

The Gulf of California is a source of carbon dioxide to the atmosphere

El golfo de California es una fuente de bióxido de carbono hacia la atmósfera

Claudia Rodríguez-Ibáñez¹, Saúl Álvarez-Borrego^{1*}, SG Marinone², José Rubén Lara-Lara³

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, ¹ Departamento de Ecología Marina, ² Departamento de Oceanografía Física, ³ Departamento de Oceanografía Biológica, Carretera Ensenada-Tijuana 3918, Zona Playitas, Ensenada, CP 22860, Baja California, México.

*Corresponding author. E-mail: alvarezb@cicese.mx

ABSTRACT. Water exchange between the Gulf of California and the Pacific Ocean has a significant vertical component (VCWE). Surface (0–200 m) gulf water flows out into the Pacific Ocean and deep (200–600 m) water flows into the gulf. This is a mechanism that allows for the net input to the gulf of dissolved constituents whose concentrations increase with depth, including dissolved inorganic carbon (DIC). Two scenarios were used to estimate the net input of DIC from the Pacific into the gulf ($DIC_{NET\ INPUT}$) and to compare this net input with new phytoplankton production in the whole gulf (P_{NEW}) in order to infer if the gulf is a sink or source of CO_2 . The average annual values of VCWE were 0.67 ± 0.10 Sv in the first scenario and 0.23 ± 0.02 Sv in the second scenario ($1\ Sv = 10^6\ m^3\ s^{-1}$). After comparing $DIC_{NET\ INPUT}$ with P_{NEW} the result is that the gulf is a source of CO_2 to the atmosphere in both scenarios, with an annual average out-gassing of $(18.16 \pm 6.14) \times 10^{12}$ and $(7.66 \pm 2.65) \times 10^{12}$ grams of carbon in the form of CO_2 in the first and second scenarios, respectively. These values are equivalent to an average of 123.5 ± 41.8 and $52.1 \pm 18.0\ g\ m^{-2}\ yr^{-1}$, respectively. The value for the first scenario is higher than the highest value for the eastern equatorial Pacific as reported in the literature ($\sim 108\ g\ m^{-2}\ yr^{-1}$), which leads us to conclude that the value for the second scenario is closer to reality.

Key words: Gulf of California, water exchange with the Pacific, new phytoplankton production, CO_2 flux from the gulf to the atmosphere.

RESUMEN. El intercambio de agua entre el golfo de California y el océano Pacífico tiene un componente vertical (CVIA) significativo. Agua superficial (0–200 m) del golfo fluye hacia el Pacífico y agua profunda (200–600 m) fluye hacia dentro del golfo. Este mecanismo permite el aporte neto de constituyentes disueltos cuyas concentraciones aumentan con la profundidad, incluyendo el carbono inorgánico disuelto (CID). Se utilizaron dos escenarios para estimar el aporte neto de CID del Pacífico al golfo ($CID_{APORTE\ NETO}$) y compararlo con la producción fitoplanctónica nueva de todo el golfo (P_{NUEVA}) para inferir si el golfo es un sumidero o una fuente de CO_2 . Los valores promedios anuales del CVIA fueron 0.67 ± 0.10 Sv en el primer escenario y 0.23 ± 0.02 Sv en el segundo ($1\ Sv = 10^6\ m^3\ s^{-1}$). Comparando $CID_{APORTE\ NETO}$ con P_{NUEVA} el resultado es que el golfo es una fuente de CO_2 hacia la atmósfera en ambos escenarios, con promedios anuales de $(18.16 \pm 6.14) \times 10^{12}$ y $(7.66 \pm 2.65) \times 10^{12}$ gramos de carbono en la forma de CO_2 , respectivamente. Estos valores son equivalentes a un promedio de 123.5 ± 41.8 y $52.1 \pm 18.0\ g\ m^{-2}\ año^{-1}$, respectivamente. El valor del primer escenario es más alto que el mayor valor para el Pacífico ecuatorial oriental, de acuerdo con reportes en la literatura ($\sim 108\ g\ m^{-2}\ año^{-1}$), lo cual nos conduce a concluir que el valor para el segundo escenario está más cerca de la realidad.

Palabras clave: golfo de California, intercambio de agua con el Pacífico, producción fitoplanctónica nueva, flujo de CO_2 del golfo a la atmósfera.

INTRODUCTION

The oceans have been considered to be a major sink for CO_2 . Hence, the improved knowledge of the net transport flux across the air-sea interface is important for understanding the fate of this greenhouse gas emitted into the earth's atmosphere (Callendar 1938, Revelle and Suess 1957, Brewer 1978, Siegenthaler and Sarmiento 1993). On the basis of the global distribution of ΔpCO_2 values ($\Delta pCO_2 =$ surface water CO_2 partial pressure minus air CO_2 partial pressure: $pCO_{2w} - pCO_{2air}$), a global net ocean uptake flux for anthropogenic CO_2 emissions of $2.0 \pm 1.0\ PgC\ yr^{-1}$ was

INTRODUCCIÓN

Los océanos se consideran los principales sumideros de CO_2 . Por tanto, un mejor conocimiento del flujo neto de CO_2 en la interfase atmósfera-océano es importante para conocer el destino de este gas de efecto invernadero que se emite a la atmósfera terrestre (Callendar 1938, Revelle y Suess 1957, Brewer 1978, Siegenthaler y Sarmiento 1993). Con base en la distribución global de los valores de ΔpCO_2 ($\Delta pCO_2 =$ presión parcial del CO_2 en agua superficial menos la presión parcial del CO_2 atmosférico: $pCO_{2agua} - pCO_{2aire}$), para un año de referencia (2000) se estimó una captación neta global de CO_2

estimated in a reference year, 2000 (one petagram of carbon is 10^{15} grams of carbon in the form of CO_2) (Takahashi *et al.* 2009). However, the coastal ocean has been largely ignored in global carbon budgeting efforts, even if the related flows of carbon and nutrients are disproportionately high in comparison with its surface area (Chen *et al.* 2003). A synthesis of worldwide measurements of $\text{pCO}_{2\text{w}}$ indicates that most open shelves in the temperate and high-latitude regions are undersaturated with respect to $\text{pCO}_{2\text{air}}$ during all seasons, although the low-latitude shelves seem to be oversaturated (Chen and Borges 2009). These latter authors indicated that continental shelves absorb atmospheric CO_2 (from 0.33 to 0.36 PgC yr^{-1}).

The Gulf of California has been recognized as a highly productive marginal sea of the Pacific Ocean (Álvarez-Borrego and Lara-Lara 1991). Upwelling occurs off the eastern coast with northwesterly winds (“winter” conditions from December through May) and off the Baja California coast with southeasterly winds (“summer” conditions from July through October), with June and November as transition periods (Roden 1964). Coastal upwelling areas are known to show oversaturation of CO_2 with respect to atmospheric equilibrium because of the input of CO_2 -rich deep waters into the mixed layer (Borges 2005).

The northern gulf exhibits spectacular tidal phenomena, with a range of $>7 \text{ m}$ during spring tides in the uppermost gulf and $>4 \text{ m}$ in the Midriff Islands region. In spite of relatively strong stratification during summer, tidal mixing in the Midriff Islands region produces a vigorous stirring of the water column down to $>500 \text{ m}$ depth, with the net effect of carrying colder, nutrient-rich water to the surface (Simpson *et al.* 1994) and creating an ecological situation similar to constant upwelling (Álvarez-Borrego 2002). This also has the effect of making the areas around the Midriff Islands a strong source of CO_2 to the atmosphere (Zirino *et al.* 1997, Hidalgo-González *et al.* 1997).

Based on pH and alkalinity values, Hidalgo-González *et al.* (1997) sampled in the summer to generate a set of $\text{pCO}_{2\text{w}}$ and sea-air CO_2 flux estimates for the Midriff Islands region. The calculated CO_2 flux was toward the atmosphere and it was greatest with post-spring tides (up to $23 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Hidalgo-González *et al.* (1997) indicated that winter CO_2 flux values toward the atmosphere should be much higher than those for summer because of less stratified waters and much higher $\text{pCO}_{2\text{w}}$ in winter than during summer. Maxima $\text{pCO}_{2\text{w}}$ calculated for the Midriff Islands region have been $560 \text{ } \mu\text{atm}$ for October 1985 (Zirino *et al.* 1997), $446 \text{ } \mu\text{atm}$ for July 1990 (Hidalgo-González *et al.* 1997), $560 \text{ } \mu\text{atm}$ for September 1996 (Hernández-Ayón *et al.* 2007a), and $1200 \text{ } \mu\text{atm}$ for March 2002 (Hernández-Ayón *et al.* 2007b). This indicates that the Midriff Islands region is an area that acts as a quasi-permanent source of CO_2 to the atmosphere throughout the whole year.

antropogénico por el océano de $2.0 \pm 1.0 \text{ PgC año}^{-1}$ (un petagramo de carbono equivale a 10^{15} gramos de carbono en forma de CO_2) (Takahashi *et al.* 2009). No obstante, el océano costero ha sido mayormente ignorado en los esfuerzos globales en torno al presupuesto de carbono, a pesar de que los flujos relacionados de carbono y nutrientes son desproporcionadamente altos en comparación con su área superficial (Chen *et al.* 2003). Una síntesis de mediciones globales de $\text{pCO}_{2\text{agua}}$ indica que la mayoría de las plataformas continentales abiertas en regiones templadas y de alta latitud están subsaturadas con respecto a $\text{pCO}_{2\text{aire}}$ durante todas las estaciones del año, aunque las plataformas de baja latitud parecen estar sobresaturadas (Chen y Borges 2009). Estos últimos autores indican que las plataformas continentales absorben el CO_2 atmosférico (entre 0.33 y $0.36 \text{ PgC año}^{-1}$).

El golfo de California es un mar marginal del océano Pacífico con alta productividad primaria (Álvarez-Borrego y Lara-Lara 1991). Los vientos del noroeste generan surgencias en la costa oriental (condiciones de “invierno” de diciembre a mayo) y los vientos del sureste generan surgencias en la costa de la península de Baja California (condiciones de “verano” de julio a octubre), junio y noviembre siendo periodos de transición (Roden 1964). Las zonas de surgencia costera presentan sobresaturación en CO_2 con respecto al equilibrio atmosférico debido al ingreso de aguas profundas ricas en CO_2 a la capa de mezcla (Borges 2005).

La región norte del golfo de California presenta rangos espectaculares de marea, con un intervalo de $>7 \text{ m}$ durante mareas vivas en la parte más al norte y de $>4 \text{ m}$ en la región de las islas grandes. A pesar de una estratificación relativamente fuerte en el verano, la mezcla por mareas en la región de las islas grandes produce una mezcla vigorosa en la columna de agua hasta una profundidad de $>500 \text{ m}$, con el efecto neto de transportar agua fría y rica en nutrientes a la superficie (Simpson *et al.* 1994) y crear una situación ecológica similar a la de surgencias constantes (Álvarez-Borrego 2002). Esto también tiene el efecto de convertir las zonas alrededor de las islas grandes en fuentes de CO_2 hacia la atmósfera (Zirino *et al.* 1997, Hidalgo-González *et al.* 1997).

