

## MEZCLA EN LA REGIÓN DE LAS GRANDES ISLAS DEL GOLFO DE CALIFORNIA: EFECTO EN LA $p\text{CO}_2$ SUPERFICIAL

## MIXING IN THE REGION OF THE MIDRIFT ISLANDS OF THE GULF OF CALIFORNIA: EFFECT ON SURFACE $p\text{CO}_2$

Raquel María Hidalgo-González<sup>1</sup>  
Saúl Álvarez-Borrego<sup>1</sup>  
Alberto Zirino<sup>2</sup>

<sup>1</sup> División de Oceanología  
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada  
Apartado postal 2732  
Ensenada, Baja California, México

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Oceanológicas  
Universidad Autónoma de Baja California  
Apartado postal 453  
Ensenada, Baja California, México

*Recibido en agosto de 1996; aceptado en mayo de 1997*

### RESUMEN

La presión parcial del bióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ) y el flujo de  $\text{CO}_2$  a través de la interfase aire-agua se estimó para la región de las grandes islas del Golfo de California. Para ello, se utilizaron datos de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), salinidad y pH superficial, recolectados durante el verano de 1990, y se supuso un valor de alcalinidad específica constante. La mezcla por fenómenos asociados con las mareas es particularmente fuerte en esta región del golfo, y nuestro objetivo fue el comparar el efecto de las mareas posvivas con el de las posmuertas. El  $\text{CO}_2$  estuvo cerca del equilibrio o fluyendo del agua hacia el aire, aun con mareas posmuertas. El enfriamiento superficial asociado con las mareas posvivas, con relación a las posmuertas, se presentó con un incremento de la  $p\text{CO}_2$  y del flujo calculado de  $\text{CO}_2$  hacia la atmósfera ( $<4 \text{ mM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en mareas posmuertas hasta  $23 \text{ mM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en posvivas). Existe una modulación quincenal de las variables del  $\text{CO}_2$  en las aguas superficiales de esta región debido a la secuencia de las mareas vivas y muertas. La mezcla por mareas es una "bomba física" que acarrea  $\text{CO}_2$  eficientemente de profundidades intermedias (500 m) a la atmósfera en esta región del golfo.

*Palabras clave:* Golfo de California, mezcla por mareas,  $p\text{CO}_2$  superficial, intercambio mar-aire.

### ABSTRACT

Surface seawater carbon dioxide partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ) and the  $\text{CO}_2$  flux through the air-sea interface in the region of the midrift islands of the Gulf of California were estimated. We used surface temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), salinity and pH data collected during summer 1990, and we assumed a constant specific alkalinity value. Mixing by tide-related phenomena is particularly strong in this region of the gulf, and our objective was to compare the effect of post-spring tides with that of post-neap tides. Carbon dioxide was either near equilibrium or flowing from the water to the atmosphere, even with post-neap tides. Surface cooling, and larger  $p\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2$  flux were detected with post-spring tides, relative to post-neap tides ( $<4 \text{ mM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  with post-neap tides, up to  $23 \text{ mM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  with post-spring

tides). There is a fortnightly modulation of the CO<sub>2</sub> system in the surface waters of this region due to the spring-neap tide sequence. Tidal mixing is a "physical pump" that carries CO<sub>2</sub> efficiently from intermediate depths (500 m) to the atmosphere in this region of the gulf.

*Key words:* Gulf of California, tidal mixing, surface pCO<sub>2</sub>, air-sea exchange.

## INTRODUCCIÓN

Las variaciones de los flujos de CO<sub>2</sub> a través de la interfase océano-atmósfera son un componente importante del ciclo biogeoquímico del carbono. La presión parcial del CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) es un parámetro clave del sistema oceánico del CO<sub>2</sub>. La diferencia entre la pCO<sub>2</sub> del agua y la del aire define áreas de entrada o emisión de CO<sub>2</sub> hacia o desde el océano (Wong y Chan, 1991).

Los amplios intervalos de marea (>4 m) causan fuerte mezcla vertical en la región de las grandes islas del Golfo de California (Ángel de la Guarda y Tiburón, fig. 1) (Paden *et al.*, 1991). Estos últimos autores describieron una modulación quincenal de los gradientes de temperatura superficial, con una fuerte disminución de temperatura dos a tres días después de la marea más amplia. Gaxiola-Castro *et al.* (1978) estudiaron el sistema del CO<sub>2</sub> del Golfo de California y reportaron que los más bajos valores superficiales de pH y los más altos de concentración total de CO<sub>2</sub> se presentan en la región de las grandes islas. Zirino y Lieberman (1985) concluyeron que la correlación positiva entre pH y temperatura superficial del golfo central es causada por la fuerte mezcla y acumulación de CO<sub>2</sub> en las aguas superficiales.

