

**ESTIMACIONES SUPERFICIALES DE PCO<sub>2</sub> EN EL  
GOLFO DE CALIFORNIA A PARTIR DE MEDICIONES CONTINUAS  
DE pH E IMÁGENES DE SATÉLITE**

**ESTIMATE OF SURFACE PCO<sub>2</sub> IN THE GULF OF CALIFORNIA FROM  
UNDERWAY pH MEASUREMENTS AND SATELLITE IMAGERY**

Alberto Zirino<sup>1,2</sup>  
J. Martín Hernández-Ayón<sup>1</sup>  
Ruth A. Fuhrmann<sup>2</sup>  
Saúl Álvarez-Borrego<sup>3</sup>  
Gilberto Gaxiola-Castro<sup>3</sup>  
J. Rubén Lara-Lara<sup>3</sup>  
Robert L. Bernstein<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Oceanológicas  
Universidad Autónoma de Baja California  
Apartado postal 453  
Ensenada, Baja California, México

<sup>2</sup> Naval Command  
Control and Ocean Surveillance Center  
RDT&E Div., Code D361  
San Diego, CA 92152, USA

<sup>3</sup> Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada  
Apartado postal 2732  
Ensenada, Baja California, México

<sup>4</sup> Sea Space Inc.  
San Diego, CA 92126, USA

*Recibido en junio de 1996; aceptado en noviembre de 1996*

**RESUMEN**

La viabilidad de estimar la presión parcial del bióxido de carbono (PCO<sub>2</sub>) utilizando mediciones superficiales de pH, temperatura, salinidad y alcalinidad específica se probó en el Golfo de California. El PCO<sub>2</sub> también fue calculado utilizando la temperatura superficial del agua de mar obtenida de imágenes de satélite (SST), aplicándoles la relación pH-temperatura de las mediciones continuas. Los valores de pH y PCO<sub>2</sub> se correlacionaron con las principales características termales del área estudiada. Los valores estimados de PCO<sub>2</sub> para la parte sur, más tibia, del golfo estuvieron aproximadamente entre 30 y 40  $\mu$ atm más altos que lo esperado en aguas superficiales en equilibrio (ca. 356  $\mu$ atm). Se encontraron valores máximos de PCO<sub>2</sub> en la región entre las grandes islas. Para los 700 km de recorrido, se encontró una correlación positiva entre el pH y la temperatura medida *in situ* y la SST. Para la zona sur, hubo una correlación negativa entre el logaritmo de la concentración de pigmentos fotosintéticos de satélite (logP) y el pH y la temperatura. El logP no se correlacionó con las demás variables en la zona fría. Se discute la viabilidad de usar "barcos de oportunidad" para medir la temperatura y el pH como parte de programas de monitoreo del PCO<sub>2</sub> a gran escala.

*Palabras clave:* Golfo de California, pH, PCO<sub>2</sub>, imágenes de satélite.

## ABSTRACT

The feasibility of estimating the partial pressure of CO<sub>2</sub> (PCO<sub>2</sub>) from underway measurements of sea-surface temperature, pH, salinity and specific alkalinity was tested in the Gulf of California; PCO<sub>2</sub> was also estimated from satellite-obtained sea-surface temperature (SST) by applying the pH-temperature relationship of the underway data to the imagery. The pH and PCO<sub>2</sub> values were correlated with the major thermal features of the area studied. At the southern, warmer end of the gulf, estimated PCO<sub>2</sub> values are approximately 30 to 40 μatm above an expected surface equilibrium value of ca. 356 μatm. Maximum PCO<sub>2</sub> values of about 550 μatm were found in the region of the midriff islands. For the 700-km transect, positive correlations were found between pH, *in situ* measured temperature (IST) and SST. For the warm zone, there was also a negative correlation between satellite-derived pigment (logP) and pH and temperature. LogP did not correlate with the other variables in the cold zone. The feasibility of using "ships of opportunity" to monitor pH and surface temperature as part of a world-wide PCO<sub>2</sub> monitoring program is discussed.

*Key words:* Gulf of California, pH, PCO<sub>2</sub>, satellite imagery.

## INTRODUCCIÓN

Se ha sugerido con frecuencia el uso de las imágenes de satélite como una herramienta para monitorear los flujos de CO<sub>2</sub> (Park *et al.*, 1990; Watson *et al.*, 1991; Stephens *et al.*, 1995). Dichos monitoreos dependen de un modelo sencillo pero efectivo de flujos de CO<sub>2</sub> a través de la interfase aire-mar (Liss, 1973), el cual predice que los flujos (*F*) están dados por el producto del coeficiente de transferencia *K<sub>w</sub>* y el gradiente del CO<sub>2</sub> a través de la interfase:

$$F = K_w \Delta CO_2 \quad (1)$$

donde *K<sub>w</sub>* depende de la temperatura y de la velocidad del viento, las cuales pueden ser medidas mediante imágenes de satélite (Etcheto y Merlivat, 1988, 1989). La concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> se ha supuesto constante en espacios relativamente grandes (Keeling, 1968; Tans *et al.*, 1990), lo que permite que el flujo de CO<sub>2</sub> se pueda calcular de la presión parcial del gas (PCO<sub>2</sub>) en la superficie del agua, medida directamente o calculada de los componentes del carbono inorgánico.

El PCO<sub>2</sub> puede ser calculado de las imágenes de satélite estableciendo la relación entre sus valores medidos en el campo y las temperaturas superficiales derivadas de satélite (Stephens *et al.*, 1995). En áreas oceánicas oligotróficas, la relación PCO<sub>2</sub>-temperatura sigue procesos fisicoquímicos predecibles (Weiss *et al.*, 1982); sin embargo, esta relación es

## INTRODUCTION

The use of satellites to monitor the CO<sub>2</sub> flux at the surface of the world ocean has been suggested frequently (Park *et al.*, 1990; Watson *et al.*, 1991; Stephens *et al.*, 1995). Such monitoring depends on a simple but relatively effective model of the CO<sub>2</sub> flux across the air-sea interface (Liss, 1973), which predicts that the flux (*F*) is given by the product of the transfer coefficient *K<sub>w</sub>* and the CO<sub>2</sub> gradient across the interface, i.e.:

$$F = K_w \Delta CO_2 \quad (1)$$

where *K<sub>w</sub>* depends on temperature and the wind velocity, both measurable from satellites (Etcheto and Merlivat, 1988, 1989). Since the CO<sub>2</sub> atmospheric concentration can be assumed to be nearly constant over relatively large areas (Keeling, 1968; Tans *et al.*, 1990), to estimate the air-sea CO<sub>2</sub> flux we only need to know the partial pressure of dissolved CO<sub>2</sub> gas (PCO<sub>2</sub>) in surface waters, either measured directly or computed from the components of inorganic carbon.

The PCO<sub>2</sub> may be calculated from satellite imagery by establishing the relationship between field measurements of PCO<sub>2</sub> values and satellite-obtained sea-surface temperature (Stephens *et al.*, 1995). While in oligotrophic oceanic areas the PCO<sub>2</sub>-temperature relationship follows predictable physico-chemical phenomena (Weiss *et al.*, 1982), the relationship

variable en áreas sujetas a forzamientos físicos, tales como tormentas y surgencias (Watson *et al.*, 1991; Stephens *et al.*, 1995). Además, se espera una variabilidad en zonas sujetas a la actividad biológica, ya que se ha encontrado que la relación  $\text{PCO}_2$ -temperatura en la zona eufótica es función de la asimilación neta del  $\text{CO}_2$  por organismos marinos (Zirino *et al.*, 1988). Las predicciones exactas de los flujos de  $\text{CO}_2$  derivadas de imágenes de satélite dependerán de la verificación frecuente de la relación  $\text{PCO}_2$ -temperatura. Un programa de monitoreo global para evaluar los flujos de  $\text{CO}_2$  podría requerir de la disponibilidad de muchas embarcaciones con equipo especializado muy costoso y de analistas experimentados.

Otra manera de generar los algoritmos para estimar la  $\text{PCO}_2$  a partir de imágenes de satélite es calcular la  $\text{PCO}_2$  mediante mediciones superficiales directas de pH, salinidad y alcalinidad específica. De acuerdo con Takahashi *et al.* (1980), la última es considerada virtualmente constante y bien conocida para aguas superficiales en amplias regiones de los océanos. De esta forma, "paquetes instrumentales", sencillos y automáticos, que registran el pH, la salinidad y temperatura superficial, se pondrían en "barcos de oportunidad", sin necesidad de cuidados sofisticados. Esto nos ofrecería información espacial y temporal requerida en monitores de  $\text{PCO}_2$  a un costo muy bajo.

En octubre de 1985 se recolectaron datos en el Golfo de California, que incluyen imágenes de satélite de temperatura y color calculado como pigmentos fotosintéticos, una medida de la concentración de fitoplancton en la capa de mezcla (Smith *et al.*, 1982) y mediciones superficiales continuas de pH y temperatura (la salinidad y la alcalinidad fueron medidas de muestras discretas superficiales). El objetivo principal de este trabajo es determinar la viabilidad de calcular la  $\text{PCO}_2$  con imágenes de temperatura y color, usando datos de campo de pH y salinidad, en áreas muy dinámicas y conocidas por su alta productividad primaria. El segundo objetivo es el investigar la relación pH-temperatura-clorofila en el Golfo de California. El golfo es ideal para este tipo de estudios ya que cuenta con regiones bien estratificadas, así como áreas con fuertes surgencias

becomes variable in areas subject to strong physical forcing, such as storms and upwelling events (Watson *et al.*, 1991; Stephens *et al.*, 1995). Since the  $\text{PCO}_2$ -temperature relationship in the euphotic zone is a function of the rate of net  $\text{CO}_2$  uptake by marine organisms (Zirino *et al.*, 1988), it is also expected to be temporally variable in biologically active areas. The accurate prediction of  $\text{CO}_2$  fluxes from satellite imagery will clearly depend on frequent at-sea verifications of the  $\text{PCO}_2$ -temperature relationship. A global monitoring program to assess  $\text{CO}_2$  flux may require many specially equipped oceanographic ships, skilled analysts and considerable expense.