Con base en valores de pH y alcalinidad, Hidalgo-González *et al.* (1997) realizaron muestreos en el verano para generar datos de $\text{pCO}_{2\text{agua}}$ y el flujo de CO_2 entre el mar y la atmósfera para la región de las islas grandes. El flujo de CO_2 calculado fue hacia la atmósfera y fue mayor durante las mareas posvivas (hasta $23 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Según Hidalgo-González *et al.* (1997), los flujos de CO_2 hacia la atmósfera en el invierno deberían ser mayores que los del verano debido a una menor estratificación del agua y a la mayor $\text{pCO}_{2\text{agua}}$ en invierno que en verano. Se han calculado los siguientes valores máximos de $\text{pCO}_{2\text{agua}}$ para la región de las islas grandes: $560 \text{ } \mu\text{atm}$ para octubre de 1985 (Zirino *et al.* 1997), $446 \text{ } \mu\text{atm}$ para julio de 1990 (Hidalgo-González *et al.* 1997), $560 \text{ } \mu\text{atm}$ para septiembre de 1996 (Hernández-Ayón *et al.* 2007a) y $1200 \text{ } \mu\text{atm}$ para marzo de 2002 (Hernández-Ayón

The Gulf of California gains heat from the atmosphere (Bray 1988, Lavín and Organista 1988). This heat has to be exported to the Pacific Ocean somehow, otherwise the gulf's temperature would be increasing (Lavín *et al.* 1997). Water exchange between the Gulf of California and the Pacific has a vertical component that consists of less dense, warmer, and saltier surface and near-surface waters poor in nutrients (Álvarez-Borrego 2012) and dissolved inorganic carbon (DIC) flowing out from the gulf into the Pacific Ocean, and to balance this water flow, relatively deep, denser, colder, fresher, and nutrient- and DIC-rich waters flow into the gulf. These flows, at the surface and at depth, are present throughout most of the gulf (Bray 1988, Marinone 2003).

The vertical component of water exchange (VCWE) between the Gulf of California and the Pacific Ocean is the laterally integrated transport at the entrance to the gulf. The VCWE does not consist of a vertical component of advection. The horizontal component of water exchange is eliminated when integrating velocity across the mouth of the gulf for each depth (Álvarez-Borrego 2012). A restriction for this kind of estimate is that the water flux out has to be equal to the flux into the gulf, at the entrance to the gulf, because of the conservation of mass principle. Nevertheless, the transport of dissolved constituents, like nutrients and DIC, does not balance at the entrance to the gulf because their concentrations are higher at depth than at the surface. The DIC and nutrients that enter the gulf from the Pacific Ocean at 200–600 m depth are transported throughout the gulf, and through mixing and upwelling, they are input to the euphotic zone to be consumed by new phytoplankton production. Once at the mixed layer, DIC also participates in gas exchange with the atmosphere (fig. 1).

There is no published VCWE estimate by physical methods for the entrance to the Gulf of California. Álvarez-Borrego (2012) applied a biogeochemical method to produce a VCWE estimate for the entrance to the gulf of 0.67 ± 0.10 Sv (the number after \pm is one standard error = $s \cdot n^{-0.5}$), going out to the Pacific at 0–200 m depth and into the gulf at 200–600 m depth. This VCWE is only ~7% of the whole water exchange that has a large horizontal component (e.g., Roden 1972). Álvarez-Borrego's (2012) method is based on assuming steady state for the concentration of nutrients in the gulf. He used the net average annual input of nitrate needed to support new phytoplankton production for the whole gulf (P_{NEW} , kg C yr⁻¹) to estimate VCWE. New production is the fraction of total phytoplankton production supported by the input of nitrate from outside the euphotic zone (Dugdale and Goering 1967).

On the other hand, Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán (2012) used the average net annual input of dissolved Si needed to support the production of biogenic silica particles preserved in the sediments of the Gulf of California to produce a VCWE independent estimate of 0.23 ± 0.02 Sv for the entrance to the gulf. Hidalgo-González and Álvarez-Borrego (2004) estimated new phytoplankton production in different

et al. 2007b). Estos valores indican que la región de las islas grandes es un área que actúa como una fuente casi permanente de CO₂ hacia la atmósfera a lo largo del año.

El golfo de California gana calor de la atmósfera (Bray 1988, Lavín y Organista 1988). Este calor tiene que ser exportado al océano Pacífico de alguna forma, de lo contrario la temperatura del golfo estaría aumentando (Lavín *et al.* 1997). El intercambio de agua entre el golfo de California y el Pacífico tiene un componente vertical que consiste de aguas superficiales y subsuperficiales menos densas, más calientes, más salinas y pobres en nutrientes (Álvarez-Borrego 2012) y carbono inorgánico disuelto (CID) fluyendo del golfo al Pacífico, y para balancear este flujo, aguas relativamente profundas, más densas, más frías, menos salinas y ricas en nutrientes y CID fluyen hacia dentro del golfo. Estos flujos, en la superficie y a profundidad, se encuentran en casi todo el golfo (Bray 1988, Marinone 2003).

El componente vertical del intercambio de agua (CVIA) entre el golfo de California y el océano Pacífico es el transporte integrado lateralmente en la entrada al golfo. El CVIA no consiste de un componente vertical de advección. El componente horizontal del intercambio de agua es eliminado al integrar la velocidad a través de la boca del golfo para cada profundidad (Álvarez-Borrego 2012). Una restricción para este tipo de estimación es que el flujo de agua hacia afuera tiene que ser igual al flujo de agua hacia dentro del golfo, en la boca, debido al principio de conservación de la masa. No obstante, el transporte de constituyentes disueltos, tales como nutrientes y CID, no es balanceado a la entrada del golfo porque sus concentraciones son mayores a profundidad que en la superficie. El CID y los nutrientes que entran al golfo del océano Pacífico entre los 200 y 600 m de profundidad son transportados a lo largo del golfo, y mediante surgencias y mezcla son acarreados a la zona eufótica donde se consumen por la producción fitoplanctónica nueva. El CID, cuando ya se encuentra en la capa de mezcla, también participa en el intercambio de gases con la atmósfera (fig. 1).

No se ha publicado una estimación, obtenida mediante métodos físicos, del CVIA para la entrada del golfo de California. Álvarez-Borrego (2012) usó un método biogeoquímico para producir una estimación del CVIA para la boca del golfo de 0.67 ± 0.10 Sv (el número después de \pm es un error estándar = $s \cdot n^{-0.5}$), saliendo al Pacífico entre 0 y 200 m y entrando al golfo entre 200 y 600 m de profundidad. Este CVIA es sólo ~7% del total de intercambio de agua que tiene un componente horizontal grande (e.g., Roden 1972). El método de Álvarez-Borrego (2012) se basa en suponer que la concentración de nutrientes es constante en el golfo. Para estimar el CVIA, usó el aporte neto promedio anual de nitrato necesario para sostener la producción fitoplanctónica nueva de todo el golfo (P_{NUEVA} , kg C año⁻¹). La producción nueva es la fracción de la producción fitoplanctónica total sostenida por el aporte de nitrato que viene de afuera de la zona eufótica (Dugdale y Goering 1967).

regions of the gulf using satellite imagery and modeling, and their results were used by Álvarez-Borrego (2012) to deduce an annual average P_{NEW} equal to $(31.04 \pm 1.58) \times 10^9$ kg C for the whole gulf. Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán (2012) expressed that the difference between their VCWE value and that of Álvarez-Borrego (2012) suggests that Hidalgo-González and Álvarez-Borrego (2004) might have overestimated new phytoplankton production.

Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán (2012) used their VCWE value to estimate the average net annual input of nitrate from the Pacific Ocean to the Gulf of California, and with Redfield's ratio they transformed it to P_{NEW} for the whole gulf $((9.26 \pm 3.18) \times 10^9$ kg C yr⁻¹). In a similar manner, the average net annual input of DIC from the Pacific into the gulf ($DIC_{NET INPUT}$) may be estimated. Comparing $DIC_{NET INPUT}$ with the annual average P_{NEW} for the whole gulf, an inference may be done about the gulf acting as a sink or source of CO₂. If $DIC_{NET INPUT}$ is larger than the annual P_{NEW} , the excess CO₂ has to flow from the gulf's water to the atmosphere and vice versa (fig. 1). This is a new method to estimate water-air CO₂ fluxes throughout the gulf. It is an alternative to the traditional method that uses pCO_{2w} and pCO_{2air} values to estimate the CO₂ fluxes. Data on the dissolved inorganic carbon system of the Gulf of California are very scarce. To generate proper pCO_{2w} values for the whole gulf would be very expensive and time-consuming,

Por otro lado, Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán (2012) usaron el aporte neto promedio anual del Si disuelto requerido para sostener la producción de partículas de sílice biogénico preservadas en los sedimentos del golfo de California para producir una estimación independiente del CVIA de 0.23 ± 0.02 Sv para la entrada del golfo. Hidalgo-González y Álvarez-Borrego (2004) estimaron la producción fitoplanctónica nueva en diferentes regiones del golfo mediante imágenes de satélite y modelos, y sus resultados fueron usados por Álvarez-Borrego (2012) para deducir un promedio anual de P_{NUEVA} igual a $(31.04 \pm 1.58) \times 10^9$ kg C para todo el golfo. Según Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán (2012), la diferencia entre su valor de CVIA y el de Álvarez-Borrego (2012) sugiere que Hidalgo-González y Álvarez-Borrego (2004) posiblemente sobrestimaron la producción fitoplanctónica nueva.

Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán (2012) usaron su valor del CVIA para estimar el aporte neto promedio anual de nitrato del océano Pacífico al golfo de California, y mediante la razón de Redfield lo transformaron en P_{NUEVA} para todo el golfo $((9.26 \pm 3.18) \times 10^9$ kg C año⁻¹). De manera similar se puede estimar el aporte neto promedio anual de CID del océano Pacífico al golfo ($CID_{APORTE NETO}$). Una comparación del $CID_{APORTE NETO}$ y el promedio anual de P_{NUEVA} para todo el golfo permite inferir si el golfo actúa como sumidero o fuente de CO₂. Si el $CID_{APORTE NETO}$ es mayor que la P_{NUEVA} anual, el exceso de CO₂ tiene que fluir del agua del golfo a la atmósfera y viceversa (fig. 1). Se trata de un método nuevo para estimar los flujos de CO₂ entre el mar y la atmósfera a lo largo del golfo. Es una alternativa al método tradicional que usa valores de pCO_{2agua} y pCO_{2aire} para estimar los flujos de CO₂. Existen pocos datos acerca del sistema de CID en el golfo de California. Generar valores apropiados de pCO_{2agua} para todo el golfo sería muy costoso y requeriría mucho tiempo, posiblemente siendo necesario realizar un gran número de cruceros para obtener valores promedios representativos para todo el año.

El objetivo de este trabajo es cuantificar el $CID_{APORTE NETO}$ y estimar la cantidad promedio anual de CO₂ que fluye a través de la interfase aire-mar en todo el golfo para dos escenarios, cada uno con un valor diferente del CVIA. Nuestros objetivos son: (a) proporcionar una respuesta a la pregunta de si el golfo es sumidero o fuente de CO₂; y (b) proporcionar una primera aproximación del valor promedio anual del flujo agua-aire de CO₂ para todo el golfo, para los dos escenarios. Finalmente, se comparan nuestros valores con valores del flujo agua-aire de CO₂ documentadas en la literatura para regiones oceánicas para determinar cuál de los dos escenarios es el más cercano a la realidad.

