



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
Instituto de Geología
Ciencias Ambientales y Riesgos

**Acidificación marina: Cuantificación del sistema de CO₂' en dos zonas costeras
contrastantes de México**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
Q. RICARDO ADRIÁN MARTÍNEZ GALARZA

DIRECTOR DE TESIS
DR. JOAN ALBERT SÁNCHEZ CABEZA
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ GILBERTO CARDOSO MOHEDANO
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

DR. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Mazatlán, Sinaloa

agosto 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO:

Presidente: Dr. Federico Páez Osuna
Vocal: Dr. Arturo de Jesús García Mendoza
Secretario: Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza
Suplente: Dr. José Gilberto Cardoso Mohedano
Suplente: Dr. Jorge Feliciano Ontiveros Cuadras

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza por trabajar diariamente conmigo durante los dos años de la Maestría. Al comité tutor por su interés durante las evaluaciones semestrales y darme las mejores observaciones. Al jurado, por el esfuerzo realizado en esta fase final de mi Maestría. Al Dr. José Alejandro Baeza Reyes, por introducirme en este campo de investigación y abrirme las puertas a la investigación.

Numerosas personas han contribuido de alguna a forma al desarrollo de esta tesis. En el observatorio de Mazatlán, Dra. Ana Carolina Ruiz-Fernández, Dra. Rosalba Alonso-Rodríguez, Dr. Misael Díaz-Asencio, Libia Hascibe Pérez Bernal, Germán Ramírez Reséndiz, Carlos Suárez Gutiérrez, Alberto Castro del Río, Alfredo Galaviz Solís, Sergio Rendón-Rodríguez, Martin Rangel García, Carlos Herrera Becerril y Onésimo López Ramos. En el observatorio de Puerto Morelos, Serguei Rico-Esenaro, Edgar Escalante Mancera, Miguel Ángel Gómez-Reali y Gerardo Ruiz Rentería. En Ciudad Universitaria, León Felipe Álvarez Sánchez (gestor de la base de datos Tulum de los Observatorios costeros del cambio global) y Roberto Clemente López Murillo de la Unidad de Informática.

Agradezco el financiamiento proporcionado por los siguientes proyectos:

- Observatorio del Cambio Global en la zona costera de Mazatlán, Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IB201612.
- Impactos del Cambio Climático y Global en zonas costeras de México, CONACYT PDCPN-2013-01-214349.
- Observatorios costeros y registros ambientales de la acidificación de los mares mexicanos, CONACYT SEMARNAT-2016-01-278634.
- Corales hermatípicos como archivos naturales de cambios climáticos en el Caribe Mexicano, CONACYT-CNR C0013-2016-05-277942.
- Hipoxia en los observatorios costeros del cambio global. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN110518).
- Establecimiento de una red de observaciones en el Caribe para evaluar la acidificación de los océanos y su impacto en las floraciones de algas nocivas, a través del uso de técnicas nucleares e isotópicas. Proyecto de Cooperación Técnica del Organismo Internacional de la Energía Atómica (Naciones Unidas) RLA7020.

- Supporting a Global Ocean Acidification Observing Network - towards Increased Involvement of Developing States, Proyecto de Cooperación Técnica del Organismo Internacional de la Energía Atómica (Naciones Unidas) INT7019.

Agradecimientos personales

A la gente de esta nación por darme la oportunidad de experimentar la sensación de estar en la mejor universidad del país, espero poder ayudarlos en caso de que se necesario. Por lo pronto, me comprometo a hacer lo posible para que las nuevas generaciones tengan las mismas oportunidades que yo.

A mi familia, por estar motivándome constantemente a pesar de los infortunios que a veces se presentan.

A mis compañeros de laboratorio por ser muy lindos conmigo todo el tiempo y regalarme lo mejor de ellos.

Aquellas personas que me estiman y que siempre me apoyan, sería necesario más de una cuartilla para expresar lo agradecido que estoy con ellos.

Índice

Abreviaturas, símbolos y unidades	7
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tablas.....	10
Resumen.....	11
Introducción.....	13
1. Antecedentes	17
1.1. Cambio Global y Climático.....	17
1.1.1. Acidificación marina.....	18
1.1.2. Efectos sinérgicos.....	19
1.2. Ciclo del carbono en el medio marino.....	20
1.3. Factores que regulan el nivel de acidez en el medio marino.....	22
1.4. Formación de carbonato: Ω_{Ca} y Ω_{Ar}	24
1.5. Sistema de CO_2'	26
1.5.1. pH.....	26
1.5.2. Carbono Inorgánico Disuelto (CID)	26
1.5.3. Alcalinidad Total	28
1.5.4. Presión parcial de CO_2 (pCO_2).....	29
1.5.5. Carbonato de Calcio	29
1.6. Justificación.....	30
1.7. Hipótesis.....	31
1.8. Objetivos	31
1.8.1. Generales	31
1.8.2. Particulares.....	31
2. Área de estudio	34
2.1. Mazatlán (MZT)	34
2.2. Puerto Morelos (PMO).....	36
3. Metodología.....	41
3.1. Medición de muestras discretas de agua de mar.....	41
3.2. Concentración total de iones H^+ (pH_T)	43
3.3. Alcalinidad total	47
3.4. Paquete <i>seacarb</i> de R.....	49
3.4.1. Función <i>carb</i>	50
3.5. Estadística e incertidumbres.....	51
3.5.1. Análisis de series de tiempo	51
3.5.2. Propagación cuadrática de incertidumbres	51

3.5.3. Método de Monte Carlo	53
3.5.4. Cálculo de incertidumbre del pH	54
3.5.5. Cálculo de incertidumbre de A_T	56
4. Resultados	59
4.1. Control de calidad.....	59
4.2. Mazatlán (MZT)	61
4.2.1 Series de tiempo.....	61
4.2.2. Transectos.....	69
4.3 Puerto Morelos	70
4.3.1 Series de tiempo.....	70
4.4. Grado de saturación del CaCO_3	72
4.4.1. Observatorio MZT	72
4.4.2. Variación espacial en Mazatlán	74
4.4.2 Observatorio PMO	75
5. Discusión.....	78
5.1. Puerto Morelos	78
5.2. Mazatlán.....	82
5.2.1. Fondo del Estero	83
5.2.2. Estero del Infiernillo	85
5.2.3. Estaciones Marinas.....	86
6. Conclusiones y perspectivas	91
7. Referencias bibliográficas.....	95
8. Anexos	114

Abreviaturas, símbolos y unidades

A	Absorbancia
H ₂ CO ₃	Ácido carbónico
HCl	Ácido clorhídrico
A _T	Alcalinidad Total [μmol kg ⁻¹]
CaCO _{3(s)}	Carbonato de calcio en fase sólida
CID	Carbono Inorgánico Disuelto [μmol kg ⁻¹]
ε _i	Coefficiente de absortividad molar de la especie <i>i</i> [mol L ⁻¹ cm ⁻¹]
CV %	Coefficiente de variación expresado en porcentaje
R	Cociente de absorbancias
C _H	Concentración molar del ácido titulante (HCl) [mol L ⁻¹]
[H ₂ CO ₃]	Concentración molar efectiva de ácido carbónico [mol L ⁻¹]
[HCO ₃ ⁻]	Concentración molar efectiva de bicarbonato [mol L ⁻¹]
[CO ₃ ²⁻]	Concentración molar efectiva de carbonato [mol L ⁻¹]
[CO ₂]	Concentración molar efectiva de dióxido de carbono [mol L ⁻¹]
C _{VBC}	Concentración total del indicador VBC [mol L ⁻¹]
[H ⁺] _T	Concentración total protones
K _a	Constante aparente de disociación ácida
K _{ps}	Constante aparente de producto de solubilidad
pH	Cologaritmo de la concentración de protones libres solvatados
pK _a	Cologaritmo de la constante aparente de acidez
pK ₁	Cologaritmo de la primera constante de disociación
pK ₂	Cologaritmo de la segunda constante de disociación
K _f	Constante de formación
K _H	Constante de Henry

CO _{2(ac)}	Dióxido de carbono en fase acuosa
CO _{2(g)}	Dióxido de carbono en fase gaseosa
Ca Mg (CO ₃) ₂	Dolomita
ENSO	El Niño-Oscilación del Sur
pH _{SWS}	Escala de pH basada en agua de mar
pH _F	Escala de pH basada en la concentración de protones libres
pH _T	Escala de pH basada en la concentración total de protones libres
pH _{NBS}	Escala de pH basada en NBS
H ₂ In	Especie diprotonada del m-Cresol
HIn ⁻	Especie monoprotónada del m-Cresol
In ²⁻	Especie no protonada del m-Cresol
VBC ⁻	Especie no protonada del Verde de Bromo Cresol
HVBC	Especie protonada del Verde de Bromo Cresol
Ω	Grado de saturación
Ω _{Ar}	Grado de saturación del aragonito
Ω _{Ca}	Grado de saturación de la calcita
u(y)	Incertidumbre estándar combinada
u(pK _a)	Incertidumbre de pK _a
u(e _i)	Incertidumbre del <i>i</i> coeficiente e _i
u(R)	Incertidumbre del cociente R

$u(m_H)$	Incertidumbre de la masa de ácido
$u(m_{SW})$	Incertidumbre de la masa de agua de mar
$u(m_{HWS})$	Incertidumbre de la masa de agua de mar acidificada [kg^{-1}]
$u(C_H)$	Incertidumbre de la concentración del ácido titulante (HCl) [mol L^{-1}]
$u(C_{VBC})$	Incertidumbre de la concentración total del indicador VBC
$u([H^+]_{SW})$	Incertidumbre de la concentración total de iones H^+
$u(\Delta(HIn))$	Incertidumbre del término asociado al intercambio de protones realizado por el indicador en disolución
HCO_3^-	Ion bicarbonato
CO_3^{2-}	Ion carbonato
$\log K_f$	Logaritmo de la constante de formación
λ	Longitud de onda [nm]
m_H	Masa de ácido [kg^{-1}]
m_{SW}	Masa de agua de mar [kg^{-1}]
m_{HSW}	Masa de agua de mar acidificada [kg^{-1}]
MRC	Material de Referencia Certificado
MZT	Mazatlán
O_2	Molécula de oxígeno
NBS	National Bureau of Standards
p	Operador matemático: cologaritmo del argumento
ppm	Partes por millón
ppmv	Partes por millón por unidad de volumen
PSU	Practical Salinity Unit
K_1	Primera constante aparente de disociación

P_{CO_2}	Presión parcial de dióxido de carbono [atm]
$p\text{CO}_2$	Presión parcial de dióxido de carbono disuelto [μatm]
H^+	Protón
PMO	Puerto Morelos
S	Salinidad [PSU]
K_2	Segunda constante aparente de disociación
SMC	Simulación de Monte Carlo
CO_2'	Sistema de dióxido de carbono
T	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
$\Delta(HIn)$	Término asociado al intercambio de protones realizado por el indicador en disolución
VCB	Verde de Bromo Cresol

Lista de Figuras

1.1. Especiación química del CO ₂ en el medio marino.....	18
1.2. Invasión estacional de aguas subsaturadas, como la que ya está sucediendo en la costa accidental de América del Norte.....	25
1.3. Diagrama de fracción molar relativa en medio homogéneo del CO ₂ en agua de mar.....	28
2.1. Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa, México.....	35
2.2. Estaciones oceanográficas del Observatorio Costero de Mazatlán.....	36
2.3. Mapa de la zona de estudio y posiciones de las estaciones del Observatorio de Puerto Morelos.....	37
2.4. Corrientes marinas en la zona del mar Caribe.....	38
3.1. Especiación química de los pares ácido – base H ₂ In / HIn ⁻ / In ²⁻ del indicador púrpura de m-Cresol.....	42
3.2. Especiación química del par ácido – base HVBC / VBC ⁻ del indicador Verde de Bromo Cresol.....	42
3.3. Espectro de absorción $A = f(\lambda)$ del indicador purpura de m-Cresol en medio acuoso.....	44
3.4. Proceso de la determinación espectrofotométrica del pH.....	46
3.5. Resultados de la autoverificación del espectrofotómetro Agilent Technologies® modelo 5384A UV-Vis.....	46
3.6. Proceso de la determinación espectrofotométrica de la alcalinidad	49
3.7. Variación de la incertidumbre del pH con el número de iteraciones	56
3.8. Variación de la incertidumbre de la A _T con el número de iteraciones	57
4.1. Diagrama de control de calidad para pH Buffer TRIS T27.....	59
4.2. Diagrama de control de calidad para A _T del Batch #148.....	60
4.3. Diagrama de control de calidad para A _T del Batch #151.....	61
4.4. Variación temporal del pH en el observatorio de Mazatlán.....	63
4.5. Variación temporal del A _T en el observatorio de Mazatlán.....	64
4.6. Variación temporal del CID en el observatorio de Mazatlán.....	65
4.7. Variación temporal del pCO ₂ en el observatorio de Mazatlán.....	66
4.8. Diagramas de caja de las variables del sistema de carbonatos en las tres zonas de estudio del observatorio MZT	68
4.9. Transectos de pH y A _T en el Estero de Urías.....	70
4.10. Transectos de CID y pCO ₂ en el Estero de Urías.....	70

4.11. Variación temporal del sistema de CO ₂ ' en la estación 2 del observatorio PMO	71
4.12. Variación temporal de Ω_{Ar} en el observatorio de Mazatlán.....	73
4.13. Diagramas de caja la grado de saturación Ω_{Ar} en las tres zonas de estudio del observatorio MZT.....	74
4.14. Transectos de Ω_{Ar} Estero de Urías, observatorio MZT, año 2016.....	75
4.15. Variación temporal de Ω_{Ar} , observatorio PMO, estación 2.....	76
4.16. Diagrama de cajas del grado de saturación en Mazatlán y Puerto Morelos.....	76
5.1. Tasa de calcificación de S.pistillata como función del porcentaje de saturación del aragonito (%).....	82
5.2. Espiral de Ekman y Surgencia costera.....	88
5.3. Mapa de la corriente de California.....	89

Lista de Tablas

1.1. Constantes de disociación ácida y rango de pH de los indicadores utilizados.....	41
1.2. Resultados de la verificación de la balanza analítica	55
4.1. Promedios anuales, intervalo y número de muestras del sistema de CO ₂ ' por estaciones, observatorio MZT.....	67
4.2. Promedios anuales, número de muestras y rango (entre paréntesis) del sistema de CO ₂ ' estación 2, observatorio PMO.....	71
4.3. Promedios anuales, intervalo y número de muestras del sistema del grado de saturación por estaciones , observatorio MZT.....	72
4.4. Promedios anuales, intervalo y número de muestras del grado de saturación en la estación, observatorio PMO.....	75
5.1. Valores reportados del sistema de CO ₂ ' y grado de saturación en el Mar Caribe.....	79
5.2. Variabilidad anual del sistema de CO ₂ ' y grado de saturación en la estación 2, observatorio de Puerto Morelos	80
5.3. Variabilidad anual del sistema de CO ₂ ' observatorio de Mazatlán.....	83
5.4. Valores promedio de los parámetros del sistema de CO ₂ ' a nivel mundial y la región del Golfo de California.....	89

Resumen

La acidificación oceánica juega un papel importante en la calcificación y en los procesos fisiológicos de los organismos marinos. La calcificación contribuye a la producción de carbonato de calcio mediante la formación de conchas, exoesqueletos y sistemas arrecifales. A nivel mundial, la acidificación oceánica ya está siendo estudiada, pero se ha prestado menos atención a las zonas costeras que funcionan con una dinámica diferente con respecto al océano abierto.

Este trabajo abordó el tema de la acidificación costera mediante la medición de muestras discretas de agua de mar en dos sitios de estudio con características contrastantes: Las aguas costeras de Puerto Morelos, Quintana Roo, una zona de tipo kárstica y la zona costera de Mazatlán, Sinaloa, una zona tipo subtropical. Se midieron pH y A_T por espectrofotometría visible y se calcularon CID, pCO_2 y grado de saturación del aragonito (Ω_{Ar}). De acuerdo con los datos del año 2016 y 2017, las aguas de Puerto Morelos se encuentran saturadas de carbonato. El promedio del grado de saturación del aragonito durante el verano fue de 4.09 ± 0.20 . El promedio del pH y A_T fue de 8.15 ± 0.02 y $2319 \pm 19 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El pCO_2 estimado $294 \pm 20 \mu\text{atm}$ fue menor que el valor de CO_2 atmosférico, lo que se relacionó con el proceso de productividad primaria.

Por otro lado, en Mazatlán, entre 2016 y 2019 se encontró que las aguas del fondo del estero presentaron el promedio más alto de pCO_2 (2023 ± 720) μatm , que se relacionó con el incremento de CO_2 por efecto de la degradación de la materia orgánica. En la estación 5 (Estero del Infiernillo), el pCO_2 fue $833 \pm 123 \mu\text{atm}$, donde la descarga de aguas provenientes del Estero del Infiernillo promueven el transporte de materia orgánica y nutrientes al Estero de Urías, lo que provoca el incremento del pCO_2 y disminución del pH por degradación de la materia orgánica. El promedio de grado de saturación del aragonito (Ω_{Ar}) para las aguas del fondo del estero fue 1.40 ± 0.34 , lo que indicó que existen condiciones de saturación, pero posiblemente la calcificación no se puede efectuar de manera efectiva. En las estaciones marinas el promedio de Ω_{Ar} fue 3.07 ± 0.20 . Sin embargo, durante el invierno, se registró una variación de Ω_{Ar} , pH y pCO_2 de $1.71 \pm$

0.11, 7.69 ± 0.02 y 1020 ± 51 respectivamente, pero no de A_T , lo que indica la presencia de eventos de surgencia en la Bahía de Mazatlán. Se encontró un gradiente de pH igual a 7.10 – 8.12, pCO_2 de 490 – 3134 μatm y grado de saturación del aragonito de 0.56 – 5.29. Los resultados del presente trabajo demuestran que no solamente el intercambio de CO_2 entre la atmósfera y el océano puede modificar la acidez del medio marino. En las zonas costeras la acidificación está influenciada por múltiples procesos tanto naturales como antropogénicos y que los procesos antropogénicos están alterando la variabilidad del pH más que las oscilaciones naturales esperadas.

Introducción

Durante aproximadamente el último millón de años, la concentración de dióxido de carbono CO₂ fue máxima entre los periodos interglaciares y no superó los ~280 ppmv (IPCC, 2014). Sin embargo, el CO₂ atmosférico ha aumentado de 280 a más de 400 ppmv en los últimos 100 años, y se espera que siga aumentando a un ritmo acelerado (Feely *et al.*, 2009). El incremento de CO₂ atmosférico está relacionado principalmente con la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Se tiene estimado que, de continuar este aumento acelerado, se podría alcanzar una concentración de CO₂ atmosférico de 700 ppmv para el año 2100 (escenarios RCP2,6 y RCP8,5) (IPCC, 2014).

Una parte del CO₂ emitido a la atmósfera es captado por la superficie del océano, este proceso ocurre de manera y ha mantenido la variabilidad climática sin cambios significativos en el tiempo. Globalmente, los océanos funcionan como los sumideros naturales de CO₂ antropogénico, captando alrededor del 30% de las emisiones (IPCC, 2014). La absorción de CO₂ por el océano, ha reducido la acumulación de CO₂ en la atmósfera, amortiguando los efectos del cambio climático (IPCC, 2007).

El CO₂ emitido a la atmósfera se solubiliza en el agua de mar, este proceso ocurre de manera natural y da lugar a una serie de reacciones químicas ácido-base, tanto de carácter homogéneo como heterogéneo. Las especies de carbono presentes en agua de mar forman el sistema de dióxido de carbono, descrito mediante los equilibrios:



La especiación química del CO₂ en aguas de océano abierto y zonas costeras se determina a través del sistema de CO₂'. Las variables medibles que lo integran son el (pH), la alcalinidad total (A_T), la presión parcial de dióxido de carbono (pCO₂) y el carbono inorgánico disuelto (CID).

Al conjunto de alteraciones en el ecosistema acuático ocasionado por la disminución del pH se denomina acidificación marina (también denominada acidificación de los océanos). El aumento en la concentración de carbono inorgánico en los océanos ha provocado la disminución global del pH de las aguas superficiales a razón de 0.02 unidades por década (IPCC, 2007), y se espera que siga aumentando a medida que las emisiones de CO₂ atmosférico también lo hagan.

La disminución del pH repercute negativamente en la solubilidad de la calcita y aragonita que se encuentra en el océano (Kleypas *et al.*, 1999; Orr *et al.*, 2005), esto afecta a algunos organismos calcificadores como foraminíferos, cocolitofóridos, equinodermos, balanos y bivalvos, esqueletos de coral y algas calcáreas. La calcificación es un proceso fundamental en los arrecifes de coral, que son considerados como uno de los ecosistemas más productivos y de mayor diversidad en el planeta, y es debido a su capacidad de las especies coralinas para construir estructuras de carbonato de calcio que por ello albergan una gran variedad de especies de organismos, ya que usan estas estructuras para la protección y el anclaje (Connell 1978; Odum & Odum 1995; Bádenas & Aurell 1999; Morbeg & Folk, 1999; Sylvan 2006; Mulhall 2008; Mallela 2013).

El calentamiento global y la acidificación pueden afectar individual o simultáneamente a un gran número de especies, principalmente en procesos biológicos y fisiológicos, reproducción, tasa de crecimiento, resistencia a enfermedades, capacidad de supervivencia y adaptabilidad, entre otros (Harrould-Kolieb & Savitz 2009; Kroeker *et al.*, 2010). Por tal motivo la temperatura y pH son dos de los principales agentes que provocan la pérdida de la biodiversidad en ecosistemas marinos (Sheppard *et al.*, 2010).

El objetivo principal de este trabajo consiste en cuantificar las variables del sistema de CO₂' (incluyendo el grado de saturación del aragonito) en dos zonas costeras mexicanas con características contrastantes y comparar los resultados obtenidos, en particular el valor del grado de saturación del aragonito, determinar la variabilidad mensual de cada uno de los parámetros del sistema e iniciar un programa de monitoreo a largo plazo que permita evaluar procesos que

influyen en la acidificación marina y conocer mejor sus impactos sobre los ecosistemas costeros mexicanos.

Capítulo 1. Antecedentes

“Dicen que Prometeo puso el fuego al servicio de la humanidad, la electricidad se la debemos a Faraday.”

Sir William Bragg, físico inglés, 1862-1942.

