lugares se pueden notar las diferencias mayores encontradas de temperatura y salinidad para las aguas de la WCBC. La figura 5 muestra los valores de pH y densidad para ambos lugares. En ambas regiones, el pH sigue a la densidad. La tabla 1 muestra los coeficientes de correlación para los datos superficiales correspondientes a los datos mostrados en las figuras 3 y 4 para la Antártica y la WCBC. La tabla 1a muestra una buena correlación entre la

Tabla 1. Coeficiente de correlación (r) entre los parámetros medidos en flujo continuo. Para la Antártica se consideraron datos de 1°C a 4°C ($n = 10595$, $P < 0.05$). Para la costa oeste de Baja California (WCBC), $n = 4967$ y $P < 0.05$.

Table 1. Correlation coefficient (r) between the parameters measured underway. For the Antarctic, data from 1°C to 4°C were considered ($n = 10595$, $P < 0.05$). For the west coast of Baja California (WCBC), $n = 4967$ and $P < 0.05$.

	Temperatura	Salinidad	pH
(a) Antártica			
Temperatura			
Salinidad	-0.83		
pH _{2°C}	0.66	-0.69	
Densidad	-0.91	-0.96	-0.69
(b) WCBC			
Temperatura			
Salinidad	0.92		
pH _{25°C}	0.71	-0.59	
Densidad	-0.92	-0.72	-0.71

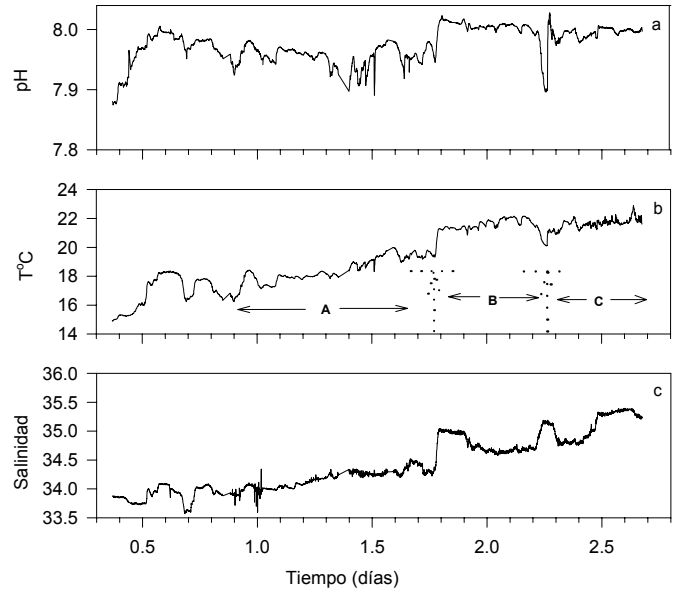


Figura 4. Mediciones en flujo continuo de (a) pH, (b) temperatura y (c) salinidad para la costa oeste de la Baja California. A, B y C indican la presencia de tres tipos de agua que corresponden, respectivamente, al agua de la Corriente de California, Agua Ecuatorial Subtropical y Agua del Golfo de California.
Figure 4. Underway data for (a) pH, (b) temperature and (c) salinity from the west coast of Baja California. A, B and C indicate the presence of three water types that correspond to California Current Water, Equatorial Subtropical Water and Gulf of California Water, respectively.

figure 4, where similar features between pH and temperature are found. However, in small areas, pH and salinity look similar. It can be observed that temperature ranged from 1°C to 4°C ($\Delta t = 3^\circ\text{C}$) in Antarctica (fig. 3b) and from 15°C to 22°C ($\Delta t = 7^\circ\text{C}$) for the WCBC (fig 4b). Salinity variations were from 33.7 to 34.2 ($\Delta S = 0.5$) in Antarctica (fig. 3c) and from 34.5 to 35.5 ($\Delta S = 1$) for the WCBC (fig. 4c). Comparing both places, higher differences in temperature and salinity were found in the WCBC water. Figure 5 shows pH and density in both places. In both regions, pH follows density. Table 1 shows the correlation coefficients for surface data in Antarctica and the WCBC for the variables shown in figures 2 and 3. Table 1a shows a good correlation between density and temperature ($r = -0.91$), but a better correlation between density and salinity ($r = -0.96$). The table also shows that the correlation between pH and temperature was $r = 0.66$, but slightly better between pH and salinity and/or density ($r = -0.69$). In the WCBC waters (table 1b), density had a high correlation with temperature ($r = -0.92$) and low with salinity ($r = -0.72$), while pH had a low correlation with salinity ($r = 0.59$) and high with temperature ($r = 0.71$).

figure 4, where similar features between pH and temperature are found. However, in small areas, pH and salinity look similar. It can be observed that temperature ranged from 1°C to 4°C ($\Delta t = 3^\circ\text{C}$) in Antarctica (fig. 3b) and from 15°C to 22°C ($\Delta t = 7^\circ\text{C}$) for the WCBC (fig 4b). Salinity variations were from 33.7 to 34.2 ($\Delta S = 0.5$) in Antarctica (fig. 3c) and from 34.5 to 35.5 ($\Delta S = 1$) for the WCBC (fig. 4c). Comparing both places, higher differences in temperature and salinity were found in the WCBC water. Figure 5 shows pH and density in both places. In both regions, pH follows density. Table 1 shows the correlation coefficients for surface data in Antarctica and the WCBC for the variables shown in figures 2 and 3. Table 1a shows a good correlation between density and temperature ($r = -0.91$), but a better correlation between density and salinity ($r = -0.96$). The table also shows that the correlation between pH and temperature was $r = 0.66$, but slightly better between pH and salinity and/or density ($r = -0.69$). In the WCBC waters (table 1b), density had a high correlation with temperature ($r = -0.92$) and low with salinity ($r = -0.72$), while pH had a low correlation with salinity ($r = 0.59$) and high with temperature ($r = 0.71$).