MATERIALES Y MÉTODOS

La entrada al golfo de California se considera un lugar donde el CID del océano Pacífico entra al golfo y de ahí es

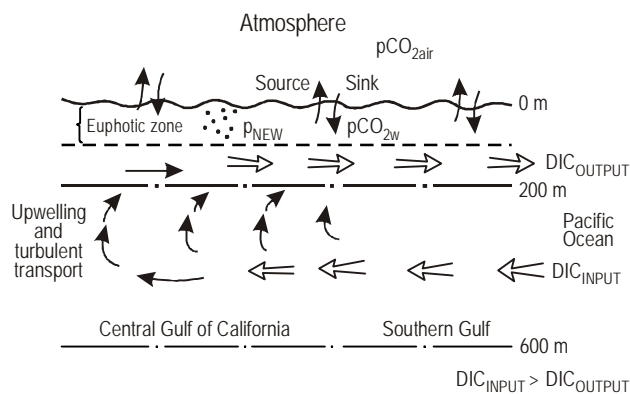


Figure 1. Simplified diagram showing the net input of dissolved inorganic carbon ($DIC_{NET INPUT}$) and how it can be compared with new phytoplankton production (P_{NEW}) to infer if the gulf is a sink or source of CO₂. $DIC_{NET INPUT} = DIC_{INPUT} - DIC_{OUTPUT}$. When $P_{NEW} > DIC_{NET INPUT}$ the gulf is a sink of CO₂; when $P_{NEW} < DIC_{NET INPUT}$ the gulf is a source of CO₂.

Figura 1. Diagrama simplificado que muestra el aporte neto de carbono inorgánico disuelto ($CID_{APORTE NETO}$) y cómo se puede comparar con la producción fitoplanctónica nueva (P_{NUEVA}) para inferir si el golfo es un sumidero o una fuente de CO₂. $CID_{APORTE NETO} = CID_{INGRESO} - CID_{EGRESO}$. Cuando $P_{NUEVA} > CID_{APORTE NETO}$ el golfo es un sumidero de CO₂; cuando $P_{NUEVA} < CID_{APORTE NETO}$ el golfo es una fuente de CO₂.

possibly requiring a large number of cruises to obtain average representative values for the whole year.

The purpose of this work is to quantify $DIC_{NET\ INPUT}$ and to estimate the average annual amount of CO₂ that is flowing across the air-seawater boundary throughout the gulf for two scenarios, each with a different VCWE value. Our objectives are: (a) to provide an answer to the question of whether the gulf is a sink or source of CO₂; and (b) to provide first approximation estimates of the mean annual value of this water-air CO₂ flux for the whole gulf, for the two scenarios. Finally, water-air CO₂ flux values reported in the literature for oceanic regions were compared to our results to determine which of our two scenarios is closest to reality.

MATERIALS AND METHODS

The entrance to the Gulf of California is considered a place where DIC is input from the Pacific Ocean into the gulf and from there it is transported throughout the gulf. Steady state of DIC profiles throughout the gulf is assumed at the scale of annual averages. The method only requires an annual average DIC profile for the entrance to the gulf. The gulf is considered a box open to the Pacific for water and dissolved components exchange, and also open to the atmosphere for gas exchange (fig. 1). Once inside the gulf, $DIC_{NET\ INPUT}$ has to be balanced by consumption by P_{NEW} and water-air CO₂ exchange:

$$\begin{aligned} DIC_{NET\ INPUT} - P_{NEW} - CO_{2EXCHANGE} &= 0, \\ CO_{2EXCHANGE} &= DIC_{NET\ INPUT} - P_{NEW} \end{aligned} \quad (1)$$

If $CO_{2EXCHANGE}$ is positive there is an excess of $DIC_{NET\ INPUT}$ after nitrate has been exhausted by P_{NEW} , and CO₂ flows from the water to the atmosphere. If $CO_{2EXCHANGE}$ is negative there is a deficit of $DIC_{NET\ INPUT}$ and CO₂ flows from the atmosphere to the water. This occurs regardless of the particular characteristics of DIC profiles in different regions of the gulf. Gas exchange occurs with different intensities in different regions of the gulf according to their particular physical dynamics (mixing and upwelling), but we intend to produce an average $CO_{2EXCHANGE}$ estimate for the whole gulf.

Two possible scenarios were used, one using Álvarez-Borrego's (2012) VCWE value and the other using that of Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán (2012). $DIC_{NET\ INPUT}$ through the entrance to the Gulf of California is calculated as the difference between the transport into the gulf in the deep layer (200–600 m) (DIC_{INPUT}) and the transport out of the gulf in the surface and subsurface water layer (0–200 m) (DIC_{OUTPUT}) ($DIC_{NET\ INPUT} = DIC_{INPUT} - DIC_{OUTPUT}$). Proper annual averages of DIC concentrations (AADIC) for each layer (0–200 and 200–600 m), for the mouth of the gulf, are needed. Arithmetic means do not properly represent AADIC for each layer. These AADIC have to be weighted averages,

transportado a lo largo del golfo. Se supone que los perfiles de CID en todo el golfo son constantes en una escala de promedios anuales. Este método sólo requiere un perfil promedio anual de CID para la entrada del golfo. El golfo se considera una caja abierta al Pacífico para el intercambio de agua y componentes disueltos, así como abierta a la atmósfera para el intercambio de gases (fig. 1). Una vez adentro del golfo el $CID_{APORTE\ NETO}$ tiene que ser balanceado por su consumo a través de la P_{NUEVA} y el intercambio agua-aire de CO₂:

$$\begin{aligned} CID_{APORTE\ NETO} - P_{NUEVA} - CO_{2INTERCAMBIO} &= 0, \\ CO_{2INTERCAMBIO} &= CID_{APORTE\ NETO} - P_{NUEVA} \end{aligned} \quad (1)$$

Si $CO_{2INTERCAMBIO}$ es positivo hay un exceso de $CID_{APORTE\ NETO}$ después de que el nitrato ha sido consumido por P_{NUEVA} , y el CO₂ fluye del agua a la atmósfera. Si $CO_{2INTERCAMBIO}$ es negativo hay un déficit de $CID_{APORTE\ NETO}$ y el CO₂ fluye de la atmósfera al agua. Esto sucede a pesar de las características particulares de los perfiles de CID en las diferentes regiones del golfo. El intercambio de gases sucede con intensidades diversas en las diferentes regiones del golfo según su dinámica física particular (mezcla y surgencias), pero nuestro objetivo es producir una estimación promedio de $CO_{2INTERCAMBIO}$ para todo el golfo.

Se usaron dos posibles escenarios, uno con el valor de CVIA de Álvarez-Borrego (2012) y el otro con el de Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán (2012). El $CID_{APORTE\ NETO}$ a través de la boca del golfo de California se calcula como la diferencia entre el transporte hacia dentro del golfo en la capa profunda (200–600 m) ($CID_{INGRESO}$) y el transporte hacia afuera del golfo (CID_{EGRESO}) en la capa superficial (0–200 m) ($CID_{APORTE\ NETO} = CID_{INGRESO} - CID_{EGRESO}$). Se requieren promedios anuales de las concentraciones de CID (PACID) apropiados para cada capa (0–200 y 200–600 m) en la boca del golfo. Las medias aritméticas no representan PACID correctamente. Estos PACID tienen que ser promedios ponderados, donde el factor de ponderación es el transporte de agua integrado horizontalmente en cada profundidad (T_{INTZ} , m² s⁻¹).

Según Álvarez-Borrego (2012), como una primera aproximación, se pueden usar valores relativos que representan la forma del promedio de un perfil vertical de T_{INTZ} como el factor de ponderación. Se usaron una forma similar a la del promedio del perfil de transporte integrado (a través del golfo central) de Bray (1988) y los resultados de Marinone (2003) en cuanto al transporte de calor y sal para generar un perfil de T_{INTZ} con valores relativos ($T_{INT(Z)}$) para 0–600 m, con un transporte integrado relativo de cero a los 200 y 600 m (fig. 2, tomada de Álvarez-Borrego 2012). Las profundidades con cero $T_{INT(Z)}$ (200 y 600 m) no necesariamente no tienen movimiento; son profundidades con igual ingreso y egreso de agua (Álvarez-Borrego 2012).

where the weighting factor is the horizontally integrated water transport at each depth (T_{INTz} , $m^2 s^{-1}$).

Following Álvarez-Borrego (2012), as a first approximation, relative values representing the shape of an average vertical profile of T_{INTz} may be used as the weighting factor. A similar shape to that of Bray's (1988) average integrated (across the central gulf) transport profile, and Marinone's (2003) results on heat and salt transport were used to generate a T_{INTz} profile with relative values ($T_{INT(z)}$) for 0–600 m, with zero relative integrated transport at 200 and 600 m (fig. 2, taken from Álvarez-Borrego 2012). Depths with zero $T_{INT(z)}$ (200 and 600 m) are not necessarily without motion; they are depths with equal input and output of water (Álvarez-Borrego 2012).

The National Oceanographic Data Center (<http://www.nodc.noaa.gov/>) was accessed to obtain pH and total alkalinity (TA) data to generate an annual average DIC profile for the mouth of the gulf and for the 0–600 m depth interval. Unfortunately, only three useful hydrographic stations were retrieved (April 1994 NOAA cruise). Data from two hydrographic stations of the April 1974 *Alexander Agassiz* cruise (Gaxiola-Castro *et al.* 1978), from four stations of the November 1985 *DeSteiguer* cruise (generated by Alberto Zirino and provided by José Martín Hernández-Ayón, pers. comm., IIO-UABC, Ensenada), from three stations of the July 1990 *DeSteiguer* cruise (our own data), and from one station of the *Francisco de Ulloa* September 1997 cruise (also provided by JM Hernández-Ayón) made it possible to generate a total of 13 DIC profiles (for sampling locations see figure 3). Five of the stations were occupied during “winter” and eight during “summer”. Ideally, these stations should have been on a line connecting Cape San Lucas with Cape Corrientes, defining the entrance to the gulf.