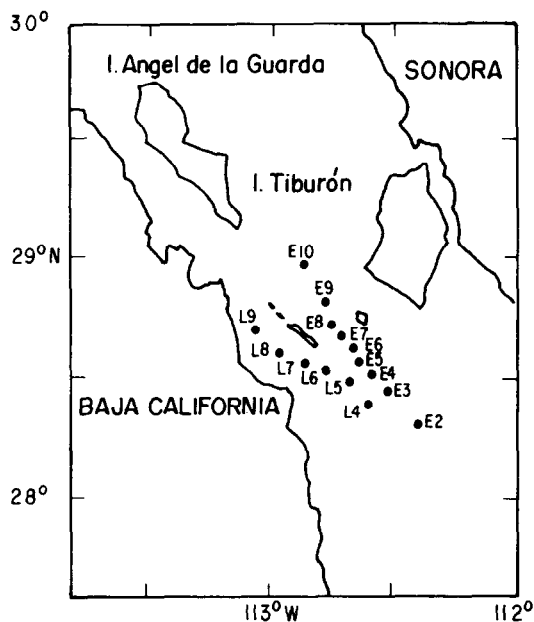
En las cercanías de las islas Ángel de la Guarda y Tiburón, los umbrales son muy pronunciados y separan las cuencas profundas del sur de las regiones someras del norte. Aquí se forman corrientes de marea muy fuertes, principalmente en los canales. Badan-Dangon *et al.* (1991) midieron corrientes mayores que 1.5 m s<sup>-1</sup> en mareas vivas. Simpson *et al.* (1994) estudiaron la mezcla por mareas en la zona del umbral entre las islas San Esteban y San Lorenzo y concluyeron que incluye un componente del agua intermedia del Pacífico (AIP), fría y de relativa baja salinidad, y cuyo núcleo está por debajo de 500 m. Los nutrientes y CO<sub>2</sub> tienen altas concentraciones en el AIP

## INTRODUCTION

The variability of the CO<sub>2</sub> flux through the ocean-atmosphere interface is an important component of the biogeochemical cycle of carbon. The partial pressure of CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) is a key parameter of the oceanic CO<sub>2</sub> system. The difference between the surface seawater pCO<sub>2</sub> and that of the air defines areas of input of CO<sub>2</sub> from the atmosphere to the ocean, or viceversa (Wong and Chan, 1991).

Large tidal ranges (>4 m) cause strong vertical mixing in the region of the midrift islands of the Gulf of California (Ángel de la Guarda and Tiburón, fig. 1) (Paden *et al.*, 1991). These latter authors described a fortnightly modulation of the sea surface temperature gradients, with a strong temperature decrease two to three days after the largest tidal amplitude. Gaxiola-Castro *et al.* (1978) studied the CO<sub>2</sub> system of the Gulf of California and reported that the lowest pH and highest total CO<sub>2</sub> concentration surface values were found in the region of the midrift islands. Zirino and Lieberman (1985) concluded that the positive correlation between surface pH and temperature of the central gulf is caused by strong mixing and CO<sub>2</sub> accumulation in the surface waters.

Near the islands of Ángel de la Guarda and Tiburón, sills are very pronounced and separate the deep southern basins from the shallow regions to the north. Very strong tidal currents are formed, mainly in the channels. Badan-Dangon *et al.* (1991) measured currents in excess of 1.5 m s<sup>-1</sup> at spring tide. Simpson *et al.* (1994) studied the effect of tidal mixing in the area near the sill between San Esteban and San Lorenzo islands, and they concluded that this tidal mixing includes a component of Pacific intermediate water (PIW), cool and less saline, and with the core deeper than 500 m. Nutrient and CO<sub>2</sub> concentrations are high in the PIW (Álvarez-Borrego *et al.*, 1978; Gaxiola-Castro *et al.*, 1978).



**Figura 1.** Estaciones de muestreo de los transectos E y L. Las dos islas pequeñas son San Lorenzo, al oeste, y San Esteban, al este.

**Figure 1.** Sampling stations in transects E and L. The two small islands are San Lorenzo, to the west, and San Esteban, to the east.

(Álvarez-Borrego *et al.*, 1978; Gaxiola-Castro *et al.*, 1978).

El objetivo del presente trabajo es describir el efecto de la mezcla por mareas vivas y muertas sobre  $\text{pH}$  y  $p\text{CO}_2$  superficial y el flujo de  $\text{CO}_2$  aire-agua, en la región de las grandes islas del Golfo de California.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se muestrearon dos transectos en el cruceo del USNS *De Steiguer*, del 17 al 26 de julio de 1990: el transecto L, ubicado al sur de Ángel de la Guarda, a lo largo del Canal de Ballenas hasta la parte norte de la cuenca de Guaymas; y el transecto E, desde un punto al sureste de Ángel de la Guarda hasta un punto al sureste del extremo sur del transecto L (fig. 1). Los transectos se muestrearon dos veces: dos a tres días después de la marea menos amplia y dos a

The objective of this work is to describe the effect of mixing by spring and neap tides on the surface  $\text{pH}$  and  $p\text{CO}_2$ , and on the  $\text{CO}_2$  air-sea exchange, in the region of the midrift islands of the Gulf of California.