1. Antecedentes

1.1. Cambio Global y Climático

El planeta Tierra es un sistema en constante evolución y está conformado por múltiples componentes que pueden interactuar directa o indirectamente, como por ejemplo el clima, la civilización humana y los ciclos biogeoquímicos. El ser humano, cada vez más numeroso sobre el planeta, modifica constantemente su entorno, lo cual puede causar efectos adversos a escala mundial. La sociedad está alterando considerablemente los sistemas naturales y sus ciclos, como por ejemplo a través de los cambios de usos del suelo (agricultura y urbanización) y la contaminación de fuentes urbanas, industriales y agrícolas.

Al conjunto de cambios del sistema Tierra se le denomina cambio global, por ejemplo: la deforestación y erosión de los suelos, la destrucción de la capa de ozono y el cambio climático. Estas transformaciones están ocurriendo mucho más rápido que en épocas anteriores debido a las actividades humanas (IIES, 2020). Una de las alteraciones del cambio global es el incremento de CO₂ atmosférico debido, principalmente al uso de combustibles fósiles.

Una de las modificaciones causadas por el cambio climático es la perturbación del equilibrio radiativo de la Tierra, que aumenta la absorción de ondas cortas (Collins *et al.*, 2006). Este cambio causa el incremento de la temperatura global (denominado calentamiento global), así como la alteración de otros parámetros (Collins *et al.*, 2006; Wuebbles *et al.*, 2017). A éstos cambios se añaden a la variabilidad climática natural, como las variaciones en la radiación solar, erupciones volcánicas y el fenómeno de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO por sus siglas en inglés), además otros factores a gran escala temporal como los ciclos de Milankovitch y la fluctuación de CO₂ atmosférico debido al ciclo geológico del carbono (Wuebbles *et al.*, 2017).

1.1.1. Acidificación marina

La acidificación marina se refiere al incremento de la acidez del agua de mar durante un período prolongado de tiempo, generalmente décadas o más, y en la actualidad es ocasionada por la absorción del CO_2 atmosférico. Existen otras fuentes (principalmente antropogénicas) que provocan el incremento de la acidez marina, como por ejemplo la deposición de compuestos atmosféricos. La lluvia ácida resultante de la deposición de compuestos de azufre y nitrógeno condujo a la acidificación de las aguas dulces a principios de la década de 1970s (Wright & Dillon, 2008), aunque las alteraciones de la química de la superficie del mar debido a la deposición antropogénica de nitrógeno y azufre representan sólo una pequeña fracción de la acidificación ocasionada por la absorción de CO_2 antropogénico (Doney *et al.*, 2007).

Una vez solubilizado en el agua de mar, el CO_2 genera una serie de cambios en la reactividad química del agua (Figura 1.1), principalmente en la química de los carbonatos. Incrementa la concentración de bicarbonato ($[\text{HCO}_3^-]$) y carbono inorgánico disuelto (CID), y baja el pH, la concentración de iones carbonato ($[\text{CO}_3^{2-}]$), y el grado de saturación de los tres principales minerales de carbonato presentes en conchas y esqueletos. La reacción de la formación de bicarbonato a partir de CO_2 es:

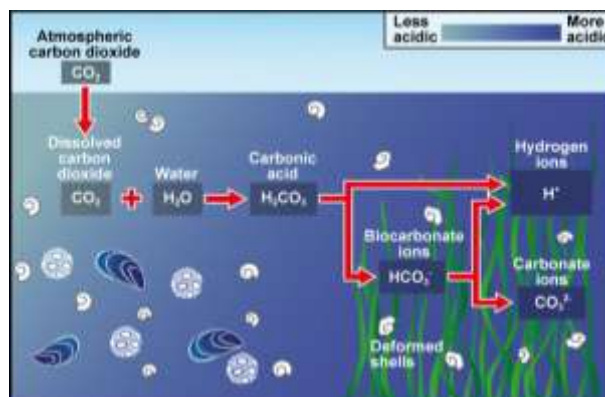
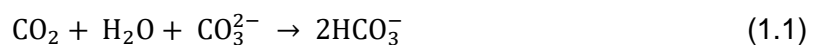


Figura 1.1. Especiación química del CO_2 en el medio marino.

Fuente: <https://seagazing.wordpress.com/tag/acid/>

De acuerdo con la ecuación 1.1, la entrada de CO_2 en el agua de mar desplaza el equilibrio de solubilidad del carbonato de calcio hacia la formación de bicarbonato. El valor estimado de constante reacción para ese equilibrio es igual a $K_r = 10^{1.18}$ ($\log K_r = 1.18$), esto indica la existencia de una reacción cuantitativa que aumenta la concentración de bicarbonato y solubilidad del carbonato de calcio.

1.1.2. Efectos sinérgicos

En la naturaleza, el calentamiento global y la acidificación oceánica actúan simultáneamente dado que los dos procesos son consecuencia del incremento de CO_2 . La suposición general es que los efectos de las variables temperatura y acidificación son aditivos. De hecho, el pCO_2 actúa sinérgicamente con los umbrales de blanqueamiento térmico en corales y crustáceos de algas coralinas (Anthony *et al.*, 2008). Del mismo modo, se ha reportado que las tasas de crecimiento de *Porites panamensis* son más bajas en un medio donde se combinan acidificación y temperatura (Anlauf *et al.*, 2011).

A lo largo de la costa que va de Canadá a Baja California Sur, la producción de algunas especies de moluscos, como los ostiones y el abulón, ha disminuido (DGCS, 2020), quizás por la acción sinérgica de varios factores como el aumento de la temperatura, la hipoxia y la acidificación. Los efectos de la acidificación marina sobre los corales está directamente relacionados con los cambios en el pH y grado de saturación de la fase mineral, que decrece a medida que la acidez aumenta debido a la disminución de la presencia de los iones (CO_3^{2-}) (Orr *et al.*, 2005).

El incremento de la temperatura del sistema climático y la acidificación pueden afectar individual o sinérgicamente a un número considerable de especies, principalmente las que dependen del carbonato de calcio para formar conchas y exoesqueletos (Ries *et al.*, 2009). El $\text{CaCO}_{3(s)}$ es el constituyente principal de muchas conchas y esqueletos de organismos marinos,

incluyendo plancton, corales, algas coralinas, pterópodos y otros invertebrados. Desde un punto de vista químico, la formación y disolución de este mineral depende del grado de saturación (Ω).

El pH promedio de la superficie oceánica ha disminuido aproximadamente de 8.2 a 8.1 entre la época preindustrial y la década de 1990, y podría llegar a 7.8 en el año 2100 (Gattuso & Lavigne, 2009). La expresión “acidificación marina” se refiere a la disminución del pH, pero no implica que el agua marina superficial se vuelva acida (por debajo de 7) en el corto plazo. Una definición más completa del proceso es carbonatación, ya que aumenta la concentración de carbono inorgánico disuelto (Gattuso & Lavigne, 2009).

1.2. Ciclo del carbono en el medio marino

En el ambiente marino el ciclo del carbono está dominado por dos procesos, uno de tipo físico y el otro de tipo biológico, conocidos como *bomba física* y *bomba biológica* respectivamente, y ambos incrementan la concentración de CO_2 en el ambiente marino. La bomba física está controlada por la interacción océano-atmósfera y por la circulación oceánica, que transporta CO_2 a diferentes regiones y profundidades. Por otro lado, la bomba biológica es conducida por la interacción de organismos con el O_2 y el CO_2 (respiración y fotosíntesis) (Álvarez-Borrego, 2007; Rodríguez-Ibáñez, 2013).

El equilibrio químico del carbonato se presenta en las ecuaciones 1.2 - 1.5. Cuando el CO_2 se disuelve en el agua (Eqn. 1.2) se forma ácido carbónico (H_2CO_3) (Eqn. 1.3). El resultado de disolver CO_2 en agua es que el pH disminuye por el incremento de protones libres solvatados como consecuencia de equilibrios químicos concurrentes, de ahí el término “acidificación oceánica” (Eqn. 1.4 y 1.5).



Las concentraciones molares de cada una de las especies individuales del sistema de CO_2' en solución no pueden ser medidas directamente. En lugar de esto, hay cuatro parámetros que pueden ser cuantificados: pH, pCO_2 , carbono inorgánico disuelto (CID), y alcalinidad total (A_T). La expresión de los parámetros se muestra en las ecuaciones (1.7 – 1.10), donde K_H es la constante de la ley Henry. En conjunto, estos parámetros son utilizados para obtener una descripción completa del sistema de CO_2' en agua de mar (Clayton, 1995; Lee, 1995; McElligott, 1998; Byrne, 1999; Lee, 2000).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (1.7)$$

$$\text{pCO}_2 = [\text{CO}_2] K_H \quad (1.8)$$

$$\text{CID} = [\text{CO}_{2(\text{ac})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.9)$$

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.10)$$

Hay que hacer notar que la ecuación (1.10) es definición de alcalinidad establecida por los carbonatos. La definición de alcalinidad puede aplicarse para otro tipo de sistemas acuáticos por ejemplo un estuario, una laguna costera, una laguna arrecifal pero se debe incluir otros sistemas ácido base, como borato, amonio, compuestos coordinados hierro y aluminio producto de la hidrólisis, aniones de ácidos orgánicos, y que es llamada alcalinidad total (Butler 1981).

Cada variable del lado izquierdo (pH, pCO_2 , CID y A_T) es un parámetro de carbono inorgánico comúnmente medido (Dickson, 2007). El pH (Eqn. 1.7) se cuantifica espectrofotométricamente o con un electrodo selectivo de iones (método potenciométrico). El pCO_2 se determina habitualmente usando un analizador de infrarrojo (IR) o utilizando una membrana selectiva a CO_2 en cuyo interior se encuentra un indicador de pH que cambia en función de la permeabilidad del CO_2 en la membrana (DeGrandpre, 1995).

Para determinar el CID (Eqn. 1.9), la muestra de agua de mar es acidificada y el CO_2 que se produce es extraído mediante un gas acarreador y medido coulombimétricamente. La alcalinidad (A_T), definida como el número de mol de iones H^+ equivalente a la concentración molar de aceptores de protones (Eqn. 1.10), es medida mediante la valoración de la muestra con HCl

determinando el punto final de la valoración mediante la función de Gran. Breland, (1993) ha reportado un método espectrofotométrico para cuantificar la alcalinidad total. El procedimiento consiste en acidificar la muestra de agua de mar, eliminar el CO_2 mediante la purga con nitrógeno o aire y cuantificar la concentración de exceso de iones H^+ usando verde de bromocresol como indicador del punto final de la valoración.

El sistema de CO_2' está conformado por cuatro parámetros: pH, A_T , CID y pCO_2 . Con dos variables se pueden estimar las dos restantes y de esa manera cuantificar la cantidad de CO_2 intercambiado entre la atmósfera y el agua de la superficie marina (Lee , 1995), pero los errores resultantes en los cálculos del sistema de CO_2' deben ser estudiados cuidadosamente. Algunos investigadores (Clayton *et al.*, 1995, Lee & Millero, 1995; McElligott *et al.*, 1998; Byrne *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2000; Cullison Gray *et al.*, 2011) han reportado que los errores resultantes son menores cuando el pH o pCO_2 se combinan con CID y A_T .

1.3. Factores que regulan el nivel de acidez en el medio marino

El pH del agua de mar, que está en equilibrio con el CO_2 atmosférico, es alcalino (promedio global 8.1), pero pueden producirse variaciones en ambos sentidos, es decir, la acidez puede incrementar o disminuir, principalmente por factores biológicos: la fotosíntesis provoca el aumento del pH (disminución de la acidez) y la respiración lo disminuye (aumento de la acidez) (Álvarez-Borrego, 2007). El pH es distinto según las características regionales, temporales y en las diferentes capas que componen la columna de agua (Friederich *et al.*, 2002). En aguas superficiales con mucha luz, el pH puede aumentar debido a la productividad primaria sin exceder 8.4, a excepción de ciertas condiciones en lagunas costeras o estuarios (Álvarez-Borrego, 2007). En zonas costeras, la fluctuación diaria del pH puede llegar a ser hasta de 0.2, similar a las variaciones de la “acidificación” que se espera en los próximos cien años (Kleypas *et al.*, 1999; Caldeira. K., 2003; Sabine, 2004; Orr, 2005; IPCC, 2007; Gattuso & Lavigne, 2009; Price, 2012). A diferencia de las aguas oceánicas, la acidez (pH) de las aguas costeras muestra una gran

variabilidad, pues está influenciado por la absorción de CO₂ atmosférico, afloramientos algales, entrada de agua dulce y nutrientes (Wallace *et al.*, 2014), procesos biológicos (respiración y fotosíntesis) y presencia de surgencias (Castro *et al.*, 2017). En un estudio reciente se han estimado tendencias de pH en diversas lagunas costeras del mundo (todas a latitudes superiores a 20°N, y la mayor parte en latitudes medias y altas; Carstensen & Duarte, 2019) que muestran serias deficiencias en relación a su continuidad, falta de una segunda variable del sistema de carbonatos (habitualmente nombrado sistema de CO₂') que lo permita cuantificar totalmente, y uso de electrodos para la determinación del pH, que no son recomendables para agua de mar (Dickson, 2010). Esto, por tanto, hace más difícil trabajar la acidificación en los ecosistemas costeros.

Normalmente, los promedio anuales de pH y grado de saturación (Ω), hacen alusión a datos de superficie oceánica en mar abierto, donde se excluyen zonas costeras debido a su alta variabilidad en relación con el océano abierto (Friederich *et al.*, 2002; Takahashi *et al.*, 2014). Los valores de pH más bajos se localizan habitualmente en regiones costeras con actividad de surgencia elevada como en el Pacífico Tropical, en el Pacífico subtropical, el Mar Árabe y en el mar de Bering. Por el contrario, en aguas subpolares y polares se encuentran valores de pH más altos durante la temporada de primavera-verano y la mayoría de las áreas de los océanos subtropicales tienen altas variaciones temporales de pH, con un intervalo de acidez de 8.05 a 8.15 en los meses fríos (Takahashi *et al.*, 2014). Muchos sitios del Pacífico Tropical Este presentan valores bajos de pH y grado de saturación y valores altos de pCO₂, los cuales son causados por la presencia de surgencias, las cuales varían regionalmente (Cortés, 1997).

Si bien se han obtenido datos de pH a nivel global, muchas veces no son comparables entre sí ya que existen diferencias metodológicas en su obtención (Marinone, 2003). Además, frecuentemente se presenta una gran variabilidad espacial y temporal debido a las características

particulares de cada región, como por ejemplo por la mezcla de diferentes masas de agua o la influencia de los eventos del ENSO en el caso del Pacífico ecuatorial (Feely *et al.*, 2002).

1.4. Formación de carbonato: Ω_{Ca} y Ω_{Ar}

La formación de carbonato de calcio en el ciclo del carbono se lleva a cabo principalmente por organismos calcificadores, dado que la precipitación espontánea es muy poco frecuente porque los iones carbonato reaccionan fácilmente con otros iones (Berry *et al.*, 2002). El carbonato de calcio presenta diferentes estructuras (también denominadas variedades morfológicas), como la calcita y el aragonito, que presentan la misma composición química $CaCO_{3(s)}$ pero diferente estructura cristalina (Álvarez-Borrego, 2007).

El anión carbonato también suele asociarse con otros cationes metálicos y formar estructuras cristalinas con diferente composición química, como la dolomita ($Ca Mg (CO_3)_2$), que se encuentra en algas incrustantes y briozoos. Los foraminíferos, bivalvos y balanos están constituidos por calcita, mientras que los gasterópodos son comúnmente formados por aragonito, que presenta mayor dureza, pero es menos estable (Rucker & Carver 1969; Álvarez-Borrego, 2007).

El grado de saturación del carbonato de calcio es el producto de la concentración molar de los iones calcio y carbonato dividido por la constante aparente de producto de solubilidad (K_{ps}) que depende de la temperatura, presión, salinidad y estructura cristalina (Hawley, 1969; Kleypas *et al.*, 1999). A diferencia de algunos solutos, los carbonatos presentan una mayor solubilidad en ambientes fríos (Takahashi *et al.*, 2014). Las aguas marinas frías y profundas suelen tener grados de insaturación de carbonatos ($\Omega < 1$), mientras que las aguas superficiales se encuentran comúnmente sobresaturadas ($\Omega > 1$). El límite entre ambas condiciones se conoce como horizonte de saturación o profundidad de saturación donde ($\Omega = 1$), por debajo del cual el carbonato de calcio se disuelve significativamente (Figura 1.2).

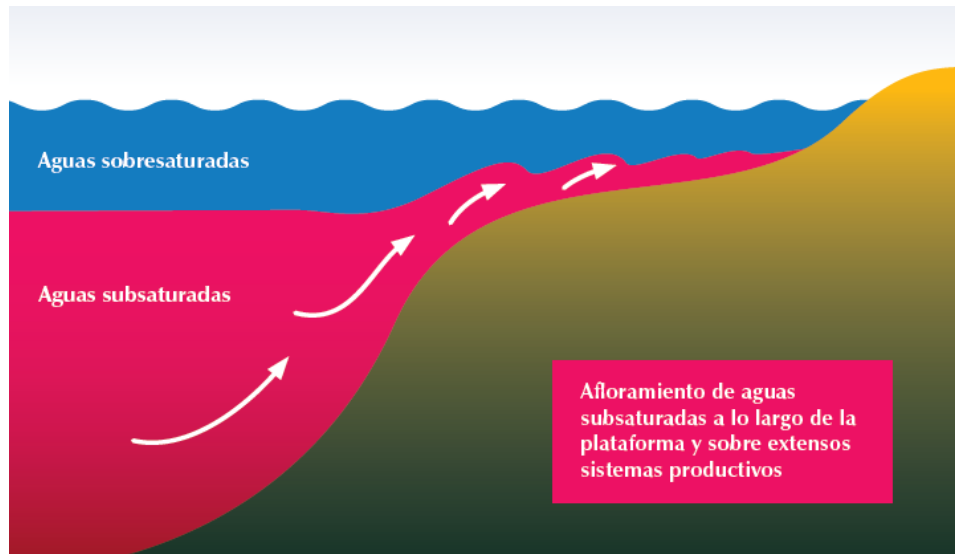


Figura 1.2. Invasión estacional de aguas subsaturadas, como la que está ocurriendo ya en la costa occidental de América del Norte. Fuente: https://www.oceanacidification.de/wp-content/uploads/2017/04/Bioacid_QA.pdf

Algunos organismos pueden sobrevivir por debajo de este límite a través de mecanismos protectores de su estructura calcárea. Dado que la acidificación marina modifica la posición de estos horizontes hacia zonas menos profundas de la columna de agua se espera que, con el tiempo, más organismos se vean expuestos a condiciones de insaturación. El horizonte de saturación de la calcita se encuentra a una profundidad mayor que el del aragonito, pero ambos ya se han desplazado hacia niveles considerablemente más cercanos a la superficie, entre 50 y 200 m, en comparación a los niveles en los que se encontraban a comienzos de los años 1800s (BIOACID, 2020).

A nivel global se estima el promedio anual superficial de omega aragonito y omega calcita es de 2.98 ± 0.90 y 4.58 ± 1.30 , respectivamente; en el Pacífico Norte ($0 - 59^{\circ}\text{N}$) 3.0 ± 0.7 y 5.04 ± 0.90 ; y el mayor promedio fue en la región Norte del Océano Índico ($0-24^{\circ}\text{N}$), con 3.94 ± 0.20 y 5.93 ± 0.30 , que coincidió con las temperaturas promedio anuales más cálidas (28.11 ± 0.80) °C (Feely *et al.*, 2009). En las aguas cálidas tropicales y subtropicales se encontraron valores de 4.2 y 6.3, mientras que en las aguas polares y subpolares fueron menores, con valores de 1.2 y 2.0,

para el aragonito y calcita respectivamente (Takahashi *et al.*, 2014). En verano, las aguas cálidas y subtropicales aumenta la disponibilidad de carbonato (CO_3^{2-}) lo que se ve reflejado en el incremento del grado de saturación de omega aragonito y omega calcita (Opdyke & Wilkinson, 1993).

1.5. Sistema de CO_2 '

1.5.1. pH

La concentración de iones H^+ es una medida de la acidez del agua de mar ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$) el cual puede ser reportado usando diferentes escalas: Oficina Nacional de Estándares (NBS por sus siglas en inglés) (pH_{NBS}), agua de mar (pH_{SWS}), concentración de protones libres (pH_{F}) y concentración total de protones libre (pH_{T}). Una de las dificultades de tener diferentes escalas de pH es que algunas son más bajas que otras. Por ejemplo, la escala NBS y SWS son, respectivamente 0.15 unidades más altas y aproximadamente 0.01 unidades más bajas que la escala de concentración total. Esto dificulta la compilación y el análisis de datos porque la conversión de una escala a otra no es tarea sencilla. Para resolver esta situación se recomienda usar la escala de concentración total (Dickson, 2010).