Precise and reliable pH data are usually reported because the methodology is relatively simple. But TA data may be unreliable because the use of hydrochloric acid solutions demands very good standardizations. Therefore, surface specific alkalinity ($SA = TA/chlorinity = 1.80655 \times TA/S$, where S is salinity) was assumed to be constant and equal to $119 \mu mol$ of charge kg^{-1} , which is the mean of Culbertson's (1972) value ($120 \mu mol kg^{-1}$) from the Pacific Ocean off the entrance to the gulf and that of Gaxiola-Castro *et al.* (1978) ($118 \mu mol kg^{-1}$). This surface specific alkalinity value ($119 \mu mol kg^{-1}$) also results from surface TA values calculated with Lee *et al.*'s (2006) global relationships (the expression for their oceanic region 1). Specific alkalinity was assumed to change with depth at the same rate as that reported by Gaxiola-Castro (1978) (i.e., $122 \mu mol kg^{-1}$ for 500–600 m depth). Salinity values for each hydro-station were used to calculate the TA profiles ($TA = S \times SA / 1.80655$). Skirrow's (1965) expression was used to calculate DIC, using Edmond and Gieskes' (1970) apparent dissociation constant of boric acid, and Mehrbach *et al.*'s (1973) two

Se consultó el National Oceanographic Data Center, operado por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de los Estados Unidos (<http://www.nodc.noaa.gov/>), para obtener datos de pH y alcalinidad total (AT) y generar un perfil promedio anual de CID para la boca del golfo y para 0–600 m de profundidad. Desafortunadamente, sólo se encontraron tres estaciones hidrográficas útiles (crucero de la NOAA de abril de 1994). Fue posible

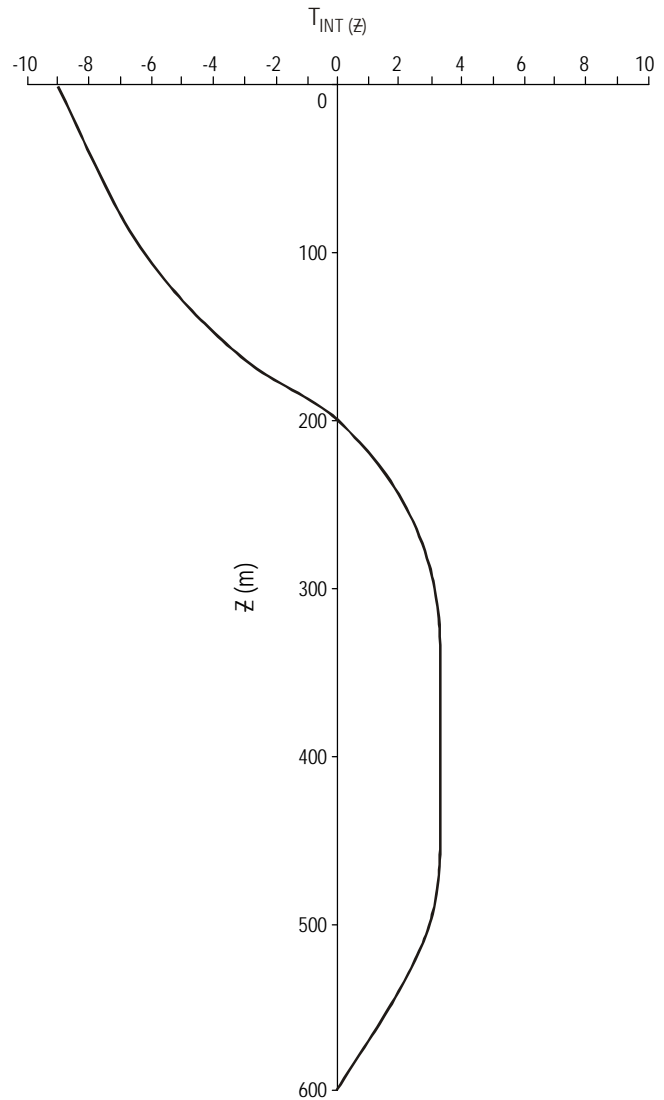


Figure 2. Shape of the annual average of the vertical distribution of water transport integrated across the mouth of the Gulf of California ($T_{INT(z)}$, $m^2 s^{-1}$, relative values) (similar to the one proposed by Bray 1988 and modified taking into consideration the result obtained by Marinone 2003) (taken from Álvarez-Borrego 2012).

Figura 2. Forma del promedio anual de la distribución vertical del transporte de agua integrado a través de la boca del golfo de California ($T_{INT(z)}$, $m^2 s^{-1}$, valores relativos) (similar al propuesto por Bray 1988 y modificado de acuerdo con el resultado de Marinone 2003) (tomada de Álvarez-Borrego 2012).

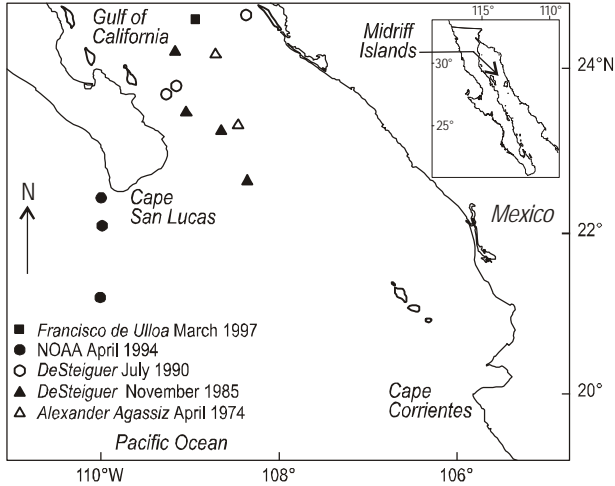


Figure 3. Location of hydrographic stations. The insert in the upper right side shows the whole Gulf of California with the location of the Midriff Islands.

Figura 3. Ubicación de las estaciones hidrográficas. En el cuadro insertado se muestra todo el golfo de California con la ubicación de las islas grandes.

apparent dissociation constants of carbonic acid as modified by Plath *et al.* (1980). These expressions require pH data in the National Bureau of Standards (NBS) scale. The 1974, 1985, and 1990 pH data are in the NBS scale, the 1994 data are in the seawater scale, and the 1997 data are in the total hydrogen ion scale. Because of the relative unimportance of the fluoride ion, the total and seawater scales differ only very slightly (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). Thus, the 1994 and 1997 pH data were transformed to the NBS scale following Millero *et al.* (1988), as if both sets of data were in the total hydrogen ion scale. Since DIC does not change with temperature in a closed reservoir, the measured pH was used with the laboratory temperature values to calculate DIC.

The annual average $T_{INT(Z)}$ profile (fig. 2) and the one for DIC (fig. 4) were combined to generate weighted averages for DIC for each layer, 0–200 and 200–600 m: $AADIC_{(0-200)} = \Sigma(DIC_{(Z)} \times T_{INT(Z)}) / \Sigma(T_{INT(Z)})$, with Z changing from 0 to 200 m, and similarly for 200–600 m. The average output of DIC from the gulf to the Pacific Ocean in the 0–200 m layer (DIC_{OUTPUT}) was calculated multiplying $AADIC_{(0-200)}$ (mol m⁻³) by the water transport ($10^6 \times VCWE$ m³ s⁻¹), and similarly for the average input of DIC from the Pacific Ocean into the gulf in the 200–600 m layer (DIC_{INPUT}). Each of the two results was transformed into an annual DIC flux:

$$DIC_{OUTPUT} \text{ mol yr}^{-1} = (AADIC_{(0-200)} \text{ mol m}^{-3})(10^6 \times VCWE \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d yr}^{-1}) \quad (2)$$

$$DIC_{INPUT} \text{ mol yr}^{-1} = (AADIC_{(200-600)} \text{ mol m}^{-3})(10^6 \times VCWE \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d yr}^{-1}) \quad (3)$$

generar un total de 13 perfiles de CID a partir de datos de dos estaciones hidrográficas del crucero del B/I *Alexander Agassiz* de abril de 1974 (Gaxiola-Castro *et al.* 1978), de cuatro estaciones del crucero del B/I *DeSteiguer* de noviembre de 1985 (generados por Alberto Zirino y proporcionados por José Martín Hernández-Ayón, com. pers., IIO-UABC, Ensenada), de tres estaciones del crucero del B/I *DeSteiguer* de julio de 1990 (nuestros datos), y de una estación del B/I *Francisco de Ulloa* de septiembre de 1997 (proporcionados por JM Hernández-Ayón) (la ubicación de las estaciones de muestreo se muestra en la figura 3). Cinco de las estaciones fueron ocupadas en “invierno” y ocho en “verano”. Idealmente, estas estaciones deberían de haber estado localizadas en una línea conectando Cabo San Lucas con Cabo Corrientes, que define la entrada al golfo.

Generalmente se documentan datos precisos y confiables de pH ya que la metodología es relativamente simple; sin embargo, los datos de AT pueden ser menos confiables porque el uso de soluciones de ácido clorhídrico requiere de muy buenas estandarizaciones. Por lo tanto, la alcalinidad específica superficial ($AS = AT/\text{clorinidad} = 1.80655 \times AT/S$, donde S es la salinidad) se supuso constante e igual a $119 \mu\text{mol de carga kg}^{-1}$, que es la media del valor de Culberson (1972, $120 \mu\text{mol kg}^{-1}$) para el océano Pacífico frente a la entrada del golfo y del valor de Gaxiola-Castro *et al.* (1978, $118 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Este valor de la alcalinidad específica superficial ($119 \mu\text{mol kg}^{-1}$) también se obtiene con los valores de AT superficial calculados con las relaciones globales de Lee *et al.* (2006, la relación para su región 1). Se supuso que la alcalinidad específica cambia con la profundidad a la misma tasa que la documentada por Gaxiola-Castro (1978; i.e., $122 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para 500–600 m de profundidad). Se usaron los valores de salinidad de cada estación hidrográfica para calcular los perfiles de AT ($AT = S \times AS/1.80655$). El CID se calculó con la expresión de Skirrow (1965), usando la constante de disociación aparente de ácido bórico de Edmond y Gieskes (1970), y las dos constantes de disociación aparente de ácido carbónico de Mehrbach *et al.* (1973), según la modificación de Plath *et al.* (1980). Estas expresiones requieren datos de pH en la escala del National Bureau of Standards (NBS) de los Estados Unidos. Los datos de pH de 1974, 1985 y 1990 están en la escala del NBS, los datos de 1994 están en la escala de agua de mar y los datos de 1997 están en la escala de iones de hidrógeno total. Debido a la poca importancia relativa del ión fluoruro, las escalas total y de agua de mar sólo difieren ligeramente (Zeebe y Wolf-Gladrow 2001). Por lo tanto, los datos de pH de 1994 y 1997 fueron transformados a la escala del NBS de acuerdo con Millero *et al.* (1988), como si ambos conjuntos de datos estuvieran en la escala de iones de hidrógeno total. Ya que el CID no cambia con la temperatura en un reservorio cerrado, para calcularlo se usó el pH medido junto con los valores de temperatura del laboratorio.

El perfil promedio anual de $T_{INT(Z)}$ (fig. 2) y el de CID (fig. 4) fueron combinados para generar los promedios

Then, the surface layer annual export of DIC was subtracted from the deep layer annual input to obtain the net input of DIC to the gulf:

$$DIC_{NET\ INPUT} = DIC_{INPUT} - DIC_{OUTPUT} \text{ mol yr}^{-1} \quad (4)$$

and $DIC_{NET\ INPUT}$ was compared to P_{NEW} to infer if the gulf acts as a source or sink of CO_2 .

In order to explore different possibilities for the air-sea exchange of CO_2 in the gulf, two scenarios were used: in the first one the VCWE was equal to 0.67 ± 0.10 Sv and P_{NEW} was equal to $(31.04 \pm 1.58) \times 10^9$ kg C yr^{-1} (Álvarez-Borrego 2012); in the second scenario the VCWE was equal to 0.23 ± 0.02 Sv and P_{NEW} was equal to $(9.26 \pm 3.18) \times 10^9$ kg C yr^{-1} (Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán 2012). The annual average vertical profiles of $T_{INT(Z)}$ (relative values) and DIC were the same for both scenarios. Thus, the values of $AADIC_{(0-200)}$ and $AADIC_{(200-600)}$ were also the same for both scenarios.