## MATERIALS AND METHODS

We sampled two transects during a cruise of the USNS *De Steiguer* during July 17-26, 1990: transect L, from the south of Ángel de la Guarda, through Ballenas Channel, to the northern part of the Guaymas Basin; and transect E, from a point to the southeast of Ángel de la Guarda to a point to the southeast of the southern extreme of transect L (fig. 1). The transects were sampled twice: two to three days after the tide with the smallest amplitude, and two to three days after the tide with the largest amplitude. We used a Neil-Brown CTD

tres días después de la marea más amplia. Se utilizó un CTD Neil-Brown, equipado con roseta con botellas Niskin de 1.7 L. La medición de pH se hizo con un electrodo Corning 476223 con referencia de Hg/HgCl<sub>2</sub>. La calibración del electrodo se realizó a 25°C utilizando una solución amortiguadora Tris (hidroximetil)-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 que se hicieron las mediciones, eran las únicas soluciones amortiguadoras aceptadas ampliamente.

El pH se calculó a 25°C usando el procedimiento descrito por Fuhrmann y Zirino (1988) y se corrigió a temperatura *in situ* de acuerdo con Millero (1995). La alcalinidad específica se supuso constante e igual a 0.120 meq kg<sup>-1</sup> ‰<sup>-1</sup>, de acuerdo con los datos de Culberson (1972) del Pacífico, frente a la boca del golfo, y de Gaxiola-Castro *et al.* (1978) del golfo, incluyendo nuestra área de estudio. Esto produce un error máximo de 1% en el cálculo de la alcalinidad total superficial. La pCO<sub>2</sub> (µatm) a la temperatura superficial *in situ* y una atmósfera se calculó a partir del pH y la alcalinidad específica, usando las ecuaciones de Park (1969) y las constantes de Hansson (1973), Mehrbach *et al.* (1973), Weiss (1974) y Dickson (1990a, b), como las presentaron Clayton *et al.* (1995).

El flujo neto de CO<sub>2</sub> ( $F$ ) a través de la interfase aire-agua es regulado por la velocidad de transferencia  $k$  (cm h<sup>-1</sup>), la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua de mar ( $s$ ) y la diferencia de pCO<sub>2</sub> entre el aire y el agua ( $\delta p\text{CO}_2$ ) (Wong y Chan, 1991):  $F = k s \delta p\text{CO}_2$ . Para estimar  $F$  se utilizaron los valores de la velocidad de transferencia propuestos por Liss y Merlivat (1986) en función de la velocidad del viento a 10 m sobre el nivel del mar (m s<sup>-1</sup>), la cual fue medida a bordo. Además, se utilizó la media de pCO<sub>2</sub>(aire) de Mauna Loa (19°N), Hawaii (351 µatm; Keeling *et al.*, 1989), para el periodo de nuestro muestreo, para calcular  $\delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2(\text{agua}) - p\text{CO}_2(\text{aire})$ . La presión barométrica se supuso igual a una atmósfera. La variación geográfica de la fracción molar del CO<sub>2</sub> en aire seco se supuso despreciable y no se hicieron correcciones por las fluctuaciones de

equipped with a rosette with 1.7-L Niskin bottles. For the pH determinations, water was subsampled from the bottles. The response of a Corning 476223 combination glass electrode with Hg/HgCl<sub>2</sub> was used to measure pH. Calibration of the electrode was effected at 25°C using buffer solutions of Tris (hydroxymethyl)-aminomethane (Tris) and HCl in synthetic seawater (Dickson and Goyet, 1994). Since 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).

The pH was computed at 25°C from the response of the glass electrode using the procedure described by Fuhrmann and Zirino (1988) and it was corrected to *in situ* temperature following Millero (1995). Specific alkalinity was assumed constant and equal to 0.120 meq kg<sup>-1</sup> ‰<sup>-1</sup>, based on Culberson's (1972) data from the Pacific ocean off the mouth of the gulf, and Gaxiola-Castro *et al.*'s (1978) data from the gulf, including our study area. This yields a maximum error of 1% in the calculation of surface total alkalinity. The pCO<sub>2</sub> (µatm) at *in situ* surface temperature and one atmosphere was calculated from pH and specific alkalinity using the expressions given by Park (1969), and the constants of Hansson (1973), Mehrbach *et al.* (1973), Weiss (1974) and Dickson (1990a, b), as presented in Clayton *et al.* (1995).

The exchange of CO<sub>2</sub> ( $F$ ) between the surface seawater and the overlying atmosphere is regulated by the pCO<sub>2</sub> gradient across the air-sea interface ( $\delta p\text{CO}_2$ ), the gas transfer velocity  $k$  (cm h<sup>-1</sup>), and the solubility of CO<sub>2</sub> in seawater ( $s$ ) (Wong and Chan, 1991):  $F = k s \delta p\text{CO}_2$ . To estimate  $F$  we used the gas transfer velocity values proposed by Liss and Merlivat (1986) as a function of the wind velocity measured on board ship at 10 m above sea level (m s<sup>-1</sup>). Also, we used the mean of pCO<sub>2</sub>(air) reported for Mauna Loa (19°N), Hawaii (351 µatm; Keeling *et al.*, 1989), for our sampling period, to calculate  $\delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2(\text{water}) - p\text{CO}_2(\text{air})$ . Barometric pressure was assumed to be one atmosphere. Geographic variation of the mole fraction of CO<sub>2</sub> in dry air was assumed to be negligible, and no correction was made for

presión atmosférica (la variación estacional no es mayor que 1%), de acuerdo con Stephens *et al.* (1995).