Another approach to generate the algorithms to estimate  $\text{PCO}_2$  from satellite imagery is to calculate  $\text{PCO}_2$  from direct measurements of pH, surface salinity and specific alkalinity. According to Takahashi *et al.* (1980), the last one is virtually constant for large regions of the ocean's surface and well known. The promise here is that relatively simple, unattended, automated "instrument packages" that record sea-surface pH, salinity and temperature may be put on "ships of opportunity", thereby providing the spatial and temporal coverage required for  $\text{PCO}_2$  monitoring at minimum cost.

In October 1985, we collected a set of data in the Gulf of California, which included satellite-measured temperature and color calculated as pigment concentration, a measure of phytoplankton biomass in the mixed layer (Smith *et al.*, 1982), and continuous measurements of temperature and pH at the sea surface (specific alkalinity was measured from discrete surface samples). The main objective of this work is to determine the feasibility of estimating  $\text{PCO}_2$  from both satellite temperature and color, using field measurements of pH and salinity, in a dynamically active area known for its high rate of biological productivity. The second objective is to examine the pH-temperature-pigment relationship in the Gulf of California. The gulf is ideal for this study because it contains stratified regions as well as areas of strong upwelling and coastal plumes or "jets". Thus, pigment concentration and surface temperature have a large range, comparable to gradients found over much

y lenguetas costeras o chorros. De esta manera, la concentración de pigmentos fotosintéticos y la temperatura superficial tienen un amplio intervalo, comparable a diferencias encontradas en distancias oceánicas grandes. Los resultados obtenidos pueden ser aplicables a otros ambientes marinos.

## ÁREA DE ESTUDIO

El Golfo de California es un área subtropical con alta productividad primaria. Los vientos del noroeste generan surgencias en la costa oriental en invierno y primavera, mientras que los vientos del suroeste causan surgencias en la costa occidental en verano. La mezcla por mareas es extraordinariamente fuerte en el norte del golfo, principalmente en la región de las grandes islas (Tiburón y Ángel de la Guardia; fig. 1). La productividad primaria es alta, comparable a áreas como la Bahía de Bengala y a la de surgencias de la costa oeste de Baja California o del norte de África (Zeitzschel, 1969; Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991).

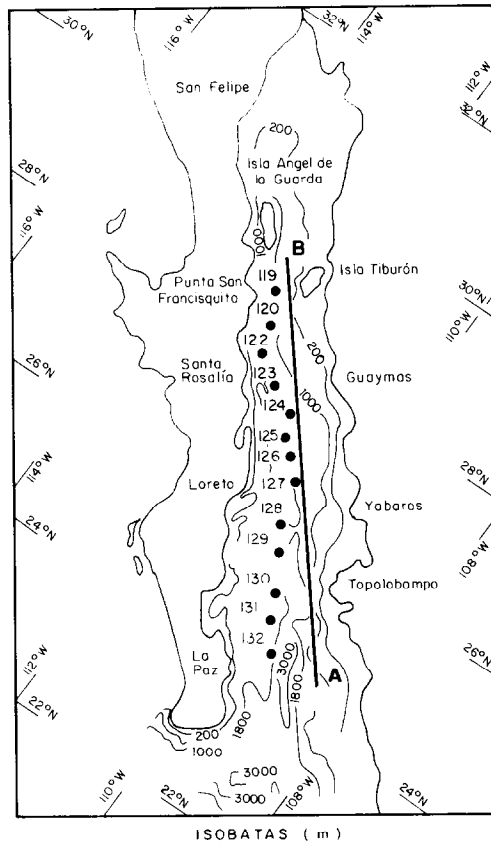
Topográficamente, el golfo está dividido en una serie de cuencas y trincheras, con profundidades mayores hacia la parte sur y separadas por cordilleras transversales (Shepard, 1950; Álvarez-Borrego, 1983). Hidrográficamente, el golfo puede dividirse en dos partes bien diferenciadas: una al norte del umbral de la cuenca de Salsipuedes o Canal de Ballenas y otra al sur del umbral (Sverdrup, 1941; Roden, 1964; Gaxiola-Castro *et al.*, 1978). La máxima profundidad en el umbral es de aproximadamente 450 m (Rusnak *et al.*, 1964) y, por tanto, limita la circulación entre el Canal de Ballenas y el sur del golfo. Las aguas aledañas a las grandes islas están fuertemente mezcladas por el efecto de fenómenos asociados con las mareas. En esa zona se encuentran persistentemente las temperaturas superficiales más bajas de todo el golfo (Robinson, 1970). La parte sur del golfo tiene comunicación abierta con el Pacífico, con profundidades mayores que 3,000 m en la entrada. La estructura termohalina del sur del golfo es básicamente la misma que la del Pacífico ecuatorial, con modificaciones en la superficie causadas por la evaporación que excede a la precipitación (Sverdrup, 1941; Roden, 1964).

larger oceanic distances. While the gulf is a unique environment, the individual hydrographic processes are common. The results should also be applicable to other marine environments.

## AREA OF STUDY

The Gulf of California represents a subtropical area with high rates of primary productivity. Northwesterly winds drive upwelling along the east coast during winter and spring, while southwesterly winds cause upwelling along the west coast during summer. Tidal mixing is exceptionally strong in the northern gulf, mainly in the region of the midriff islands (Tiburón and Ángel de la Guardia; fig. 1). Rates of primary productivity in the gulf are high and comparable to those in areas such as the Bay of Bengal and the upwelling areas off the west coast of Baja California or North Africa (Zeitzschel, 1969; Álvarez-Borrego and Lara-Lara, 1991).

Topographically, the gulf is divided into a series of basins and trenches, deepening to the south and separated from each other by transverse ridges (Shepard, 1950; Álvarez-Borrego, 1983). Hydrographically, the gulf may be divided into two clearly differentiated parts: the northern gulf, north of the southern sill of Salsipuedes Basin or Ballenas Channel, and the southern gulf, to the south of the sill (Sverdrup, 1941; Roden, 1964; Gaxiola-Castro *et al.*, 1978). Maximum depth of this sill is approximately 450 m (Rusnak *et al.*, 1964) and therefore limits the deeper circulation between Ballenas Channel and the southern gulf. The waters near the midriff islands are strongly mixed by tidal motion. The lowest surface temperatures of the whole gulf are persistently found here (Robinson, 1970). The southern gulf is open to the Pacific, with depths greater than 3,000 m at the entrance. The thermohaline structure of the southern gulf is basically the same as that of the equatorial Pacific, with modifications at the surface caused by evaporation exceeding precipitation (Sverdrup, 1941; Roden, 1964). Satellite-derived pigment concentration has been used to divide the gulf into regions (Santamaria-del Ángel *et al.*, 1994a), to



**Figura 1.** Trayectoria del barco *DeSteiguer* en el Golfo de California, del 27 al 29 de octubre de 1985.

**Figure 1.** Cruise track of the *DeSteiguer* in the Gulf of California. October 27-29, 1985.

Las concentraciones de pigmentos derivadas de satélite se han utilizado para dividir el golfo en regiones (Santamaria-del Ángel *et al.*, 1994a), para estudiar el efecto de eventos El Niño (Santamaria-del Ángel *et al.*, 1994b) y para estudiar la formación de sedimentos laminados ricos en ópalo biogénico (Thunell *et al.*, 1994a, b).

## METODOLOGÍA

Los datos fueron recolectados en la expedición SOMAP I del Naval Ocean Systems Center (NOSC, San Diego) y el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior

study the effect of El Niño events (Santamaria-del Ángel *et al.*, 1994b), and to study the formation of varve sediments rich in biogenic silica (Thunell *et al.*, 1994a, b).

## METHODOLOGY

Data were collected during the combined Naval Ocean Systems Center/Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (NOSC/CICESE) SOMAP I expedition to the Gulf of California, from October 20 to November 22, 1985. Beginning October 27, continuous measurements of pH and temperature were made on the USNS *DeSteiguer* along

de Ensenada (CICESE), a bordo del USNS *DeSteiguer*, en el Golfo de California, del 20 de octubre al 22 de noviembre de 1985. El 27 de octubre se iniciaron mediciones continuas de pH y temperatura a lo largo de un transecto de 700 km, de la estación A (24°28'N, 108°44'O) a la estación B (29°00'N, 113°00'O) (fig. 1). El transecto se realizó en 43 h a una velocidad casi constante de  $11.0 \pm 0.1$  nudos. Cada hora se lanzó un XBT hasta aproximadamente 250 m. La estación B se caracterizó por ser un sitio con gran actividad de ondas internas (Fu y Holt, 1984). Se llegó a esta estación en la mañana del 29 de octubre, con mareas vivas, y fue ocupada por dos días. Sin embargo, en este trabajo no discutiremos los datos que describen las ondas internas, sólo mencionaremos que registramos oscilaciones de la termoclina de hasta 50 m (Gaxiola-Castro, 1994).

Posteriormente, el *DeSteiguer* regresó a Mazatlán, ocupando 21 estaciones hidrográficas a lo largo del camino. Las estaciones 119, 120, 123, 124-132 se localizaron cerca de la ruta A-B (fig. 1). Se realizaron lances someros de CTD arriba de los 500 m en cada estación. El CTD se equipó con doce botellas hidrográficas de 1.7 litros, y se recolectó a 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 250 y 350 ó 500 m. El agua de las botellas se usó para salinidad, pH y alcalinidad (y otras variables no utilizadas en este trabajo). Para las mediciones superficiales continuas de temperatura se utilizó un termistor calibrado, por fuera del casco del barco.

En la medición de pH se utilizó un electrodo Corning No. 476223 con referencia de Hg/HgCl<sub>2</sub>. Las mediciones de pH se realizaron en un flujo continuo de agua de mar y los datos se grabaron como lo describen Fuhrmann y Zirino (1988). El agua de mar de la llave del laboratorio húmedo se usó como fuente y no se hizo la toma directa desde fuera del casco como en trabajos previos (Fuhrmann y Zirino, 1988). El electrodo fue calibrado a 25°C utilizando una solución amortiguadora Tris (hydroxymetil)-aminometano (Tris) y HCl en agua de mar sintética (Dickson y Goyet, 1994). La pendiente del electrodo fue medida con amortiguadores de agua de mar desarrollados por Smith y Hood (1964). Esto se debió a que en el tiempo en el que se hicieron las

a 700-km transect extending from station A (24°28'N, 108°44'W) to station B (29°00'N, 113°00'W) (fig. 1). The transect took 43 h at a nearly constant speed of  $11.0 \pm 0.1$  knots. Hourly XBTs were dropped to approximately 250 m and surface salinity samples were taken. Station B, a site of intense internal wave activity (Fu and Holt, 1984), was reached on the morning of October 29 (spring tide) and occupied for two days. However, the internal wave data will not be discussed in detail here other than to say that we recorded large (up to 50 m) oscillations of the thermocline (Gaxiola-Castro, 1994).