1.5.2. Carbono Inorgánico Disuelto (CID)

En el medio marino, el Carbono Inorgánico Disuelto (CID) se encuentra presente principalmente en tres formas inorgánicas: dióxido de carbono acuoso libre ($\text{CO}_{2(\text{ac})}$), iones bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}). Otra forma química en la que se encuentra el dióxido de carbono disuelto es el ácido carbónico (H_2CO_3), pero la concentración de esta especie es menor al 0.3 % con respecto a la de dióxido de carbono acuoso. La suma de $[\text{CO}_{2(\text{ac})}]$ y $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ es denotada como $[\text{CO}_2]$. La especie química que contribuye mayoritariamente al carbono inorgánico disuelto es el bicarbonato ($[\text{HCO}_3^-] > 85\%$). Las especies de carbonato disuelto están relacionadas mediante:



Con $pK = -\log(K)$, donde $K_1 = 10^{-5.94}$ y $K_2 = 10^{-9.13}$ son las constantes aparentes de disociación del ácido carbónico en agua de mar a temperatura de 15°C, salinidad = 35, y presión de 1 atm, determinadas en la escala de concentración total (Lueker *et al.*, 2000). La acidez del agua marina superficial es $pH_T = 8.2$, la especiación entre $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ es por tanto 0.5%, 89% y 10.5%, mostrando que la mayor parte del CO_2 disuelto está como bicarbonato (HCO_3^-). La Figura 1.3 representa la especiación química del CO_2 en función de los niveles de acidez para una concentración total dióxido de carbono es $C_T = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. El diagrama muestra que la fracción molar relativa del bicarbonato es alrededor del 80% mientras que el CO_2 y CO_3^{2-} alcanzan fracciones molares relativas cercanas a cero. Para este diagrama de especiación, las constantes aparentes de disociación del ácido carbónico fueron estimadas como una función de la temperatura y salinidad, es importante mencionar que están establecidas en la escala de concentración total de protones (Lueker *et al.*, 2000):

$$pK_1 = 3633.86 / T - 61.2172 + 9.67770 \ln T - 0.011555 S + 0.0001152 S^2$$

$$pK_2 = 471.78 / T - 25.9290 - 3.16967 \ln T - 0.01781 S + 0.0001122 S^2$$

La suma de las especies de carbonato disuelto se denota como carbono inorgánico disuelto (CID). Por simplicidad, y haciendo alusión a que la suma de las especies de carbono corresponde a un balance de masa de las formas químicas en las que se encuentra el CO_2 , la ecuación se expresa como:

$$CID = [CO_{2(ac)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1.13)$$

Cuando el $CO_{2(g)}$ entra en contacto con el agua ocurre la hidratación lo que produce $CO_{2(ac)}$ y H_2CO_3 quien se encuentra en una concentración mayor. Desafortunadamente, es difícil distinguir entre H_2CO_3 por mediciones analíticas debido a que se encuentra en una concentración muy baja. Por lo tanto, es útil agrupar la concentración de $CO_{2(ac)}$ y la concentración H_2CO_3 en una sola especie (Lewis & Randall, 1961), o bien suponer que la concentración de H_2CO_3 es despreciable con respecto a la concentración de $CO_{2(ac)}$, $[CO_{2(ac)}] + [H_2CO_3] \approx [CO_{2(ac)}]$ por lo que el CID puede escribirse como:

$$CID = [CO_{2(ac)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1.14)$$

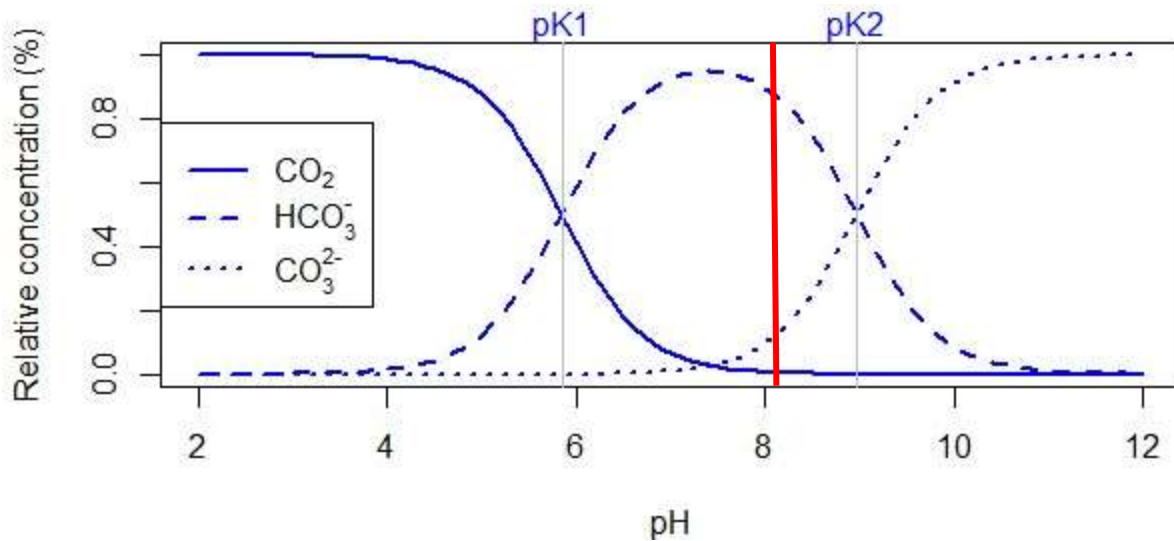


Figura 1.3. Diagrama de fracción molar relativa en medio homogéneo del CO₂ en agua de mar (Zeebe *et al.*, 2001). La línea roja representa el valor de pH igual a 8.13.

1.5.3. Alcalinidad Total

La alcalinidad total del agua de mar puede ser definida como el exceso de especies que aceptan protones (bases de Bronsted) sobre aquellas que los donan (ácidos de Brönsted-Lowry¹). El valor de referencia establecido para determinar si una especie es donador o aceptor de protones es pK_a=4.5 (25°C y fuerza iónica nula). Un par conjugado ácido – base cuyo pK_a esté por encima de 4.5 (pK_a > 4.5) será considerado como un donador de protones, mientras que las bases formadas por ácidos débiles con pK_a ≤ 4.5 serán consideradas como aceptores de protones. La alcalinidad total se deriva a partir del balance de electroneutralidad de las especies iónicas en agua de mar (Dickson, 1981; 1992; Dickson *et al.*, 2007).

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] + [bases\ menores - \acute{a}cidos\ menores] \quad (1.15)$$

¹ Un ácido de Brönsted-Lowry se define como cualquier sustancia que tenga la capacidad de donar un protón. La teoría fue propuesta en 1923 por el danés Johannes N. Brönsted y el británico Thomas M. Lowry y describe el comportamiento de ácidos y bases, resaltando el concepto de pH y considerando las reacciones ácido-base como una competencia por los protones.

Los corchetes representan concentraciones molares efectiva en solución. En el océano abierto, la alcalinidad está impuesta por el CO_2 que entra mediante la bomba física y biológica, pero en la zona costera existen otras fuentes tanto naturales como antropogénicas que pueden contribuir a la alcalinidad. La concentración de amoníaco y sulfuro de hidrógeno pueden ser despreciadas cuando se realizar estudios en aguas de mar abierto; sin embargo, se recomienda ser consideradas en estudios que involucran ambientes anóxicos o aguas costeras (Hernández-Ayón *et al.*, 2007; Wolf-Gladrow *et al.*, 2007).

1.5.4. Presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$)

Cuando el gas dióxido de carbono se disuelve en agua la actividad de las especies presentes dependerá de la interacciones entre el dióxido de carbono disuelto y otros solutos presentes en el agua. En medio ácido ($\text{pH} < 5$) la concentración de dióxido de carbono puede ser determinada mediante la Ley de Henry:

$$[\text{CO}_2] = K_H P_{\text{CO}_2} \quad (1.16)$$

Donde K_H es la constante de Henry que tiene un valor de $10^{-1.5}$ a 25°C cuando $[\text{CO}_2]$ está expresada en mol L^{-1} y P_{CO_2} en atm. Este valor cambia cuando la concentración de otras especies iónicas aumenta, por ejemplo, en agua dulce y agua de mar la constante de Henry es igual a $10^{1.47}$ y $10^{-1.54}$. Dado que la solubilidad del CO_2 disminuye con el incremento de la temperatura: K_H decrece hasta $10^{-1.7}$ a 50°C (Butler, 1981).

1.5.5. Carbonato de Calcio

En el medio marino se encuentran principalmente tres minerales de carbonato de calcio ($\text{CaCO}_{3(s)}$): aragonito, calcita, y calcita magnésica (Mg-calcita). El aragonito es alrededor de 1.5 veces más soluble que la calcita. La calcita magnésica es una variedad de calcita en la cual los iones calcio (Ca^{2+}) se han sustituido por iones magnesio (Mg^{2+}). El equilibrio de disolución del CaCO_3 es:



y la constante aparente de equilibrio se define como el producto de solubilidad para cada mineral:

$$K_{ps}^* = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}} \quad (1.18)$$

Se define el grado de saturación del CaCO_3 como la relación entre el producto iónico observado y el producto iónico esperado cuando la solución está en equilibrio con una fase mineral de carbonato en particular:

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{ps}^*} \quad (1.19)$$

El agua de mar está en equilibrio con el mineral, es decir $\Omega = 1$. Esto significa que predominan condiciones de saturación por lo que la calcificación puede efectuarse eficientemente. Cuando $\Omega > 1$, siguen predominando condiciones de saturación por lo que la tasa de calcificación incrementaría. Si $\Omega < 1$ se promueve la disolución del mineral carbonatado dado que termodinámicamente el proceso es favorecido en esas condiciones de pH.

1.6. Justificación

Algunos de los procesos relacionados con el cambio climático, como la acidificación marina (también conocida como “el otro problema del dióxido de carbono”) está causando la alteración de procesos biológicos, químicos, y ciclos biogeoquímicos, en particular el del carbono. La acidificación marina provoca la disminución de los carbonatos, lo cual puede tener impactos negativos a largo plazo en las comunidades de organismos calcificadores. Algunas especies de foraminíferos y cocolitofóridos son vulnerables a la acidificación, pues necesitan el carbonato para formar conchas y exoesqueletos (Ries *et al.*, 2009). Varios estudios han demostrado que los arrecifes de coral pueden pasar de un grado de construcción de carbonato de calcio a la erosión bajo la influencia de la acidificación marina (p.e. Blanchon *et al.*, 2010).

En México existe poca información sobre la acidificación marina, y menos sobre la acidificación marina costera. La zona costera es importante porque forma parte del desarrollo

social y económico del país, por el potencial de recursos naturales que posee y por el espacio de que se dispone para nuevos asentamientos humanos (Juárez *et al.*, 1995).

Los Estados Unidos Mexicanos poseen alrededor de 11, 000 km de costa, un recurso natural de gran importancia económica para el país debido a las diferentes actividades económicas que se realizan como la pesca, la acuicultura y el turismo. Por ello, se propone iniciar un estudio dirigido a la obtención de datos sobre acidificación marina con el objeto de establecer un sistema de monitoreo a largo plazo y de bajo costo (Sanchez-Cabeza *et al.*, 2019), que permita analizar la evolución de la acidificación en los mares mexicanos.

1.7. Hipótesis

El aumento de la concentración de CO₂ atmosférico en el agua de mar está provocando la disminución del pH marino, pero son poco conocidas las tendencias de la acidificación en ecosistemas costeros. Entonces, las hipótesis son que *i*) las zonas costeras muestran una variabilidad espacial y temporal mayor que el océano abierto, *ii*) el grado de saturación del aragonito es más alto en las aguas del observatorio de Puerto Morelos que en las aguas del observatorio de Mazatlán.

1.8. Objetivos

1.8.1. Generales

Cuantificar de forma completa el sistema de CO₂' en dos zonas costeras mexicanas con características contrastantes: el Estero de Urías (Mazatlán, Sinaloa) y Puerto Morelos (Quintana Roo). Para alcanzar este objetivo, los objetivos particulares son:

1.8.2. Particulares

- ✓ Optimizar e implementar la espectrofotometría visible para la determinación de pH y alcalinidad total.
- ✓ Cuantificar el sistema de CO₂' y estimar el grado de saturación del aragonito.

- ✓ Describir la variabilidad intra-anual del sistema de CO₂' a partir de muestras discretas de agua de mar en ambas zonas de estudio.
- ✓ Comparar los resultados obtenidos en las zonas de estudio.

Capítulo 2. Área de estudio

“El amor siempre trae dificultades, es cierto, pero da energía.”

Vincent Van Gogh, pintor neerlandés, 1853- 1890.

2. Área de estudio

Este trabajo se enmarca en el proyecto Observatorios Costeros del Cambio Global en México, y el trabajo se desarrolló en los observatorios de Mazatlán (Sinaloa, entrada del Golfo de California) y Puerto Morelos (Quintana Roo, Mar Caribe), donde existen unidades académicas del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Estos ambientes son claramente contrastantes: el Observatorio de Puerto Morelos es una laguna arrecifal con actividad antropogénica limitada, y el Observatorio de Mazatlán (Estero de Urías) es una laguna costera urbanizada fuertemente impactada por las actividades antropogénicas de la ciudad de Mazatlán.

2.1. Mazatlán (MZT)

La laguna costera Estero de Urías se localiza en el sur del estado de Sinaloa, en el municipio de Mazatlán (23° 09' a 23° 12' N - 106° 18' a 106° 25' O; Fig. 2.1). Tiene un área de 18 km² y una longitud de 17 km. La profundidad del agua varía de 1 a 3 m a lo largo del eje principal de la laguna y aumenta a lo largo del canal de navegación alcanzando 13 m. Para mantener esta profundidad el canal de navegación es dragado dos veces por año (Montaño-Ley *et al.*, 2000).

Este estuario puede ser clasificado como una laguna costera de plataforma con una barrera interna (Lankford, 1977). La circulación de la laguna está influenciada por las mareas y se caracteriza por tener una marea mixta con un intervalo de marea de aproximadamente 1 m. El canal de navegación se alcanza una velocidad de marea máxima de 0.6 m s⁻¹ lo que predice intervalos de marea de 1.2 m durante la marea de primavera (Montaño-Ley *et al.*, 2008).

El eje principal de la laguna es paralelo a la costa, también cuenta con varios canales que se ramifican desde el cuerpo principal, es por esta razón que la batimetría de la laguna es compleja (Ochoa-Izaguirre *et al.*, 2002). La parte superior del estuario cuenta con una granja de cultivo semiintensivo de camarón *Litopenaeus vannamei* (Paéz-Osuna, F., 1997). El área recibe las descargas de agua sin tratar de una granja de camarones, este tipo de actividades tiene como consecuencia que el bosque de manglar sea vulnerable a la contaminación (Paéz-Osuna, 2001).

El clima predominante de la región es de tipo semicálido y cálido subhúmedo, con una época lluviosa de julio a octubre y una seca que se presenta de noviembre a junio. De acuerdo con Ochoa-Izaguirre et. al. (2002) la precipitación media en la zona es de 0.8 m. La temperatura promedio anual de la superficie es de 25 °C y la temperatura mensual varía de 19.7 °C en febrero a 28 °C en agosto. En relación con la salinidad, se ha informado que la salinidad promedio anual tiene 34 unidades prácticas de salinidad (PSU por sus siglas en inglés), alcanza un máximo durante la temporada de sequía (34.9 PSU) y mínimo durante la temporada de lluvias (31.7 PSU).

En el Estero de Urías se localiza, además de una zona de vida silvestre importante (zona de manglares), la zona portuaria de Mazatlán, instalaciones industriales (procesamiento de pescado y producción de harinas), granjas acuícolas y una planta termoeléctrica (Montaño-Ley Y., 2008). Estas actividades aportan materia orgánica, nutrientes y contaminantes en sus efluentes, y una parte de estos se deposita en el sedimento. Otra descarga importante como fuente de contaminación proviene de los desechos urbanos sin tratamiento (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001; Frías-Espicrueta *et al.*, 2005).



Figura 2.1. Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa, México. Tomado de Herrera, 2018.

Cómo parte del proyecto de observatorios se estableció el observatorio costero de Mazatlán, con sede en La Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología,

UNAM. Desde el año 2016 el laboratorio de Cambio Global y Climático se ha encargado de realizar muestreos en el Estero de Urías. Se cuenta con 11 estaciones oceanográficas que van de la boca del estero hacia el interior de la laguna.

La estación (1, 2 y 3) se encuentran a la entrada de la Bahía de Mazatlán, la estación (4,5 y 6) se ubican en la mitad de la laguna y las estaciones (7,8, 9, 10 y 11) al fondo del Estero. Es importante resaltar la ubicación de la estación 5, que se encuentra cerca del llamado Estero del Infiernillo. El Infiernillo (localizado en el corazón de la ciudad) cuya desembocadura está dirigida al canal de navegación presenta una elevada contaminación debida al vertimiento de diferentes sustancias, como el drenaje doméstico, aceites y basura de todo tipo (plásticos y desechables).

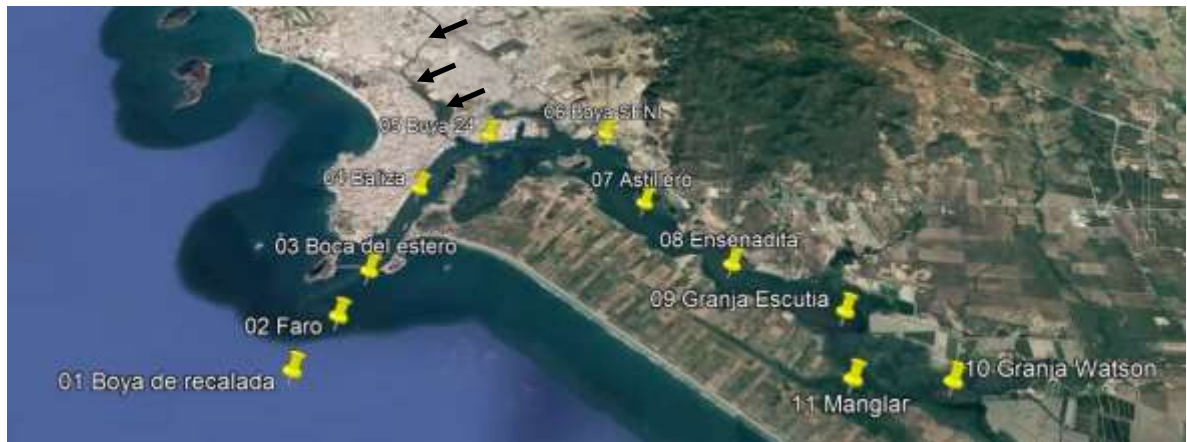


Figura 2.2. Estaciones oceanográficas del Observatorio Costero de Mazatlán. Las líneas negras sobre el mapa indican la posición del Estero del Infiernillo.

2.2. Puerto Morelos (PMO)

El observatorio costero de puerto Morelos está integrado por cinco estaciones de muestreo (Figura 2.3) donde se miden continuamente diferentes variables fisicoquímicas del agua de mar dentro y fuera de la laguna arrecifal que se encuentra en la región.

Puerto Morelos se localiza en la costa del Mar Caribe mexicano ($20^{\circ}50' N$, $86^{\circ}52' O$) en el estado de Quintana Roo, México, a 32 km al sur de la ciudad de Cancún. Forma parte del complejo arrecifal coralino más importante de los mares mexicanos y va de norte de sur en forma

discontinua a lo largo de la costa del Mar Caribe, en la región nororiental de la Península de Yucatán (Jordán-Dahlgren 1993; Ruíz Rentería *et al.*, 1998). En un arrecife que se extiende más o menos paralelo a la costa, con una longitud aproximadamente de 5.5 km de largo (Rodríguez-Martínez 1998). La dominante oceánica en estas costas es la corriente de Yucatán, que fluye paralela al borde de la plataforma continental en dirección S-N (Ruíz-Rentería *et al.*, 1998).



Figura 2.3. Mapa de la zona de estudio y posiciones de las estaciones del Observatorio Costero de Puerto Morelos.

La barrera arrecifal disipa la fuerza de las olas que rompen en ella, por lo que el oleaje dentro de la laguna es bajo, con una altura media de 14 cm y periodos de medios de 2 s (Merino y Otero 1991). La velocidad promedio de las corrientes es de 10 cm s^{-1} y puede alcanzar valores máximos de 50 cm s^{-1} en las entradas del arrecife (bocanas) (Merino y Otero 1991; Ruíz-Rentería *et al.*, 1998).

La corriente Nor-ecuatorial que pasa por el Océano Atlántico y que llega a las Antillas menores, se divide en la Corrientes de las Antillas y de Guyana. Esta última corriente entra al Caribe como la Corriente del Caribe, la cual atraviesa el canal de Yucatán, pasa a ser la Corriente

de Yucatán (Figura 2.4). A partir de Cabo Catoche la corriente cambia de dirección hacia el noreste donde se alinea con el borde de la plataforma continental y después su núcleo se separa del borde en el interior del Golfo de México, donde se genera la corriente de Lazo (Merino Ibarra & Otero Dávalos, 1991; Merino, 1992). La Corriente de Yucatán tiene una gran influencia en el ambiente de Puerto Morelos (Coronado *et al.*, 2007) y de ella dependen los patrones hidrodinámicos estacionales (Morales, 1998).

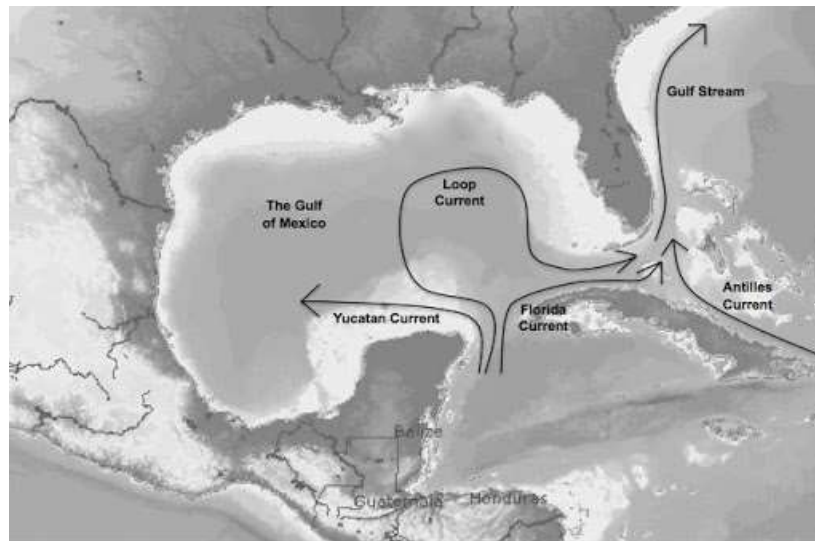


Figura 2.4. Corrientes marinas en la zona del mar Caribe. Fuente: <http://classroom.sanibelseaschool.org/currents-in-the-gulf-of-mexico>

La temperatura media del agua es de 27.7 °C, con una mínima de 24.9 °C y una máxima de 30.5 °C; la salinidad fluctúa entre 34.4 y 36.8 PSU, con un valor medio de 35.7 PSU. El agua puede clasificarse como oligotrófica con un bajo contenido de nitritos ($0.06 \mu\text{g L}^{-1}$), nitratos ($13.9 \mu\text{g L}^{-1}$) y fosfatos ($0.06 \mu\text{g L}^{-1}$); la concentración de oxígeno disuelto tiene un valor medio de 4.99 ml L^{-1} y el pH varía entre 7.87 y 8.30 (Merino y Otero 1991).