## RESULTADOS

Las propiedades estudiadas se comportaron diferente en los transectos E y L (figs. 2, 3). El transecto E presentó más variación que el L. En general, la temperatura y la velocidad del viento fueron menores en el Canal de Ballenas que en el transecto E (fig. 2).

El análisis de varianza muestra diferencias significativas de las propiedades del agua de mar ( $P < 0.05$ ) entre mareas posvivas y posmuertas. En general, los valores de temperatura y pH fueron más bajos y los de pCO<sub>2</sub> más elevados con mareas posvivas que con posmuertas (fig. 2). Hubo algunas excepciones. En las estaciones E8 y E9 la temperatura fue mayor en mareas posvivas. En la estación E4 el valor del pH fue el más bajo (8.18) y el de pCO<sub>2</sub> el más alto (446  $\mu$ atm), de todo el experimento, con mareas posmuertas. En la estación E7 el pH fue el más alto (8.26) y la pCO<sub>2</sub> la más baja (373  $\mu$ atm) con mareas posvivas. Las velocidades del viento registradas durante mareas posvivas fueron, en general, más elevadas que durante mareas posmuertas, con un máximo de 25 m s<sup>-1</sup> (fig. 2a, b, e, f). En mareas posmuertas el viento nunca excedió 8 m s<sup>-1</sup> (fig. 2b, f).

El flujo neto de CO<sub>2</sub> en la interfase aire-agua presentó diferencias muy marcadas entre ambos estadios de marea. Los flujos calculados de CO<sub>2</sub> fueron hacia la atmósfera y fueron mayores con mareas posvivas que con posmuertas (fig. 3), con un máximo en el Canal de Ballenas (23 mM m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>). Con mareas posmuertas, los flujos estimados fueron mínimos en el Canal de Ballenas, en la mayoría de los casos prácticamente nulos (fig. 3d).

## DISCUSIÓN

El destino del CO<sub>2</sub> que resulta del consumo de combustibles fósiles ha promovido el interés de estudiar el sistema del CO<sub>2</sub> del océano (Chen *et al.*, 1995). Aproximadamente 55% del CO<sub>2</sub> antropogénico permanece en la atmósfera

pressure fluctuations (the seasonal variation is not more than 1%), following Stephens *et al.* (1995).

## RESULTS

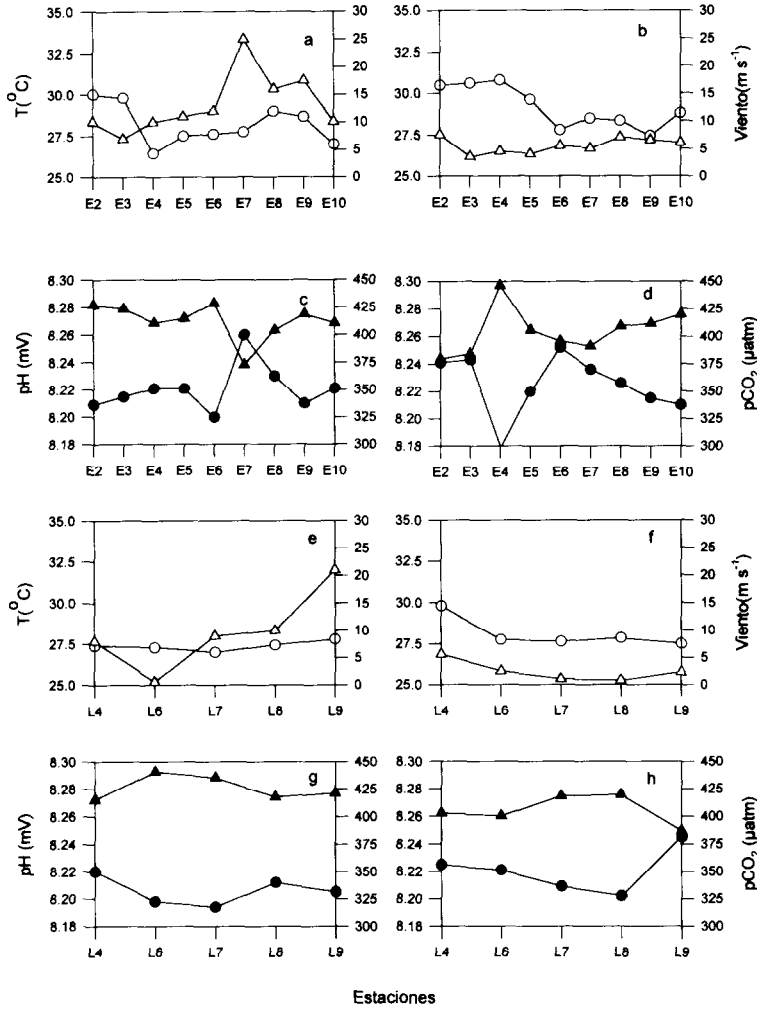
The properties studied behaved differently in transects E and L (figs. 2, 3). Transect E presented more variability than L. In general, temperature and wind velocity were lower in Ballenas Channel than in transect E (fig. 2).