Thereafter, the *DeSteiguer* returned to Mazatlán, occupying 21 stations along the way, of which stations 119, 120, 123, 124-132 were near the A-B cruise track (fig. 1). CTD casts were made above 500 m at each station. The CTD was equipped with twelve 1.7-liter hydrographic bottles which were filled at 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 250 and 350 or 500 m. Water from the bottles was used for determinations of salinity, pH and alkalinity (and other properties not used for this work). Underway surface temperature was measured with a calibrated thermistor placed outside the hull, just below the water line.

The response of a Corning No. 476223 combination glass electrode with Hg/HgCl<sub>2</sub> reference, placed in a manifold through which a stream of seawater flowed, was recorded as described by Fuhrmann and Zirino (1988). The source of water was the saltwater tap in the "wet" laboratory and not a direct hull penetration as in our previous work (Fuhrmann and Zirino (1988). Calibration of the electrode response was effected at 25°C using a buffer solution of Tris (hydroxymethyl)-aminomethane (Tris) and HCl in synthetic seawater (Dickson and Goyet, 1994). Because only one widely accepted buffer existed at the time of the measurements, the slope of the electrode was determined with seawater buffers developed earlier by Smith and Hood (1964).

Thermistor-measured sea-surface temperature, manifold temperature and laboratory temperature were also logged on board ship every 20 s as described in Fuhrmann and Zirino (1988). For analysis, 10-point averages were

mediciones, eran las únicas soluciones amortiguadoras aceptadas ampliamente.

La temperatura superficial medida con termistor (IST), la del agua para medición de pH y la temperatura ambiental del laboratorio fueron grabadas cada 20 s según lo descrito en Fuhrmann y Zirino (1988). En el procesado se obtuvo un valor promedio de cada 10 puntos, que corresponde a un tiempo de recorrido de 3 min 20 s. Se capturaron un total de 586 valores promedio de la estación A a la B.

La alcalinidad fue medida a bordo mediante titulaciones potenciométricas directas con HCl 0.02 N y una bureta automática Radiometer, modelo TT85. La precisión de las titulaciones fue 0.1% (una  $\sigma$ ). Se estandarizó el HCl contra una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 1.1256 mol/kg en NaCl 0.7 M. La exactitud fue mejor que 0.5% y se estimó con titulaciones de soluciones de bicarbonato preparadas por otros laboratorios.

La salinidad se midió a bordo con un salinómetro Guildline Instrument, calibrado con agua de mar estándar (IAPSO).

Las imágenes de temperatura del AVHRR, orbitando a bordo del satélite NOAA-9, se obtuvieron de la Institución Scripps de Oceanografía. El AVHRR cuenta con cinco canales: 0.6, 0.9, 3.7, 11.0 y 12  $\mu\text{m}$ . La imagen de la temperatura superficial (SST) se produjo a partir de los canales segundo, cuarto y quinto, en el pase del 24 de octubre de 1985 (2:30 p.m. hora local). El procesado de la imagen incluyó la localización geográfica precisa, calibración radiométrica, y corrección atmosférica y por nubes, usando una técnica similar a la descrita por McClain *et al.* (1987).

Los datos del Coastal Zone Color Scanner (CZCS) se procesaron con el algoritmo de Gordon *et al.* (1983), para eliminar el efecto de Rayleigh y aerosoles, así como estimar la concentración de pigmentos mediante la razón corregida azul/verde. La imagen del AVHRR y la del CZCS (graficada como  $\log P$ , logaritmo base 10 de la concentración de pigmentos fotosintéticos) se presentan en la fig. 2. El trayecto del muestreo se muestra en estas imágenes.

El pH se calculó a 25°C usando el procedimiento descrito por Fuhrmann y Zirino (1988).

calculated, providing a mean value for every 3 min 20 s of transit time. From station A to B, a total of 586 points were computed, representing a total of 585 equal-length segments.

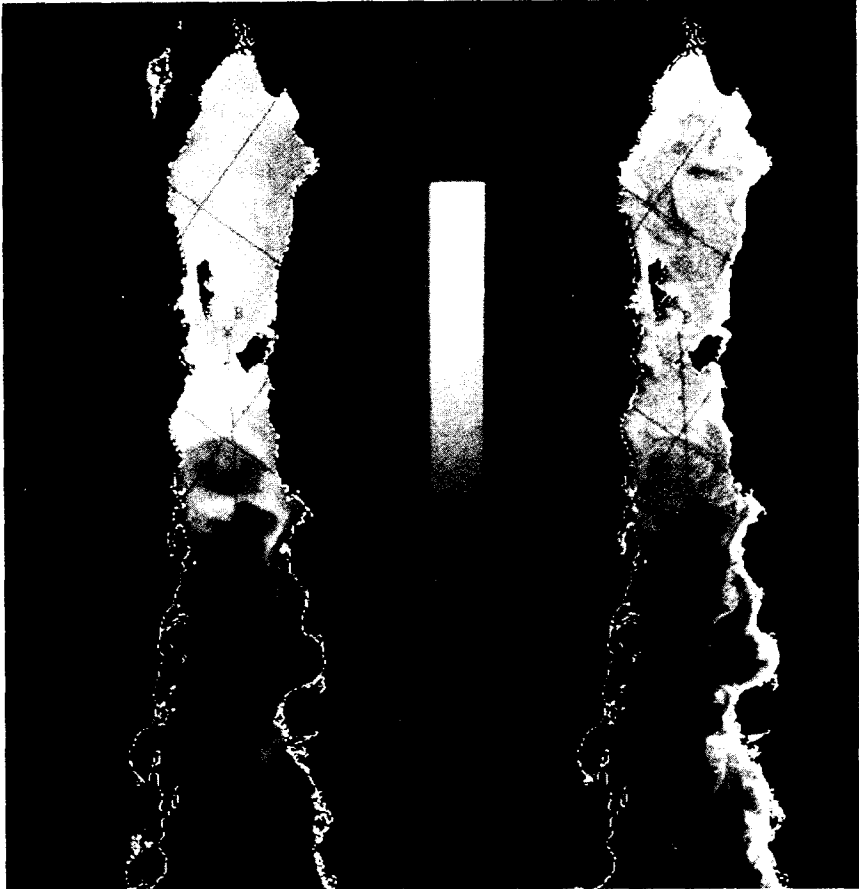
Alkalinity was measured aboard ship by direct potentiometric titration with 0.02 N HCl, using a Radiometer Model TT85 automatic burette. The precision of the titration was measured to be 0.1% (one  $\sigma$ ). The HCl was standardized against a solution of 1.1256 mol/kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 0.7 M NaCl. Accuracy was estimated to be better than 0.5% by titration of other laboratory-prepared bicarbonate solutions.

Salinity was measured with a shipboard salinometer (Guildline Instruments), calibrated against standard seawater (IAPSO).

During SOMAP I, AVHRR imaging sensor data were acquired from the NOAA-9 polar orbiting weather satellite, using the reception capability of the Satellite-Oceanography Facility at the Scripps Institution of Oceanography. The AVHRR is a 1-km, 5-channel instrument, with channels at 0.6, 0.9, 3.7, 11.0 and 12.0  $\mu\text{m}$ . A daytime image of sea-surface temperature (SST) was produced from the second, fourth and fifth AVHRR channel data, for an overpass on October 24, 1985 (2:30 p.m. local time). Processing stages included navigation, radiometric calibration, cloud-screening and atmospheric correction (using techniques similar to those described in McClain *et al.*, 1987), followed by registration to a simple map projection.

Visible radiance data from the NIMBUS-7 satellite's Coastal Zone Color Scanner (CZCS) were processed with an algorithm based on Gordon *et al.* (1983), to remove effects of Rayleigh and aerosol scattering and to derive pigment concentrations from corrected blue/green ratios. The AVHRR image and the CZCS image (plotted as  $\log P$ , the base 10 logarithm of the computed pigment concentration) have been combined in fig. 2. The cruise track has been added to the image.

The pH was computed at 25°C from the response of the glass electrode using the procedure described by Fuhrmann and Zirino (1988).  $\text{PCO}_2$  at 25°C and one atmosphere was calculated from pH and specific alkalinity using the



**Figura 2.** Imágenes del sensor AVHRR (izquierda) y del CZCS (derecha) del Golfo de California, tomadas el 24 de octubre de 1985. En la imagen de infrarrojo, los tonos claros caracterizan las temperaturas más frías; en la imagen de color, los tonos más claros caracterizan las concentraciones más altas de pigmentos fotosintéticos. Los pigmentos están en la escala logarítmica. La línea recta indica la trayectoria del barco.

**Figure 2.** AVHRR (left) and CZCS (right) images of the Gulf of California taken on October 24, 1985. In the IR image, lighter shades denote colder temperatures; in the pigment image, lighter shades denote higher chlorophyll concentrations. Pigment is on a logarithmic scale. The straight line is the cruise track.

La  $\text{PCO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y a una atmósfera se calculó a partir del pH y la alcalinidad específica usando las ecuaciones de Park (1969), y las constantes de Weiss (1974), Hansson (1973), Mehrbach *et al.* (1973) y Dickson (1990a, b), como lo presentaron Clayton *et al.* (1995). Con las

expressions given by Park (1969), and the constants of Weiss (1974), Hansson (1973), Mehrbach *et al.* (1973) and Dickson (1990a, b), as presented in Clayton *et al.* (1995). With  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $S = 35$  ppt, specific alkalinity = 0.1190, and  $\text{PCO}_2 = 356.0 \mu\text{atm}$ , the above



ecuaciones anteriores, se calculó un valor de pH en equilibrio de 8.080, con  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $S = 35\%$ , alcalinidad específica = 0.1190, y  $\text{PCO}_2 = 356.0 \mu\text{atm}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de la SST y el logP (fig. 2) son similares a las estructuras encontradas previamente en el invierno y principios de la primavera (Badan-Dangon *et al.*, 1985; Zirino *et al.*, 1988). Las imágenes de la SST y del logP presentan patrones de variación similares desde Isla Tiburón hasta la entrada del golfo, con excepción de la zona de altas concentraciones de pigmentos aledaña a la costa oriental. Esta zona se puede observar también en las imágenes de 1981 (Zirino *et al.*, 1988). La SST disminuyó y el logP se incrementó de sur a norte, con las temperaturas más frías justo al sur de Isla Tiburón. Sin embargo, el máximo logP ocurrió aproximadamente 100 km hacia el sur y coincide con la cordillera submarina que limita la parte norte de la cuenca de Guaymas.