Profiles

For each geographic area, figures 6–9 show two distinct situations: one where the column of seawater is strongly stratified and the second where the column is weakly stratified. For

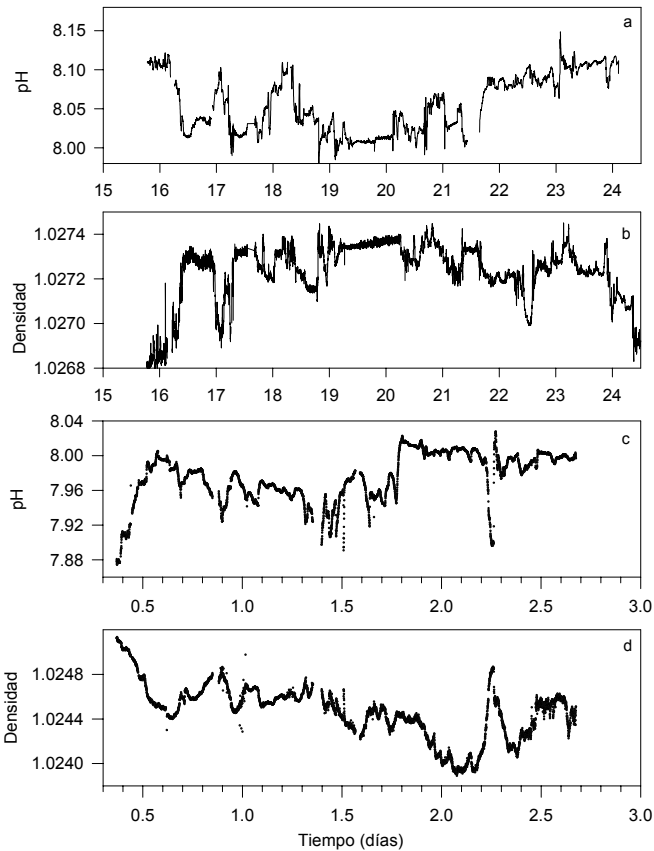


Figura 5. Figura que muestra las características para el pH y densidad para la Antártica (a y b) y para la costa oeste de Baja California (c y d).
Figure 5. Characteristics of pH and density for Antarctica (a and b), and the west coast of Baja California (c and d).

densidad y la temperatura ($r = -0.91$); sin embargo, fue aún mejor con la salinidad ($r = -0.96$). La tabla también muestra una correlación entre pH y temperatura de $r = 0.66$, pero ésta fue ligeramente mejor entre el pH y la salinidad y/o densidad ($r = -0.69$). En las aguas de la WCBC (tabla 1b), la densidad presentó una alta correlación con la temperatura ($r = -0.92$) y baja con la salinidad ($r = -0.72$). El pH en esta región tuvo una correlación baja con la salinidad ($r = 0.59$) y alta con la temperatura ($r = 0.71$).

Perfiles

Las figuras 6 a 9 muestran dos situaciones para cada área geográfica: una en que la columna de agua está fuertemente estratificada y la otra donde la columna está débilmente estratificada. Para el caso donde existe estratificación, independientemente de si las aguas son polares o tropicales, el pH sigue a la densidad, siendo ésta controlada ya sea por la temperatura o por la salinidad (figs. 6, 7). Cuando la estratificación es débil y la columna está relativamente bien mezclada, las cuatro variables se correlacionan de manera muy similar (figs. 8, 9).

En lugares donde hubo estratificación fuerte, como en la Antártica, la temperatura varió de -0.3°C a 2°C , y la salinidad de 33.9 a 34.6 (fig. 6). Para las aguas de la WCBC, los intervalos de

the stratified case, regardless of whether the waters are polar or tropical, pH follows density, be it controlled by either temperature or salinity (figs. 6, 7). When the stratification is weak and the water column is relatively well-mixed, all four variables correlate more or less equally (figs. 8, 9).

Where there was strong stratification, as in Antarctica, temperature and salinity ranged from -0.3°C to 2°C and from 33.9 to 34.6, respectively (fig. 6). For the WCBC waters, temperature ranged from 16°C to 20.5°C and salinity from 35 to 35.35 (fig. 7).

Figures 6 and 7 also present the correlation coefficient values for the different combinations between pH and the other variables. A high negative correlation exists in Antarctic water for density-salinity, density-pH and salinity-pH (fig. 6).

Weakly stratified waters, be they polar or tropical, show that physical mixing makes all profiles appear similar, regardless of what controls density ($r > 0.99$) (figs. 8, 9).