Standard errors were calculated following D'Hainaut (1978). However, the VCWE value for the surface layer (0–200 m) always has to be equal to the one for the deep layer (200–600 m). Because of the conservation of mass principle, there are no degrees of freedom for these two water fluxes to change independently. Since the output of DIC from the gulf to the Pacific Ocean was subtracted from the input from the Pacific to obtain $DIC_{NET\ INPUT}$, when multiplying the weighted DIC average for each layer by $10^6 \times VCWE$ the

ponderados de CID para cada capa, 0–200 y 200–600 m: $PACID_{(0-200)} = \Sigma(CID_{(Z)} \times T_{INT(Z)}) / \Sigma(T_{INT(Z)})$, con Z cambiando de 0 a 200 m, y de manera similar para 200–600 m). Para calcular el flujo promedio de CID desde el golfo de California hacia el océano Pacífico en la capa de 0–200 m (CID_{EGRESO}), se multiplicó $PACID_{(0-200)}$ (mol m^{-3}) por el transporte de agua ($10^6 \times CVIA \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). De forma similar se calculó el flujo promedio de CID del Pacífico hacia dentro del golfo en la capa de 200–600 m ($CID_{INGRESO}$). Cada uno de los dos resultados fue transformado en un flujo anual de CID:

$$CID_{EGRESO} \text{ mol año}^{-1} = (PACID_{(0-200)} \text{ mol m}^{-3})(10^6 \times CVIA \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d año}^{-1}) \quad (2)$$

$$CID_{INGRESO} \text{ mol año}^{-1} = (PACID_{(200-600)} \text{ mol m}^{-3})(10^6 \times CVIA \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d año}^{-1}) \quad (3)$$

Subsecuentemente, el egreso anual de CID en la capa superficial se restó del ingreso anual en la capa profunda para obtener el aporte neto de CID al golfo:

$$CID_{APORTE\ NETO} = CID_{INGRESO} - CID_{EGRESO} \text{ mol año}^{-1} \quad (4)$$

y se comparó el $CID_{APORTE\ NETO}$ con la P_{NUEVA} para inferir si el golfo actúa como un sumidero o una fuente de CO_2 .

A fin de explorar las diferentes posibilidades para el intercambio aire-mar de CO_2 en el golfo, se usaron dos escenarios: en el primero, CVIA fue igual a 0.67 ± 0.10 Sv y P_{NUEVA} fue igual a $(31.04 \pm 1.58) \times 10^9$ kg C $año^{-1}$ (Álvarez-Borrego 2012); en el segundo, CVIA fue igual a 0.23 ± 0.02 Sv y P_{NUEVA} fue igual a $(9.26 \pm 3.18) \times 10^9$ kg C $año^{-1}$ (Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán 2012). Los perfiles verticales promedio anual de $T_{INT(Z)}$ (valores relativos) y CID fueron los mismos para ambos escenarios; por lo tanto, los valores de $PACID_{(0-200)}$ y $PACID_{(200-600)}$ también fueron los mismos para ambos escenarios.

Los errores estándar se calcularon según D'Hainaut (1978). No obstante, el valor de CVIA para la capa superficial (0–200 m) siempre tiene que ser igual al de la capa profunda (200–600 m). Debido al principio de conservación de la masa, no hay grados de libertad para que estos dos flujos de agua cambien independientemente. Ya que el egreso de CID del golfo al océano Pacífico se sustrae del ingreso al golfo del Pacífico para obtener el $CID_{APORTE\ NETO}$, al multiplicar el promedio ponderado de CID para cada capa por $10^6 \times CVIA$ no es necesario tomar en cuenta la incertidumbre del valor de CVIA (± 0.10 Sv en un caso y ± 0.02 Sv en el otro). Por la misma razón, la incertidumbre de P_{NUEVA} , según lo calcularon Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán (2012), depende sólo de la incertidumbre de los valores promedios ponderados de NO_3 para cada capa y no de la incertidumbre de CVIA. Así, al sustraer P_{NUEVA} de $CID_{APORTE\ NETO}$ para inferir si existe un exceso de CID o viceversa, en vez de usar el valor de P_{NUEVA} de Álvarez-Borrego y Giles-Guzmán

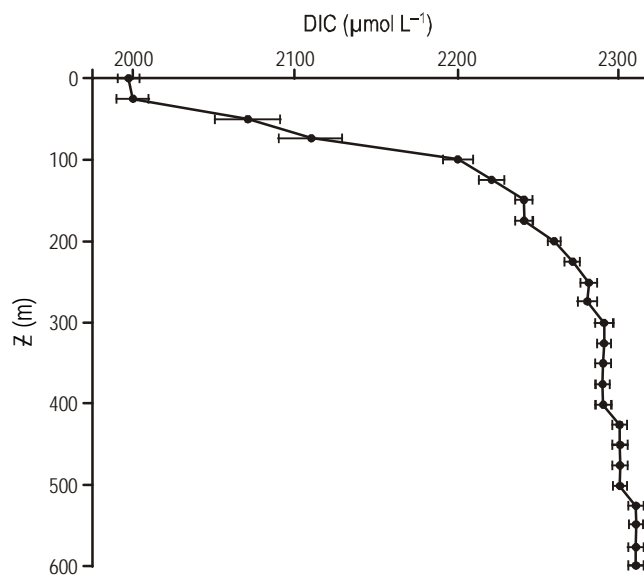


Figure 4. Annual average of the vertical distribution of dissolved inorganic carbon (DIC, $\mu\text{mol L}^{-1}$) for the mouth of the Gulf of California. Horizontal bars represent \pm one standard error ($s \text{ n}^{-0.5}$).

Figura 4. Promedio anual de la distribución vertical de carbono inorgánico disuelto (DIC, $\mu\text{mol L}^{-1}$) para la boca del golfo de California. Las barras horizontales representan \pm un error estándar ($s \text{ n}^{-0.5}$).

uncertainty of the VCWE value (± 0.10 Sv in one case and ± 0.02 Sv in the other) should not be taken into account. For the same reason, the uncertainty of P_{NEW} , as calculated by Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán (2012), depends only on the uncertainty of the weighted average values of NO₃ for each layer and not on the uncertainty of VCWE. Thus, when subtracting P_{NEW} from DIC_{NET INPUT} to infer if there is an excess of DIC or vice versa, instead of using Álvarez-Borrego and Giles-Guzmán's (2012) P_{NEW} value ($(9.26 \pm 3.18) \times 10^9$ kg C yr⁻¹), the recalculated value $(9.26 \pm 1.09) \times 10^9$ kg C yr⁻¹ was used.

RESULTS

The annual average DIC for the mouth of the gulf, for the first 200 m, weighted by $T_{\text{INT(Z)}}$, was 2.100 ± 0.012 mol m⁻³, and the respective weighted average for the 200–600 m layer was 2.294 ± 0.006 mol m⁻³. In the first scenario the average flux of DIC out to the Pacific Ocean in the 0–200 m layer (eq. 2) was $(2.100 \pm 0.012 \text{ mol m}^{-3})(670,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d yr}^{-1}) = (44.37 \pm 0.25) \times 10^{12}$ mol yr⁻¹. Similarly, the average annual flux of DIC into the gulf in the 200–600 m layer (eq. 3) was $(48.47 \pm 0.13) \times 10^{12}$ mol yr⁻¹. The difference is the average annual net input of DIC from the Pacific into the gulf (eq. 4): $\text{DIC}_{\text{NET INPUT}} = [(48.47 \pm 0.13) - (44.37 \pm 0.25)] \times 10^{12} = (4.10 \pm 0.38) \times 10^{12}$ mol yr⁻¹ = $(49.20 \pm 4.56) \times 10^{12}$ g C yr⁻¹. Subtracting P_{NEW} from DIC_{NET INPUT} (eq. 1): $\text{CO}_{2\text{EXCHANGE}} = [(49.20 \pm 4.56) \times 10^{12} - (31.04 \pm 1.58) \times 10^{12}]$ g C yr⁻¹ = $(18.16 \pm 6.14) \times 10^{12}$ grams of carbon in the form of CO₂ per year. This is an excess of DIC_{NET INPUT} with respect to that needed to support P_{NEW} and it has to flow from the gulf water to the atmosphere.

In the second scenario DIC_{OUTPUT} (eq. 2) was $(2.100 \pm 0.012 \text{ mol m}^{-3})(230,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d yr}^{-1}) = (15.23 \pm 0.09) \times 10^{12}$ mol yr⁻¹. Similarly, DIC_{INPUT} in the 200–600 m layer (eq. 3) was $(16.64 \pm 0.04) \times 10^{12}$ mol yr⁻¹. The difference was the average annual net input of DIC from the Pacific Ocean into the gulf (eq. 4): $\text{DIC}_{\text{NET INPUT}} = [(16.64 \pm 0.04) - (15.23 \pm 0.09)] \times 10^{12} = (1.41 \pm 0.13) \times 10^{12}$ mol yr⁻¹ = $(16.92 \pm 1.56) \times 10^{12}$ g C yr⁻¹. Subtracting P_{NEW} from DIC_{NET INPUT} (eq. 1): $\text{CO}_{2\text{EXCHANGE}} = [(16.92 \pm 1.56) \times 10^{12} - (9.26 \pm 1.09) \times 10^{12}]$ g C yr⁻¹ = $(7.66 \pm 2.65) \times 10^{12}$ grams of carbon in the form of CO₂ per year. Again, this is an excess of DIC_{NET INPUT} with respect to that needed to support P_{NEW} and it has to flow from the water to the atmosphere.

DISCUSSION

In the Peruvian and Chilean coastal upwelling systems, known to be among the most productive oceanic areas worldwide, oversaturation of CO₂ with respect to the atmosphere has been reported with pCO_{2w} values of up to 1200 μatm (Borges 2005, Torres *et al.* 2011). The Gulf of California is a

(2012) $((9.26 \pm 3.18) \times 10^9 \text{ kg C año}^{-1})$, se usó el valor recalculado de $(9.26 \pm 1.09) \times 10^9 \text{ kg C año}^{-1}$.

RESULTADOS

El promedio anual de CID para la boca del golfo de California, para los primeros 200 m, ponderado por $T_{\text{INT(Z)}}$, fue 2.100 ± 0.012 mol m⁻³, y el promedio ponderado respectivo para la capa de 200–600 m fue 2.294 ± 0.006 mol m⁻³. En el primer escenario, el flujo promedio de CID hacia el océano Pacífico en la capa de 0–200 m (ec. 2) fue $(2.100 \pm 0.012 \text{ mol m}^{-3})(670,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d año}^{-1}) = (44.37 \pm 0.25) \times 10^{12}$ mol año⁻¹. Asimismo, el flujo promedio anual de CID hacia dentro del golfo en la capa de 200–600 m (ec. 3) fue $(48.47 \pm 0.13) \times 10^{12}$ mol año⁻¹. La diferencia es el aporte neto promedio anual de CID del Pacífico al golfo (ec. 4): $\text{CID}_{\text{APORTE NETO}} = [(48.47 \pm 0.13) - (44.37 \pm 0.25)] \times 10^{12} = (4.10 \pm 0.38) \times 10^{12}$ mol año⁻¹ = $(49.20 \pm 4.56) \times 10^{12}$ g C año⁻¹. Al sustraer P_{NUEVA} de $\text{CID}_{\text{APORTE NETO}}$ (eq. 1): $\text{CO}_{2\text{INTERCAMBIO}} = [(49.20 \pm 4.56) \times 10^{12} - (31.04 \pm 1.58) \times 10^{12}]$ g C año⁻¹ = $(18.16 \pm 6.14) \times 10^{12}$ gramos de carbono en forma de CO₂ por año. Éste es un exceso de $\text{CID}_{\text{APORTE NETO}}$ con respecto al requerido para sostener P_{NUEVA} y tiene que fluir del agua del golfo a la atmósfera.