Los patrones de SST y logP están regidos por el forzamiento intenso de la marea, el viento, el calor solar y el intercambio con el Océano Pacífico, el cual produce remolinos anticiclónicos grandes y profundos y surgencias a lo largo de la costa oriental. Las fronteras de los remolinos están formadas por lenguetas o chorros de agua fría provenientes de las costas.

Los datos de SST y logP del transecto A-B, del 24 de octubre, se combinaron con los de IST y de pH (a  $25^\circ\text{C}$ ) obtenidos del 27 al 29 de octubre (fig. 3). Todas las gráficas muestran una transición entre las aguas tibias del sur y las frías de surgencia. Esta transición ocurre aproximadamente entre 550 y 560 km al norte del punto A y coincide con el valor máximo de logP. En aguas tibias, en escalas grandes hay una covariación de las cuatro variables, con el pH correlacionado de manera inversa con el logP. En las aguas frías, el IST se presentó más correlacionado con el pH que la SST, mientras que no hubo correlación con el logP.

Entre los 80 y 120 km del punto A, se presentó una depresión de la IST debida a que el *DeSteiguer* cruzó una lengua fría originada en la costa oriental, cerca de Topolobampo

equations compute an equilibrium pH value of 8.080.

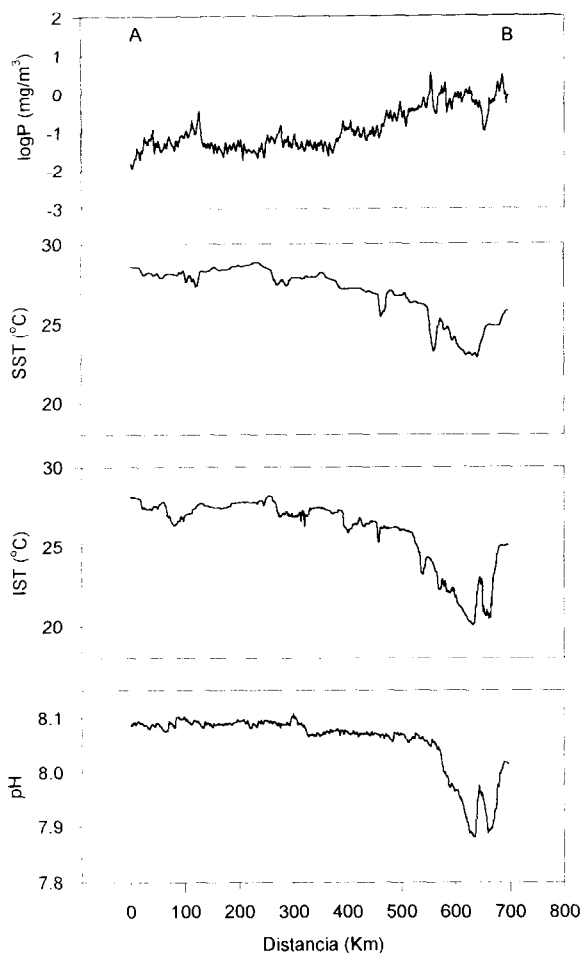
## RESULTS AND DISCUSSION

The patterns of SST and logP (fig. 2) are similar to winter and early spring structures observed previously (Badan-Dangon *et al.*, 1985; Zirino *et al.*, 1988). From Tiburón Island to the tip of the Baja California peninsula, SST and logP trace mirror images (fig. 3). SST decreases and logP increases from south to north, with the coldest temperatures occurring just south of Tiburón Island. The logP maximum, however, occurs approximately 100 km further south and coincides with a submarine ridge which is the northern boundary of the Guaymas Basin.

The patterns are caused by intense forcing from tides, winds, solar heating and exchanges with the Pacific Ocean, which lead to large, deep, anti-cyclonic eddies and upwelling along the mainland coast. Plumes or "jets" of cold water stream from the coasts to form the boundaries of the eddies. As mentioned, logP patterns are similar to SST patterns, with the exception of a high pigment zone which hugs the mainland coast. This zone is also visible in the 1981 imagery (Zirino *et al.*, 1988).

The SST and logP data for track A-B on October 24 have been combined with the ship's *in situ* measured temperature (IST) and pH (at  $25^\circ\text{C}$ ) obtained from October 27 to 29 (fig. 3). All profiles show the transition between the southern warm waters and the colder upwelled waters that occurs approximately between 550 and 560 km along the track and coincides approximately with the peak or maximum value for logP. In the warm water, large-scale correspondence between all four profiles appears to be good, with pH inversely correlated to logP. In the cold water, IST appears to be more correlated than SST to pH, while logP does not appear to be correlated.

A depression in IST, occurring between 80 and 120 km, is clearly due to the *DeSteiguer*'s crossing of a coastal plume which was originated from the mainland, near Topolobampo (figs. 2, 3). This depression is also seen in SST, but it is smaller and shifted in space. In the plume, pH is somewhat elevated over that of



**Figura 3.** Series espaciotemporales de logP (logaritmo de la concentración de pigmentos fotosintéticos), temperatura superficial derivada de la imagen de IR (SST), temperatura superficial *in situ* (IST) y pH a 25°C.

**Figure 3.** Time-space series of logP (log pigment concentration), sea-surface temperature derived from the IR image (SST), *in situ* sea-surface temperature measured by hull-mounted probe (IST), and pH at 25°C.

(figs. 2, 3). Esta depresión se observa también en la SST, pero es más pequeña y desplazada con respecto a la de IST. El pH es mayor en la lengüeta que en las aguas aledañas, y está inversamente correlacionado con la temperatura y de manera directa con el logP (fig. 3). Esta relación entre las variables nunca la habíamos observado a gran escala (>100 km), pero es idéntica a la observación hecha por Zirino y

the surrounding waters, is inversely related to temperature and is directly related to logP (fig. 3). This relationship among variables has never been observed by us on large spatial scales (>100 km), but it is identical to an observation made in the warm waters of the Gulf of California by Zirino and Lieberman (1985) and to observations of plumes off northern California made by Abbott and Zion (1985).

Lieberman (1985) en el golfo y a las observaciones de lenguetas frente a California norte hechas por Abbott y Zion (1985). Se hicieron análisis de correlación para las cuatro variables mostradas en la fig. 3. Se encontró una alta correlación del pH con la IST ( $R = 0.92$ ) y con la SST ( $R = 0.87$ ), pero fue menor con el logP ( $R = -0.71$ ) (tabla 1). El agregarle logP a la temperatura en una regresión con dos variables independientes, no mejoró significativamente el ajuste.

Las gráficas de logP vs SST, pH vs SST, pH vs IST y logP vs pH muestran que los datos forman dos grupos (fig. 4a, b, c, d), con un cambio de pendiente aproximadamente a  $25.5^\circ\text{C}$  cuando se grafica contra SST y a  $23.5^\circ\text{C}$  cuando se grafica contra IST. Esto posiblemente ocurrió porque las mediciones de la embarcación en la mañana del 29 de octubre eran aproximadamente  $2^\circ\text{C}$  más bajas que la temperatura de la imagen del 24 de octubre. Esta diferencia se puede atribuir a la mezcla de aguas superficiales con aguas profundas y frías que ocurrió durante las mareas vivas del 29 de octubre. Otra explicación es que la exactitud del AVHRR puede generar dos o más grados de diferencia con respecto a las mediciones *in situ*; más aún, estamos comparando escalas de espacio ligeramente diferentes. El cambio de pendiente ocurrió en la parte norte de la cuenca de Guaymas, coincidiendo para la IST y la SST.

El análisis de conglomerados (Sokal y Rohlf, 1981) confirmó que los datos para cada par de variables se agruparon en dos conjuntos que coincidieron con las zonas tibia y fría. Se estimaron los coeficientes de correlación de las cuatro variables (SST, IST, pH y logP) para cada zona (tabla 2). Un examen separado de cada zona muestra que el pH tiene una alta correlación con las otras variables en la zona tibia, mientras que para la zona fría, está pobremente correlacionado con la SST y no se correlaciona con el logP.

Los análisis de 177 muestras de las estaciones 119 a 132 muestran que la alcalinidad específica de las aguas superficiales y cerca de la superficie tiene un valor promedio de  $0.119 \pm 0.001$  (una  $\sigma$ ) y que se incrementó ligeramente con la profundidad.

Correlation analysis was performed for the four variables shown in fig. 3. It was found that pH is highly correlated to IST ( $R = 0.92$ ), SST ( $R = 0.87$ ) and less so to logP ( $R = -0.71$ ) (table 1). Addition of logP to temperature in a two-component regression did not significantly improve the fit, indicating that logP did not contribute sufficient independent information.

Scatter plots of logP vs SST, pH vs SST, pH vs IST and logP vs pH show that the data cluster into two groups (fig. 4a, b, c, d), with a break at approximately  $25.5^\circ\text{C}$  when plotted against SST and a break at approximately  $23.5^\circ\text{C}$  when plotted against IST. Possibly, this occurs because the cold-water zone measured on the ship on the morning of October 29 is approximately  $2^\circ\text{C}$  colder than the cold-water temperature recorded on the image on October 24. This difference can be attributed to deeper, colder water reaching the surface during the spring tide of the 29th. Another explanation is that the accuracy of the AVHRR may give two or more degrees of difference from *in situ* measurements; furthermore, we are comparing somewhat different spatial scales. For both IST and SST, the "break" is at the same location, at the northern edge of the Guaymas basin.