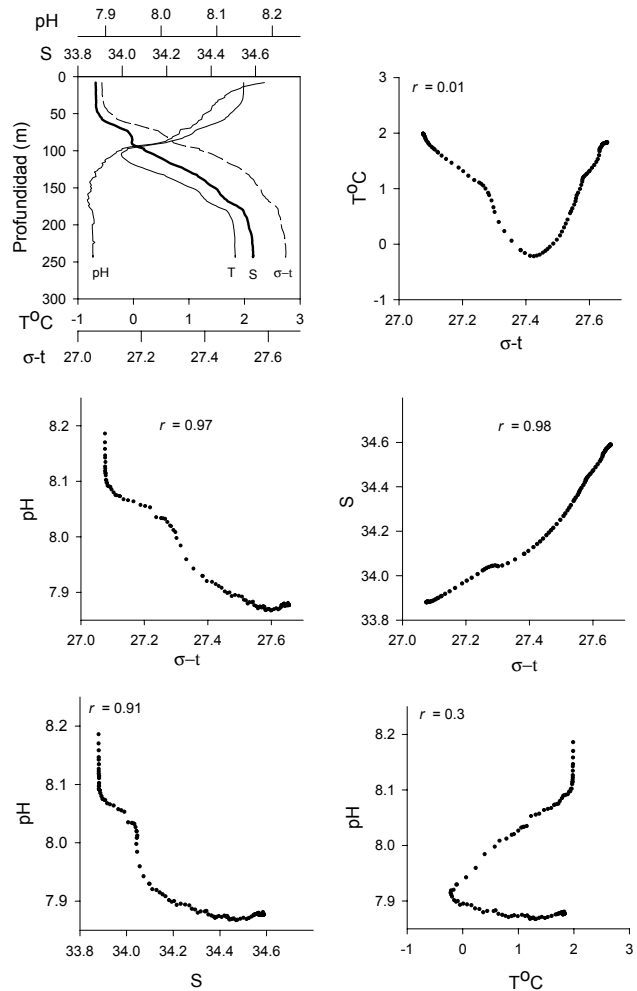


Figura 6. Aguas estratificadas de la Antártica: perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación A₁ correspondiente a la zona estratificada. Se presentan, además, las correlaciones (r) entre: σ -t vs. T, σ -t vs. pH, σ -t vs. S, S vs. pH y T vs. pH.

Figure 6. Stratified Antarctic Water: profiles of temperature, pH, salinity and σ -t from station A₁. In this graph, five possible correlations are shown: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH and T vs pH, with the corresponding r .

temperatura y salinidad fueron de 16°C a 20.5°C y de 35 a 35.35, respectivamente (fig. 7).

En las figuras 6 y 7 se muestran, además, las correlaciones para las diferentes combinaciones entre el pH y las otras variables. En las aguas de la Antártica, existe una correlación alta entre la densidad-salinidad, densidad-pH y salinidad-pH (fig. 6).

En las aguas débilmente estratificadas, tanto en los polos como en el trópico, la mezcla física hace que todos los perfiles se vean similares, independientemente de lo que controle la densidad ($r > 0.99$) (figs. 8, 9).

Discusión

Se ha documentado que el pH se correlaciona de manera directa con la temperatura en aguas tropicales superficiales;

Discussion

It has been reported that surface pH correlated directly with surface temperature in tropical waters; also, it has been speculated that this would be true in any water where the density structure is determined by temperature (Zirino and Lieberman, 1985; Zirino *et al.*, 1986; Zirino *et al.*, 1997). This relation was attributed to biological rather than physical and chemical effects. In the Antarctic, in general, we found that pH had better correlation with salinity than with temperature, because it is salinity that determines the near surface density structure and column stability. While surface temperature changes with the seasons are small, the vast geographical expanse of the Southern Ocean remains essentially a homogeneous cold-water body throughout the year. Figures 3, 5a-b and 6 show that density had the same shape as salinity in both the horizontal

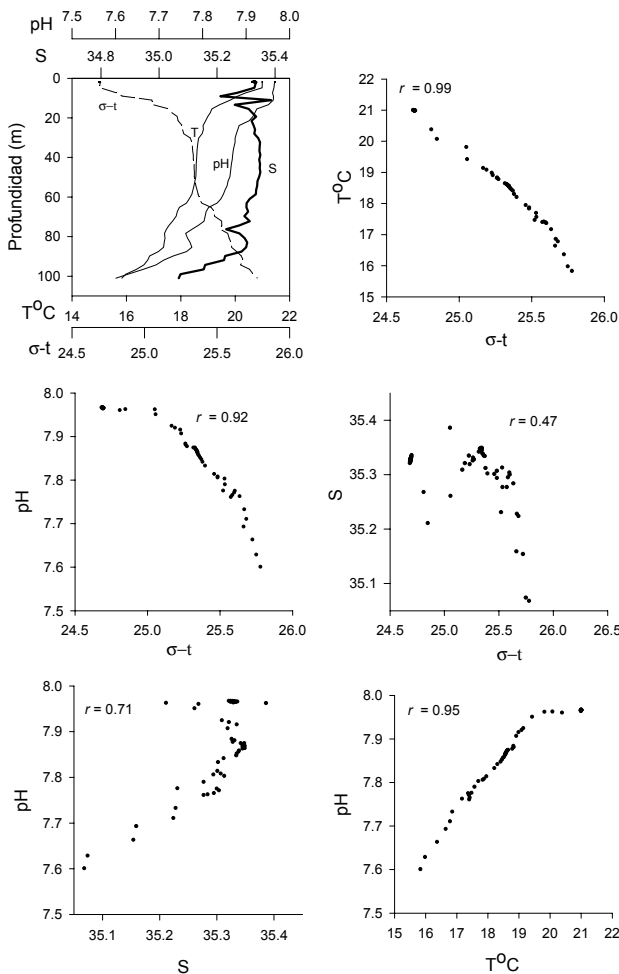


Figura 7. Aguas estratificadas de Baja California: perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación G₁, correspondiente a la zona estratificada. Se presentan, además, las correlaciones (r) entre: σ -t vs. T, σ -t vs. pH, σ -t vs. S, S vs. pH y T vs. pH.

Figure 7. Stratified Baja California Water: profiles of temperature, pH, salinity and σ -t from station G₁. In this graph, five possible correlations are shown: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH and T vs pH, with the corresponding r .