En el segundo escenario, $\text{CID}_{\text{EGRESO}}$ (ec. 2) fue $(2.100 \pm 0.012 \text{ mol m}^{-3})(230,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(86,400 \text{ s d}^{-1})(365 \text{ d año}^{-1}) = (15.23 \pm 0.09) \times 10^{12}$ mol año⁻¹. De igual manera, $\text{CID}_{\text{INGRESO}}$ en la capa de 200–600 m (ec. 3) fue $(16.64 \pm 0.04) \times 10^{12}$ mol año⁻¹. La diferencia fue el aporte neto promedio anual de CID del océano Pacífico al golfo (ec. 4): $\text{CID}_{\text{APORTE NETO}} = [(16.64 \pm 0.04) - (15.23 \pm 0.09)] \times 10^{12} = (1.41 \pm 0.13) \times 10^{12}$ mol año⁻¹ = $(16.92 \pm 1.56) \times 10^{12}$ g C año⁻¹. Al sustraer P_{NUEVA} de $\text{CID}_{\text{APORTE NETO}}$ (ec. 1): $\text{CO}_{2\text{INTERCAMBIO}} = [(16.92 \pm 1.56) \times 10^{12} - (9.26 \pm 1.09) \times 10^{12}]$ g C año⁻¹ = $(7.66 \pm 2.65) \times 10^{12}$ gramos de carbono en forma de CO₂ por año. Una vez más, éste es un exceso de $\text{CID}_{\text{APORTE NETO}}$ con respecto al requerido para sostener P_{NUEVA} y tiene que fluir del agua a la atmósfera.

DISCUSIÓN

Para los sistemas de surgencia de Perú y Chile, una de las áreas oceánicas más productivas del mundo, se ha registrado sobresaturación de CO₂ con respecto a la atmósfera, con valores de pCO_{2agua} de hasta 1200 μatm (Borges 2005, Torres *et al.* 2011). El golfo de California es un sistema de surgencia costera y actúa como una fuente de CO₂ a la atmósfera en ambos escenarios. Esto se debe a que la pendiente de la relación CID-nitrato es mayor que la razón de Redfield en aguas subsuperficiales y profundas del golfo (fig. 5). Cuando aguas subsuperficiales y relativamente profundas son acarreadas a la zona eufótica por surgencias y/o mezcla, después de que todo el nitrato es consumido por la producción fitoplanctónica nueva, CID queda como un exceso, como ya ha

coastal upwelling system and it behaves as a source of CO₂ to the atmosphere in both scenarios. This is because the slope of the DIC-nitrate relationship is greater than Redfield's ratio in subsurface and deep waters of the gulf (fig. 5). When subsurface and relatively deep water are carried to the euphotic zone by upwelling and/or mixing, after all the nitrate is consumed by new phytoplankton production, DIC is left as an excess, as indicated by Borges (2011). The Gulf of California is a source of CO₂ to the atmosphere because of the DIC-nitrate relationship, regardless of the VCWE value.

At depth, respiration increases DIC and NO₃ presumably following Redfield's ratio, but respiration is not the only process affecting DIC and NO₃. The DIC excess with relation to NO₃ is due to the dissolution of calcium carbonate skeletons at depth (Park 1965), to denitrification processes associated with the oxygen minimum zone in the eastern Pacific Ocean (Thomas 1966), and to differences of preformed DIC (Park 1965). The processes of calcium carbonate dissolution and denitrification occur along the trajectory of the water masses from their origin at high latitudes and not only in the gulf. Calcium carbonate dissolution occurs in waters deeper than ~200 m because of undersaturation with respect to both aragonite and calcite in the Gulf of California (Gaxiola-Castro *et al.* 1978) and in the whole northeastern Pacific Ocean (Park 1968). Denitrification occurs at 100–800 m depth in the eastern Pacific Ocean because of nitrate reduction by bacteria

indicado por Borges (2011). El golfo de California es una fuente de CO₂ a la atmósfera debido a la relación CID-nitrato, sin importar el valor de CVIA.

A profundidad, la respiración aumenta el CID y NO₃, presuntamente siguiendo la razón de Redfield, pero la respiración no es el único proceso que afecta el CID y NO₃. El exceso de CID en relación con NO₃ se debe a la disolución de esqueletos de carbonato de calcio a profundidad (Park 1965), a procesos de desnitrificación asociados con la zona de mínimo de oxígeno en el océano Pacífico oriental (Thomas 1966), y a diferencias de CID preformado (Park 1965). Los procesos de disolución de carbonato de calcio y desnitrificación suceden a lo largo de la trayectoria de las masas de agua desde su origen en latitudes altas y no sólo en el golfo. La disolución de carbonato de calcio sucede en aguas más profundas que ~200 m debido a la subsaturación con respecto a ambas aragonita y calcita en el golfo de California (Gaxiola-Castro *et al.* 1978) y en todo el océano Pacífico nororiental (Park 1968), y la desnitrificación sucede a profundidades entre 100 y 800 m en el océano Pacífico oriental debido a la reducción de nitrato por bacterias cuando la concentración de oxígeno disuelto es muy baja (Thomas 1966). Considerando que la temperatura de las masas de agua disminuye con la profundidad, las aguas profundas del golfo tuvieron una mayor solubilidad de gases (incluyendo CO₂) en su latitud de origen, cuando estuvieron en contacto con la atmósfera (Culbertson y Pytkowicz 1970), y consecuentemente mayor CID preformado que las aguas más someras del golfo.

El CID requerido por la P_{NUEVA} promedio anual para todo el golfo de California tiene que ser compensado por una exportación del golfo al Pacífico, y dentro del golfo por una exportación de la columna de agua a los sedimentos. La mayor parte del carbono orgánico producido por la P_{NUEVA} es exportada del golfo al Pacífico en la forma de carbono orgánico disuelto (Álvarez-Borrego 2012). Con base en las estimaciones de Thunell *et al.* (1993), la exportación de carbono orgánico particulado a los sedimentos es sólo ~3% del carbono requerido por la P_{NUEVA}. Por tanto, cada año la "bomba biológica" lleva un promedio de entre ~280 × 10⁹ y 930 × 10⁹ gramos de carbono orgánico particulado al fondo del golfo.

Se realizó un análisis de sensibilidad para evaluar el efecto de cambiar el perfil de la alcalinidad específica y el valor de CVIA sobre CID_{APORTE NETO}. También se llevó a cabo un ejercicio para observar el efecto de cambiar el perfil del CID promedio sobre CID_{APORTE NETO}, equilibrando las aguas de la capa de mezcla con el valor promedio de pCO₂ de la NOAA para 2013 de 396 ppm. Si se cambia la alcalinidad específica superficial a 118 μmol kg⁻¹, en vez de 119, y su tasa de cambio con la profundidad se mantiene igual que en las estimaciones previas, los promedios ponderados de CID (PACID₍₀₋₂₀₀₎ y PACID₍₂₀₀₋₆₀₀₎) son menores que los originales. Los resultados para CID_{APORTE NETO} en los dos escenarios son básicamente iguales a los valores originales. Si se cambia

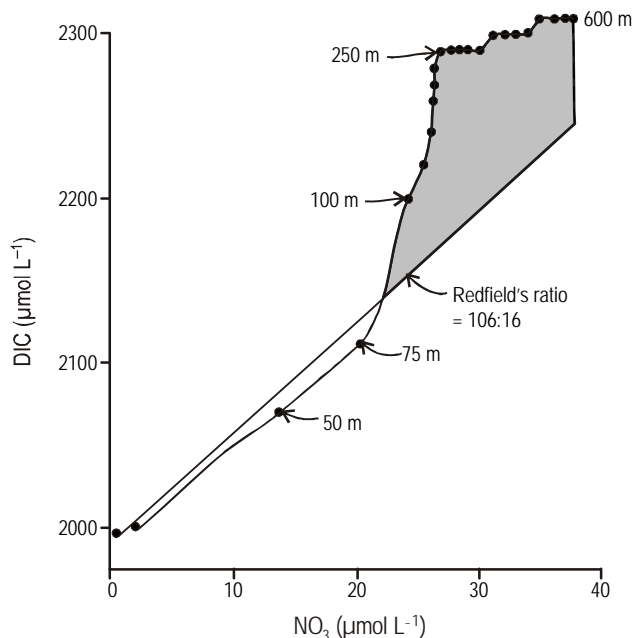


Figure 5. Relationship between dissolved inorganic carbon (DIC) and NO₃ for the 0–600 m depth interval at the entrance to the Gulf of California.

Figura 5. Relación entre el carbono inorgánico disuelto (DIC) y NO₃ para el intervalo de profundidad de 0–600 m en la entrada al golfo de California.

when dissolved oxygen concentration is very low (Thomas 1966). Since the deeper the water masses the lower their temperature, deep gulf waters had a larger solubility of gases (including CO₂) at their latitude of origin, when they were in contact with the atmosphere (Culberson and Pytkowicz 1970), and hence greater preformed DIC than those of shallow depths in the gulf.

The DIC required by the average annual P_{NEW} for the whole Gulf of California has to be compensated by an export from the gulf to the Pacific Ocean, and inside the gulf from the water column to the sediments. The majority of organic carbon produced by P_{NEW} is exported from the gulf to the Pacific Ocean in the form of dissolved organic carbon (Álvarez-Borrego 2012). Based on estimates by Thunell *et al.* (1993), export of particulate organic carbon to the sediments is only ~3% of the carbon required by P_{NEW} . Thus the "biological pump" is taking every year an average of between $\sim 280 \times 10^9$ and 930×10^9 grams of particulate organic carbon to the gulf's bottom.

A sensitivity analysis was performed to assess the effect of changing the specific alkalinity profile and the VCWE value on $DIC_{NET\ INPUT}$. Also, an exercise was run to see the effect of changing the average DIC profile on $DIC_{NET\ INPUT}$, equilibrating the mixed layer waters with the 2013 NOAA atmospheric average pCO₂ value of 396 ppm. If the surface specific alkalinity is changed to 118 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ instead of 119, and its rate of change with depth is maintained the same as in the previous calculations, the weighted averages of DIC ($AADIC_{(0-200)}$ and $AADIC_{(200-600)}$) change to lower values than the original ones. The results for $DIC_{NET\ INPUT}$ in both scenarios are basically the same as the original values. If the surface specific alkalinity is changed to 120 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, $AADIC_{(0-200)}$ and $AADIC_{(200-600)}$ change to higher values than the original ones. Again, the results for $DIC_{NET\ INPUT}$ in both scenarios are basically the same as the original values. Thus, the $DIC_{NET\ INPUT}$ value does not vary significantly with changes of the alkalinity profiles. The relation between the VCWE value and $DIC_{NET\ INPUT}$ is direct and linear. If VCWE is changed by a certain percentage, $DIC_{NET\ INPUT}$ does it by the same percentage and in the same direction.