Cluster analysis (Sokal and Rohlf, 1981) confirmed that the data for each pair of variables fell into two distinct clusters that coincided with the warm and cold zones. Correlation coefficients obtained from a regression analysis of the four variables (SST, IST, pH and logP) in each zone are shown in table 2. A separate examination of each zone indicates that pH is highly correlated to the other variables in the warm zone, whereas in the cold area, pH is poorly correlated to SST and not correlated at all to logP.

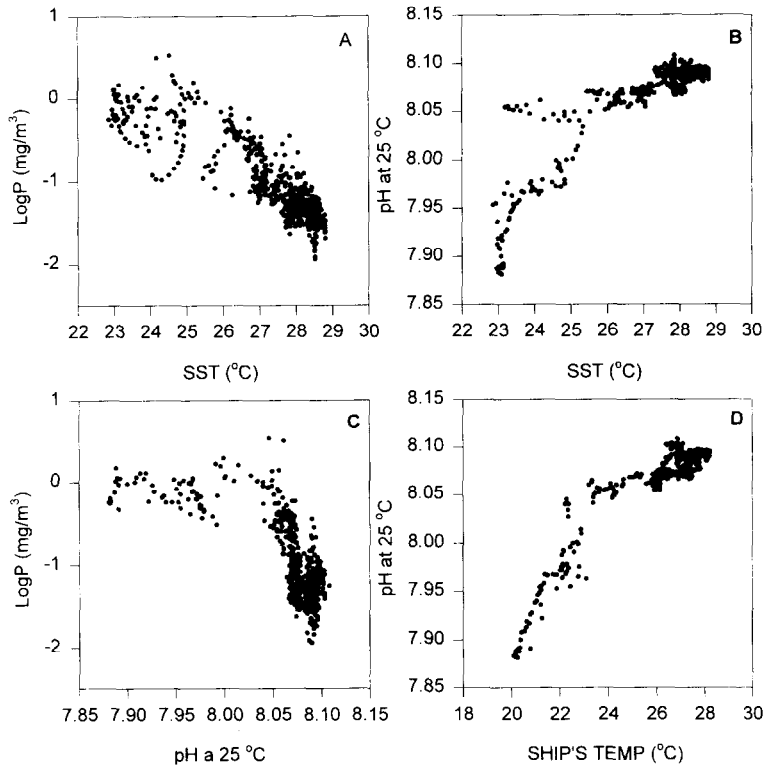
The pooled results of the shipboard analysis of 177 alkalinity samples from stations 119 to 132 show that specific alkalinity for surface and near-surface waters had a mean value of  $0.119 \pm 0.001$  (one  $\sigma$ ) and, as expected, increased slightly with depth.

The error in  $\text{PCO}_2$ , produced by the cumulative standard error in the average salinity ( $35.183 \pm 0.024$ ) and specific alkalinity ( $0.1191 \pm 0.0010$ ), is  $\pm 4 \mu\text{atm}$  (one  $\sigma$ ).

**Tabla 1.** Coeficientes de correlación entre los parámetros medidos entre las estaciones A y B (585 puntos). IST = temperatura superficial *in situ*; pH = pH calculado a 25°C; SST = temperatura superficial derivada del satélite (AVHRR); logP = radiancia calculada como "logaritmo del pigmento".

**Table 1.** Correlation coefficients among parameters measured between stations A and B (585 points). IST = *in situ* sea-surface temperature; pH = pH computed at 25°C; SST = sea-surface temperature (AVHRR); logP = upwelled radiance computed as "log pigment".

	IST	pH	SST	logP
IST	----	0.92	0.94	-0.81
pH	0.92	----	0.87	-0.71
SST	0.94	0.87	----	-0.86
logP	-0.81	-0.71	0.86	----



**Figura 4.** (a) LogP vs temperatura superficial (SST); (b) pH vs SST; (c) logP vs pH; (d) pH vs temperatura superficial *in situ* (IST).

**Figure 4.** (a) LogP vs sea-surface temperature (SST); (b) pH vs SST; (c) logP vs pH; (d) pH vs *in situ* sea-surface temperature (IST).

El error en el cálculo de la PCO<sub>2</sub>, producido por el error estándar acumulado en la salinidad promedio ( $35.183 \pm 0.024$ ) y en la alcalinidad específica ( $0.119 \pm 0.001$ ), es  $\pm 4 \mu\text{atm}$  (una  $\sigma$ ).

La PCO<sub>2</sub> superficial a 25°C del 24 de octubre se estimó de la SST, usando las relaciones derivadas de las regresiones entre el pH a 25°C y la IST, y la alcalinidad específica y la salinidad superficial promedio. Se generaron dos relaciones lineales entre el pH y la IST, una para la zona tibia ( $R^2 = 0.51$ ) y otra para la zona fría ( $R^2 = 0.79$ ):

$$\text{pH}_{\text{tibia}} = (9.1498 \pm 0.0416) \times 10^{-3} \times (\text{IST} - 23.5) + (8.050 \pm 0.0015) \quad (2)$$

$$\text{pH}_{\text{fría}} = (44.3516 \pm 2.4929) \times 10^{-3} \times (\text{IST} - 23.5) + (8.039 \pm 0.0053) \quad (3)$$

Suponiendo que la relación pH-IST funciona para la SST, el error total de PCO<sub>2</sub> en la zona tibia es de aproximadamente  $10 \mu\text{atm}$  (una  $\sigma$ ). De manera similar, para la zona fría el error es de aproximadamente  $20 \mu\text{atm}$ .

En el transecto A-B, la PCO<sub>2</sub> superficial a temperatura *in situ* (fig. 5) fue por lo menos de  $30$  a  $40 \mu\text{atm}$  más alta en el agua que en la atmósfera. Los más altos valores de PCO<sub>2</sub> superficial *in situ* se presentaron entre las islas Ángel de la Guarda y Tiburón, y fueron alrededor de  $550 \mu\text{atm}$  el 29 de octubre con mareas vivas (fig. 5). El 24 de octubre, la PCO<sub>2</sub> se comportó relativamente uniforme en todo el transecto, con valores de  $385 \mu\text{atm}$  en la zona tibia y disminuyendo ligeramente a  $375 \mu\text{atm}$  en la zona fría. Estos últimos valores más bajos se pudieron deber al efecto combinado del flujo hacia la atmósfera y consumo por fotosíntesis. Las grandes diferencias encontradas entre el 29 y 24 de octubre se pueden atribuir a la intensa mezcla asociada con las mareas vivas el 29. Codispoti *et al.* (1982) reportaron valores de PCO<sub>2</sub> de  $435 \mu\text{atm}$  en aguas superficiales del mar de Bering, para marzo de 1980. Ellos también reportaron que entre abril y mayo la PCO<sub>2</sub> disminuyó unas  $200 \mu\text{atm}$  e indicaron que se debió a la fotosíntesis.

La habilidad de determinar gradientes de PCO<sub>2</sub> no está limitada por la precisión de las

Surface PCO<sub>2</sub> at 25°C on October 24 was also estimated from SST, using regression-derived relationships between pH at 25°C and IST, average surface salinity and specific alkalinity. Two linear relationships were obtained between pH and IST, one for the warm zone ( $R^2 = 0.51$ ) and one for the cold zone ( $R^2 = 0.79$ ):

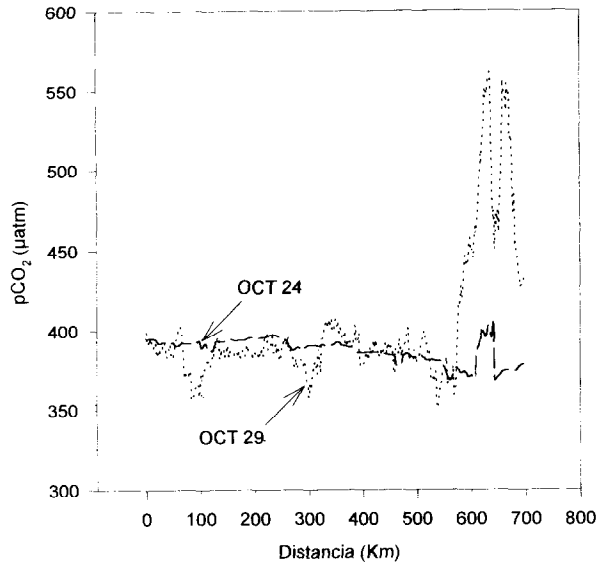
$$\text{pH}_{\text{warm}} = (9.1498 \pm 0.0416) \times 10^{-3} \times (\text{IST} - 23.5) + (8.050 \pm 0.0015) \quad (2)$$

$$\text{pH}_{\text{cold}} = (44.3516 \pm 2.4929) \times 10^{-3} \times (\text{IST} - 23.5) + (8.039 \pm 0.0053) \quad (3)$$

Assuming that the pH-IST relationship holds for SST, the estimated total error in PCO<sub>2</sub> in the warm zone from all sources is approximately  $10 \mu\text{atm}$  (one  $\sigma$ ). Similarly, the error in PCO<sub>2</sub> in the cold zone is approximately  $20 \mu\text{atm}$ .

The temperature-corrected *in situ* PCO<sub>2</sub> values for both October 24 and 29 are shown in fig. 5. Over the entire track, actual PCO<sub>2</sub> (at the surface temperature) was estimated to be at least  $30$  to  $40 \mu\text{atm}$  higher in the seawater than in the atmosphere. Highest PCO<sub>2</sub> was about  $550 \mu\text{atm}$ , and it occurred in the area between Ángel de la Guarda and Tiburón islands (fig. 5) at spring tide, October 29. On October 24, PCO<sub>2</sub> appeared to be relatively uniform over the entire track at about  $385 \mu\text{atm}$  in the warm zone, dipping to about  $375 \mu\text{atm}$  in the cold zone. The latter lower values could be due to the combined effect of degassing followed by phytoplankton photosynthesis, canceling the CO<sub>2</sub> peak associated with the surfacing of deep water. The large difference between October 29 and 24 cold-water values can be attributed to enhanced mixing associated with the spring tide on the 29th. For comparison, a high surface PCO<sub>2</sub> value of  $435 \mu\text{atm}$  for the Bering Sea was reported by Codispoti *et al.* (1982) for March 1980. They also reported that between April and May, PCO<sub>2</sub> decreased by about  $200 \mu\text{atm}$  and estimated that the dominant control was by photosynthesis.