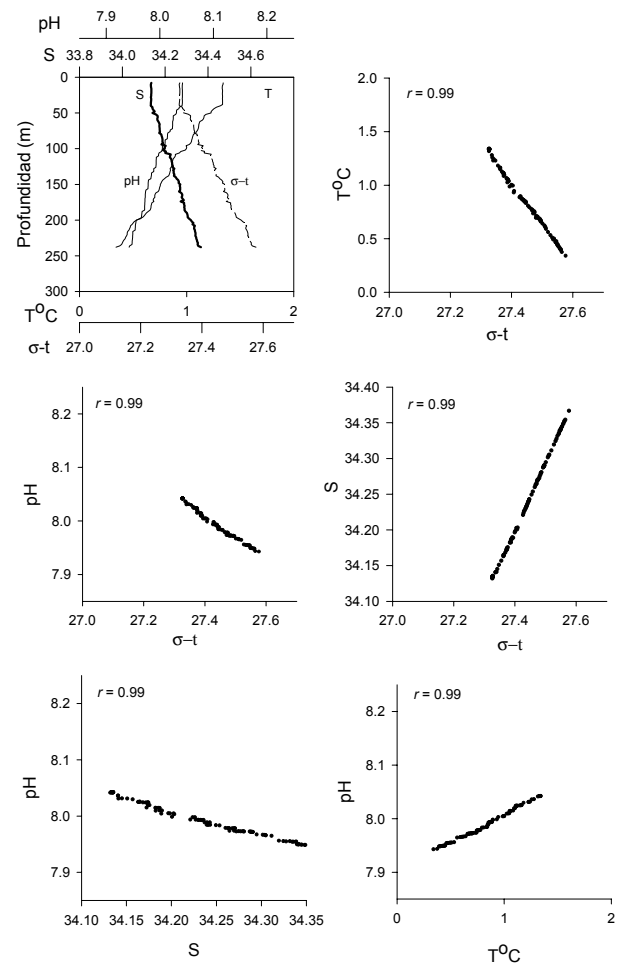


Figura 8. Aguas débilmente estratificadas de la Antártica: perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación A₂ correspondiente a la zona poco estratificada. Se presentan, además, las correlaciones (r) entre: σ -t vs. T, σ -t vs. pH, σ -t vs. S, S vs. pH y T vs. pH.

Figure 8. Weakly stratified Antarctic Water: profiles of temperature, pH, salinity and σ -t from station A₂. In this graph, five possible correlations are shown: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH and T vs pH, with the corresponding r .

también se ha especulado que esto podría ocurrir en aguas donde la densidad es determinada por la temperatura (Zirino y Lieberman, 1985; Zirino *et al.*, 1986; Zirino *et al.*, 1997). Esto se ha atribuido a procesos biológicos y no a procesos fisico-químicos. En la Antártica, en general, encontramos que el pH tuvo mejor correlación con la salinidad que con la temperatura, porque la salinidad determina ahí la estructura de la densidad cerca de la superficie y la estabilidad de la columna. Mientras que los cambios estacionales de la temperatura superficial son muy pequeños, las aguas en la extensión geográfica del océano del Sur permanecen frías todo el año. En las figuras 3, 5a-b y 6 se mostró como la salinidad tiene la misma forma que la densidad tanto en su distribución horizontal como en la vertical (siendo esto más claro en los perfiles). Es importante entender cuándo la densidad es controlada por la salinidad o por la temperatura, ya que esto también explica la correlación entre el pH y la temperatura y/o salinidad.

Es conocido que la densidad (D) es función de temperatura y salinidad a presión constante, como lo muestra la ecuación:

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

Sin embargo, es importante recordar que cambios pequeños de salinidad se ven reflejados en cambios grandes de densidad cuando las fluctuaciones de temperatura son pequeñas, como en las aguas de la Antártica. Las fluctuaciones de salinidad en la WCBC fueron un poco más grandes que en la Antártica, pero los cambios de temperatura controlaron la densidad.

Lo anterior es más claro con la ayuda de la figura 10, en la que se incluyen datos de los perfiles de salinidad y temperatura de ambas regiones. En esta figura se puede observar el control sobre la densidad en la vertical por temperatura y el control en la densidad en la horizontal por salinidad. En la parte superior se puede observar que, en las aguas de la WCBC, la temperatura controla la densidad ya que su efecto abarca más unidades sigma-t, mientras que el efecto de salinidad es más débil. En estas aguas semitropicales, los cambios en 5°C corresponden a cambios en 1.5 unidades de sigma-t, mientras que la salinidad sólo tuvo cambios en 0.4 unidades sigma-t.

En las aguas de la Antártica se puede observar lo contrario, donde la salinidad controla claramente la densidad ya que la diferencia en temperatura fue de sólo 2.3°C (0.1 unidades sigma-t).

Ahora la pregunta es: ¿Por qué los perfiles superficial y vertical de pH siguen directamente a la temperatura e inversamente a la salinidad tanto en las aguas de la WCBC como en las de Antártica? Primeramente es necesario señalar que el pH del agua de mar es función del CO₂ total inorgánico (C_t), la alcalinidad total (A_t), la temperatura (T), la salinidad (S) y la presión (P):