Since our data are from years in the period 1974–1997, they have the effect of a large fraction of the anthropogenic CO₂ that has been absorbed by this region of the ocean. At the entrance to the gulf, waters deeper than ~33 m (average mixed layer depth) have pCO_{2w} higher than 396 ppm (not illustrated). Thus, as an average, the atmospheric 2013 pCO₂ value only affects pCO_{2w} from the surface to ~33 m. If the mixed layer pCO_{2w} is equilibrated with the atmospheric 2013 value, surface pH decreases 0.02 units as an average and $AADIC_{(0-200)}$ is $2.104 \pm 0.012 \text{ mol m}^{-3}$, and the respective weighted average for 200–600 m remains the same as the original value. Under these conditions, in both the first and second scenarios, $DIC_{NET\ INPUT}$ values are not significantly different from the original values. Thus, up to 2013,

la alcalinidad específica superficial a 120 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, $PACID_{(0-200)}$ y $PACID_{(200-600)}$ cambian a valores mayores que los originales. Una vez más, los resultados en ambos escenarios para $CID_{APORTE\ NETO}$ son básicamente los mismos que los valores originales. Por ende, el valor de $CID_{APORTE\ NETO}$ no varía significativamente con los cambios de los perfiles de alcalinidad. La relación entre el valor de $CID_{APORTE\ NETO}$ y CVIA es directo y lineal. Si el CVIA cambia por un cierto porcentaje, $CID_{APORTE\ NETO}$ también cambia por el mismo porcentaje y en la misma dirección.

Ya que nuestros datos pertenecen a años entre 1974 y 1997, tienen el efecto de una fracción grande del CO₂ antropogénico que ha sido absorbido por esta región del océano. En la boca del golfo, aguas a más de ~33 m de profundidad (profundidad promedio de la capa de mezcla) tienen valores de pCO_{2agua} mayores que 396 ppm (no se muestran). Así, en promedio, el valor de la pCO₂ atmosférica para 2013 sólo afecta la pCO_{2agua} de la superficie a ~33 m. Si la pCO_{2agua} de la capa de mezcla está en equilibrio con el valor atmosférico de 2013, el pH superficial decrece 0.02 unidades en promedio y $PACID_{(0-200)}$ es $2.104 \pm 0.012 \text{ mol m}^{-3}$, y el promedio ponderado respectivo para 200–600 m se mantiene igual que el valor original. En estas condiciones, en tanto el primer como el segundo escenario, los valores de $CID_{APORTE\ NETO}$ no difieren significativamente de los originales. Por lo tanto, hasta 2013, las correcciones a las estimaciones de $CID_{APORTE\ NETO}$ debido a que las aguas superficiales del golfo tienden a estar equilibradas con una creciente pCO₂ atmosférica pueden considerarse insignificantes dado nuestros errores estándar grandes. Por otra parte, es razonable suponer que el CO₂ antropogénico almacenado en el golfo de California es prácticamente igual al del océano Pacífico adyacente (~15 mol CO₂ m⁻², Sabine *et al.* 2004), por lo que no producirá ninguna diferencia apreciable en el intercambio entre los dos. Este almacenamiento se ha acumulado durante el último siglo y medio y una fracción grande debe ser parte del perfil de CID que estamos usando.

El uso de dos capas, 0–200 y 200–600 m, no es la única opción. Marinone (2003) usó un modelo de tres dimensiones para predecir la circulación en el golfo de California. Al integrar la circulación anual promedio pronosticada por este modelo a lo ancho de la boca del golfo, el CVIA entre el golfo y el océano Pacífico muestra cuatro capas: 0–200, 200–600, 600–1200 y 1200–2600 m. Sin embargo, no existe ningún mecanismo físico conocido que transporte nutrientes y CID desde aguas muy profundas (e.g., >600 m) hasta la zona eufótica para ser utilizados por el fitoplancton. Además, en la región de las islas grandes y el golfo central, la profundidad de los umbrales entre las cuencas no es mayor que ~500 m.

El aporte neto de nutrientes y CID no es transportado a la zona eufótica de manera homogénea a lo largo del golfo ya que hay diferencias regionales de su dinámica física. Como lo menciona Álvarez-Borrego (2012), las surgencias en la

corrections to the estimates of $DIC_{NET\ INPUT}$ due to the fact that surface waters of the gulf tend to be equilibrated with an increasing atmospheric pCO_2 may be considered negligible given our large standard errors. On the other hand, it is reasonable to assume that anthropogenic CO_2 stored in the Gulf of California is practically the same as that of the adjacent Pacific Ocean ($\sim 15 \text{ mol } CO_2 \text{ m}^{-2}$, Sabine *et al.* 2004), so that it would not make any appreciable difference in the exchange between the two. This storage has accumulated for the last one and a half century and a large fraction of it must be part of the DIC profile that we are using.

The choice of two layers, 0–200 and 200–600 m, is not the only option. Marinone (2003) used a three dimensional model to predict the circulation of the Gulf of California. When integrating the average annual circulation predicted by this model across the mouth of the gulf, the VCWE between the gulf and the Pacific Ocean results in four layers: 0–200, 200–600, 600–1200, and 1200–2600 m. However, there is no physical known mechanism that transports nutrients and DIC from very deep waters, such as those below 600 m, to the euphotic zone to be used by phytoplankton. Besides, in the Midriff Islands region and the central gulf the depth of sills between basins is not greater than ~ 500 m.

The net nutrient and DIC input to the gulf is not transported to the euphotic zone homogeneously throughout it because there are regional differences in its physical dynamics. As Álvarez-Borrego (2012) indicated, upwelling along most of the eastern gulf during “winter” conditions, cyclonic eddies in different parts of the gulf, and strong mixing off the Midriff Islands throughout the year (mainly with spring tides and during “winter”) are mechanisms that transport deep nutrient- and DIC-rich waters to the euphotic zone. The Midriff Islands region is the area within the gulf with the highest CO_2 water-to-air fluxes throughout the year; it is the area with the largest pCO_{2w} values, as mentioned above (e.g., Hernández-Ayón *et al.* 2007b). The “winter” upwelling region off the eastern coast might be the area with the second highest CO_2 water-to-air fluxes in the gulf.

These estimates of $DIC_{NET\ INPUT}$ as annual averages are first approximations to reality, and there are opportunities for future works on its time variability such as seasonal changes and those caused by the incidence of El Niño events, as it was indicated by Álvarez-Borrego (2012) for the net input of nitrate from the Pacific Ocean to the gulf.

It would be of interest to compare the results obtained here, comparing $DIC_{NET\ INPUT}$ with P_{NEW} , with those obtained with the traditional method that uses pCO_{2w} and pCO_{2air} values to estimate water-to-air CO_2 fluxes; however, as mentioned above, data on the DIC system of the whole Gulf of California are very scarce. To generate pCO_{2w} values for the whole gulf in enough quantities, and to obtain average representative values for the different regions and for the whole year, will be very expensive and time consuming, possibly requiring a large number of cruises. This is a task for future work.

costa este del golfo durante condiciones de “invierno”, los remolinos ciclónicos en diferentes partes del golfo y la mezcla intensa en la región de las islas grandes durante todo el año (principalmente con mareas vivas y durante el “invierno”) son mecanismos que transportan aguas profundas ricas en nutrientes y CID a la zona eufótica. La región de las islas grandes es la zona del golfo con los mayores flujos de CO_2 del agua a la atmósfera durante todo el año; como ya se mencionó, es la zona con los mayores valores de pCO_{2agua} (e.g., Hernández-Ayón *et al.* 2007b). La región de surgencias de “invierno” frente a la costa oriental podría ser la zona del golfo con los segundos flujos más altos de CO_2 del agua a la atmósfera.

Estas estimaciones de $CID_{APORTE\ NETO}$ como promedios anuales son primeras aproximaciones a la realidad, y hay oportunidades para trabajos futuros sobre su variabilidad temporal como los cambios estacionales y aquellos causados por la incidencia de eventos El Niño, tal como fue indicado por Álvarez-Borrego (2012) para el importe neto de nitrato del Pacífico al golfo.

Sería interesante comparar los resultados presentados aquí, comparando $CID_{APORTE\ NETO}$ y P_{NUEVA} , con los obtenidos con el método tradicional que usa valores de pCO_{2agua} y pCO_{2aire} para estimar los flujos de CO_2 agua-atmósfera; sin embargo, como ya se mencionó, los datos del sistema del CID para todo el golfo de California son muy escasos. Generar suficientes valores de pCO_{2agua} para todo el golfo, así como obtener valores promedios representativos para las diferentes regiones y para todo el año, será muy costoso y requerirá de mucho tiempo, posiblemente siendo necesario realizar un gran número de cruceros. Es una tarea para el futuro.

Con base en el balance entre el aporte neto de sílice disuelto del océano Pacífico al golfo y de sílice biogénico preservado en los sedimentos de todo el golfo, Álvarez-Borrego (2012) indicó que el valor de 0.67 Sv podría ser una sobrestimación para el CVIA.

Al transformar los resultados de los flujos agua-aire de CO_2 del golfo en gramos por metro cuadrado por año, para cada escenario, en el primer escenario el valor promedio es $123.5 \pm 41.8 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ y en el segundo es $52.1 \pm 18.0 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Los máximos promedios anuales de flujos de CO_2 del agua al aire de los océanos del mundo, según Takahashi *et al.* (2009), son entre 24 y $108 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, en lugares como el océano Pacífico ecuatorial oriental donde las surgencias son continuas. El golfo de California está casi en equilibrio con la atmósfera durante condiciones de “verano”, con excepción de la región de las islas grandes, y durante el “invierno” se generan surgencias principalmente del lado este. Por lo tanto, un flujo promedio anual de CO_2 por unidad de área para todo el golfo no puede ser mayor que el máximo para lugares como el Pacífico ecuatorial oriental. Esto indica que el segundo escenario es más aceptable, con un aporte promedio de CO_2 a la atmósfera de $(7.66 \pm 2.65) \times 10^{12} \text{ g C año}^{-1}$ para

Based on the balance between the net input of dissolved silica from the Pacific Ocean into the gulf and the biogenic silica preserved in the sediments of the whole gulf, Álvarez-Borrego (2012) indicated that 0.67 Sv might be an overestimation for VCWE.