The analysis of variance shows significant differences of seawater properties ( $P < 0.05$ ) measured during post-spring and post-neap tides. In general, temperature and pH values were lower and pCO<sub>2</sub> values higher with post-spring than with post-neap tides (fig. 2). There were some exceptions. At stations E8 and E9 temperature was greater during post-spring tides. At station E4, the pH value was the lowest (8.18) and that of pCO<sub>2</sub> the highest (446  $\mu$ atm), of the whole experiment, with post-neap tides. At station E7, pH was the highest (8.26) and pCO<sub>2</sub> the lowest (373  $\mu$ atm) with post-spring tides. Wind velocities registered during post-spring tides were, in general, greater than those for post-neap tides, with a maximum of 25 m s<sup>-1</sup> (fig. 2a, b, e, f). Wind velocities never exceeded 8 m s<sup>-1</sup> during post-neap tides (fig. 2b, f).

The net flux of CO<sub>2</sub> across the air-sea interface showed very clear differences between both tidal conditions. The calculated CO<sub>2</sub> flux was towards the atmosphere and it was greater with post-spring tides than with post-neap tides (fig. 3), with a maximum at Ballenas Channel (23 mM m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>). With post-neap tides, estimated fluxes were minimum at Ballenas Channel, practically zero in most cases (fig. 3d).

## DISCUSSION

The fate of fossil fuel CO<sub>2</sub> in the ocean has promoted interest in the study of carbonate chemistry in the oceans (Chen *et al.*, 1995). Approximately 55% of the anthropogenic CO<sub>2</sub> can be accounted for in the atmosphere (Keeling *et al.*, 1989). Although the remainder is considered to be taken up by the oceans and

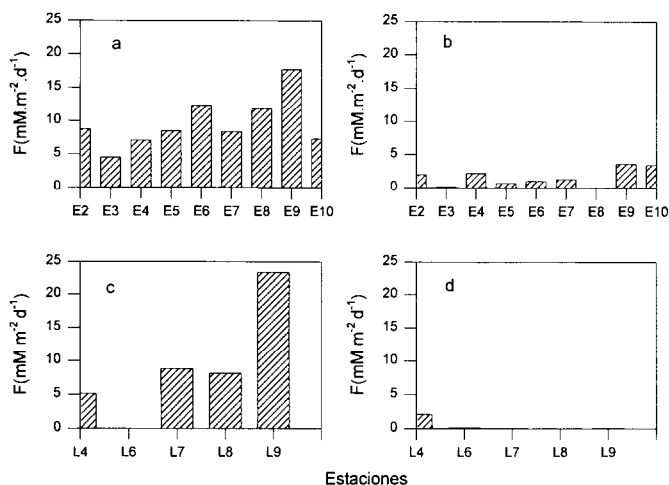


**Figura 2.** Temperatura del agua de mar superficial (círculos claros) y velocidad del viento a 10 m sobre el nivel del mar (triángulos claros) (a, b, e, f); pH (círculos oscuros) y pCO<sub>2</sub> (triángulos oscuros) (c, d, g, h). Los paneles de la izquierda corresponden a mareas posvivas y los de la derecha a mareas posmuertas.

**Figure 2.** Surface seawater temperature (clear circles) and wind velocity at 10 m above sea level (clear triangles) (a, b, e, f); pH (filled circles) and pCO<sub>2</sub> (filled triangles) (c, d, g, h). Left panels are for post-spring tides; right panels are for post-neap tides.

(Keeling *et al.*, 1989). Aunque se considera que el resto es absorbido por los ecosistemas terrestres y oceánicos, las estimaciones disponibles del intercambio neto del CO<sub>2</sub> en cada uno

the terrestrial ecosystems, the available estimates for the net exchange of CO<sub>2</sub> in each of these reservoirs have many uncertainties (Stephens *et al.*, 1995). The ocean's capacity to



**Figura 3.** Flujo neto calculado de CO<sub>2</sub> del agua a la atmósfera. Los paneles de la izquierda corresponden a mareas posvivas y los de la derecha a mareas posmuertas.

**Figure 3.** Estimated net CO<sub>2</sub> flux from the water to the atmosphere. Left panels are for post-spring tides; right panels are for post-neap tides.

de estos reservorios tienen muchas incertidumbres (Stephens *et al.*, 1995). La capacidad del océano para absorber CO<sub>2</sub> es muy grande (1.5 Gt de carbono por año), primordialmente por el amortiguamiento del bicarbonato (Sarmiento, 1995).