$$pH = f(C_t, A_t, T, S, P)$$

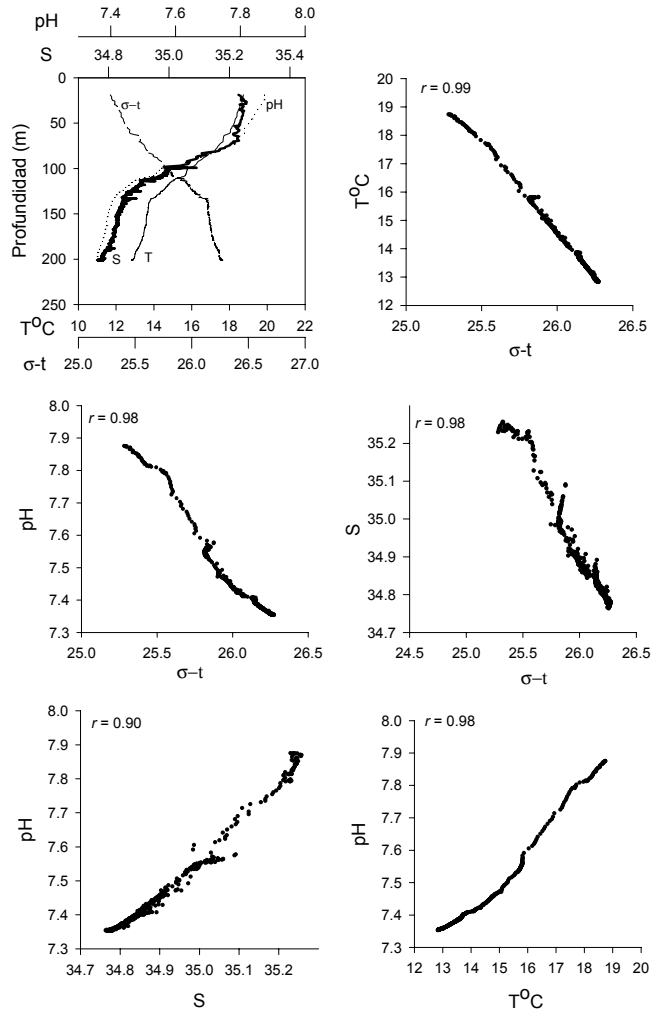


Figura 9. Aguas débilmente estratificadas de Baja California: perfiles de temperatura, pH, salinidad y σ -t de la estación G₂, correspondiente a la zona poco estratificada. Se presentan, además, las correlaciones (r) entre: σ -t vs. T, σ -t vs. pH, σ -t vs. S, S vs. pH y T vs. pH.

Figure 9. Weakly stratified Antarctic Water: profiles of temperature, pH, salinity and σ -t from station G₂. In this graph, five possible correlations are shown: σ -t vs T, σ -t vs pH, σ -t vs S, S vs pH and T vs pH, with the corresponding r .

and vertical data (although this is clearer in the profiles). It is important to understand whether density is controlled by salinity or temperature, because this also explains the correlation between pH and temperature and/or salinity.

It is known that density (D) is a function of both temperature and salinity, as shown in the following equation:

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

However, it is important to remember that small changes in salinity represent higher changes in density when temperature fluctuations are small, as in Antarctic water. The salinity fluctuations were a little higher for the WCBC than for

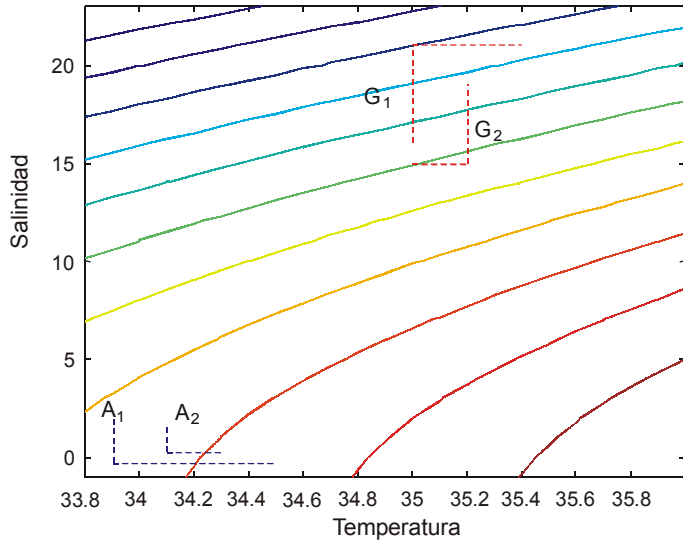


Figura 10. Se muestra el control de la temperatura (líneas verticales) y salinidad (líneas horizontales) sobre la densidad con y sin estratificación. A_1 y A_2 representan las mediciones de la Antártica con y sin estratificación. G_1 y G_2 es lo mismo pero para la costa oeste de Baja California.

Figure 10. Control of density by temperature (vertical lines) and salinity (horizontal lines), with and without stratification. A_1 and A_2 represent the measurements from the Antarctic with and without stratification. G_1 and G_2 are the same but for the west coast of Baja California.

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

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

donde las cantidades entre corchetes representan las derivadas parciales del pH con respecto al Ct , At y P , respectivamente. Nosotros evaluamos los cambios del pH para el sistema continuo y los perfiles, mediante las últimas dos aproximaciones en las derivadas parciales bajo nuestras condiciones experimentales utilizando el programa CO_2SYS (Lewis y Wallace, 1998). Los resultados se muestran en la tabla 2.

En la tabla 2 se puede observar que existen dos correcciones pequeñas para el pH, y que son debidas a los cambios por

Antarctica; nevertheless, temperature changes controlled density.

The above is made clear in figure 10, where data profiles for temperature and salinity from both areas are presented. In this figure, it is possible to see the control of density by temperature in the vertical and control of density by salinity in the horizontal. In the upper part of figure 10, it can be observed that in the WCBC waters, temperature controls density because its effect is over more sigma-t units, whereas the salinity effect is much weaker. In this semitropical water, changes in 5°C correspond to changes in 1.5 sigma-t units, while salinity had changes just in 0.4 sigma-t units.

The opposite occurred in Antarctic waters, where salinity clearly controls density because the difference in temperature was only 2.3°C (0.1 sigma-t units).

The question now is: Why do horizontal and vertical pH profiles closely mimic directly those of temperature and inversely those of salinity in both Antarctica and the WCBC? First, it is necessary to indicate that pH in seawater is a function of total CO_2 (Ct), total alkalinity (At), temperature (T), salinity (S) and pressure (P):

$$pH = f(Ct, At, T, S, P)$$

However, in this work, the effect of temperature is not considered because the data were normalized to a constant temperature. On the other hand, salinity is also not considered because it is included in alkalinity. Therefore, the changes in pH are as follows:

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

where the quantities in brackets are the partial derivatives of pH with respect Ct , At and P , respectively. We evaluated the changes in pH for the underway and profile data, obtaining the last two approximate partial derivatives under our experimental conditions by using the program CO_2SYS (Lewis and Wallace, 1998). These are given in table 2.