El clima en la zona es cálido subhúmedo con lluvias en verano (García, 2004). El arrecife está expuesto a las olas generadas por los vientos alisios, dominantes de febrero a julio, y al oleaje resultante de tormentas provenientes del sur y el este; la temporada de calmas ocurre entre los meses de julio a septiembre, seguida por una temporada de Nortes que ocurre de octubre a enero en la que se llega a generar un oleaje considerable por la influencia de masas de aire polar

(Merino y Otero 1991). Las tormentas tropicales y huracanes en el hemisferio norte se forman durante los meses más cálidos del año, junio a noviembre, aunque su incidencia en el área de estudio es mayor en los meses de agosto y octubre (Rodríguez-Martínez 1998).

Capítulo 3. Metodología

“Tell all the people that you see
Follow me, follow me down
Tell all the people that you see
We'll be free, follow me down.”

Tell All the People, The Doors, 1969.

3. Metodología

3.1. Medición de muestras discretas de agua de mar

Se tomaron muestras discretas durante tres años (2016-2019), aproximadamente cada tres meses, para capturar la variabilidad de la química del sistema de carbonatos en las dos zonas de estudio. Las muestras fueron recolectadas en botellas de borosilicato agregando unas gotas de HgCl_2 para evitar que la actividad biológica modificara la química de los carbonatos en la muestra. La concentración total de mercurio en la muestra ($C_{\text{Hg}} \approx 1.81 \times 10^{-6} \text{ M}$). En total fueron analizadas 106 muestras.

La concentración total de iones $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ se determinó por espectrofotometría utilizando púrpura de m-Cresol como indicador (Clayton & Byrne, 1993; Andrew G. Dickson, 1993; Patsavas *et al.*, 2013; Cuyler & Byrne, 2018; Müller *et al.*, 2018). Estos indicadores están constituidos por moléculas orgánicas (Figuras 3.1 y 3.2) cuyas propiedades de absorción de la radiación dependen del pH en el que se encuentren. Un aspecto importante es que la constante aparente de disociación ácida (K_a) asociada al par conjugado ácido – base y absortividades molares pueden obtenerse en el laboratorio bajo las condiciones de salinidad, temperatura y presión establecidos. La A_{T} se determinó mediante una titulación ácido base en celda abierta con detección espectrofotométrica del punto final de valoración (Yao & Byrne, 1998; Breland & Byrne, 1993; Liu *et al.*, 2011; Nand & Ellwood, 2018).

Tabla 1.1. Constantes de disociación ácida y rango de pH de los indicadores utilizados en este trabajo.

Indicador	pK ₁	pK ₂	Intervalo de vire
Púrpura de m-Cresol	1.51	8.32	1.2 – 2.8 rojo a amarillo 7.4 – 9.0 amarillo a morado
Verde de Bromocresol	4.70	-	3.8 – 5.4 amarillo a azul

Nota: Para el Verde de Bromocresol el pK₁ se estimó a una fuerza iónica de 0.05 M. Para el Púrpura de m-Cresol las constantes se obtuvieron a fuerza iónica 0.01 M.

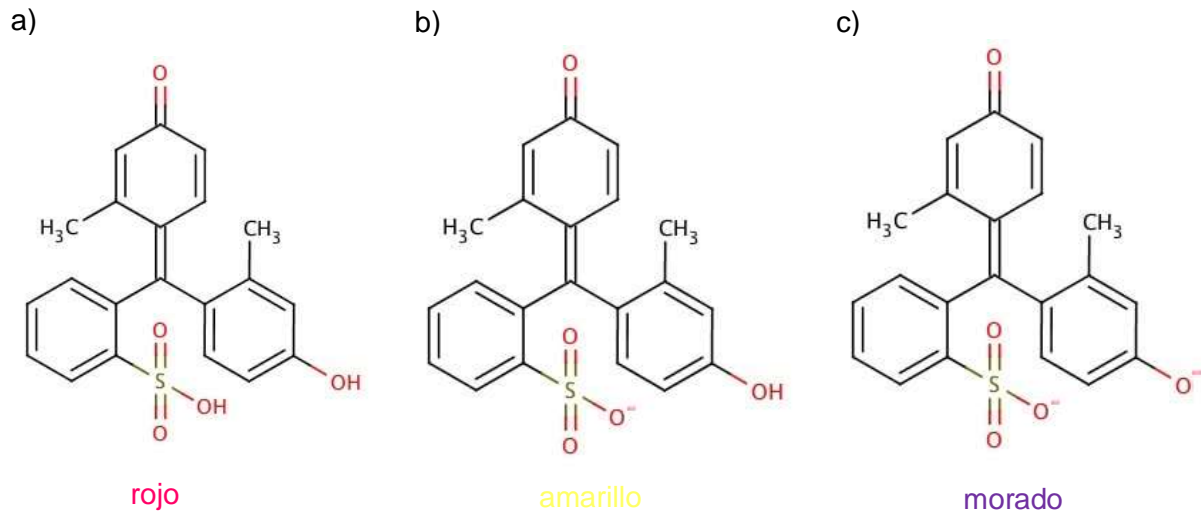


Figura 3.1. Especiación química de los pares ácido - base $H_2In / HIn^- / In^{2-}$ del indicador Púrpura de m-Cresol. (a) forma protonada H_2In ; (b) anfolito HIn^- y (c) base libre In^{2-} . Fuente: <https://www.scbt.com/p/m-cresol-purple-2303-01-7>.

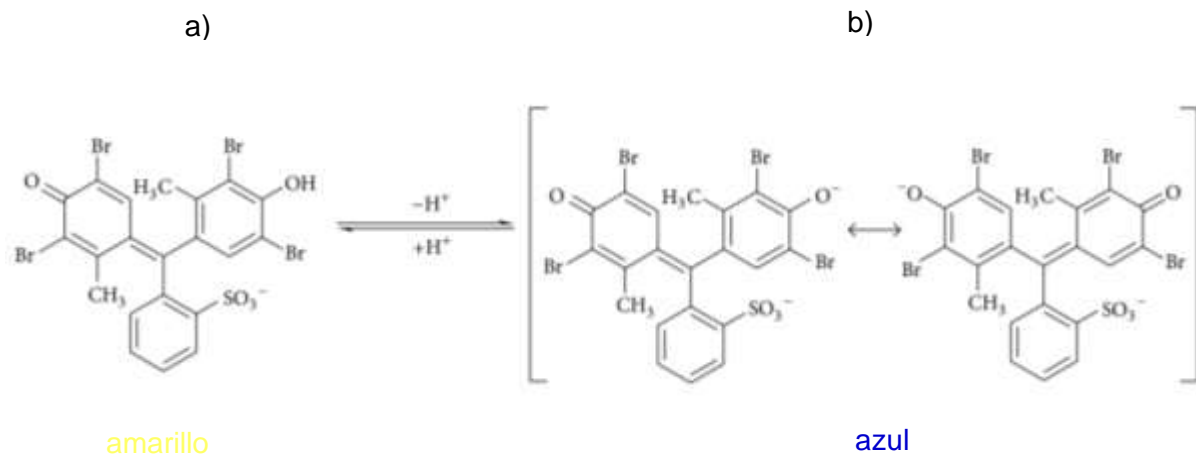


Figura 3.2. Especiación química del par ácido - base $HVBC / VBC^-$ del indicador Verde de Bromocresol. (a) forma protonada $HVBC$; (b) base libre VBC^- . Debido a los enlaces π conjugados de los anillos aromáticos y el grupo carbonilo, la forma VBC^- presenta tautomería de tipo ceto-enol. Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structures-of-a-PEDOTPSS-and-b-bromocresol-green-BCG_fig1_287481018.

La espectrofotometría es una técnica fácil de emplear. Permite medir muestras discretas en el laboratorio con buena repetibilidad. Por ejemplo, Clayton & Byrne (1993) reportan que usando púrpura de meta-Cresol para la determinación de pH en cruceo, es posible alcanzar precisiones de ± 0.0004 pH. Por otro lado, Dickson (2007) reporta precisiones de ± 0.001 pH e incertidumbres de ± 0.003 pH y precisiones de $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para A_T . Estas técnicas pueden usarse en regiones

estuarinas bajo la condición de analizar el efecto de la salinidad en las constantes termodinámicas usadas para los cálculos. De acuerdo con Müller et. al., (2018), el método puede emplearse en aguas cuyo contenido de materia orgánica y ácido sulfhídrico (H_2S) es elevado. Para calcular los parámetros del sistema de CO_2 se cuantificaron dos variables (pH y A_T) y con ellas se calcularon CID, pCO_2 y grados de saturación del aragonito. La estimación de dichas variables se realizó con la librería *secarb* en Rstudio®.

3.2. Concentración total de iones H^+ (pH_T)

La ecuación de cálculo del pH es función de la constante termodinámica (K_a) y absortividades molares (ϵ_i) establecidas por la ley de Lambert-Beer-Bouger. Dado que el colorante en disolución acuosa se comporta como un ácido poliprótico ($H_2In^- / HIn^- / In^{2-}$), se pueden construir ecuaciones polinómicas que permiten calcular las concentraciones molares efectivas de todas las especies en disolución (incluyendo la concentración de iones H^+), o bien mediante los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas (Baeza Reyes, 2011). En este trabajo, se utilizó indicador púrpura de m-Cresol para la determinación espectrofotométrica del pH (ver Anexo 1):

$$pH_T = pK_a + \log\left(\frac{R - e_1}{e_2 - R * e_3}\right) \quad (3.1)$$

donde $pH = -\log [H^+]_T$, es la concentración total de protones libres en agua de mar, pK_a es el cologaritmo de la constante aparente de disociación ácida $pK_a = -\log\{(K_a)\}$, R es la relación de absorbancias producida por el indicador en la muestra $R = \frac{A_{578}}{A_{434}}$ (Figura 3.3) (donde A_λ es la absorbancia a la longitud de onda λ), e_1 , e_2 y e_3 son las relaciones de las absortividades molares definidas como:

$$e_1 = \frac{578\epsilon_{HIn^-}}{434\epsilon_{HIn^-}}; e_2 = \frac{578\epsilon_{In^{2-}}}{434\epsilon_{HIn^-}}; e_3 = \frac{434\epsilon_{In^{2-}}}{434\epsilon_{HIn^-}}$$

$\lambda\epsilon_{HIn^-}$ y $\lambda\epsilon_{In^{2-}}$ son los coeficientes de absortividad molar de las formas HIn^- e In^{2-} a la longitud de onda λ (Clayton & Byrne, 1993; Mosley, 2004; Liu, 2011). Combinando la ley de aditividades de

ley de Lambert-Beer-Bouger y las ecuaciones de balance de masa para sistemas ácido - base polidonadores es posible obtener la ecuación 3.2. En nuestras condiciones de salinidad y temperatura de trabajo, la ecuación de cálculo de pH es (Martínez, 2018):

$$\text{pH}_T = (7.90 \pm 0.03) + 0.00211(35 - S) + \log \left(\frac{R - (0.050 \pm 0.003)}{(2.17 \pm 0.01) - R * (0.146 \pm 0.002)} \right) \quad (3.2)$$

Donde S es la salinidad de la muestra de agua de mar (PSU). La incertidumbre de las constantes y de los cálculos de pH se obtuvieron mediante la ley de propagación de incertidumbres de acuerdo con los procedimientos de la GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) (ver Anexo 8.2).

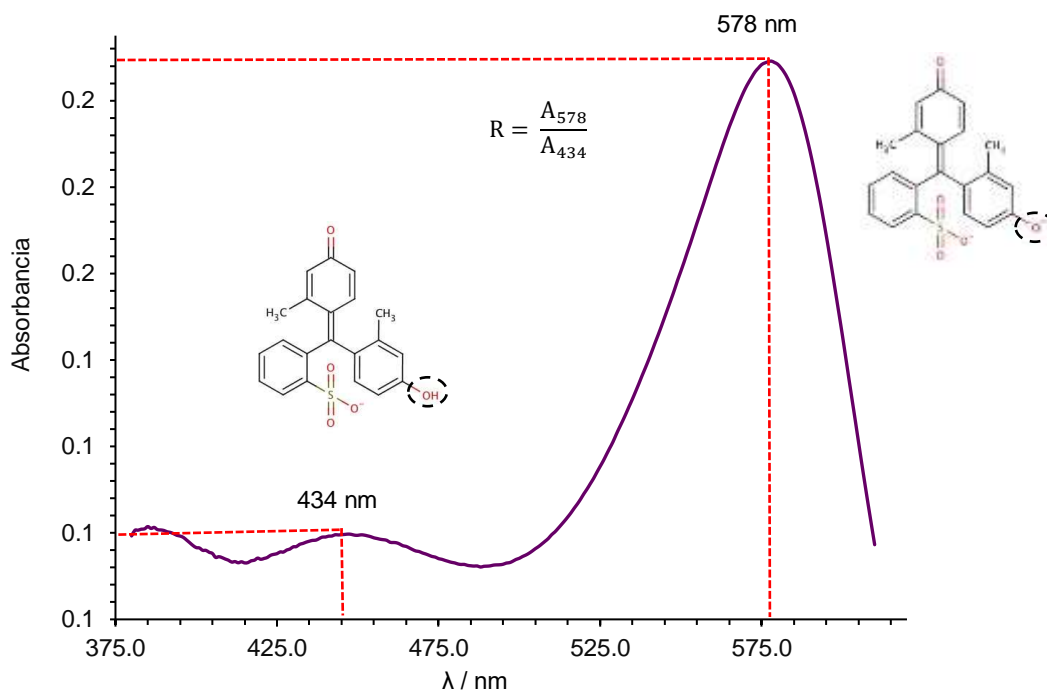


Figura 3.3. Espectro de absorción $A = f(\lambda)$ del indicador púrpura de m-Cresol en medio acuoso, $\text{pH} = 7.90$, concentración total del indicador en la muestra $1.01 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas punteadas rojas en la dirección del eje x representan la longitud de onda de máxima absorción (434 nm para HIn^- y 578 nm para In^{2-}). Por otro lado, en la dirección del eje y, se determina la absorbancia que es usada para estimar el valor del cociente R.

Preparación del indicador

Se pesó la cantidad necesaria de indicador púrpura de m-Cresol para preparar 50.0 mL de disolución del colorante. La fuerza iónica (0.1 M) se ajustó adicionando NaNO_3 previamente desecado. Luego se determinó su concentración mediante una valoración con una disolución normalizada de NaOH, $C_{\text{NaOH}} = (0.098 \pm 0.002)$ M. La concentración del indicador es $C_{\text{In}} = (0.083 \pm 0.004)$ M a partir de la cual se elaboró una segunda disolución stock $(1.11 \times 10^{-5} \pm 0.01 \times 10^{-5})$ M.

Brevemente, el procedimiento para cuantificar el pH consistió en adicionar (1.01 ± 0.01) mL de indicador $(1.11 \times 10^{-5} \pm 0.01 \times 10^{-5})$ M en (9.92 ± 0.04) mL de agua de mar. La concentración total del indicador en la muestra es $(1.11 \times 10^{-6} \pm 0.01 \times 10^{-6})$ M. El blanco se preparó de la misma manera y la determinación se ejecutó por triplicado.

Para evitar el contacto de la muestra con el CO_2 del entorno, el agua de mar se compartimentalizó en una jeringa de plástico. Para realizar la mezcla de agua de mar e indicador se empleó una llave de tres pasos (Figura 3.4). La mezcla resultante se agregó en la celda de cuarzo y se colocó en el espectrofotómetro para determinar la absorbancia una vez que la muestra ha alcanzado el equilibrio térmico. El compartimento de las celdas se acondicionó a (25.0 ± 0.1) °C, por medio de un Peltier Agilent modelo 89090A. La absorbancia fue medida con el espectrofotómetro Agilent Technologies® modelo 5384A UV-Vis. El equipo fue previamente calibrado mediante su autoverificación, pasando cada una de las especificaciones establecidas (Figura 3.5). El intervalo de longitud de onda se ajustó de 325 a 800 nm (para registrar todo el espectro), y se establecen tres longitudes de onda de trabajo: 434, 578 y 730 nm que corresponden a los máximos de absorción de la forma protonada y no protonada del púrpura de m-Cresol (Clayton & Byrne, 1993; Andrew G. Dickson, 1993; Patsavas *et al.*, 2013; Cuyler & Byrne, 2018).

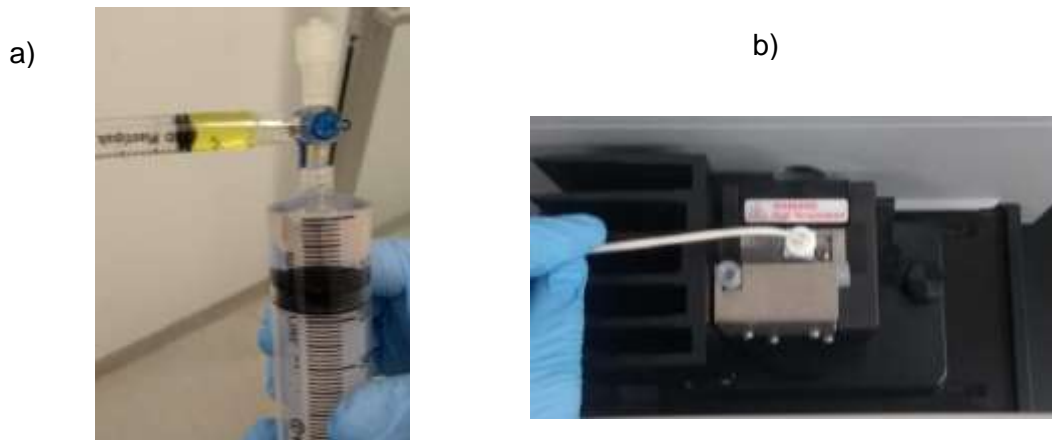


Figura 3.4. Proceso de la determinación espectrofotométrica del pH. (a) Mezcla del indicador y muestra mediante una llave de tres pasos. (b) Celda espectrofotométrica termostatizada para la determinación de absorbancia.

La diferencia entre la absorbancia del blanco (agua de mar) y la absorbancia de la muestra (agua de mar + indicador) registrada a 730 nm permite evaluar la calidad de las mediciones. Esa diferencia no debe ser mayor que ± 0.001 ; si eso ocurre es necesario realizar nuevamente la determinación pero estableciendo correctamente la línea base (Dickson, 2007). La gestión de datos y el análisis de los espectros se realizó con el software Agilent ChemStation (Agilent Technologies, 2011). Las mediciones se realizaron usando celdas de cuarzo Agilent Technologies®.

8453 Instrument Self Test Results			
	Specification	Measured	Result
Filter and shutter test	< 500 msec	200 msec	Passed
Dark current test	0.12000 cts	3042.3161 cts	Passed
Min. intensity (190nm - 220nm)	> 2000 cts	51301 cts	Passed
Min. intensity (220nm - 350nm)	> 5000 cts	47328 cts	Passed
Min. intensity (350nm - 500nm)	> 2000 cts	21867 cts	Passed
Min. intensity (500nm - 950nm)	> 4000 cts	31884 cts	Passed
Min. intensity (950nm - 1100nm)	> 200 cts	745 cts	Passed
Wavelength at 486.0nm	485.5 - 486.5 nm	486.323 nm	Passed
Wavelength at 656.1nm	655.6 - 656.6 nm	656.456 nm	Passed
RMS Noise	< 0.0002	0.000038	Passed
RMS Baseline flatness	< 0.001	0.000156	Passed

Figura 3.5. Resultados de la autoverificación del espectrofotómetro Agilent Technologies® modelo 5384A UV-Vis.

3.3. Alcalinidad total

La alcalinidad total (A_T) de una muestra de agua de mar que ha sido acidificada y purgada de CO_2 puede ser calculada como:

$$A_T m_{\text{SW}} = C_H m_H - [\text{H}^+]_{\text{SW}} m_{\text{HSW}} - C_{\text{VBC}} \Delta(\text{HIn}) m_{\text{HSW}} \quad (3.3)$$

donde A_T es la alcalinidad total (mol kg^{-1}) de la muestra, m_{SW} es la masa de agua de mar (kg), C_H es la concentración molar del ácido titulante (mol L^{-1}), m_H es la masa de ácido adicionada, $[\text{H}^+]_T$ es la concentración de iones de exceso en la muestra acidificada (mol kg^{-1}), m_{SWH} es la masa de la muestra acidificada calculada como ($m_{\text{SW}} + m_H$), C_{VBC} es la concentración total del indicador en la muestra acidificada (mol kg^{-1}), y $\Delta(\text{HIn})$ es el término asociado al número de mol de iones H^+ ganados y perdidos por el indicador en la muestra acidificada relativo a la disolución stock del cual fue adicionado. Para la determinación de la alcalinidad total se utilizó el tinte verde de bromocresol como indicador del punto final de valoración. Previamente se preparó una disolución de Verde de Bromo Cresol (HVBC) con concentración igual a $C_0 = (1.0010 \times 10^{-3} \pm 0.0019 \times 10^{-3})$ M. La fuerza iónica (0.7 M) se ajustó adicionando NaNO_3 . Los cálculos de alcalinidad total se hicieron usando la ecuación 3.3. El término $[\text{H}^+]_{\text{SW}}$ se estimó usando la relación (Yao & Byrne, 1998):

$$\text{pH}_T = 4.2699 + 0.002578(35 - S) + \log \left(\frac{R(25) - 0.00131}{2.3148 - 0.1299 * R(25)} \right) \quad (3.4)$$

con $R(25) = R(T) \{1 + 0.00909(25 - T)\}$, donde $29 \leq S \leq 37$, $13 \leq T \leq 32$, y R es la relación de absorbancias producida por el indicador en el punto final de valoración $R = (A_{616}/A_{444})$ a la temperatura (T) y salinidad (S). El término $\Delta(\text{HIn})$ se calcula como:

$$\Delta(\text{HIn}) = \frac{1}{1 + (R_2 - e_1)/(e_2 - R_2 * e_3)} - \frac{1}{1 + (R_1 - e_1)/(e_2 - R_1 * e_3)} \quad (3.5)$$

Donde R_2 es el cociente de la absorbancia en la muestra acidificada y R_1 es el cociente de la absorbancia del indicador (disolución stock).