Transforming the results of the gulf's water-to-air CO₂ fluxes for each scenario into grams per square meter per year, in the first scenario the average value is $123.5 \pm 41.8 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and in the second scenario it is $52.1 \pm 18.0 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. The maxima water-to-air annual average CO₂ fluxes of the world's ocean, as reported by Takahashi *et al.* (2009), are between 24 and 108 $\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, in places like the eastern equatorial Pacific Ocean, which has continuous upwelling. The Gulf of California is almost at equilibrium with the atmosphere during "summer" conditions, with exception of the Midriff Islands region, and during "winter", upwelling occurs mostly on the eastern side. Thus, an annual average CO₂ flux per unit area for the whole gulf cannot be larger than the maximum for places like the eastern equatorial Pacific. This indicates that the second scenario is more acceptable with an average CO₂ output to the atmosphere of $(7.66 \pm 2.65) \times 10^{12} \text{ g C yr}^{-1}$ for the whole gulf, and that the VCWE value of $(0.23 \pm 0.02) \text{ Sv}$ is closer to reality than $(0.67 \pm 0.10) \text{ Sv}$. This CO₂ input from the gulf to the atmosphere is only ~1.7% of the annual CO₂ output to the atmosphere of the whole eastern equatorial Pacific ($0.48 \text{ Pg C yr}^{-1}$, Takahashi *et al.* 2009), which has a very large area compared to that of the gulf. But, when adding up all the coastal areas of the world's oceans, the figure may be a very significant one (i.e., Chen and Borges 2009).

ACKNOWLEDGMENTS

The first author was granted a scholarship from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. We thank José Martín Hernández-Ayón for kindly providing Alberto Zirino's pH data and some of his own pH data, and also for his constructive criticism. We thank two anonymous reviewers for their comments and constructive criticisms. José María Domínguez and Francisco Ponce did the art work.

REFERENCES

- Álvarez-Borrego S. 2002. Physical oceanography. In: Case TJ, Cody ML, Ezcurra E (eds.), *A New Island Biogeography of the Sea of Cortés*. Oxford Univ. Press, Oxford, pp. 41–59.
- Álvarez-Borrego S. 2012. New phytoplankton production as a tool to estimate the vertical component of water exchange between the Gulf of California and the Pacific. *Cienc. Mar.* 38: 89–99. <http://dx.doi.org/10.7773/cm.v38i1A.1885>
- Álvarez-Borrego S, Lara-Lara JR. 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In: Dauphin JP, Simoneit BR (eds.), *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. Am. Assoc. Petr. Geol. Mem. 47, Tulsa, pp. 555–567.
- Álvarez-Borrego S, Giles-Guzmán AD. 2012. Opal in the Gulf of California sediments as a tool to estimate the vertical component of water exchange between the Gulf and the Pacific Ocean. *Bot. Mar.* 55: 161–168. <http://dx.doi.org/10.1515/bot.2011.104>
- Álvarez-Borrego S, Rivera JA, Gaxiola-Castro G, Acosta-Ruiz MJ, Schwartzlose RA. 1978. Nutrientes en el Golfo de California. *Cienc. Mar.* 5(2): 53–71.
- Borges AV. 2005. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean? *Estuaries* 28: 3–27. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02732750>
- Borges AV. 2011. Present day carbon dioxide fluxes in the coastal ocean and possible feedbacks under global change. In: da Silva Duarte PM, Santana Casiano JM (eds.), *Oceans and the Atmospheric Carbon Content*. Springer, Amsterdam, pp. 47–77.
- Bray NA. 1988. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 93: 4993–5020. <http://dx.doi.org/10.1029/JC093iC05p04993>
- Brewer PG. 1978. Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophys. Res. Lett.* 5: 997–1000. <http://dx.doi.org/10.1029/GL005i012p00997>
- Callendar GS. 1938. The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Quart. J. R. Meteorol. Soc.* 64: 223–240. <http://dx.doi.org/10.1002/qj.49706427503>
- Chen C-T A, Borges AV. 2009. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. *Deep-Sea Res.* 56: 578–590.
- Chen C-T A, Liu K-K, MacDonald R. 2003. Continental margin exchanges. In: Fasham MJR (ed.), *Ocean Biogeochemistry: A Synthesis of the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS)*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 53–97.
- Culbertson CH. 1972. Processes affecting the oceanic distribution of carbon dioxide. Ph.D. thesis, Oregon State University, Corvallis, 178 pp.
- Culbertson CH, Pytkowicz RM. 1970. Oxygen-total carbon dioxide correlation in the Eastern Pacific Ocean. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 26: 95–100.

AGRADECIMIENTOS

La primera autora recibió una beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Agradecemos a José Martín Hernández-Ayón el haber proporcionado los datos de pH de Alberto Zirino y algunos de los suyos, así como su crítica constructiva. También agradecemos a dos revisores anónimos sus comentarios y críticas constructivas. José María Domínguez y Francisco Ponce realizaron el trabajo artístico.

Traducido al español por Christine Harris.

- D'Hainut L. 1978. Cálculo de Incertidumbres en las Medidas. Trillas, México, DF, 230 pp.
- Dugdale RC, Goering JJ. 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. Oceanogr.* 12: 196–206.
- Edmond JM, Gieskes JMTM. 1970. On the calculation of the degree of saturation of seawater with respect to calcium carbonate under *in situ* conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34: 1261–1291.
[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90041-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(70)90041-4)
- Gaxiola-Castro G. 1978. Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. BSc thesis, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada. 51 p.
- Gaxiola-Castro G, Álvarez-Borrego S, Schwartzlose RA. 1978. Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. *Cienc. Mar.* 5(2): 25–40.
- Hernández-Ayón JM, Zirino A, Delgadillo-Hinojosa F, Galindo-Bect S. 2007a. Carbono inorgánico disuelto en el golfo de California en condiciones de verano. In: Hernández de la Torre B, Gaxiola Castro G (eds.), Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México. INE-SEMARNAT, CICESE, México, DF, pp. 45–57.
- Hernández-Ayón JM, Delgadillo-Hinojosa F, Camiro-Vargas T, López-Mariscal M. 2007b. Estudio de las variables del CO₂ en la región de las grandes islas del golfo de California en condiciones de invierno. In: Hernández de la Torre B, Gaxiola Castro G (eds.), Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México. INE-SEMARNAT, CICESE, México, DF, pp. 59–73.
- Hidalgo-González RM, Álvarez-Borrego S. 2004. Total and new production in the Gulf of California estimated from ocean color data from the satellite sensor SeaWiFS. *Deep-Sea Res. II* 51: 739–752.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.05.006>
- Hidalgo-González RM, Álvarez-Borrego S, Zirino A. 1997. Mixing in the region of the Midriff islands of the Gulf of California: Effect on surface pCO₂. *Cienc. Mar.* 23: 317–327.
- Lavín MF, Organista S. 1988. Surface heat flux in the northern Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 93: 14033–14038.
<http://dx.doi.org/10.1029/JC093iC11p14033>
- Lavín MF, Beier E, Badan A. 1997. Estructura hidrográfica y circulación del Golfo de California: Escalas estacional e interanual. In: Lavín MF (ed.), Contribuciones a la Oceanografía Física en México. Monogr. 3, Unión Geofísica Mexicana, Ensenada, pp. 141–171.
- Lee K, Tong LT, Millero FJ, Sabine CL, Dickson AG, Goyet C, Park G-H, Wanninkhof R, Feely RA, Key RM. 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Geophys. Res. Lett.* 33 L19605.
<http://dx.doi.org/10.1029/2006GL027207>
- Marinone SG. 2003. A three-dimensional model of the mean and seasonal circulation of the Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 108(C10), 3325.
<http://dx.doi.org/10.1029/2002JC001720>
- Mehrbach C, Culbertson CH, Hawley JE, Pytkowicz RM. 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18: 897–907.
- Millero FJ, Plese T, Fernandez M. 1988. The dissociation of hydrogen sulfide in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 33: 269–274.
- Park K. 1965. Total carbon dioxide in sea water. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 21: 54–59.
- Park K. 1968. The processes contributing to the vertical distribution of apparent pH in the northeastern Pacific Ocean. *J. Oceanol. Soc. Korea* 3: 1–7.
- Plath DC, Johnson KS, Pytkowicz RM. 1980. The solubility of calcite—probably containing magnesium—in seawater. *Mar. Chem.* 10: 9–29.
[http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90055-9](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(80)90055-9)
- Revelle R, Suess HE. 1957. Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during past decades. *Tellus* 9: 18–27.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
- Roden GI. 1964. Oceanographic aspects of the Gulf of California. In: van Andel TH, Shor GG (eds.), *Marine Geology of the Gulf of California*. Am. Assoc. Petr. Geol. Mem. 3, Tulsa, pp. 30–58.
- Roden GI. 1972. Thermohaline structure and baroclinic flow across the Gulf of California entrance and in the Revillagigedo Islands region. *J. Phys. Oceanogr.* 2: 177–183.
- Sabine CL, Feely RA, Gruber N, Key RM, Lee K, Bullister JL, Wanninkhof R, Wong CS, Wallace DWR, Tilbrook B, Millero FJ, Peng T-H, Kozyr A, Ono T, Rios AF. 2004. The Oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 395: 367–371.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1097403>
- Siegenthaler U, Sarmiento JL. 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365: 119–125.
- Simpson JH, Souza AJ, Lavín MF. 1994. Tidal mixing in the Gulf of California. In: Beven KJ, Chatwin PC, Millbank JH (eds.), *Mixing and Transport in the Environment*. John Wiley, London, pp. 169–182.
- Skirrow G. 1965. The dissolved gasses - carbon dioxide. In: Riley JP, G Skirrow (eds.), *Chemical Oceanography*. Vol. 1. Academic Press, New York, pp. 227–322.
- Takahashi T, Sutherland SC, Wanninkhof R, Sweeney C, Feely RA, Chipman D, Hales B, Friederich G, Chavez F, Watson A, Bakker D, Schuster U, Metzl N, Inoue HY, Ishii M, Midorikawa T, Sabine C, Hoppema M, Olafsson J, Amerson T, Tilbrook B, Johannessen T, Olsen A, Bellerby R, DeBaar H, Nojiri Y, Wong CS, Delille B, Bates N. 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-Sea Res. II* 56: 554–577.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>
- Thomas WH. 1966. On denitrification in the northeastern tropical Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.* 13: 1109–1114.
[http://dx.doi.org/10.1016/0011-7471\(66\)90702-9](http://dx.doi.org/10.1016/0011-7471(66)90702-9)
- Thunell R, Pride CJ, Tappa E, Muller-Karger FE. 1993. Varve formation in the Gulf of California: Insights from time series sediment trap sampling and remote sensing. *Quat. Sci. Rev.* 12: 451–464.
[http://dx.doi.org/10.1016/50277-3791\(05\)80009-5](http://dx.doi.org/10.1016/50277-3791(05)80009-5)
- Torres R, Pantoja S, Harada N, González HE, Daneri G, Frangopulos M, Rutllant JA, Duarte CM, Rúaiz-Halpern S, Mayol E, Fukasawa M. 2011. Air-sea CO₂ fluxes along the coast of Chile: From CO₂ outgassing in central northern upwelling waters to CO₂ uptake in southern Patagonian fjords. *J. Geophys. Res.* 116, C09006
<http://dx.doi.org/10.1029/2010JC006344>
- Zeebe RE, Wolf-Gladrow D. 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Science, Amsterdam, 360 pp.
- Zirino A, Hernández-Ayón JM, Fuhrmann RA, Álvarez-Borrego S, Gaxiola-Castro G, Lara-Lara JR, Bernstein RL. 1997. Estimate of surface pCO₂ in the Gulf of California from underway pH measurements and satellite imagery. *Cienc. Mar.* 23: 1–22.

*Received August 2012,
received in revised form February 2013,
accepted March 2013.*