Table 2 shows that there are two weak corrections to pH from changes in alkalinity with salinity and pressure, but even that last correction amounts to just 0.01 of a pH unit over a 240-m vertical profile. We therefore conclude that pH changes are principally a function of Ct , considering alkalinity a constant. Therefore, the changes observed are due to changes

Tabla 2. Correcciones para el pH para ambas áreas de estudio.

Table 2. Maximum correction to pH in both study areas.

Derivada	Valores	Horizontal		Vertical	
		Intervalo	Corr. pH	Intervalo	Corr. pH
$(\partial pH/\partial At)$	0.0002/ $\mu\text{mol/kg}$	$\pm 13/\mu\text{mol/kg}$	± 0.0026	60–70 $\mu\text{mol/kg}$	0.014
$(\partial pH/\partial P)$	–0.0047/m	0 m	0.0000	240 m	–0.01128

alcalinidad y por presión; sin embargo, las cantidades a corregir fluctúan en las 0.01 unidades de pH sobre los 240 m. A partir de estos resultados concluimos que los cambios en el pH son debidos principalmente a cambios de C_t , considerando una alcalinidad constante y un pH normalizado. De esta manera, los cambios observados en la vertical y la horizontal son debidos a cambios en la cantidad de C_t , considerando una alcalinidad constante. Por esto, los cambios observados fueron debidos a cambios en la cantidad de carbono inorgánico originados por procesos físicos tales como mezcla, salida de CO_2 , surgencias, hundimientos y/o procesos biológicos.

De lo anterior podemos concluir que el pH es relativamente independiente de la temperatura y la salinidad. Entonces, nuevamente, ¿por qué los datos horizontales y verticales de pH se correlacionan fuertemente de manera directa con la temperatura y de manera inversa con la salinidad? Creemos que esto se debe a la densidad, ya que es la densidad la que determina la posición y permanencia de la parcela de agua en la columna, o más importante, su posición y tiempo de residencia verticalmente, disminuyendo en el campo de luz, y la temperatura y la densidad determinan la estructura de la densidad. Una columna de agua estable generalmente tiene agua templada, con baja salinidad, sobre el agua más fría y más salina. Aun cuando las diferencias de salinidad son pequeñas, la cantidad de C_t en los océanos se mantiene relativamente constante, con aproximadamente $2.1 \times 10^3 \mu\text{mol/kg}$. En el océano los procesos de fotosíntesis reducen el C_t en aproximadamente un 10%, mientras que los procesos de respiración reintroducen esta cantidad por debajo de la zona eufótica. En los primeros 100 m los perfiles de pH son paralelos a los perfiles de temperatura, y se correlacionan de manera inversa con la salinidad debido a procesos descritos anteriormente. La mezcla entre la superficie y las aguas profundas hace que todos los perfiles se observen muy similares (o espejo el uno del otro), pero en realidad los procesos ocurridos en los *end members* son relativamente independientes; por ejemplo, agua superficial templada no resulta en un incremento directo del pH, aunque a un tiempo dado, el pH y la temperatura se pueden correlacionar estadísticamente debido a que el fitoplancton encuentra las condiciones óptimas.

El pH se correlaciona inversamente con salinidad y densidad en la Antártica porque las bajas salinidades de la superficie del agua indican estratificación; de este modo, la capa de mezcla soporta el aumento fotosintético del pH (fig. 6).

En diversos estudios se ha mostrado que la productividad primaria aumenta rápidamente con el incremento de la estabilidad de la columna de agua, y se ha postulado que éste puede ser el factor limitante que afecta la productividad del océano del Sur dado que los nutrientes siempre son altos. En regiones templadas, como la parte central del Golfo de California, se han medido valores altos de clorofila *a* integrada y de productividad primaria, y también se han relacionado con estratificación moderada (Gaxiola-Castro *et al.*, 1995). Por otro lado, cuando la salinidad aumenta en la superficie y el pH disminuye, los procesos físicos predominan sobre los biológicos. En el Golfo

in the total amount of inorganic carbon caused by physical mixing processes, such as venting, upwelling, downwelling and/or biological processes.

We can conclude from the above that pH is independent of temperature and salinity. Then, again, why do the horizontal and vertical pH data correlate directly with temperature and indirectly with salinity? Because it is density that determines the position and permanence of a water parcel in the water column, or more importantly, its position and residence time in a vertically diminishing light field, and temperature and salinity determine the density structure. A stable water column generally has warm, less saline water residing above colder, more saline water. Because differences in salinity are generally small, the C_t content of such a column in an abiotic ocean would be relatively constant at about $2.1 \times 10^3 \mu\text{mol/kg}$. In the real ocean, photosynthetic processes at the surface reduce C_t by about 10%, while respiratory processes re-introduce this amount below the photic zone; pH profiles in the upper few hundred meters parallel temperature and are inversely related to salinity because of the above effect. Physical mixing between the surface and deeper waters makes all the profiles appear very similar (or mirror images of each other), but the reality is that the processes occurring at the end-members are relatively independent; for example, warm surface temperature does not necessarily result in a direct increase in pH, although given enough time, pH and temperature will be statistically related in optimal conditions for phytoplankton.

In Antarctica, pH correlates inversely with salinity and density, because low surface salinity indicates water column stratification, thereby supporting the photosynthetic increase of pH in the mixed layer (fig. 6).