La cantidad de agua de mar fue medida gravimétricamente con una balanza analítica OHAUS® con resolución de 0.0001g. La cantidad de HCl se midió con una bureta de clase A con resolución de ± 0.1 mL. Para preparar el ácido se utilizó agua desionizada milli-Q previamente hervida. La fuerza iónica de la disolución se amortiguó a 0.7 M con NaCl. La concentración del ácido clorhídrico usado como titulante para la valoración volumétrica del agua de mar se determinó con el Reference Material for Oceanic CO₂ measurements Batch #148 y Batch #151, proporcionado por el laboratorio del Dr. Andrew Dickson (Dickson *et al.*, 2003). La disolución fue purgada con N₂ introduciendo una manguera conectada a un tanque de nitrógeno. El tiempo de purga fue de 5 minutos. Luego se llenó una jeringa con (9.92 ± 0.04) mL de muestra y se transfirió a la celda (volumen de celda 3.0 mL).

Las mediciones de absorbancia fueron hechas, esperando a que la temperatura de la celda alcanzará los (25.0 ± 0.1) °C. Durante el transcurso de la operación se mantuvo una agitación vigorosa. La titulación se consideró terminada cuando apreció el vire del indicador de azul a verde (pH ~ 3.5 - 4.0) (Figura 3.6). La absorbancia fue medida con el espectrofotómetro Agilent Technologies® modelo 5384A UV-Vis. El compartimento de las celdas se acondicionó a (25.0 ± 0.1) °C, por medio de un Peltier Agilent modelo 89090A. Las mediciones se realizaron usando celdas de cuarzo Agilent Technologies®.

Los blancos se elaboraron con el mismo procedimiento, cada uno de ellos se midió por triplicado. El material de referencia y la muestra se midieron diez veces cada uno (n=10). El plan de medición se estableció de la siguiente manera: i) MRC, ii) muestra, y iii) MRC. Este diseño se planteó para analizar la variabilidad del proceso de medición en el tiempo y asegurar la calidad de las mediciones.

Se utilizó Excel® para la gestión del almacenamiento de datos en formato .CSV y el software RStudio® para el análisis estadístico versión 4.0.0 (2020-04-24) -- "Arbor Day". Los espectros de absorción obtenidos se guardaron en la carpeta denominada espectros con la fecha del día de

medición. Luego se conjuntaron los datos con el script de resultados.at y luego se obtuvieron los promedios mensuales con el script promedios.at. El cálculo del sistema de CO_2' y otras variables se realizaron usando diferentes scripts de Rstudio. Este mismo procedimiento se utilizó para los espectros de pH. Los scripts se presentan en el Anexo 2.

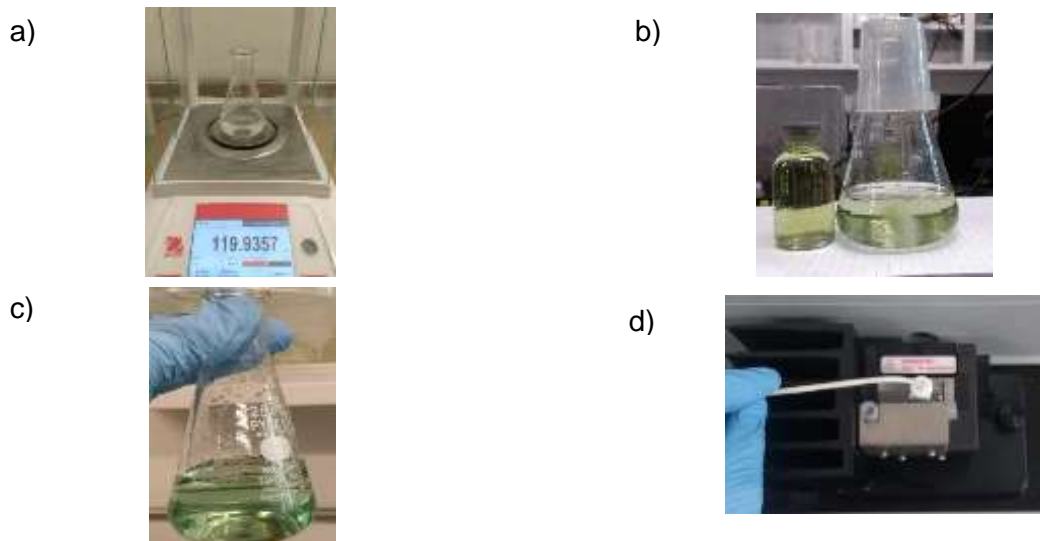


Figura 3.6. Proceso de la determinación espectrofotométrica de la alcalinidad. (a) Pesado de la muestra. (b) Adición de HCl hasta el cambio de color de azul a verde. (c) Eliminación del CO_2 con nitrógeno. (d) Lectura de la absorbancia.

3.4. Paquete *seacarb* de R

El paquete *Seawater Carbonate Chemistry* (abreviado como *seacarb*) escrito en Rstudio está diseñado para calcular los parámetros del sistema de CO_2' y sus incertidumbres (Gattuso *et al.*, 2020). El paquete cuenta con una gran variedad de ecuaciones termodinámicas utilizadas en función de la información disponible. La función *carb* proporciona los parámetros del sistema de CO_2' en agua de mar, y la función *errors* proporciona las incertidumbres, que en nuestro caso fueron calculadas con un método de Monte Carlo.

Las constantes de disociación K_{a1} y K_{a2} del ácido carbónico corresponden a las reportadas por Lueker et. al. (2000), la constante de formación del fluoruro de hidrógeno $\beta_1^{F^-|H}$ de Pérez y Fraga (1987), y K_s la constante de disociación del sulfato ácido HSO_4^- de Dickson (1990).

3.4.1. Función *carb*

Para cuantificar el sistema de CO_2' es necesario disponer de al menos dos de las siguientes variables: acidez, alcalinidad, carbono inorgánico disuelto y pCO_2 . En nuestro caso, se utilizaron pH y A_T porque son variables relativamente sencillas de medir. Para los cálculos, además, se requiere de valores de salinidad, temperatura y presión hidrostática. La librería *seacarb* se utilizó para cuantificar los parámetros del sistema de CO_2' (incluyendo grados de saturación) en todas las muestras.

La solubilidad del carbonato de calcio como aragonito y calcita ha sido estudiada por Mucci (1983). Las ecuaciones termodinámicas para el cálculo de la solubilidad del aragonito y calcita pueden ser usadas bajo un intervalo de salinidad de 5 a 35 PSU y 0 a 40 °C.

$$\log K_{Ar} = -171.945 - 0.07993T + 290.239T + 71.595 \log T + (-0.068393 + 0.00172276 + 88.135/T)S^{0.5} - 0.10018S + 0.0059415S^{1.5} \quad (3.6)$$

$$\log K_{Cal} = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319T + 71.595 \log T + (-0.077712 + 0.0028426T + 178.34/T)S^{0.5} - 0.07711S + 0.0041249S^{1.5} \quad (3.7)$$

donde S es la salinidad del agua de mar y T la temperatura expresada en grados Celsius (°C). Esas ecuaciones son útiles para estimar el grado de saturación de las dos formas químicas del carbonato de calcio en agua de mar:

$$\Omega_{Ar} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{Ar} \quad (3.8)$$

$$\Omega_{Cal} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{Cal} \quad (3.9)$$

la concentración de Ca está dada por $[\text{Ca}^{2+}] = 0.01028 (S / 35)$, (Millero, 1992).

3.5. Estadística e incertidumbres

3.5.1. Análisis de series de tiempo

El análisis de datos tomados en una escala de tiempo juega un rol importante en la Climatología, Geofísica, Sismología y otras disciplinas de Ciencias de la Tierra. Los datos de series temporales se utilizan en la predicción a corto plazo, como el pronóstico del tiempo, o en la predicción a largo plazo, como en el cambio climático global. Los estudios sobre el cambio climático implican el examen de la temperatura, la precipitación y otras condiciones atmosféricas y superficiales a lo largo del tiempo (Schuenemeyer & Drew, 2011).

3.5.2. Propagación cuadrática de incertidumbres

La ejecución de un proceso analítico permite obtener información (mensurando) de un sistema material (población). Para ello se necesita tener bien identificado el problema, la elección de los métodos de muestreo y medición adecuados. La manera más habitual de asegurar la calidad de cualquier actividad analítica es la estimación de la incertidumbre de la medición. De hecho, “la expresión del resultado de una medición no está completa sin especificar su incertidumbre asociada” (Sanchez-Cabeza *et al.*, 2012). La definición de incertidumbre de acuerdo con el “Vocabulario de Términos Básicos y Generales de Metrología” (IOS, 1993) es “el parámetro asociado con el resultado de la medición que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pudiera ser atribuida al mensurando (o magnitud). Este parámetro podría ser una desviación estándar o un intervalo de confianza”.

Para tener una buena estimación de la incertidumbre es necesario realizar un análisis detallado de las fuentes de incertidumbre, seleccionando las que tienen mayor contribución. Los pasos a seguir para imitar una buena determinación de la incertidumbre son:

- ✓ especificación del mensurando;
- ✓ identificación de las fuentes de incertidumbre;

- ✓ cuantificación de cada una de las componentes individuales de la incertidumbre;
- ✓ cálculo de la incertidumbre estándar combinada;
- ✓ informe de la incertidumbre.

Después de estimar los componentes individuales o los grupos de componentes de la incertidumbre y expresarlos como incertidumbres estándar, se calculó la incertidumbre estándar combinada. En un resultado de medida y , la incertidumbre total, expresada como incertidumbre estándar combinada $u(y)$, es una desviación estándar estimada como la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida por combinación de todos los componentes de la incertidumbre, sin importar cómo sea evaluada. La relación entre la incertidumbre combinada $u(y)$ de un valor y y la incertidumbre de los parámetros independientes tiene la siguiente expresión (GUM, 2012):

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (3.10)$$

en la cual f es la función que depende de las N cantidades x_1, x_2, \dots, x_n que están asociadas al mensurando. Esta se conoce como la ley de propagación cuadrática de la incertidumbre.

Cuando las componentes son independientes entre sí, se obtienen expresiones sencillas para representar $u(y)$. La ecuación anterior aplicada a casos sencillos (sumas y productos) permite deducir reglas sencillas y de gran utilidad para la evaluación de las incertidumbres. A continuación se presentan algunos casos de como expresar la incertidumbre en funciones matemáticas sencillas (Sanchez-Cabeza *et al.*, 2012):

- ✓ En el caso de que $y = k a$, donde k es una constante y a la variable, se obtiene:

$$u(y) = k \cdot u(a)$$

- ✓ En el caso de que $y = a + b + c$, donde a, b, c son variables independientes entre sí, se obtiene:

$$u(y) = \sqrt{u^2(a) + u^2(b) + u^2(c)}$$

- ✓ En caso de que

$$y = \frac{a \times b}{c}$$

donde a , b , c son variables independientes entre sí, se obtiene:

$$\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2}$$

✓ En caso de que $y = \ln a$, donde a es la variable, se obtiene:

$$u(y) = \frac{u(a)}{a}$$

3.5.3. Método de Monte Carlo

La Simulación de Monte Carlo (Monte Carlo Simulation, MCS por sus siglas en inglés). Es un método, en principio, es simple y fácil de utilizar si se dispone del software adecuado. Es aplicable prácticamente en todas las circunstancias en las que se pueden utilizar la GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, GUM por sus siglas en inglés) (GUM, 2012). Puede utilizarse, además, cuando el resultado de la medida se calcula a partir de un procedimiento numérico iterativo (Eurachem, 2012) y es posible utilizar distribuciones no-normales.

Las MCS son experimentos numéricos basados en variables de entrada con distribuciones de probabilidad conocida y el modelo a explorar. En cada uno de los N experimentos numéricos, los valores de las variables de entrada, $x_i, 1 \leq i \leq N$, se determinan de acuerdo con sus distribuciones de probabilidades y los resultados son calculados mediante las relaciones del modelo $z = z(x_i)$ (Cruse, 1997). Las variables x_i son variables aleatorias que adquieren un determinado valor en un intervalo, finito o infinito, y siguen una función de densidad de probabilidad. Las funciones de densidad de probabilidad más usuales son i) uniforme o rectangular, ii) exponencial, y iii) Gaussiana. Típicamente, los resultados del modelo $z(x_i)$ se expresan en términos de la media \bar{z} y la varianza $\sigma^2(z)$ (Dunn, 2011)

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z(x_i), \quad \sigma^2(z) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (z(x_i) - \bar{z})^2.$$

De acuerdo con la ley de números grandes, si existen el valor medio y la desviación estándar, el valor promedio del modelo de Monte Carlo tiende al valor real con el número de simulaciones $N \rightarrow \infty$, normalmente $N \sim 10^4$.

3.5.4. Cálculo de incertidumbre del pH

Para estimar la incertidumbre por Monte Carlo primero creamos una hoja de cálculo llamada “constantes” y que contiene:

- ✓ Masas molares de reactivos,
- ✓ material volumétrico (pipetas, matraces y buretas),
- ✓ instrumentos usados (balanza),
- ✓ disoluciones estándar para realizar ensayos de laboratorio,
- ✓ constantes asociadas a las propiedades ópticas del indicador.

Las incertidumbres asociadas al material volumétrico fueron determinadas mediante la verificación de la calibración del material de acuerdo con el procedimiento establecido por Dickson (2007). La balanza analítica se calibró de acuerdo la metodología usada por el Departamento de Metrología de la Facultad de Química, UNAM. Las pruebas que se llevaron a cabo fueron: prueba de excentricidad, repetibilidad y linealidad (AMyD, 2020).

La incertidumbre de la diferencia entre la masa reportada por el certificado de calibración y la masa medida por la balanza se comparó con el Error Máximo Tolerado para ese valor de carga especificado en la NOM-010-SF-1994. Las incertidumbres asociadas a las disoluciones y constantes espectrofotométricas se determinaron usando la ley de propagación cuadrática de incertidumbres (GUM, 2012). La verificación de la calibración del material volumétrico consistió en determinar el volumen de agua contenido en el instrumento (método gravimétrico). La incertidumbre asociada al volumen contenido se comparó con la tolerancia reportada por el fabricante, todos los instrumentos pasaron la prueba de verificación (matraces, pipetas y buretas).

Tabla 1.2. Resultados de la verificación de la balanza analítica OHAUS®.

Prueba	Masa de prueba / g	$u(m_{\text{prue.}})$ / g	EMT / g	$u(m)$ / g
Excentricidad	49.99250	0.00005	0.003	0.00002
Repetibilidad	49.99250	0.00005	0.001	0.0005
	99.98950	0.00009		0.0004
Exactitud	0.00500	0.00001	0.001	0.0006
	0.04999	0.00002	0.001	0.0006
	0.99990	0.00002	0.001	0.0006
	4.99930	0.00003	0.001	0.0007
	9.99860	0.00004	0.002	0.0006
	19.99700	0.00004	0.002	0.0006
	49.99250	0.00005	0.003	0.0007
	99.98950	0.00009	0.003	0.0006

Nota. EMT: Error Máximo Tolerado. La incertidumbre de la masa de prueba se ha tomado del informe de calibración de las pesas.

Se concluyó que la balanza analítica cumple con la prueba de excentricidad, repetibilidad y exactitud. La incertidumbre de las pruebas es menor el Error Máximo Tolerado para esa carga de prueba. Para el cálculo por Monte Carlo, se crearon las distribuciones normales aleatorias de las fuentes de incertidumbre conocidas con la función *norm*. La totalidad de los cálculos fueron realizados con estas distribuciones, por lo que el resultado final es también una distribución, de la cual se calculó la incertidumbre como su SD (ver Anexo 8.2). Para establecer el número de iteraciones adecuado, se escogió un caso al azar y se realizó la simulación con iteraciones creciente (Figura 3.7). En nuestro caso, el mensurando se define como la concentración de iones $[H^+]$. Las fuentes de incertidumbre son:

- $u(pK_a)$: incertidumbre de pK_a ,
- $u(e_1)$: incertidumbre del coeficiente e_1 ,
- $u(e_2)$: incertidumbre del coeficiente e_2 ,
- $u(e_3)$: incertidumbre del coeficiente e_3 ,
- $u(R)$: incertidumbre del cociente R.

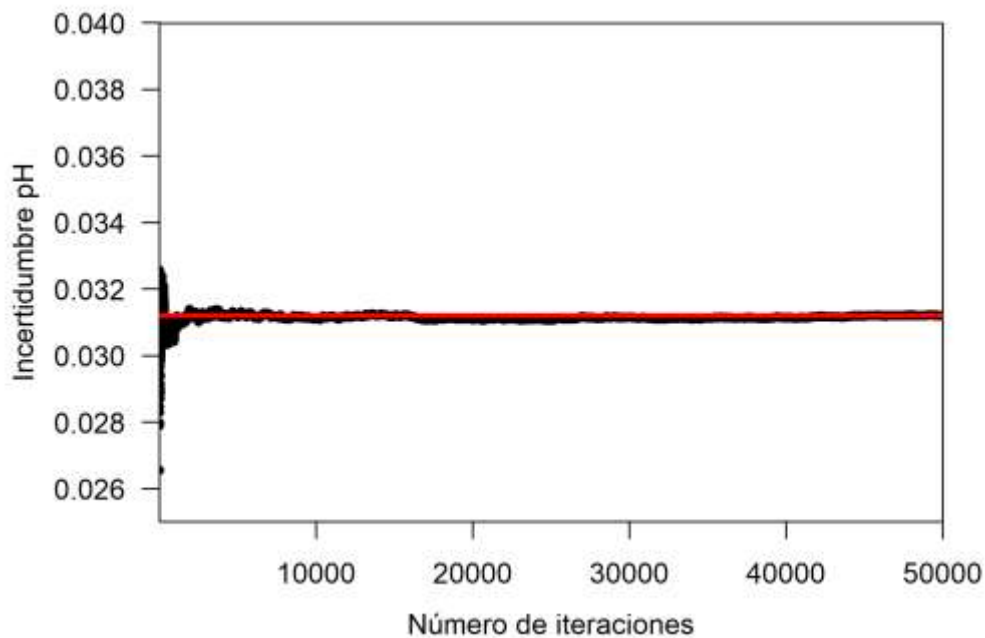


Figura 3.7. Variación de la incertidumbre del pH con el número de iteraciones.

3.5.5. Cálculo de incertidumbre de A_T

Reordenando la ecuación 3.3 se calculó la alcalinidad de la muestra de agua de mar como:

$$A_T = \frac{C_H m_H - [H^+]_{SW} m_{HSW} - C_{VBC} \Delta(HIn) m_{HSW}}{m_{SW}} \quad (3.11)$$

En donde las fuentes de incertidumbre son:

- $u(C_H)$: incertidumbre de la concentración del ácido titulante (HCl),
- $u(m_H)$: incertidumbre de la masa de ácido adicionada,
- $u([H^+]_{SW})$: incertidumbre de la concentración total de iones H^+ ,
- $u(m_{HSW})$: incertidumbre de la muestra de agua de mar acidificada,
- $u(C_{VBC})$: incertidumbre de la concentración total de la muestra,
- $u(\Delta(HIn))$: incertidumbre del término asociado al número de mol de iones H^+ ganados o perdidos por el indicador en la muestra,
- $u(m_{SW})$: incertidumbre de la masa de agua de mar.

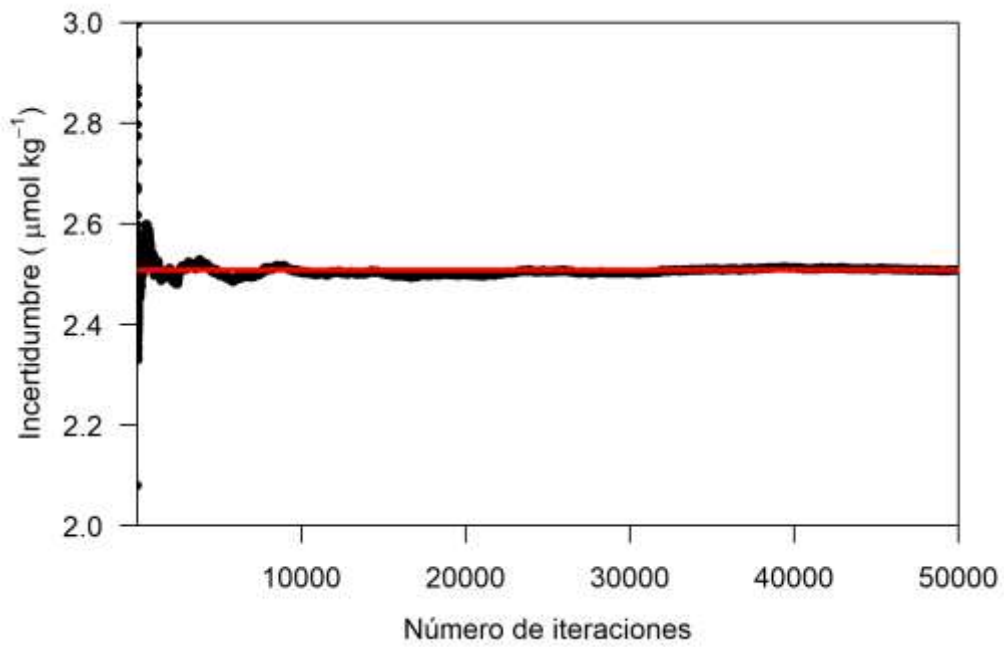


Figura 3.8. Variación de la incertidumbre de la A_T con el número de iteraciones.

Capítulo 4. Resultados

“Parece muy improbable que la humanidad en libertad pueda alguna vez dispensarse de los paraísos artificiales”... (Las Puertas de la Percepción)”

Aldous Huxley, escritor británico, 1894-1963.

4. Resultados

4.1. Control de calidad

Para controlar la calidad de los resultados se midieron cada día (normalmente al inicio y final de cada serie de medidas) materiales certificados y se construyeron diagramas de control de calidad (Dickson, 2007). En el caso del pH se utilizó en Buffer TRIS #T27 de Dickson (valor certificado de $\text{pH} = 8.0932 \pm 0.0009$). Los valores obtenidos durante el periodo de medidas (octubre y noviembre de 2019) se graficaron para evaluar la estabilidad del proceso analítico (Figura 4.1). El valor promedio de la serie fue $\text{pH} = 8.10 \pm 0.01$ para $n=70$. La exactitud expresada como el coeficiente de variación fue de 0.01%, mientras que la precisión fue de ± 0.02 pH. Si bien se observó una variabilidad de 0.01 unidades de pH, que se espera mejorar en el futuro, todas las medidas se encuentran dentro de la banda de confianza del 95%. Estos resultados muestran una buena exactitud y una precisión aceptable.