Sin embargo, en áreas de surgencia, tales como frente a Perú o California, las aguas subsuperficiales frías y ricas en nutrientes que afloran para entrar en contacto con la atmósfera están sobresaturadas con CO<sub>2</sub> (Simpson, 1985; y otros citados por él). Simpson (1985) reportó valores de pCO<sub>2</sub> mayores que 500 μatm para las aguas superficiales de la zona de surgencia de Punta Arenas, California. Simpson y Zirino (1980) reportaron hasta 980 μatm para la zona frente a Cabo Nazca, Perú. Este tipo de fenómeno produce un patrón global complejo de flujo neto de CO<sub>2</sub> que incluye un gran flujo del agua hacia el aire en el Pacífico ecuatorial oriental (de 1 a 2 Gt de carbono por año) (Sarmiento y Siegenthaler, 1992; y otros citados por ellos).

En la región de las grandes islas del Golfo de California hay procesos fuertes de mezcla debido al efecto combinado de las corrientes de

absorbir CO<sub>2</sub> is huge (1.5 Gt carbon per annum), primarily because of the bicarbonate buffer (Sarmiento, 1995).

However, in upwelling areas, such as those off Peru and California, cold, nutrient-rich subsurface waters are brought to the surface. They are supersaturated with CO<sub>2</sub> when they come into contact with the atmosphere (Simpson, 1985; and others cited therein). Simpson (1985) reports pCO<sub>2</sub> values greater than 500 μatm for the surface waters of the upwelling area off Punta Arenas, California. Simpson and Zirino (1980) reported pCO<sub>2</sub> values up to 980 μatm for the area off Cabo Nazca, Peru. This type of phenomenon produces a very complex global pattern of net CO<sub>2</sub> air-sea flux that includes a large flux from the water to the atmosphere in the eastern equatorial Pacific (1 to 2 Gt carbon per annum) (Sarmiento and Siegenthaler, 1992; and others cited therein).

In the region of the midrift islands of the Gulf of California there are strong mixing processes due to the combined effect of tidal currents and the bathymetry, mainly the straits between islands and the sills between basins. The Gulf's minimum surface temperatures are

marea y la batimetría, principalmente por los estrechos entre islas y los umbrales entre cuencas. Las temperaturas superficiales del golfo son siempre mínimas en esta región (Robinson, 1973). Los umbrales cercanos a Ángel de la Guarda y Tiburón son lugares donde ocurre la más alta disipación de energía y la estratificación se reduce pero no se produce una mezcla vertical completa (Argote *et al.*, 1995). En este experimento se muestreó en mareas posmuertas y posvivas para caracterizar los efectos extremos de mezcla en el sistema del CO<sub>2</sub>. De acuerdo con Simpson y Bowers (1981), el mínimo y máximo de estratificación ocurre dos a tres días después de las mareas vivas y muertas, respectivamente.

La comparación de los transectos en ambas condiciones de marea revela cambios en la estructura de la columna de agua, con enfriamiento pronunciado en la superficie (hasta 4°C) en mareas posvivas (Simpson *et al.*, 1994). Estos autores calcularon la diferencia de temperatura entre las dos condiciones de marea y graficaron su distribución vertical. Esta muestra una gran irregularidad con áreas o "manchas" de diferencias positivas y negativas. Por lo tanto, no existe una advección unidireccional sino una mezcla que genera un campo complejo que tiene el efecto neto de acarrear agua fría y rica en CO<sub>2</sub> hacia la superficie.

La variación horizontal superficial de pH y pCO<sub>2</sub>, tanto en mareas posmuertas como en posvivas, evidencia la distribución irregular con parcelas de agua cuyo origen es de diferentes profundidades (fig. 2). Según Simpson *et al.* (1994), la dinámica conceptual que emerge es la de una agitación vigorosa en la vecindad del umbral entre San Esteban y San Lorenzo, que promueve una mezcla de agua más salina del norte del golfo con el agua profunda que incluye un componente del agua intermedia del Pacífico, fría y de menor salinidad, que está presente por debajo de la profundidad del umbral.

Los cambios en las variables del sistema del CO<sub>2</sub> fueron evidentes entre las dos condiciones de marea. Los resultados muestran, en general, menores valores de pH y mayores de pCO<sub>2</sub> y de flujos de CO<sub>2</sub> hacia el aire con mareas posvivas que con posmuertas.

always found in this region (Robinson, 1973). Sills near Ángel de la Guarda and Tiburón are foci of the most intense tidal dissipation and reduced stratification, although complete vertical mixing does not occur (Argote *et al.*, 1995). In this experiment, we sampled during post-neap and post-spring tides to characterize the extreme effects of mixing on the CO<sub>2</sub> system. According to Simpson and Bowers (1981), minimum and maximum stratification occurs two to three days after spring and neap tides, respectively.