Many studies have shown that primary production increases rapidly with increases in water column stability and it has been postulated that this is the limiting factor affecting production in the Southern Ocean because nutrients are always high. In the temperate region in the Gulf of California, higher integrated values of chlorophyll *a* and primary productivity were measured in the central-southern area, related also to moderate stratification (Gaxiola-Castro *et al.*, 1995). On the other hand, where surface salinity increases and pH decreases, physical processes predominate over biological ones. In the Gulf of California, upwelling resulted in colder, more saline water at the surfaces. This can be observed in transects A-B and B-C in figure 4. In both cases, the CO_2 from deeper waters reaches the surface and the pH decreases.

Finally, we suggest that in CO_2 monitoring, the development of an algorithm that uses pH-density relationships (Zirino *et al.*, 1997) could be a good tool. In figure 11 we present four plots: the first (a) shows the T-S diagram developed from the underway data that indicates the presence of three water types identified as components of the WCBC, using the criteria from Torres-Orozco (1993); the second and third plots (b and c) show the relationship between pH and temperature, and pH and salinity; and the fourth plot (d) shows the relationship between pH and density. The first plot shows the dominance of

de California las surgencias resultan en aguas frías, más salinas en la superficie. Esto se puede observar en los transectos A-B y B-C de la figura 4. En ambos casos, el CO₂ de las aguas profundas llega a la superficie y el pH disminuye.

Finalmente, nosotros sugerimos que en monitoreos de CO₂, el desarrollo de algoritmos que usen la relación pH-densidad (Zirino *et al.*, 1997) puede ser una buena herramienta a utilizar. En la figura 11, se presentan cuatro graficas: la primera (a) muestra el diagrama T-S realizado con los datos superficiales de flujo continuo con la presencia de tres tipos de agua identificados como componentes de la WCBC, usando los criterios proporcionados por Torres-Orozco (1993); la segunda y tercera gráfica (b y c) muestran la relación entre pH y temperatura y entre pH y salinidad; y la cuarta gráfica (d) muestra la relación entre pH y densidad. La primera gráfica muestra la dominancia de los procesos que tienden a mezclar todos los tipos de agua. Por otro lado, las gráficas (b) y (c) muestran claramente tres distintos tipos de agua. En este caso, esto ocurre porque el pH es un mejor indicador de surgencias que la temperatura y/o la salinidad. Es importante recordar que estos datos son de un área templada donde, supuestamente, la estabilidad es controlada por la temperatura y, además, la temperatura debería ser un buen indicador de los tipos de agua como lo es el pH. El resultado de este trabajo muestra que existe una competencia entre salinidad y temperatura por el control de la densidad durante procesos físicos. Por lo anterior, se sugiere que los diagramas pH-densidad sean usados para distinguir entre tipos de agua con diferentes historias biológicas y físicas. Además, la correlación pH-densidad puede ser útil en el desarrollo de algoritmos que relacionen el contenido de CO₂ con imágenes de satélite y datos de flujo continuo. Aún cuando por décadas han estado disponibles datos de mediciones precisas de temperatura de satélite, sólo recientemente se han realizados progresos en mediciones de salinidad del océano usando satélites. Se han obtenido mediciones usando radiometría de microondas que predicen la salinidad con errores de alrededor de 0.1 unidades, en áreas ecuatoriales, y de 0.2 en latitudes altas (Halpern, 2000). El pH derivado de algoritmos de imágenes de satélite que incluyan salinidad, temperatura y densidad ayudará a un mejor entendimiento y a monitorear cambios del pCO₂ global, y a identificar importantes eventos de surgencia.

Cabe señalar que la aplicación de la relación pH-densidad de aguas superficiales, a imágenes de satélite, requiere de mediciones frecuentes de pH en embarcaciones. Mediciones autónomas de pH, temperatura y salinidad en embarcaciones de oportunidad proveerían una mayor cobertura temporal y espacial en monitoreos globales. Eventualmente, este logro demostraría que la relación pH-densidad puede ser una importante herramienta en las evaluaciones de los flujos de CO₂ y en estudios oceanográficos interdisciplinarios.

Agradecimientos

Se agradece a O. Holm-Hansen su cordial invitación a participar en el crucero efectuado en la Antártica, en el