Our ability to determine PCO<sub>2</sub> gradients is not limited by the precision of the actual pH



**Figura 5.** Presión parcial del CO<sub>2</sub> calculada a la temperatura superficial a lo largo de la trayectoria del barco.

**Figure 5.** Computed partial pressure of CO<sub>2</sub> at surface temperature along the cruise track.

mediciones de pH (0.003 unidades de pH o 3 µatm; Fuhrmann y Zirino, 1988). Sin embargo, la capacidad de determinar la saturación o la no saturación con respecto a los valores atmosféricos depende directamente de la exactitud del pH y de las constantes de equilibrio usadas en los cálculos. Las constantes usadas aquí producen una desviación promedio de 10 µatm entre valores medidos y valores calculados (Lee y Millero, 1995).

La relación pH-temperatura es el resultado de la combinación de procesos biológicos y físicos (mezcla). Las aguas frías subsuperficiales contienen más CO<sub>2</sub> y un pH menor; cuando estas aguas surgen en la zona eufótica tienden a calentarse y disminuye su densidad, formando una capa estable. En la capa de mezcla ocurre la fotosíntesis, simultáneamente o ligeramente retrasada, causando una disminución del contenido de CO<sub>2</sub> y un incremento del pH. Así, el pH y la temperatura tienen una correlación positiva en aguas superficiales donde la estratificación está controlada por la temperatura. Cabe mencionar que el puro efecto físico de la temperatura sobre el pH forma una correlación

measurements (0.003 pH units or 3 µatm; Fuhrmann and Zirino, 1988). However, our ability to determine saturation or undersaturation with respect to atmospheric values is directly dependent upon the accuracy of the pH determination and the set of equilibrium constants used in the computation. The set of constants we used produces an average deviation of about 10 µatm between measured and calculated PCO<sub>2</sub> values (Lee and Millero, 1995).

The pH-temperature relationship is a result of the combined interaction of physical (mixing) and biological processes. Basically, sub-surface cold water contains more CO<sub>2</sub> and thus has a lower pH; when this water upwells into the euphotic zone it progressively warms and decreases in density, forming a stable layer. In the layer, concurrently or lagging slightly, photosynthesis occurs, causing the CO<sub>2</sub> content to diminish and pH to increase. Thus, pH and temperature are positively correlated in surface waters where stratification is controlled by temperature. It should be noted that the purely physical effect of temperature on pH leads to an inverse correlation (Zirino and Lieberman,

inversa (Zirino y Lieberman, 1985). Sin embargo, no hay una razón *a priori* para decir que la tasa de incremento de la temperatura y el pH por fotosíntesis deba ser directamente proporcional. Mientras que los procesos de mezcla pueden tener el mismo efecto para ambas variables, los procesos biológicos *in situ* por abajo y por arriba de la termoclina pueden darse a diferentes razones, alterando la correlación. Por lo tanto, la relación pH-temperatura varía gradualmente, tanto espacial como temporalmente, a medida que varían las condiciones climáticas y biológicas (Stephens *et al.*, 1995). De esta forma, la variabilidad es mínima donde el forzamiento físico es débil y predecible, y máxima en áreas costeras dinámicas. La aplicación que se hizo del resultado de la regresión de pH vs IST a la SST supone que la relación pH-temperatura no cambió durante el intervalo de cinco días entre los dos grupos de datos, y que el cambio marcado de pendiente de la relación pH-temperatura sólo ocurre a los 23.5°C. Esto es razonable para la zona tibia, ya que las pendientes de pH-IST y pH-SST son iguales dentro del error experimental. Sin embargo, para la zona fría es más especulativa.

Watson *et al.* (1991) hicieron mediciones directas de  $\text{PCO}_2$ , carbono inorgánico total, clorofila, temperatura y salinidad en diversas localidades entre los 47° y 60°N en el Atlántico noreste, cerca de los 20°O. Sus resultados son muy similares a los nuestros. Ellos encontraron una fuerte correlación positiva entre la  $\text{PCO}_2$  y la temperatura superficial y, dependiendo de la localidad, una correlación débil inversa entre la  $\text{PCO}_2$  y clorofila, en escalas de 10 a 100 km y mayores. Ellos también establecen que la predicción de  $\text{PCO}_2$  requiere de la generación de datos de muchos lugares del mundo para calibrar las imágenes.

Stephens *et al.* (1995) reportaron una correlación elevada entre  $\text{PCO}_2$  y SST para áreas oligotróficas del Pacífico Norte. Sin embargo, en áreas más dinámicas, la correlación temperatura- $\text{PCO}_2$  fue menos pronunciada y sugirieron usar otras variables adicionales deducidas de satélite, tales como la velocidad del viento y el color del mar, para mejorar la regresión.

1985). However, there is no *a priori* reason for surface water to both increase in temperature and increase in pH via photosynthesis at a directly proportional rate. While mixing processes may be the same for both variables, *in situ* biological processes above and below the thermocline may proceed at different rates, altering the correlation. Thus, the pH-temperature relationship may be expected to vary gradually, both spatially and temporally, as climatic and biological conditions vary (Stephens *et al.*, 1995). Therefore, variability may be expected to be at a minimum where physical forcing is weak and predictable, and greater in dynamic coastal areas. In our application, the pH-IST regression to the imagery-derived SST assumes that the pH-temperature relationship did not change during the five-day interval between the two data sets, and that a marked change in the pH-temperature slope only occurs when 23.5°C water reaches the surface. This is probably reasonable for the warm zone, since pH vs IST and pH vs SST slopes are equal within experimental error. However, application to the cold zone is more speculative.

Watson *et al.* (1991) made direct measurements of  $\text{PCO}_2$ , total inorganic carbon, chlorophyll, temperature and salinity at several locations between 47° and 60°N in the north-east Atlantic, near 20°W. Their results were quite similar to ours in that they found strong positive correlations between  $\text{PCO}_2$  and surface temperature and, depending on the location, weaker, inverse correlations between  $\text{PCO}_2$  and plankton chlorophyll, all on scales of 10 to 100 km and larger. In their work, they also state that prediction of  $\text{PCO}_2$  would require "sea-truth" data from many regions of the world ocean in order to calibrate the images.

In a more recent effort, Stephens *et al.* (1995) found good correlations between  $\text{PCO}_2$  and satellite-measured temperatures in oligotrophic areas of the North Pacific. However, in more dynamic areas, the temperature- $\text{PCO}_2$  correlation was less pronounced and the inclusion of "additional satellite products", such as wind speed and ocean color, were suggested as a way of improving the correlations.

La variabilidad de la relación  $\text{PCO}_2$  (pH)-temperatura establece restricciones serias en el concepto de predecir el flujo global de  $\text{CO}_2$  mediante imágenes de satélite sin la toma simultánea de datos de campo. Tales datos pueden ser obtenidos mediante "barcos de oportunidad" debidamente equipados. Llegará el tiempo en que la relación pH-temperatura será confirmada automáticamente o puesta al día, como parte de un programa de monitoreo global del  $\text{CO}_2$ . Los datos para calibración podrían ser obtenidos con mediciones directas de  $\text{PCO}_2$  (Wanninkhof y Thoning, 1993). Sin embargo, a pesar de los recientes avances con sensores de fibras ópticas (Goyet *et al.*, 1992; DeGrandpre, 1993; DeGrandpre *et al.*, 1995), la automatización de sensores de  $\text{PCO}_2$  en embarcaciones es más compleja y menos manejable que un electrodo de pH. Las mediciones directas de la  $\text{PCO}_2$  serían más útiles en la calibración ocasional del pH.

En el Golfo de California, los patrones de concentración de pigmento, expresados como  $\log P$ , se correlacionan con el pH pero no contribuyen con información independiente para mejorar la regresión pH vs temperatura. Esto es debido a que el  $\log P$  sólo se correlaciona con el pH en la región tibia (fig. 4c, tabla 2) y, ya que el CZCS estaba en los últimos meses de vida útil, los datos obtenidos tuvieron "ruido". Más aún, la correlación entre el  $\log P$  y el pH es significativa en la región tibia, lo cual implica que la concentración de pigmento fue proporcional al cambio integrado en el tiempo del  $\text{CO}_2$  total (causado por la fotosíntesis). En la zona fría, el  $\log P$  es independiente del pH y es considerablemente menor del que podría extrapolarse con la relación para la región tibia. Esto sugiere que la mezcla muy turbulenta está limitando la fotosíntesis en la zona fría (Álvarez-Borrego y Gaxiola-Castro, 1988).

Es razonable preguntar si la concentración de pigmento es necesaria en las predicciones de  $\text{PCO}_2$ . Después de todo, la concentración de pigmentos es una función de la disponibilidad de nutrientes y éstos, a su vez, se pueden caracterizar con la temperatura (Tragana, 1985; Kamykowski y Zentara, 1986). En este trabajo, encontramos que la concentración de pigmentos

Clearly, the variability of the  $\text{PCO}_2$  (pH)-temperature relationship places serious restrictions on the concept of predicting global  $\text{CO}_2$  flux from satellite imagery without the simultaneous collection of sea-truth data. Such data could be provided by "ships of opportunity", properly equipped. Indeed, it is possible to imagine a time in which the pH-temperature relationship is automatically confirmed or updated as part of a permanent global  $\text{CO}_2$  monitoring program. Calibration data could also be obtained by measuring  $\text{PCO}_2$  directly (Wanninkhof and Thoning, 1993). However, despite recent improvements with fiber-optic sensors (Goyet *et al.*, 1992; DeGrandpre, 1993; DeGrandpre *et al.*, 1995), the technology for an unmanned, automated,  $\text{PCO}_2$  shipboard measuring device is certainly more complex and probably somewhat less manageable than that of an unmanned glass electrode for measuring pH. It is expected that direct  $\text{PCO}_2$  methods would be more useful for the occasional calibration of continuous pH.