The comparison of the transects with both tidal conditions reveals changes in the water column structure, with pronounced cooling of surface waters (up to 4°C) during post-spring tides (Simpson *et al.*, 1994). These authors calculated the temperature difference between the two tidal conditions and graphed its vertical distribution. An area of great irregularity, with "patches" of positive and negative differences, resulted. Therefore, there is no unidirectional advection; rather there is mixing that generates a complex field that has the net effect to carry cold and CO<sub>2</sub>-rich water to the surface.

The horizontal variation of surface pH and pCO<sub>2</sub>, both during post-neap and post-spring tides, is evidence of the irregular distribution, with water parcels whose origin is at different depths (fig. 2). According to Simpson *et al.* (1994), the conceptual picture that emerges is of vigorous stirring in the vicinity of the sill between San Esteban and San Lorenzo, promoting the mixing of the saline northern gulf water with underlying waters, including a component of the cold, low salinity Pacific intermediate water which is present just below the sill depth.

The changes in the CO<sub>2</sub> system variables were evident between the two tidal conditions. In general, our results show lower pH values, and higher values of pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> flux to the air during post-spring tides than during post-neap tides.

In spite of the strong summer thermocline, with surface temperatures up to >30°C, mixing was strong enough to produce pCO<sub>2</sub> values in most cases above equilibrium, even during post-neap tides. This mixing constitutes a component of the "physical pump" that transports



A pesar de la fuerte termoclina de verano, con temperaturas superficiales de hasta >30°C, la mezcla fue suficientemente intensa para producir valores de pCO<sub>2</sub> en la mayoría de los casos por encima de los de equilibrio, aun en mareas posmuertas. Esta mezcla constituye un componente de la "bomba física" que transporta CO<sub>2</sub> de profundidades intermedias (del orden de 500 m) a la zona eufótica y al aire continuamente, todo el año, y con modulación quincenal. La pCO<sub>2</sub> del agua superficial y el flujo agua-aire de CO<sub>2</sub> deben ser aun mayores en invierno que en verano debido a la termoclina más débil. Los otros componentes de la "bomba física" son las surgencias (Simpson, 1985) y la mezcla por vientos, las que sólo actúan bajo condiciones de invierno en el golfo (con vientos del noroeste) y su efecto es más somero (del orden de 150 m).

De acuerdo con Ocampo-Torres y Donelan (1994), es claro que las velocidades de transferencia de masa aire-agua no pueden ser parametrizadas únicamente con la velocidad del viento. Según estos autores, la modelación de esta transferencia de masa requiere de más estudios y mediciones cuidadosas para establecer el número de Schmidt, el de Reynolds y la dependencia de la razón de transferencia de masa en función de la pendiente promedio del oleaje. Estos autores compararon experimentos de transferencia de CO<sub>2</sub> realizados en diferentes tipos y tamaños de tanques y túneles de viento, y concluyeron que con velocidades de viento mayores que 4 m s<sup>-1</sup> hay diferencias importantes en los resultados debido a la variación en la turbulencia generada por el oleaje. De acuerdo con Komori (1996), los valores de la velocidad de transferencia reportadas por Liss y Merlivat (1986) están subestimados por un factor de ~2.

De acuerdo con Ocampo-Torres y Donelan (1994), los flujos reales de CO<sub>2</sub> deben ser mayores que nuestras estimaciones, por el efecto del oleaje y la temperatura *in situ* mayor que 20°C. Por lo anterior, los valores absolutos de flujo de CO<sub>2</sub> aquí presentados deben ser tomados con reservas y como estimaciones mínimas. Sin embargo, la comparación de flujos, y el sentido de los mismos, con mareas posmuertas y posvivas tienen validez.

CO<sub>2</sub> from intermediate depths (about 500 m) to the euphotic zone and to the air continuously, throughout the whole year, and with a fortnightly modulation. With winter conditions, surface seawater pCO<sub>2</sub> and the water-air CO<sub>2</sub> flux should be even larger than during summer, due to a much weaker thermocline. The other components of the "physical pump" are upwelling (Simpson, 1985) and wind mixing, but they only act with winter conditions in the gulf (with northwesterly winds), and their effect is more shallow (about 150 m).

According to Ocampo-Torres and Donelan (1994), it is clear that the mass air-water transfer velocities cannot be parameterized solely by the wind speed. These authors indicated that modelling of air-water mass transfer requires new insights and many careful measurements to establish the Schmidt number, Reynolds number, and wave slope dependencies of the normalized mass transfer rate. These authors compared CO<sub>2</sub> transfer experiments carried out in tanks and wind tunnels of different types and sizes, and they concluded that with wind velocities greater than 4 m s<sup>-1</sup> there are important differences in the results due to the variation of wave-generated turbulence. According to Komori (1996), values of the gas transfer velocity reported by Liss and Merlivat (1986) are underestimated by a factor of ~2.