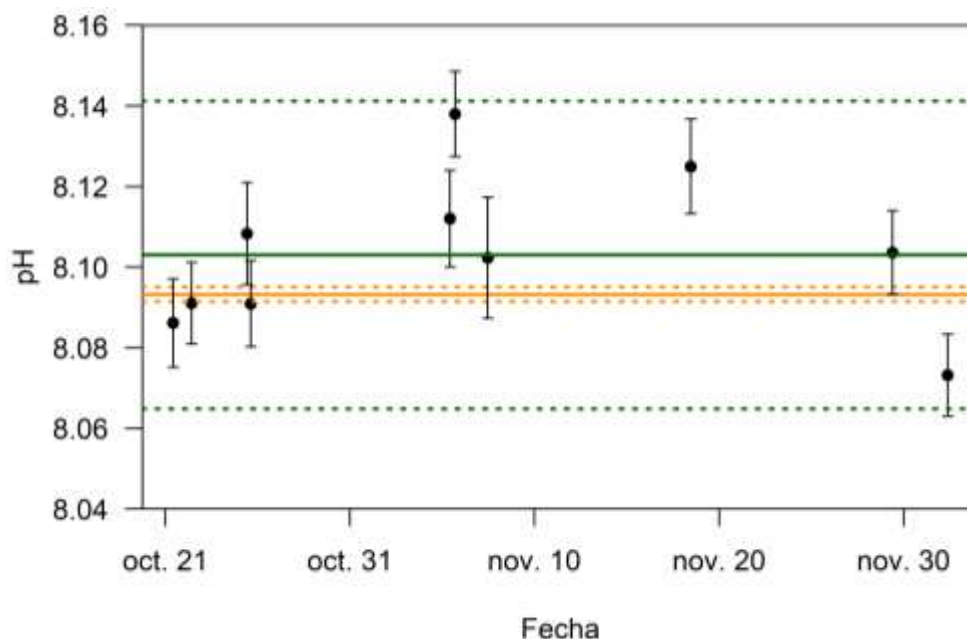


Figura 4.1. Diagrama de control de calidad para pH (buffer de Batch #T27 TRIS). Se presentan los valores promedio (líneas continuas) y bandas de confianza al 95% (líneas punteadas) de las muestras (verde) y material certificado (amarillo).

Para la alcalinidad total (A_T) se utilizaron los Batch #148 (2241.13 ± 0.70) $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y Batch #151 (2225.56 ± 0.62) $\mu\text{mol kg}^{-1}$ de Dickson. La exactitud fue -2.82 ± 11.06 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ($n = 95$) para el Batch #148 (Figura 4.2) y -2.67 ± 19.40 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ($n = 168$) para el Batch 151 (Figura 4.3). Si bien la exactitud del método es buena, la variabilidad es alta. Por ese motivo, se están explorando nuevas técnicas analíticas para futuros proyectos. En todo caso, las medidas están dentro de la variabilidad del método, por lo que se consideren de calidad aceptable.

Los gráficos de control de calidad se pueden usar para evaluar la incertidumbre de un determinado proceso de medición. Cuando se mantiene un gráfico de control apropiado, se puede utilizar el valor promedio del mensurando para evaluar el sesgo y estimar la desviación estándar del proceso de medición. Entonces, los valores de la desviación estándar en los que se basan los límites de control pueden usarse para calcular los límites de confianza para los valores de medición.

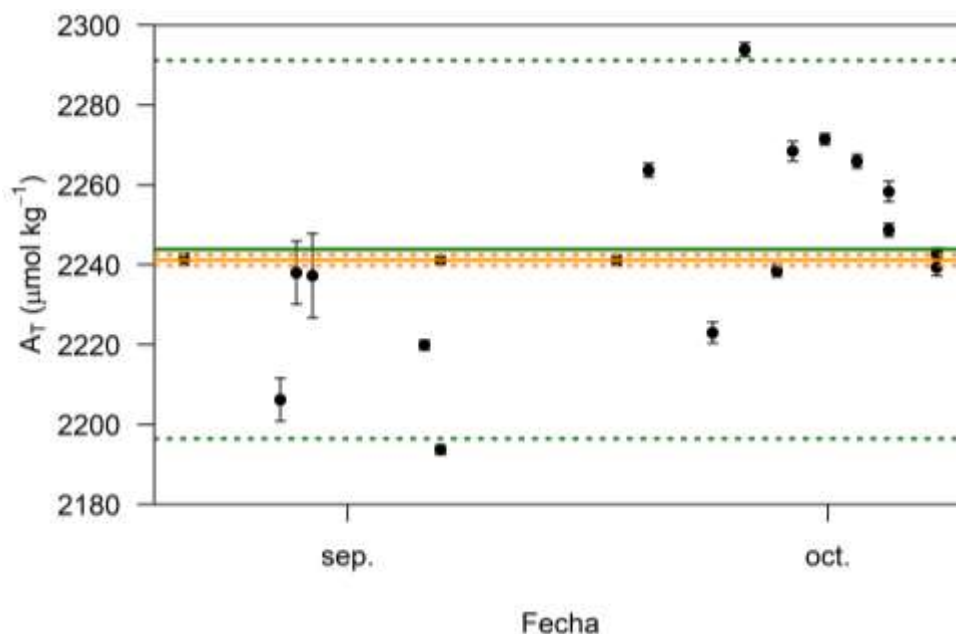


Figura 4.2. Diagrama de control de calidad para A_T del material de referencia Batch #148. Se presentan los valores promedio (líneas continuas) y bandas de confianza al 95% (líneas punteadas) de las muestras (verde) y material certificado (amarillo).

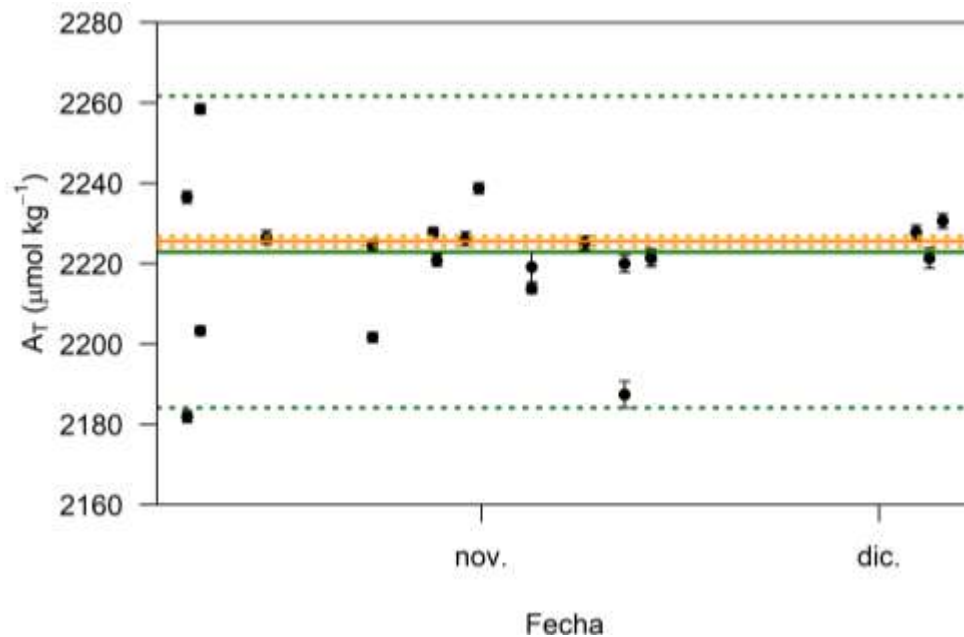


Figura 4.3. Diagrama de control de calidad para A_T del material de referencia Batch #151. Se presentan los valores promedio (líneas continuas) y bandas de confianza al 95% (líneas punteadas) de las muestras (verde) y material certificado (amarillo).

4.2. Mazatlán (MZT)

4.2.1 Series de tiempo

En esta sección se presentan los resultados de pH y A_T de 106 muestras. También se calcularon los parámetros CID y $p\text{CO}_2$. La estación 1 (Boya Recalada) se encuentra a 2 km de la costa y se considera como punto de referencia de mar abierto del observatorio. La estación 2 es también marina y se encuentra a medio camino hacia la boca del estero. La estación 5 está localizada en una zona intermedia de la laguna, cerca del Estero del Infiernillo, donde cambia la dirección general de la laguna.

Las estaciones 10 (fondo del estero) y 11 (manglar) se encuentran en el interior de la laguna, por lo que podrían estar afectadas por aguas subterráneas del manglar y las descargas de granjas camaronícolas. Por su similitud, para el análisis estadístico se agruparon las estaciones 1 y 2 (Bahía de Mazatlán), y 10 y 11 (fondo del estero). La toma de muestras fue acompañada

de medidas de salinidad y temperatura con sonda multiparamétrica EXO®, necesarias para los cálculos del sistema de CO₂ de las muestras. En las Figuras 4.4 a 4.7 se presentan las series de tiempo en las estaciones.

Las estaciones 1 y 2 muestran condiciones típicas de mar abierto, con un intervalo de pH 7.69-8.12 y alcalinidad 2202-2315 μmol kg⁻¹. Estos valores contrastan fuertemente con los observados al fondo del estero, con pH mucho menor (7.10 – 7.85) y alcalinidades mayores (2370 – 2767 μmol kg⁻¹) (Figura 4.5). El promedio de pCO₂ en las estaciones 1 y 2 es de 490 ± 213 μatm, que indica una alta variabilidad, debido sobre todo a los altos valores observados en invierno.

Para estimar un valor medio representativo de la situación de estabilidad se utilizó el criterio de los rangos intercuartílicos para eliminar valores atípicos. El promedio resultante fue de 418 ± 62 μatm, que es compatible con los valores de CO₂ atmosféricos actuales (~ 400 μatm). Los promedios fueron mayores en la estación 5 (709 – 986 μatm), los promedios de pCO₂ en las estaciones 10 y 11 (Figuras 4.7; 1066 - 3134 μatm), que están en todos los casos en claro desequilibrio con el CO₂ atmosférico.

La estación 5 presentó un pH promedio de 7.80 ± 0.15. En particular se alcanzó un máximo de 8.13 ± 0.01 durante junio de 2017. Los datos de la sonda EXO registraron concentraciones elevadas oxígeno disuelto (11.91 mg L⁻¹) y clorofila (36.99 mg). La salinidad fue relativamente baja (32.5 PSU), lo que indica que la variación fue ocasionada por la lluvia ocurrida un día antes (18 de junio de 2017).

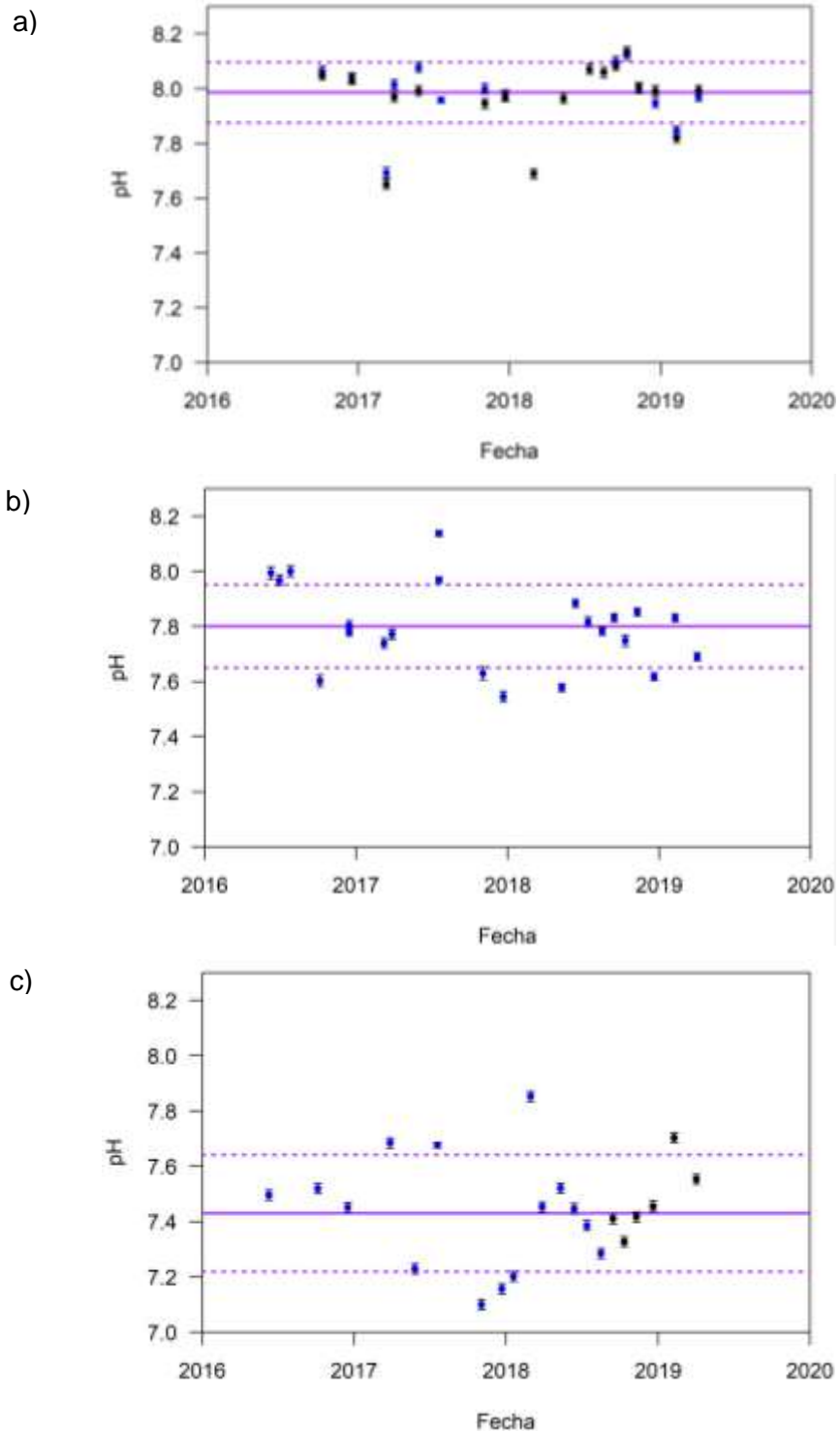


Figura 4.4. Variación temporal del pH en el observatorio MZT. (a) Estaciones 1 y 2; (b) estación 5; (c) estaciones 10 y 11. Las líneas punteadas representan la desviación estándar de la serie.

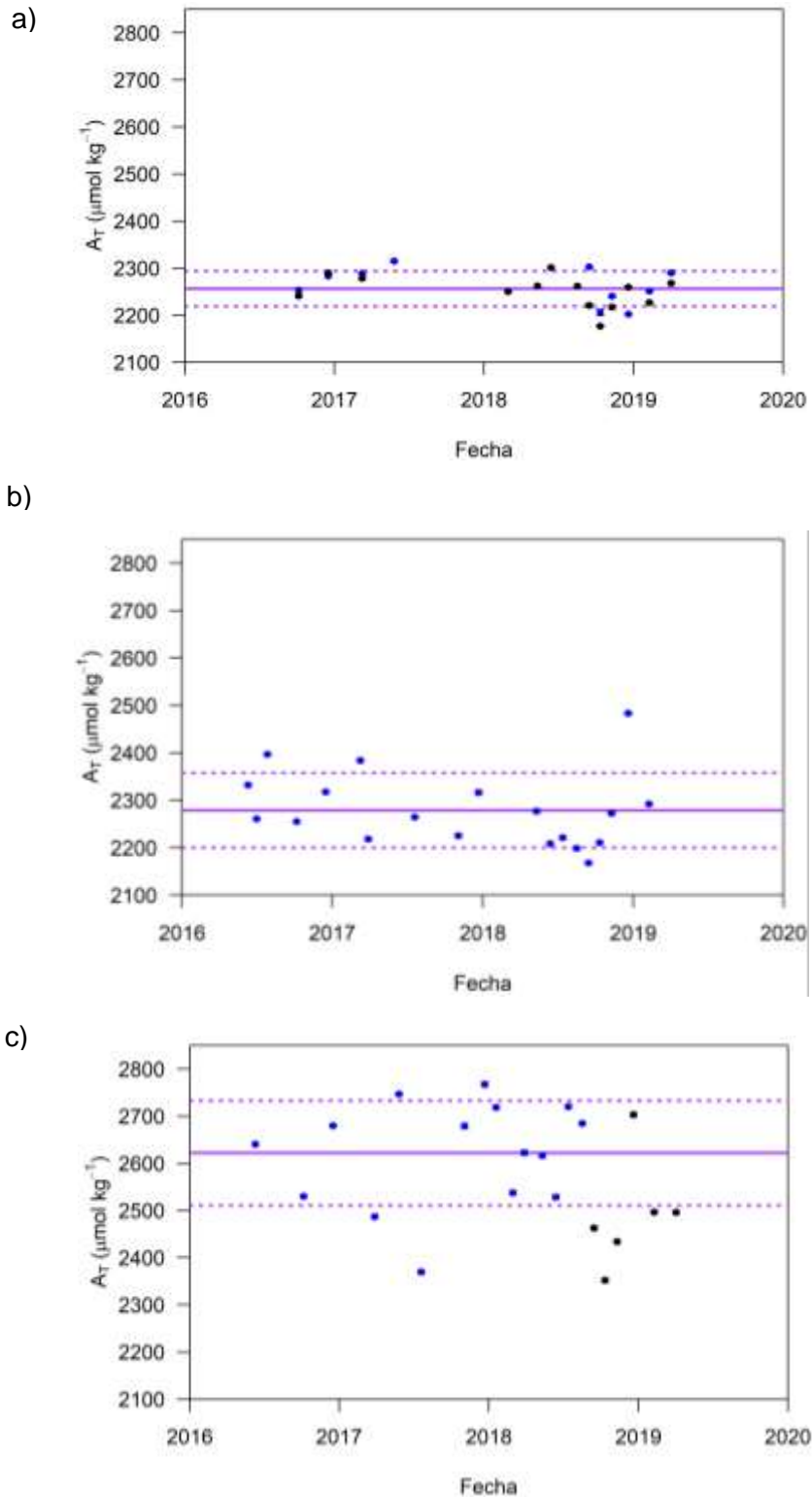


Figura 4.5. Variación temporal de A_T en el observatorio MZT. (a) Estaciones 1 y 2; (b) estación 5; (c) estaciones 10 y 11. Las líneas punteadas representan la desviación estándar de la serie.

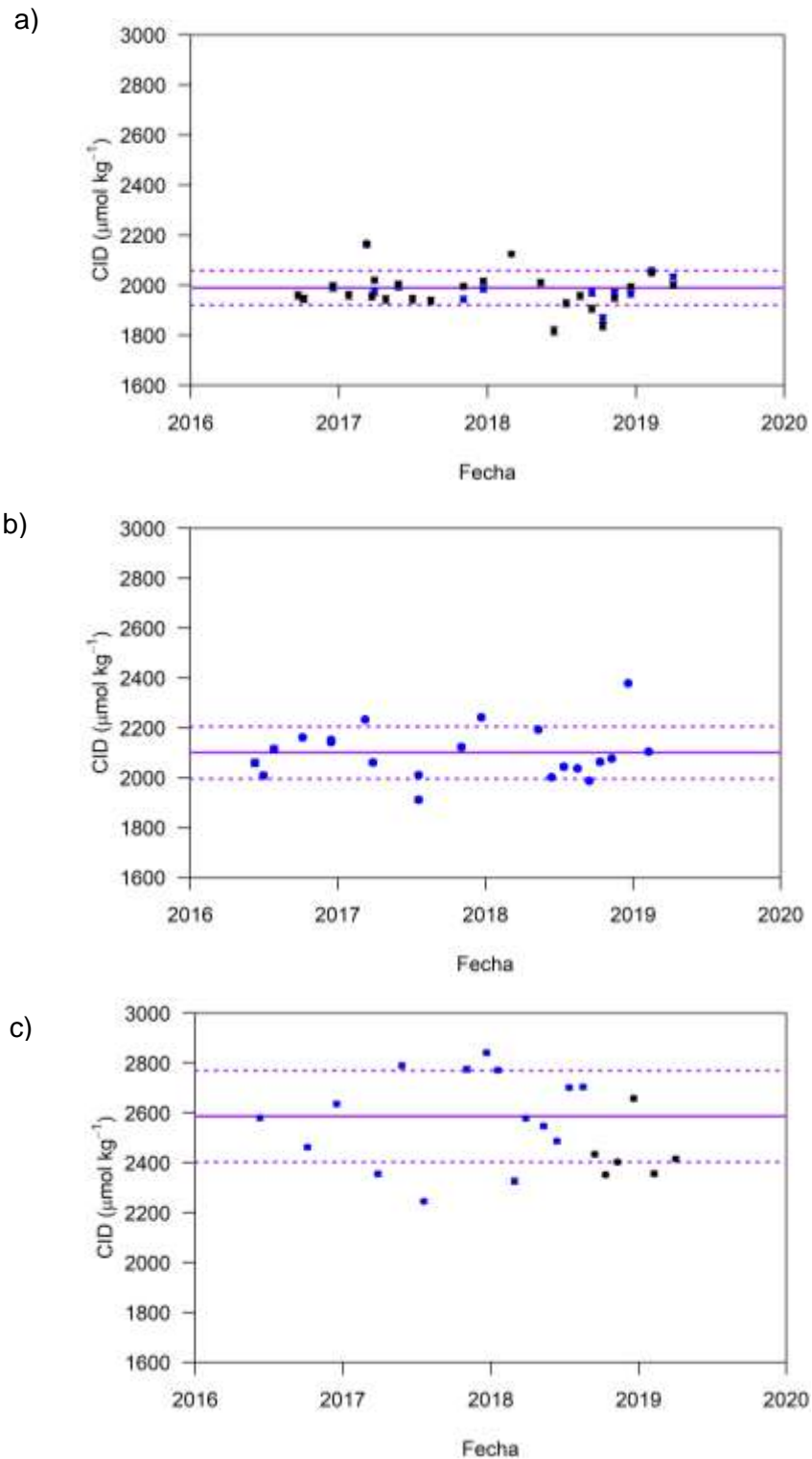


Figura 4.6. Variación temporal del CID, observatorio MZT. (a) Estaciones 1 y 2; (b) estación 5; (c) estaciones 10 y 11. Las líneas punteadas representan la desviación estándar de la serie.