As noted previously, in the Gulf of California the pattern of pigment concentration, computed as  $\log P$ , correlates with pH but does not contribute sufficient independent information to improve the pH-temperature regression. This is because  $\log P$  only correlates with pH in the warm region (fig. 4c, table 2) and the satellite pigment data were "noisy" due to the fact that the CZCS was in the last months of its useful life. Nevertheless, the correlation between  $\log P$  and pH in the warm region is significant because it implies that the pigment concentration was proportional to the time-integrated change in total  $\text{CO}_2$  caused by net photosynthesis. In the cold region,  $\log P$  is independent of pH and is considerably less than would be predicted from an extrapolation of the warm region,  $\log P$ -pH relationship. This suggests that vigorous downward mixing is limiting photosynthesis in the cold zone (Álvarez-Borrego and Gaxiola-Castro, 1988).

It is reasonable to ask whether pigment concentration is needed at all to predict  $\text{PCO}_2$ . After all, pigment concentration is a function of available nutrients and these, in turn, can be characterized using temperature (Tragana,



**Tabla 2.** Coeficientes de correlación entre las variables por grupos. Grupo 1: zona templada (473 puntos); grupo 2: zona fría (113 puntos). IST = temperatura superficial *in situ*; pH = pH calculado a 25°C; SST = temperatura superficial derivada del satélite (AVHRR); logP = radiancia calculada como "logaritmo del pigmento".

**Table 2.** Correlation coefficients among variables according to clusters. Cluster 1: warm zone (473 points); cluster 2: cold zone (113 points). IST = *in situ* sea-surface temperature; pH = pH computed at 25°C; SST = sea-surface temperature (AVHRR); logP = upwelled radiance computed as "log pigment".

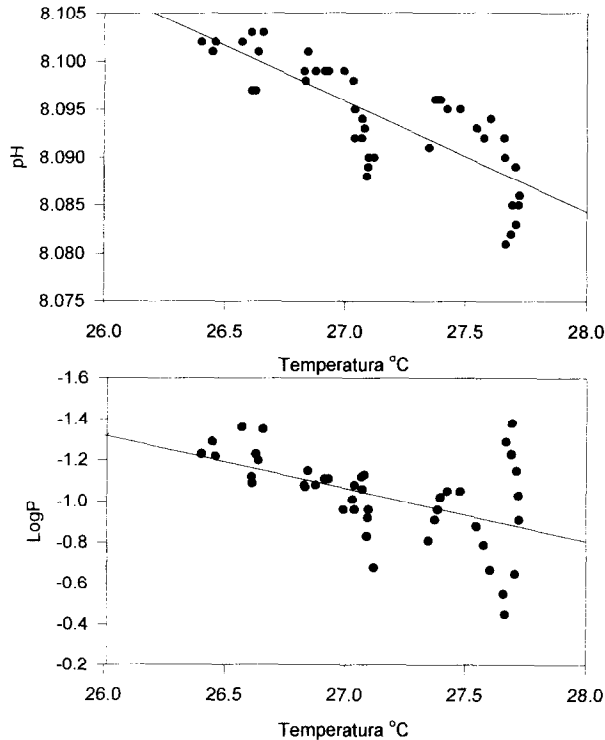
	IST	pH	SST	logP
<b>Grupo 1</b>				
IST	----	0.72	0.86	-0.82
pH	0.72	----	0.73	-0.65
SST	0.86	0.73	----	-0.83
logP	-0.82	-0.65	-0.83	----
<b>Grupo 2</b>				
IST	----	0.73	0.62	0.33
pH	0.73	----	0.44	0.17
SST	0.62	0.44	----	0.14
logP	0.33	0.17	0.14	----

no contribuye significativamente en la relación pH-temperatura. Sin embargo, es posible que en áreas o tiempos de más alta producción primaria, el logP se pudiera correlacionar mejor con el pH que la temperatura superficial. Por ejemplo, el logP podría "modificar" el pH. Simpson y Zirino (1980) encontraron que en las surgencias costeras del Perú, la correlación entre la concentración de clorofila *a* y el pH fue 0.91. El intervalo de concentración de clorofila *a* fue de 2 a 32 mg m<sup>-3</sup>, el cual es considerablemente más grande que en el golfo. La temperatura se correlacionó con el pH, pero con más dispersión. En la ensenada australiana, en una distancia de 1,000 km, Mackey *et al.* (1989) encontraron una fuerte correlación entre el pH y la clorofila, y calcularon razones carbono-clorofila muy de acuerdo con valores establecidos. Sin embargo, ellos no investigaron la relación pH-temperatura.

Las áreas de lenguetas o chorros son de gran interés, ya que en ellas la temperatura es más fría que en las aguas adyacentes y está correlacionada con el pH de manera inversa, mientras que la clorofila *a* y el pH se correlacionaron positivamente (fig. 6). Estas

1985; Kamykowski and Zentara, 1986). In this work, we found that pigment concentration did not contribute significantly to the pH-temperature relationship. However, it is possible that in areas, or times, of higher primary production, the logP signal may correlate better with pH than surface temperature, i.e., logP would "drive" the pH. Simpson and Zirino (1980) found that in the Peruvian coastal upwelling area, chlorophyll *a* and pH had a correlation coefficient of 0.91. Chlorophyll *a* concentrations ranged from approximately 2 to 32 mg/m<sup>3</sup>, considerably higher than in the gulf. Temperature also correlated with pH, but with more scattering. In the Australian Bight, over a distance of 1,000 km, Mackey *et al.* (1989) found a strong correlation between underway-measured pH and chlorophyll, and with calculated carbon to chlorophyll ratios in good agreement with established values. However, they did not investigate the pH-temperature relationship.

Of considerable interest to us are the plume or "jet" areas in which the temperature is colder than that of the adjoining waters, and where temperature is inversely correlated to pH, while



**Figura 6.** (a) pH a 25°C vs temperatura superficial *in situ* (IST) y (b) logP vs IST para la región entre los kilómetros 50 y 150.

**Figure 6.** (a) pH at 25°C vs *in situ* sea-surface temperature (IST) and (b) logP vs IST for the region between kilometers 50 and 150.

características surgen como pequeñas anomalías entre la correlación positiva a gran escala del pH (o  $\text{PCO}_2$ )-temperatura. Son identificables en la imagen de logP como zonas angostas de mayor concentración de pigmentos que las de su alrededor. Estas zonas parecen ser áreas de una productividad primaria excepcionalmente alta y merecen ser mejor estudiadas.

## CONCLUSIONES

En el Golfo de California, parece ser una posibilidad real la estimación de la  $\text{PCO}_2$  superficial a partir de datos de pH y temperatura de campo, y de temperatura y concentración de pigmentos derivados de imágenes de satélite. El pH (y por lo tanto la  $\text{PCO}_2$ ) está correlacionado

chlorophyll *a* and pH are positively correlated (fig. 6). These features stand out as small-scale anomalies to the positive, larger-scale pH (or  $\text{PCO}_2$ )-temperature correlation. They are identified in the logP image as narrow zones of pigment concentrations that are somewhat higher than that of the surrounding water. These zones appear to be areas of unusually high primary production and deserve further study.

## CONCLUSIONS

In the Gulf of California, the estimation of oceanic  $\text{PCO}_2$  gradients from surface pH and temperature data collected by underway ships and from satellite-derived temperature and pigment appears possible. The pH (and thus  $\text{PCO}_2$ )

positivamente con la temperatura superficial, ya sea medida o derivada de satélite. Esta correlación refleja la mezcla de aguas. Un resultado es que el logP fue un predictor más pobre, en la escala de cientos de kilómetros, a pesar de que la producción primaria en el golfo es alta.

Mientras que la temperatura superficial se puede usar como el predictor primario del pH, se espera que la relación pH-temperatura cambie de acuerdo con la intensidad de la mezcla. Por lo tanto, la aplicación de relaciones pH-temperatura a temperaturas derivadas de imágenes requieren de una generación frecuente de calibraciones con datos de pH y temperatura obtenidos de mediciones directas en el mar. Las mediciones automatizadas de pH permitirán realizar calibraciones más frecuentes en el mar y proporcionarán cobertura temporal suficiente para realizar monitoreos del flujo oceánico de CO<sub>2</sub> como parte de un programa global de monitoreo de CO<sub>2</sub>.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al capitán, Wayne Berry, y la tripulación del USNS *DeSteiguer* su cooperación entusiasta. Asimismo, agradecemos a Cynda Maxon, Sila Najera, Citlalli Martínez y Sergio Aguiñiga su colaboración, y a Denis Mackey, Andrew Dickson, Kilho Park y O. Holm Hansen sus sugerencias y críticas positivas al manuscrito original. Se obtuvo apoyo financiero de NOSC, mediante un Internal Research Program, y del Office of Naval Research (EUA). Una parte de este trabajo se realizó cuando A.Z. estaba en un programa de entrenamiento en la Institución Scripps de Oceanografía (Universidad de California, San Diego) con Pearn P. Niiler, a quien agradecemos por animarnos y compartir su tiempo para discutir las ideas aquí presentadas.

## REFERENCIAS

- Abbott, M.R. and Zion, P.M. (1985). Satellite observations of phytoplankton variability during an upwelling event. *Cont. Shelf Res.*, 4: 661-680.
- Álvarez-Borrego, S. (1983). Gulf of California. In: B.H. Ketchum (ed.), *Estuaries*

is positively correlated with surface temperature, whether measured at sea or derived from imagery. This correlation reflects physical mixing of waters. A result of this investigation is that satellite-derived pigment (logP) was a much poorer predictor of pH than temperature, in the scale of hundreds of kilometers, despite the fact that primary production in the gulf is high.

While surface temperature may be used as the primary predictor of pH, it is expected that the pH-temperature relationship changes as the degree of mixing changes. Thus, the application of sea-surface pH-temperature regression equations to imagery-derived temperature requires frequent updating with pH data obtained from ships at sea. Autonomous pH measurements will permit frequent calibrations at sea and will provide sufficient temporal coverage to allow the remote monitoring of the oceanic flux of CO<sub>2</sub> as a part of a larger global CO<sub>2</sub> monitoring program.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to the captain, Wayne Berry, and the officers and crew of the USNS *DeSteiguer* for their enthusiastic cooperation in the field; to Cynda Maxon, Sila Najera, Citlalli Martínez and Sergio Aguiñiga for technical support; and to Denis Mackey, Andrew Dickson, Kilho Park and O. Holm Hansen for critical reviews of the manuscript and for many good suggestions. Funding for this project was provided by NOSC's Internal Research Program and by the Office of Naval Research (USA). A portion of this work was carried out while A.Z. was on a Developmental Training Program at the Scripps Institution of Oceanography (University of California, San Diego) with Pearn P. Niiler, to whom we are grateful for encouraging and providing the time to pursue the ideas discussed herein.