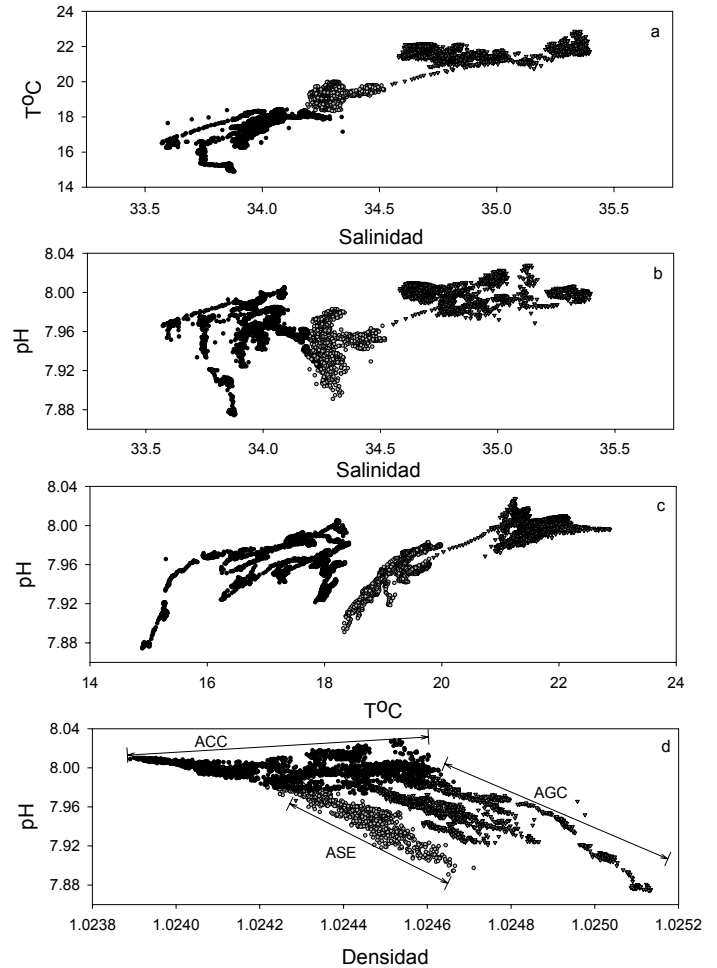


Figura 11. (a) Diagrama T-S de los datos superficiales del flujo continuo que muestra la presencia de tres tipos de agua usando los criterios de Torres-Orozco (1993). (b) Relación entre el pH y salinidad, (c) relación entre pH y temperatura y (d) relación entre pH y densidad.

Figure 11. (a) T-S diagram developed with underway data that show the presence of three water types identified using the criteria of Torres-Orozco (1993). (b) Relationship between pH and salinity, (c) relationship between pH and temperature, and (d) relationship between pH and density.

processes which tend to mix all three water types, whereas plots (b) and (c) show three clearly distinct water types. This occurs because, in this case, pH is a better indicator of upwelling than temperature and/or salinity. It is important to remember that these data are from a temperate area where stability supposedly is controlled by temperature and, therefore, temperature should be as good an indicator of water type as pH. The results of this work show that there is a competition between salinity and temperature for the control of density during physical processes. We suggest that pH-density diagrams be used to distinguish between water types of different biological and physical history. Furthermore, the correlations are better than when using salinity or temperature separately. The pH-density correlation can also be useful in the development of algorithms which relate CO₂ content to satellite imagery and underway data. While accurate sea-surface

proyecto AMLR, y al CONACYT su financiamiento al proyecto Umbrales G33464-T.

Referencias

- Bellerby, R.G.J., Turner, D.R. and Robertson, J.R. (1995). Surface pH and pCO₂ distributions in the Bellingshausen Sea, Southern Ocean, during the early austral summer. *Deep-Sea Res. II*, 42: 1093–1107.
- DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2. A.G. Dickson and C. Goyet (eds.), ORNL/CDIAC-74.
- DelValls, T.A. and Dickson, A.G. (1998). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ("tris") in synthetic seawater. *Deep-Sea Res.*, 45: 1541–1554.
- Fuhrmann, R. and Zirino, A. (1988). High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Res.*, 35: 197–208.
- Gaxiola-Castro, G., García-Córdova, J., Valdez-Holguín, J.E. and Botello-Ruvalcaba, M. (1995). Spatial distribution of chlorophyll *a* and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California. *Cont. Shelf Res.*, 15: 1043–1059.
- Halpern, D. (2000). Satellites, Oceanography and Society. Elsevier Oceanography Ser., 63.
- Lewis and Wallace, D.W.R. (1998). Program developed for CO₂ system calculation. Oak Ridge National Laboratory. ORNL/CDIA-105.
- Millero, F.J., Zhang, J.Z., Fiol, S., Sotolongo, S., Roy, R.N., Lee, K. and Mane, S. (1993). The use of buffers to measure the pH of sea water. *Mar. Chem.*, 44: 143–152.
- Robertson, J.E. and Watson, A.J. (1995). A summer-time sink for atmospheric carbon dioxide in the Southern Ocean between 88°W and 80°E. *Deep-Sea Res II*, 4–5: 1081–1090.
- Torres-Orozco, E. (1993). Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, México, 80 pp.
- Watson, A.J., Robinson, C., Robinson, J.E., Williams, P.J.L. and Fasham, M.J.R. (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic. *Nature*, 350: 50–53.
- Zirino, A. and Lieberman, S.H. (1985). Mapping strategies in chemical oceanography. In: A. Zirino (ed.), *Advances in Chemistry*. Ser. 209. American Chemical Soc., Washington, DC.
- temperature measurements from satellites have been available for decades, only recently has progress been made towards satellite measurements of the global sea surface salinity field. Measurements with passive microwave radiometry predict errors of about 0.1 salinity units in equatorial areas and 0.2 at high latitudes (Halpern, 2000); pH derived from algorithms using satellite imagery that include salinity, temperature and density will help us to better understand and monitor changes in global pCO₂ and identify important upwelling events.
- The application of sea-surface pH-density regression equation to imagery-derived data requires frequent updating with pH data obtained from ships at sea. Autonomous pH, temperature and salinity measurements on ships of opportunity would provide sufficient temporal and spatial coverage for global monitoring. This achievement will eventually demonstrate that pH-density relationships can be an important tool in the global assessment of the CO₂ flux and in interdisciplinary oceanographic studies.

Acknowledgements

We thank O. Holm-Hansen for his invitation to participate on the cruise to the Antarctica, as part of the project AMLR, and CONACYT for financial support of the project Umbrales G33464-T.

English translation by the authors.

-
- Zirino, A., Fuhrmann, R.A., Oksanen-Gooden, D., Lieberman, S.H., Clavell, C., Seligman, P.F., Mathewson, J.H., Jones, W.D., Kogelschatz, J. and Barber, R.T. (1986). pH-temperature-nutrient relationships in the eastern tropical Pacific Ocean. *Sci. Total Environ.*, 58: 117–137.
- Zirino, A., Hernández-Ayón, J.M., Fuhrman, R.A., Álvarez-Borrego, S.A., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, R. y Bernstein, R.L. (1997). Estimaciones superficiales de PCO₂ en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite. *Cienc. Mar.*, 23(1): 1–22.