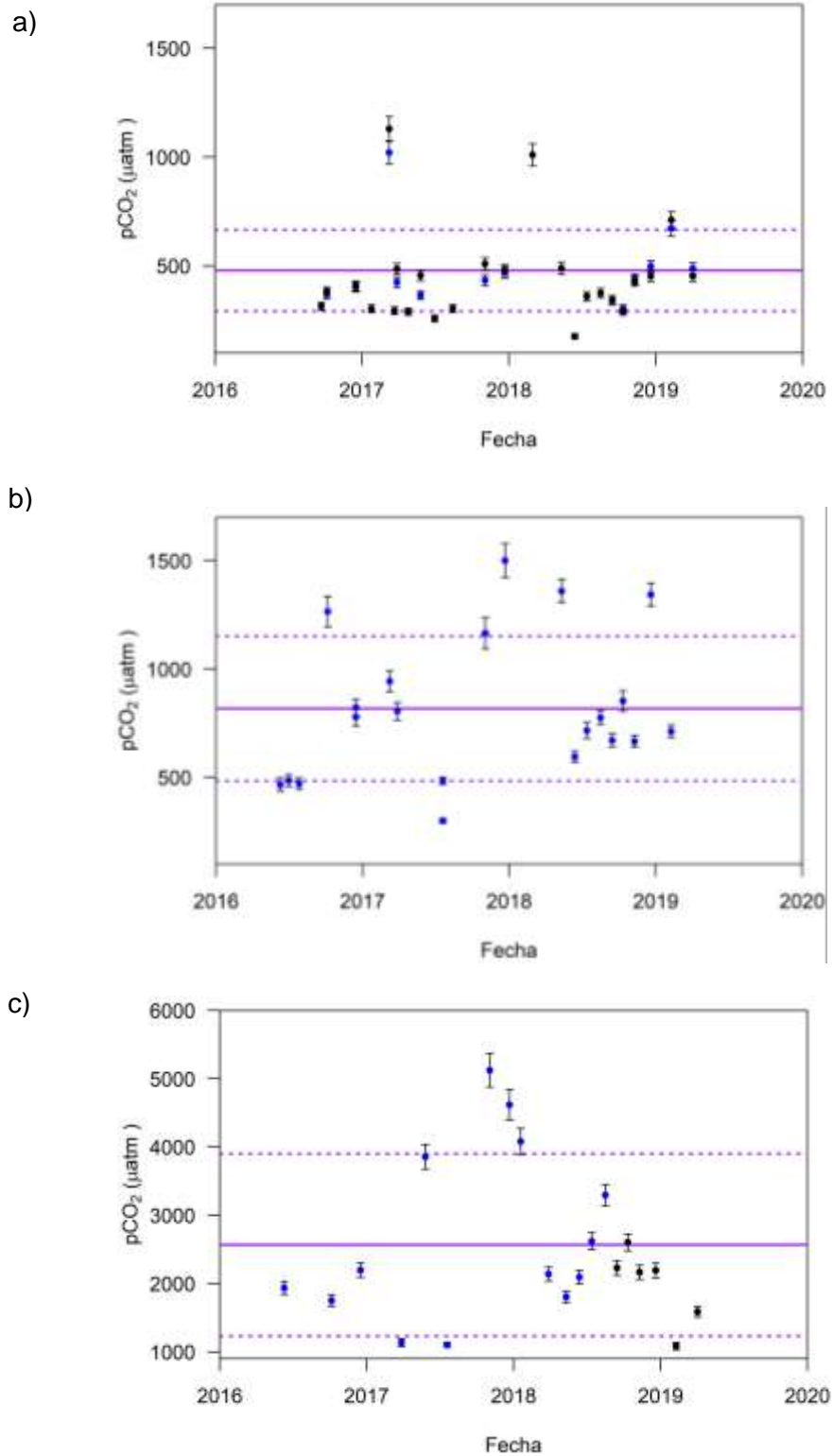


Figura 4.7. Variación temporal de pCO₂, observatorio MZT. (a) Estaciones 1 y 2; (b) Estación 5; (c) Estaciones 10 y 11. Las líneas punteadas representan la desviación estándar de la serie.

Tabla 4.1. Promedios anuales, intervalo y número de muestras del sistema de CO₂ por estaciones, observatorio MZT (2016-2019).

	Año	Estaciones		
		Marinas	Estero del Infiernillo	Fondo del Estero
pH	2016	8.04 ± 0.01	7.84 ± 0.19	7.48 ± 0.03
		8.03 – 8.06	7.60 – 8.00	7.45 – 7.51
		n=4	n=4	n=3
	2017	7.65 ± 0.14	7.77 ± 0.26	7.36 ± 0.28
		7.65 – 8.07	7.54 – 8.13	7.09 – 7.68
		n=10	n=4	n=5
	2018	8.03 ± 0.14	7.76 ± 0.11	7.42 ± 0.15
		7.68 – 8.31	7.57 – 7.88	7.20 – 7.85
		n= 13	n=8	n=12
	2019	7.90 ± 0.08	7.76 ± 0.09	7.55 ± 0.19
		7.82 – 7.99	7.68 – 7.83	7.28 – 7.70
		n= 4	n=2	n=4
A _T (μmol kg ⁻¹)	2016	2266 ± 23	2307 ± 65	2616 ± 77
		2226 – 2289	2254 – 2396	2530 – 2767
		n=4	n=4	n=3
	2017	2258 ± 31	2255 ± 45	2609 ± 174
		2226 – 2489	2217 – 2316	2369 – 2767
		n=8	n=4	n=5
	2018	2240 ± 38	2254 ± 99	2614 ± 82
		2226 – 2289	2167 – 2482	2486 – 2720
		n= 8	n=8	n=11
	2019	2258 ± 26	2291 ± 3	2712 ± 47
		2226 – 2289n= 4	n=1	2679 – 2746
				n=2
CID (μmol kg ⁻¹)	2016	1969 ± 27	2190 ± 70	2549 ± 122
		1944 – 1991	2008 – 2161	2462 – 2636
		n=4	n=4	n=2
	2017	1991 ± 24	2086 ± 63	2601 ± 278
		1943 – 2019	2010 – 2155	2245 – 2841
		n=8	n=4	n=5
	2018	1945 ± 80	2102 ± 139	2535 ± 160
		1817 – 2124	1987 – 2378	2325 – 2772
		n= 13	n= 8	n=11
	2019	2035 ± 25	2104 ± 9	2386 ± 41
		2000 – 2059	n=1	2356 – 2415
		n=4		n=2
pCO ₂ (μatm)	2016	384 ± 19	759 ± 383	2016 ± 199
		362 – 403	462 – 1278	1875 – 2157
		n=4	n=4	n=2
	2017	445 ± 44	986 ± 430	3134 ± 1925
		357 – 708	430 – 1467	1101 – 5252
		n=8	n=4	n=5
	2018	416 ± 191	868 ± 306	2334 ± 832
		165 – 972	583 – 1356	702 – 3932
		n=13	n=8	n=11
	2019	581 ± 131	709 ± 29	1066 ± 52
		451-708	-	-
		n=4	n=1	n=1

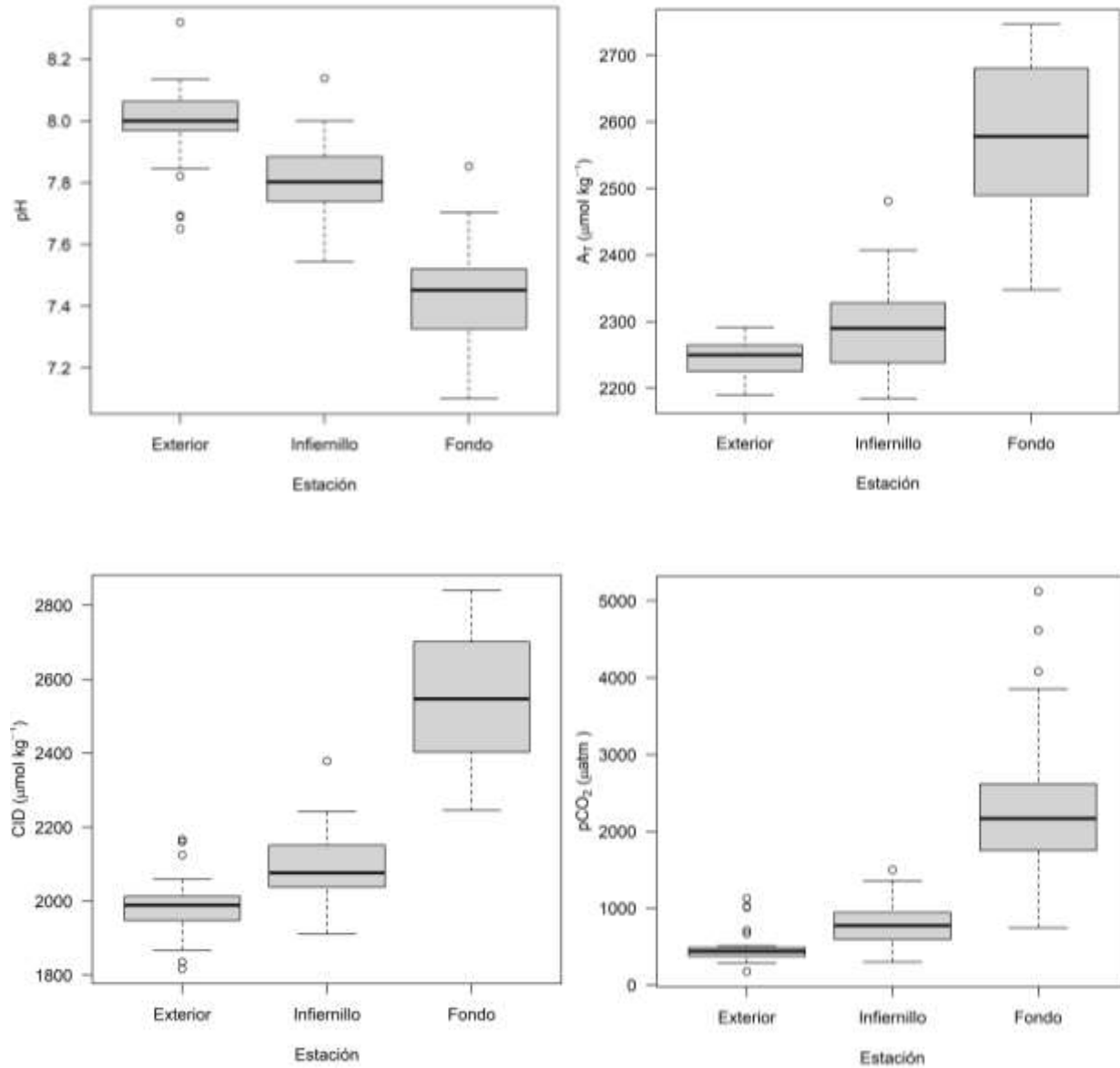


Figura 4.8. Diagramas de caja de las variables del sistema de carbonatos en las tres zonas de estudio del observatorio MZT: exterior (estaciones 1 y 2), infiernillo (estación 5), fondo (estaciones 10 y 11).

4.2.2. Transectos

Se presentan los resultados de los transectos de las variables medibles del sistema de CO_2 durante octubre y diciembre del año 2016 (Figuras 4.9 y 4.10). En ambos casos, se observa que la acidez muestra valores cercanos a 8 (típicos de aguas de mar abierto) y aproximadamente constantes desde la estación más exterior hasta el inicio del estero medio. Sin embargo, durante el transecto de octubre de 2016 en la estación 5, cerca de la confluencia con el Estero del Infiernillo, el pH disminuyó dramáticamente a un valor de 7.60 ± 0.02 .

En esta muestra, el valor del pCO_2 fue claramente superior a los valores en las muestras aledañas $1265 \pm 71 \mu\text{atm}$, hecho que se reflejó también en un valor algo mayor de CID, pero no de alcalinidad. Esta variación pudo estar causada por el arrastre de materia orgánica de la ciudad de Mazatlán a través del Estero del Infiernillo por las intensas lluvias ocurridas dos días antes (3 de octubre de 2016, intensidad máxima de 28.4 mm en 30 min), cuya degradación habría producido un aumento de los niveles de CO_2 y una disminución del pH.

La alcalinidad total presenta una tendencia inversa, con valores relativamente bajos (típicos de aguas abiertas) hasta medio estero, a partir de donde los niveles aumentan progresivamente hacia el fondo del estero. En la Figura 4.10 se observa el incremento del pCO_2 por el incremento de CO_2 en el cuerpo de agua.

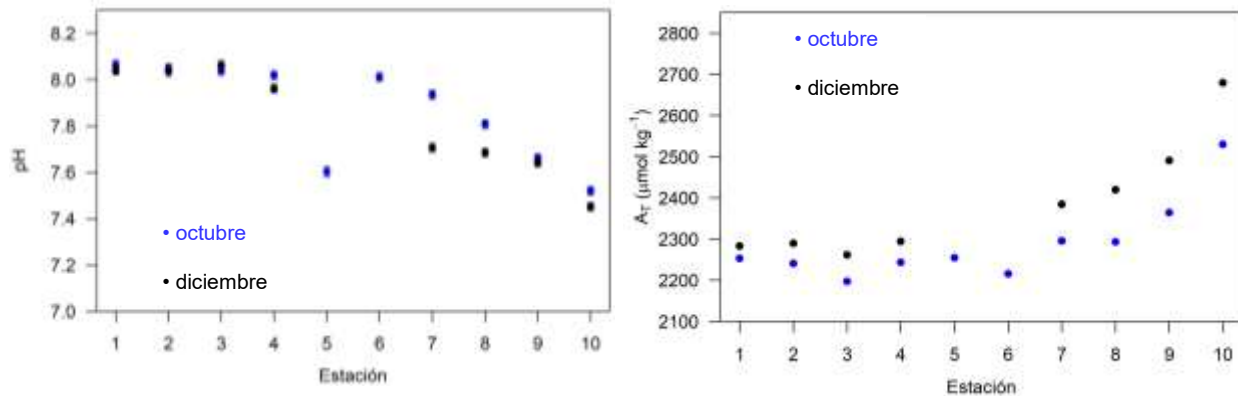


Figura 4.9. Transectos de pH y A_T en el Estero de Urías, observatorio MZT, año 2016.

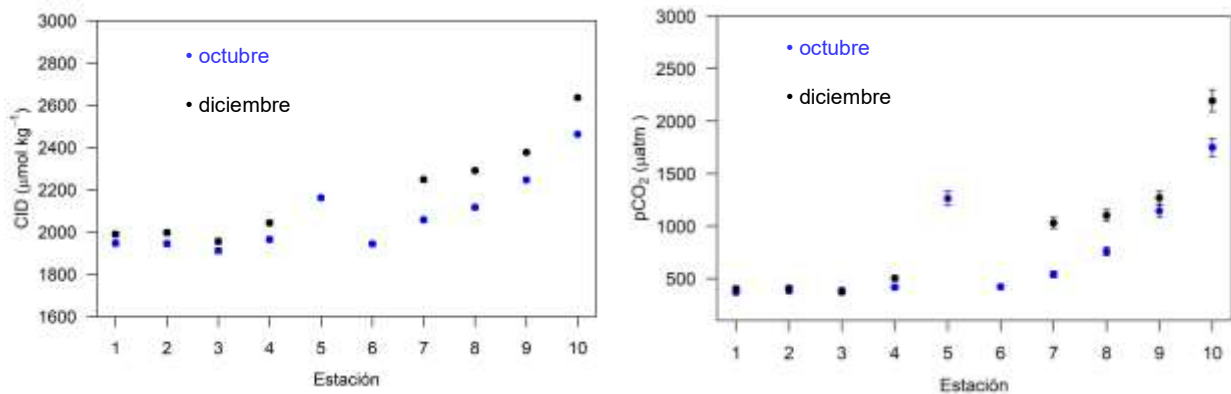


Figura 4.10. Transecto de CID y pCO₂ Estero de Urías, observatorio MZT, año 2016.

4.3 Puerto Morelos

4.3.1 Series de tiempo

El pH en Puerto Morelos presenta valores característicos del océano abierto (pH ~ 8). El intervalo observado de pH es de 8.12 – 8.20. Estos valores son compatibles con datos publicados para la región del mar Caribe. El intervalo observado para la alcalinidad total es de 2293 – 2349 μmol kg⁻¹, para CID de 1948 – 1959 μmol kg⁻¹ y de pCO₂ de 289 – 314 μatm. Durante junio de 2017 se observó el máximo de pH 8.20 ± 0.02, que coincidió con un mínimo de CID 1944 ± 15 μmol kg⁻¹, indicando que se trató de un florecimiento algal, que consume CO₂ mediante fotosíntesis y, por

lo tanto, reduce el pH del medio. En todo caso, las variabilidades observadas son más pequeñas en comparación con el observatorio de Mazatlán.

Tabla 4.2. Promedios anuales, número de muestras y rango (entre paréntesis) del sistema de CO₂´ estación 2 , observatorio PMO (2016-2017).

Año	Estación 2 PMO				
	Año	pH	A _T μmol kg ⁻¹	CID μmol kg ⁻¹	pCO ₂ μatm
2016	2016	8.12 ± 0.02 n=1	2311 ± 2 n=1	1959 ± 14 n=1	314 ± 17 n=1
2017	2017	8.15 ± 0.02 8.13 – 8.20 n=5	2321 ± 20 2293 – 2349 n=5	1948 ± 10 1937 – 1959 n=5	289 ± 18 258 – 304 n=5

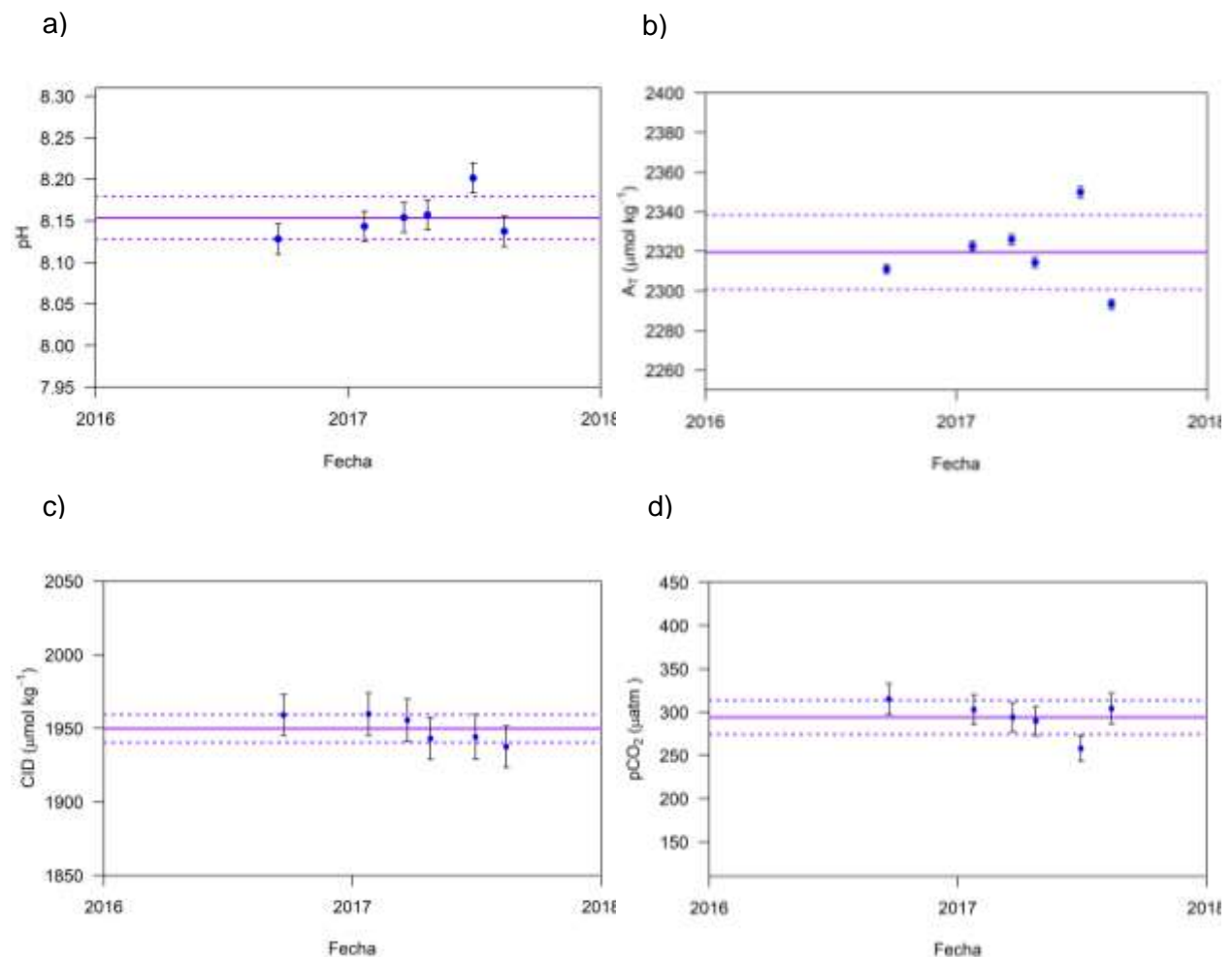


Figura 4.11. Variación temporal del sistema de CO₂´ en la estación 2 del observatorio PMO. (a) pH; (b) A_T; (c) CID; (d) pCO₂.

4.4. Grado de saturación del CaCO_3

4.4.1. Observatorio MZT

En el observatorio MZT, el intervalo observado de Ω_{Ar} es de 0.56 – 5.29, es decir, de condiciones de insaturación hasta sobresaturación (Figura 4.12). Las condiciones de insaturación se observaron únicamente al fondo del estero. En la zona marina se observó un valor especialmente alto 5.29 ± 0.31 en junio de 2018, y valores bajos (inferiores a 2) coincidentes con los máximos de pCO_2 .

Los promedios anuales de grado de saturación del aragonito (Ω_{Ar}) por zona de estudio se presentan en la Tabla 4.3 y Figura 4.12. Los valores promedio fueron muy variables, y mostraron un valor promedio de $\Omega_{\text{Ar}} \approx 3$ en las estaciones 1 y 2 (estaciones marinas), $\Omega_{\text{Ar}} \approx 2$ en la estación intermedia (Estero del Infiernillo), y $\Omega_{\text{Ar}} \approx 1$ en las estaciones 10 y 11 (fondo del estero). Los diagramas de caja de la Figura 4.13 muestran el gradiente de Ω_{Ar} que existe a lo largo de la laguna de Urías desde la zona de mar abierto hasta el interior de la laguna.