---

and Enclosed Seas. Elsevier, Amsterdam, pp. 427-449.

- Álvarez-Borrego, S. and Gaxiola-Castro, G. (1988). Photosynthetic parameters of northern Gulf of California phytoplankton. *Cont. Shelf Res.*, 8: 37-47.

- Álvarez-Borrego, S. and Lara-Lara, J.R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In: J.P. Dauphin and B.R.T. Simoneit (eds.). The Gulf and Peninsular Province of the Californias. Mem. Am. Assoc. Petrol. Geol., 47: 555-567.
- Badan-Dangon, A., Koblinsky, C.J. and Baumgartner, T. (1985). Spring and summer in the Gulf of California: Observations of surface thermal patterns. *Oceanol. Acta*, 8(1): 13-22.
- Clayton, D.T., Byrne, R.H., Breland, J.A., Feely, R.A., Millero, F.J., Campbell, D.M., Murphy, P.P. and Lamb, M.F. (1995). The role of pH in modern oceanic CO<sub>2</sub>-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Res.*, 42: 411-429.
- Codispoti, L.A., Friederich, G.E., Iverson, R.L., and Hood, D.W. (1982). Temporal changes in the inorganic carbon system of the southeastern Bering Sea during spring 1980. *Nature*, 296: 242.
- DeGrandpre, M.D. (1993). Measurement of seawater PCO<sub>2</sub> using a renewable-reagent fiber optic sensor with colorimetric detection. *Anal. Chem.*, 65: 331-337.
- DeGrandpre, M.D., Hammar, T., Smith, S.P. and Sayles, F.L. (1995). *In situ* measurements of seawater PCO<sub>2</sub>. *Limnol Oceanogr.*, 40: 969-975.
- Dickson, A.G. (1990a). Standard potential of the reaction  $\text{AgCl}(s) + 1/2\text{H}_2(g) = \text{Ag}(s) + \text{HCl}(aq)$  and standard acidity constant of the ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> in synthetic seawater from 273.15°K to 318.15°K. *J. Chem. Thermodyn.*, 22: 113-127.
- Dickson, A.G. (1990b). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15°K to 318.15°K. *Deep-Sea Res.*, 37A: 755-766.
- Dickson, A.G. and Goyet, C. (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2. ORNL/CDIAC-74.
- Etcheto, J. and Merlivat, L. (1988). Satellite determination of the carbon dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface: A first step. *J. Geophys. Res.*, 93: 15669-15678.
- Etcheto, J. and Merlivat, L. (1989). Global determinations of the carbon dioxide exchange coefficient: Comparison of wind speed from different origins. *Adv. Space Res.*, 9: 141-148.
- Fu, L.L. and Holt, B. (1984). Internal waves in the Gulf of California: Observations from a space-borne radar. *J. Geophys. Res.*, 89: 2053-2060.
- Fuhrmann, R.A. 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. (1994). Efectos de algunos procesos físicos sobre la fisiología y productividad del fitoplancton marino. Tesis doctoral, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, BC, México, 146 pp.
- Gaxiola-Castro, G., Álvarez-Borrego, S. y Schwartzlose, R.A. (1978). Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 5(2): 25-40.
- Gordon, H.R., Clark, D.K., Brown, J.W., Brown, O.B., Evans, R.H. and Broenkow, W.W. (1983). Phytoplankton pigment concentrations in the Middle Atlantic Bight: Comparisons of ship determinations and CZCS estimates. *Appl. Optics*, 22: 20-35.
- Goyet, C., Walts, D.R. and Brewer, P.G. (1992). Development of a fiber optic sensor for measurement of PCO<sub>2</sub> in sea water: design and sea trial. *Deep-Sea Res.*, 39: 1015-1026.
- Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.*, 20: 461-478.
- Kamykowski, D. and Zentara, S. (1986). Predicting plant nutrient concentrations from temperature and sigma-t in the upper kilometer of the world ocean. *Deep-Sea Res.*, 33: 89-105.
- Keeling, C.D. (1968). Carbon dioxide in surface ocean waters. 4. Global distribution. *J. Geophys. Res.*, 73: 454.
- Lee, K. and Millero, F.J. (1995). Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater. *Deep-Sea Res.*, 42: 2035-2061.
- Liss, P.S. (1973). Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep-Sea Res.*, 20: 221.

- Mackey, D.J., Butler, E.C.V., Nichols, P.D. and Higgins, H.W. (1989). Continuous shipboard and *in situ* measurements of pH and fluorescence in seawater. *Mar. Chem.*, 28: 41-60.
- McClain, E.P., Pichel, W.G. and Walton, C.C. (1987). Comparative performance of AVHRR-based multi-channel sea surface temperatures. *J. Geophys. Res.*, 89: 2053-2060.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. and Pytkowicz, R.M. (1973). Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 897-907.
- Park, P.K. (1969). Oceanic CO<sub>2</sub> system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 179-186.
- Park, P.K., Elrod, J.A. and Kester, D.R. (1990). Applications of satellite remote sensing to marine pollution studies. *Chem. Ecol.*, 5: 57-73.
- Robinson, M.K. (1970). Atlas of monthly mean sea surface and subsurface temperatures in the Gulf of California, Mexico. *Mem. San Diego Soc. Nat. Hist.*, 5: 97 pp.
- Roden, G.I. (1964). Oceanographic aspects of the Gulf of California. In: Tj.H. Van Andel and G.G. Shor Jr. (eds.), *Marine Geology of the Gulf of California: A Symposium*. *Mem. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 3: 30-58.
- Rusnak, G.A., Fisher, R.L. and Shepard, F.P. (1964). Bathymetry and faults of the Gulf of California. In: Tj.H. Van Andel and G.G. Shor Jr. (eds.), *Marine Geology of the Gulf of California: A Symposium*. *Mem. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 3: 59-75.
- Santamaría-del Ángel, E., Álvarez-Borrego, S. and Muller-Karger, F.E. (1994a). Gulf of California bio-geographic regions based on Coastal Zone Color Scanner imagery. *J. Geophys. Res.*, 99: 7411-7421.
- Santamaría-del Ángel, E., Álvarez-Borrego, S. and Muller-Karger, F.E. (1994b). The El Niño 1982-1984 in the Gulf of California as seen in the Coastal Zone Color Scanner imagery. *J. Geophys. Res.*, 99: 7423-7431.
- Shepard, F.P. (1950). Submarine topography of the Gulf of California. Part 3 of the 1940 *E.W. Scripps* cruise to the Gulf of California. *Mem. Geol. Soc. Am.*, 43: 32 pp.
- Simpson, J.J. and Zirino, A. (1980). Biological control of pH in the Peruvian coastal upwelling area. *Deep-Sea Res.*, 27: 737-744.
- Skirrow, G. (1975). The dissolved gases: carbon dioxide. In: J.P. Riley and G. Skirrow (eds.), *Chemical Oceanography*, 2. Academic Press, New York, pp. 1-181.
- Smith, R.C., Eppley, R.W. and Baker, K.S. (1982). Correlations of primary production as measured aboard ship in southern California coastal waters and as estimated from satellite chlorophyll images. *Mar. Biol.*, 66: 281-288.
- Smith, W.H. Jr. and Hood, D.W. (1964). pH measurements in the ocean: a seawater secondary buffer system. In: Y. Miyake and T. Koyama (eds.), *Recent Research in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry*. Maruzen, Tokyo, pp. 185-202.
- Stephens, M.P., Samuels, G., Donald, B. and Fine, R.A. (1995). Sea-air flux of CO<sub>2</sub> in the North Pacific using shipboard and satellite data. *J. Geophys. Res.*, 100: 13571-13583.
- Sokal, R.R. and Rohlf, F.J. (1981). *Biometry*. W.H. Freeman and Co., New York, 832 pp.
- Sverdrup, H.U. (1941). The Gulf of California: preliminary discussion on the cruise of the *E.W. Scripps* in February and March 1939. *Proc. Sixth Pacific Science Congress*, 3: 161-166.
- Takahashi, T., Broecker, W.S., Bainbridge, A.E. and Weiss, R.F. (1980). Carbonate chemistry of the Atlantic, Pacific and Indian Oceans: The results of the GEOSECS expeditions 1972-1978. Technical Rep. 1, CU-1-80, Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, New York, 211 pp.
- Tans, P.P., Fung, I.Y. and Takahashi, T. (1990). Observational constraints on the global CO<sub>2</sub> budget. *Science*, 247: 1431-1438.
- Thunell, R.C., Pride, C.J., Tappa, E. and Muller-Karger, F.E. (1994a). Varve formation in the Gulf of California: Insights from time series sediment trap sampling and

- remote sensing. *Quaternary Sci. Rev.*, 12: 451-464.
- Thunell, R.C., Pride, C.J., Tappa, E. and Muller-Karger, F.E. (1994b). Biogenic silica flux and accumulation rates in the Gulf of California. *Geology*, 22: 303-306.
- Traganza, E.D. (1985). Application of satellites to chemical oceanography. In: A. Zirino (ed.), *Mapping Strategies in Chemical Oceanography*. Am. Chem. Soc., *Advances in Chemistry Ser.*, 209: 373-392.
- Wanninkhof, R. and Thoning, K. (1993). Measurement of fugacity of CO<sub>2</sub> in surface water using continuous and discrete sampling methods. *Mar. Chem.*, 44: 189-204.
- 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.
- Weiss, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater. The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2: 203-215.
- Weiss, R.F., Jahnke, R.A. and Keeling, C.D. (1982). Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in sea water. *Nature*, 300: 511-513.
- Zeitzschel, B. (1969). Primary productivity in the Gulf of California. *Mar. Biol.*, 3: 201-207.
- Zirino, A. and Lieberman, S.H. (1985). pH-temperature relationships in the Gulf of California. In: A. Zirino (ed.), *Mapping Strategies in Chemical Oceanography*. Am. Chem. Soc., *Advances in Chemistry Ser.*, 209: 393-400.
- Zirino, A., Fiedler, P.C. and Keir, R.S. (1988). Surface pH, satellite imagery and vertical models in the tropical ocean. *Science of the Total Environment*, 75: 285-300.