According to Ocampo-Torres and Donelan (1994), the real CO<sub>2</sub> fluxes must be greater than our estimates, due to the effect of waves and the *in situ* temperature being greater than 20°C. Thus, the absolute values of CO<sub>2</sub> flux presented in this work should be taken with caution and as minimum estimates. Nevertheless, the comparison of fluxes, and their direction, with post-neap and post-spring tides are valid.

English translation by the authors.

---

## REFERENCIAS

- Álvarez-Borrego, S., Rivera, J.A., Gaxiola-Castro, G., Acosta-Ruiz, M.J. y Schwartzlose, R. (1978). Nutrientes en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 5(2): 53-71.

- Argote, M.L., Amador, A., Lavin, M.F. and Hunter, J.R. (1995). Tidal dissipation and stratification in the Gulf of California. *J. Geophys. Res.*, 100(C8): 16103-16118.
- Badan-Dangon, A., Dorman, C.E., Merrifield, M.A. and Winant, C.D. (1991). The lower atmosphere over the Gulf of California. *J. Geophys. Res.*, 96: 16877-16896.
- Chen, C-T. A., Wang, S-L. and Bychkov, A.S. (1995). Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res.*, 100(C7): 13737-13745.
- 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.
- Culberson, C.H. (1972). Processes affecting the oceanic distribution of carbon dioxide. Ph.D. thesis, School of Oceanography, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 178 pp.
- Dickson, A.G. (1990a). Standard potential of the reaction  $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ , and standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  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 seawater. Version 2 (not published).
- Fuhrmann, R.A. and Zirino, A. (1988). High-resolution determination of the alkalinity of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Res.*, 35(2): 197-208.
- 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.
- Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.*, 20: 461-478.
- Keeling, C.D., Bacastow, R.D., Carter, A.F., Piper, S.C., Whorf, T.P., Heimann, M., Mook, W.G. and Roeloffzen, H. (1989). A three dimensional model of atmospheric CO<sub>2</sub> transport based on observed winds. I. Analysis of observational data. In: Aspects of climate variability in the Pacific and Western Americas. *Geophys. Monogr.*, 55: 165-235.
- Komori, S. (1996). Turbulence structure and CO<sub>2</sub> transfer at the air-sea interface and turbulent diffusion in thermally-stratified flows. National Institute for Environmental Studies, CGER-Rep., ISSN 1341-4356, CGER-1021-'96, Tsukuba, Japan, 51 pp.
- Liss, P.S. and Merlivat, L. (1986). Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: P. Buat Ménard (ed.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. D. Riedel, Dordrecht, Holland, pp. 113-127.
- 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.
- Millero, F.J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 661-667.
- Ocampo-Torres, F.J. and Donelan, M.A. (1994). Laboratory measurements of mass transfer of carbon dioxide and water vapour for smooth and rough flow conditions. *Tellus*, 46B: 16-32.
- Paden, C.A., Abbott, M.R. and Winant, C.D. (1991). Tidal and atmospheric forcing of the upper ocean in the Gulf of California. I. Sea surface temperature variability. *J. Geophys. Res.*, 96: 18337-18359.
- Park, P.K. (1969). Oceanic CO<sub>2</sub> system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 179-186.
- Robinson, M.K. (1973). Atlas of monthly mean sea surface and subsurface temperatures in the Gulf of California, Mexico. *Mem. San Diego Soc. Nat. Hist.*, 5: 97 pp.
- Sarmiento, J.L. (1995). Modeling the oceanic uptake of anthropogenic carbon. *US JGOFS News*, 6(2): 4-6.

- Sarmiento, J.L. and Siegenthaler, U. (1992). New production and the global carbon cycle. In: P.G. Falkowski and A.D. Woodhead (eds.), *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*. Plenum Press, New York, pp. 317-332.
- Simpson, J.J. (1985). Air-sea exchange of carbon dioxide and oxygen induced by phytoplankton. Methods and interpretation. In: A. Zirino (ed.), *Mapping Strategies in Chemical Oceanography*. Am. Chem. Soc., *Advances in Chemistry Ser.*, 209: 409-450.
- Simpson, J.J. and Zirino, A. (1980). Biological control of pH in the Peruvian coastal upwelling area. *Deep-Sea Res.*, 27: 733-744.
- Simpson, J.H. and Bowers, D.G. (1981). Models of stratification and frontal movement. *Deep-Sea Res.*, 28: 727-738.
- Simpson, J.H., Souza, A.J. and Lavín, M.F. (1994). Tidal mixing in the Gulf of California. Chapter 9. In: K.J. Beven, P.C. Chatwin and J.H. Millbank (eds.), *Mixing and Transport in the Environment*. John Wiley, New York, pp. 169-182.
- 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 Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry*. Maruzen, Tokyo, pp. 185-202.
- Stephens, M.P., Samuels, G., Olson, D.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(C7): 13571-13583.
- Weiss, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater. The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2: 203-215.
- Wong, C.S. and Chan, Y.H. (1991). Temporal variations in the partial pressure and flux of CO<sub>2</sub> at ocean station P in the subarctic northeast Pacific Ocean. *Tellus*, 43B: 206-223.
- 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.