Tabla 4.3. Promedios anuales, intervalo y número de muestras del sistema del grado de saturación por estaciones, observatorio MZT (2016-2019).

	Año	Marinas	Estaciones Estero del Infiernillo	Fondo del Estero
Ω_{Ar}	2016	3.34 ± 0.05	2.40 ± 0.83	1.31 ± 0.01
		3.30 – 3.42 n=4	1.40 – 3.25 n=4	1.31 – 1.32 n=2
	2017	3.02 ± 0.25	1.89 ± 0.72	1.21 ± 0.56
		2.74 – 3.60 n=8	1.27 – 2.89 n=4	0.56 – 1.83 n=5
	2018	3.31 ± 0.81	1.97 ± 0.36	1.16 ± 0.52
		1.67 – 5.28 n=13	1.34 – 2.40 n=8	0.65 – 2.61 n=11
	2019	2.60 ± 0.45	2.25 ± 0.13	1.91 ± 0.12
		2.14 – 3.03 n=4	- n=1	- n=1

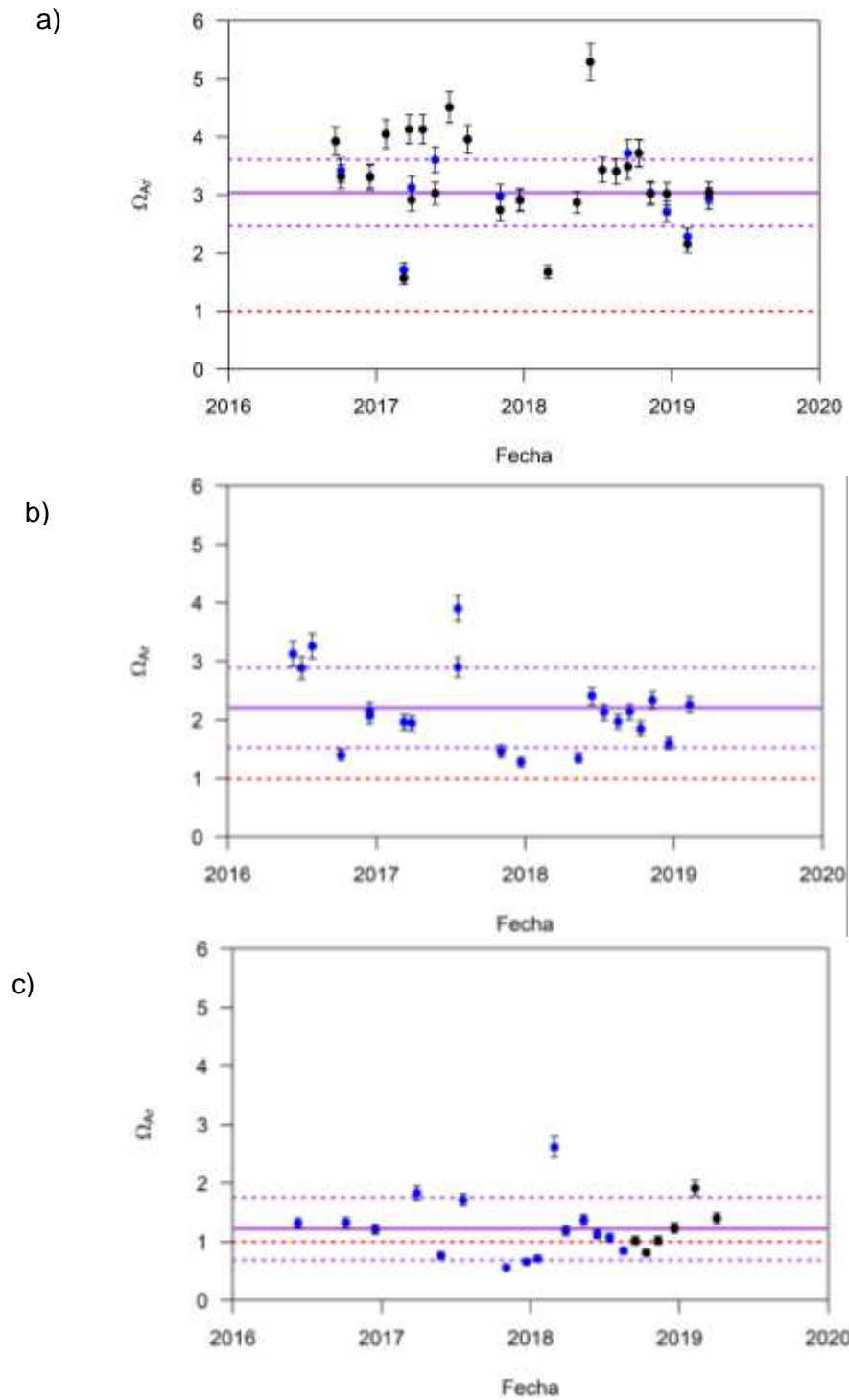


Figura 4.12. Variación temporal de Ω_{Ar} en el observatorio de Mazatlán. (a) Estaciones 1 y 2; (b) Estación 5; (c) Estaciones 10 y 11. La línea roja representa $\Omega_{Ar}=1$ (condición de equilibrio entre el agua de mar y la fase mineral). Las Líneas punteadas moradas representan la desviación estándar de la serie.

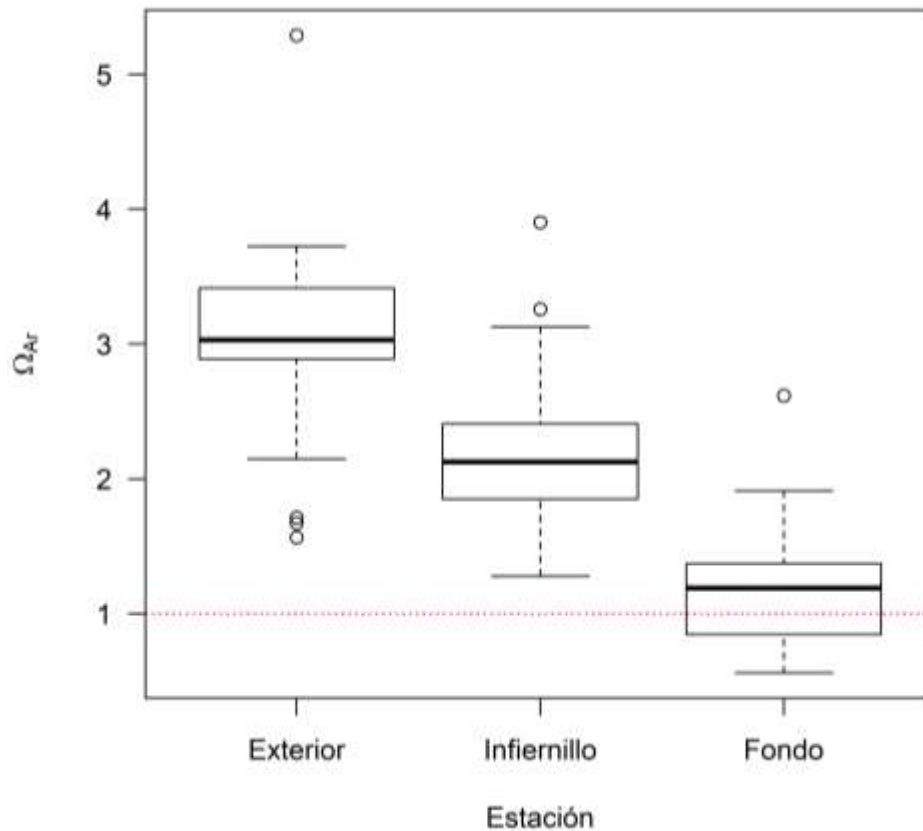


Figura 4.13. Diagramas de caja del grado de saturación Ω_{Ar} en las tres zonas de estudio del observatorio MZT: exterior (estaciones 1 y 2), infiernillo (estación 5), fondo (estaciones 10 y 11).

4.4.2. Variación espacial en Mazatlán

La Figura 4.14 muestra la variabilidad espacial del grado de saturación de dos transectos del año 2016. Se observa que en las estaciones cercanas a mar abierto (1,2 y 3) el grado de saturación se alcanza valores alrededor de 3, en el punto medio en la estación 5, ocurren un descenso del grado de saturación, lo que podría ser debido a la disminución del pH por la descarga de aguas del Estero del Infiernillo. Finalmente, en el interior de la laguna el grado de saturación alcanza valores cercanos a de 1, lo que indica menor disponibilidad del carbonato libre para efectuar la calcificación.

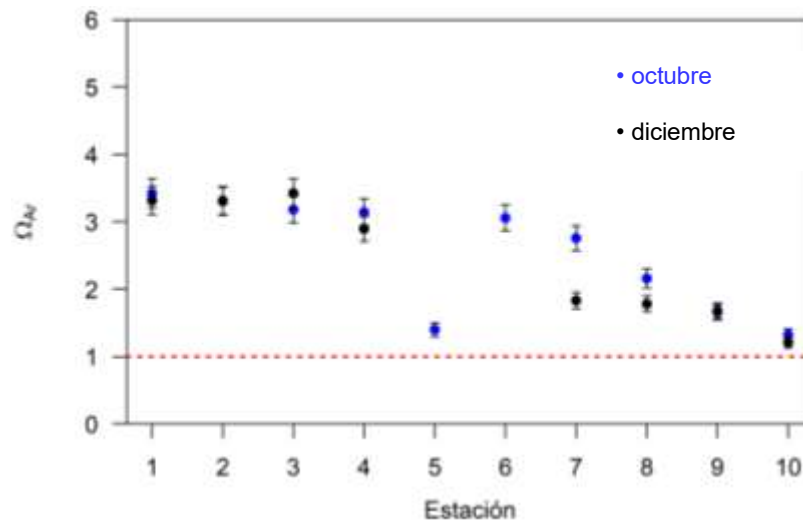


Figura 4.14. Transectos de Ω_{Ar} Estero de Urías, observatorio MZT, año 2016. La línea roja representa $\Omega_{Ar}=1$ (condición de equilibrio entre el agua de mar y la fase mineral).

4.4.2 Observatorio PMO

En Puerto Morelos, el grado de saturación del aragonito (Ω_{Ar}) se encuentra siempre por encima de ($\Omega_{Ar} > 3$) (Figura 4.15), indicando que estas aguas se encuentran saturadas de carbonato (CO_3^{2-}), y son siempre favorables a la calcificación. El valor medio es de (4.11 ± 0.21). Estos valores altos son de esperarse debido a que la península de Yucatán es una plataforma de tipo kárstica (Merino y Otero, 1991) por lo que deben existir condiciones favorables para que pueda efectuarse la calcificación de manera óptima. Al igual que para otras variables, el grado de saturación fue algo más alto en junio de 2017.

Tabla 4.4. Promedios anuales, intervalo y número de muestras del grado de saturación en la estación, observatorio PMO (2016-2017).

		Estación
		2
Ω_{Ar}	2016	3.92 ± 0.24
		–
	2017	4.15 ± 0.21
		$3.95 - 4.51$
		n=5

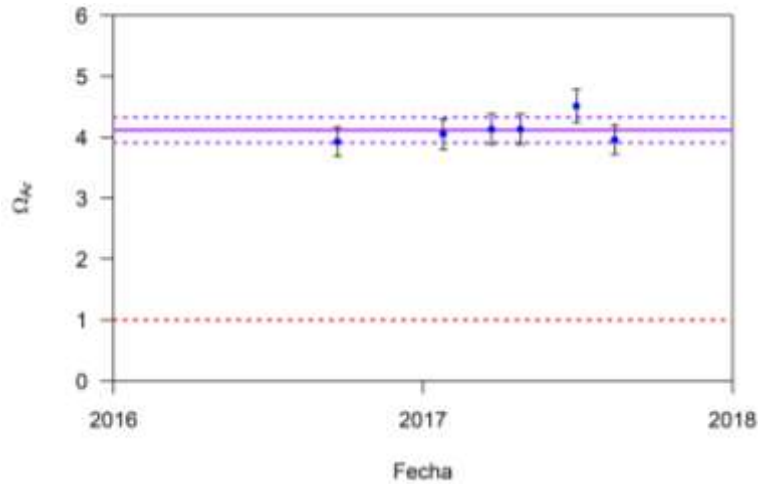


Figura 4.15. Variación temporal de Ω_{Ar} , observatorio PMO, estación 2. La línea roja representa $\Omega_{Ar}=1$ (condición de equilibrio entre el agua de mar y la fase mineral). Las Líneas punteadas moradas representan la desviación estándar de la serie.

A excepción de un solo valor, el grado de saturación en las estaciones marinas de MZT (estaciones 1 y 2) es inferior que en PMO (Figura 4.16). En promedio, los grados de saturación son de 3.0 ± 0.7 y 4.1 ± 0.2 , en Mazatlán (estaciones marinas) y Puerto Morelos, respectivamente.

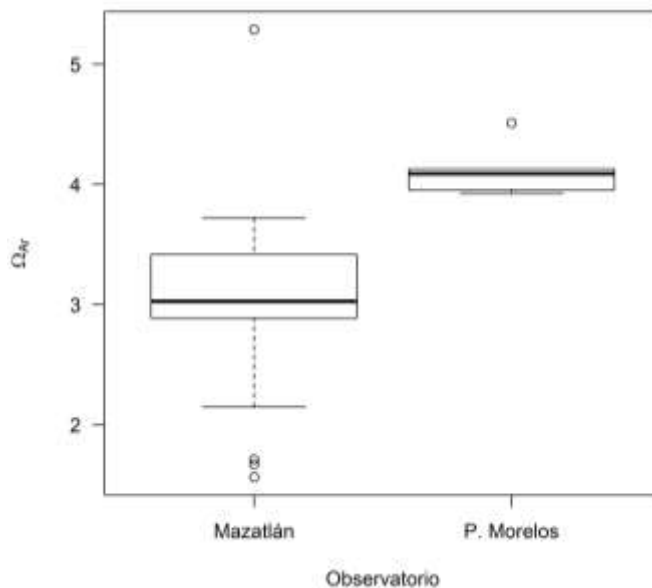


Figura 4.16. Diagrama de cajas del grado de saturación en Mazatlán (estaciones marinas: 1 y 2; 2016-2019) y Puerto Morelos (estación 2; 2016-2017).

Capítulo 5. Discusión

“Probablemente de todos nuestros sentimientos el único que no es verdaderamente nuestro es la esperanza. La esperanza le pertenece a la vida, es la misma vida defendiéndose”

Julio Cortázar, escritor argentino, 1914-1984.

5. Discusión

5.1. Puerto Morelos

La concentración de CO₂ atmosférico ha aumentado de manera significativa en los últimos 50 años, provocando el incremento de la temperatura global, el aumento del nivel del mar y la modificación de la química del océano, en particular el aumento del pCO₂, la disminución del pH y del grado de saturación del carbonato (Takahashi *et al.*, 2002; Feely *et al.*, 2002; Price *et al.*, 2002).

La alteración de la química de los carbonatos afecta principalmente a aquellos organismos marinos cuyas funciones dependen de los equilibrios ácido-base del medio. La acidez juega un rol importante en muchos procesos fisiológicos, como por ejemplo el transporte de iones, la actividad enzimática y la función proteica. Existe un gran número de enzimas intracelulares que son sensibles a los cambios de acidez y que muestran un pH óptimo alrededor del intervalo fisiológico (Madshus, 1998). La calcificación es uno de los procesos afectados por el cambio de pH.

Los arrecifes coralinos son ecosistemas marinos con gran biodiversidad y valor económico, que proveen importantes servicios ambientales como la pesca, protección costera y turismo (Hoegh-Guldberg *et al.*, 2007). Desafortunadamente, alrededor del 66 % de los arrecifes del Caribe están amenazados por numerosas actividades, como por ejemplo el crecimiento de la población, la pesca excesiva, el desarrollo costero, la sedimentación, la contaminación de fuentes terrestres, incluyendo la escorrentía de nutrientes, y daños por el uso de botes (Burke & Maidens, 2004; Kleypas & Eakin, 2006).

En el caso de los arrecifes coralinos, uno de los impactos más graves, y más globales con los que se están enfrentando es el calentamiento del agua, que junto con la contaminación, exceso de turbidez y la exposición al aire producen el llamado blanqueamiento del coral (Carballo *et al.*, 2010). Los corales también están expuestos al otro problema del CO₂, el cual podría ser

responsable de la disminución del pH en los sitios coralinos y que perjudicaría la formación de caparzones o esqueletos en los organismos marinos que necesitan carbonato de calcio (Brown, 1997).

México cuenta con tres zonas de arrecifes coralinos: i) la costa del Pacífico, ii) las costas de Veracruz y Campeche y iii) la costa este de la Península de Yucatán. El área estimada que ocupan los principales zonas arrecifales es 1780 km², que a nivel global representa el 0.63 % del área total de arrecifes de coral en el mundo (Spalding *et al.*, 2001).

En el observatorio costero de Puerto Morelos las aguas de la estación 2 presentaron un pH característico de condiciones de mar abierto (pH ~ 8.1), promedios elevados de alcalinidad y promedios de grado de saturación del aragonito. Estos resultados se compararon con valores reportados del sistema de CO₂' en la zona del Mar Caribe mexicano (Tabla 5.1). En La Parguera, Puerto Rico, se determinaron los valores del sistema de CO₂' a través de sensores autónomos de pH y pCO₂ (Gray *et al.*, 2012). Gledhill *et al.* (2008) publicaron valores globales de la zona del Gran Caribe de 1996 a 2006 estimados en numerosas expediciones científicas. Nuestros valores medios de pH y alcalinidad total son compatibles con los observados en La Parguera, Puerto Rico. Los valores de alcalinidad total y Ω_{Ar} en los tres estudios son estadísticamente indistinguibles. Sin embargo, los tres valores medios de pCO₂ reportados son estadísticamente diferentes, mayores en Puerto Rico y menores en Puerto Morelos, que probablemente reflejan diferentes procesos que modifican los valores de pCO₂ en diferentes ecosistemas.

Tabla 5.1. Valores reportados del sistema de CO₂' y grado de saturación en el Mar Caribe.

Región	pH	A _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	pCO ₂ (μatm)	Ω_{Ar}	Referencia
Caribe	ND	2366 ± 77	372 ± 18	4.01 ± 0.17	Gledhill <i>et al.</i> , 2008.
La Parguera (Puerto Rico)	8.01 ± 0.02	2315 ± 6	460 ± 33	3.94 ± 0.24	Gray <i>et al.</i> , 2012.
Puerto Morelos	8.15 ± 0.02	2319 ± 19	294 ± 20	4.09 ± 0.20	Este trabajo

La variabilidad del sistema de CO_2 , caracterizado en este trabajo como el coeficiente de variación (CV), se presenta en la Tabla 5.2. Destaca la alta variabilidad del pCO_2 (próxima al 6%), causada por la variabilidad de los principales procesos que la modifican, como la respiración y la fotosíntesis. La variabilidad del pCO_2 tiene una influencia directa sobre la variabilidad del grado de saturación. Los otros parámetros tienen una variabilidad inferior al 1%. La variabilidad del pH es de 0.2 – 0.3, que al tratarse de una magnitud logarítmica, implica que la variabilidad del $[\text{H}^+]$ es mayor (cerca al 5% en promedio).

Tabla 5.2. Variabilidad anual del sistema de CO_2 y grado de saturación en la estación 2, observatorio de Puerto Morelos.

Año	pH	A_T	CV (%)		
			CID	pCO_2	Ω_{Ar}
2016	0.22	0.09	0.70	5.59	6.12
2017	0.30	0.87	0.47	6.43	5.12

Debido al intercambio con la atmósfera, se espera que en aguas marinas superficiales el nivel de pCO_2 sea próximo al valor atmosférico (~400 ppm). Sin embargo, los niveles pCO_2 observados en la Bocana ($294 \pm 20 \mu\text{atm}$; Tabla 5.1), punto de intercambio entre la laguna arrecifal y el mar abierto, y sujeto a fuertes corrientes (Coronado *et al.*, 2007) son claramente inferiores. Esta observación indica que se produce una pérdida de CO_2 del sistema.

La zona de Puerto Morelos está situada en uno de los polos turísticos más importantes de México del mundo. Por ello, ha experimentado una acelerada urbanización y desarrollo turístico (Hernández-Terrones *et al.*, 2015). Este desarrollo ha causado la removilización de nutrientes de los suelos costeros debido a los numerosos cambios de uso del suelo, y a la emisión de nutrientes debido a la descarga de aguas residuales pobremente tratadas (Duarte, 2002). El aumento de los niveles de nitrógeno favorece la eutrofización de las zonas costeras (Rabalais *et al.*, 2008), causando la mayor presencia de fitoplancton y algas. La fotosíntesis de estos organismos consume CO_2 , lo que aumenta el pH del agua de mar y el grado de saturación (Ω). Por lo tanto, en la situación actual, la actividad humana parece tener una influencia negativa en el ecosistema.

Debido a que el $p\text{CO}_2$ es menor que la concentración atmosférica de CO_2 , la zona de estudio parecería actuar como sumidero de CO_2 , pero se requiere de información en otros puntos de la laguna para obtener valores representativos de todo el ecosistema y realizar una estimación realista.

De los organismos calcificadores presentes en Puerto Morelos, sin duda los corales son los de mayor relevancia debido a su capacidad de crear arrecifes. Las actividades del ser humano promueven una recuperación deficiente de los sistemas arrecifales cuando es impactado por algún fenómeno climático. Además, los arrecifes son fuertemente afectados por el uso que se da a sus cuencas de drenaje. El uso intensivo de la tierra y la urbanización generalmente incrementa la escorrentía de contaminantes, nutrientes y partículas de sedimento, que perturban los arrecifes de coral (Mober an Folke, 1999).

Desde un punto de vista estrictamente químico un grado de saturación $\Omega_{\text{Ar}} > 1$ permite la precipitación de $\text{CaCO}_{3(s)}$. Sin embargo, experimentos de laboratorio con el coral *S.pistillata* muestran que la tasa de calcificación aumenta con la saturación, hasta llegar a un óptimo con una $\Omega_{\text{Ar}} > 3$, a partir de la cual no aumenta la tasa de calcificación (Figura 5.1, Gattuso *et al.*, 1998). Por lo tanto, asumiendo que esta afirmación es válida para otros corales, el grado de saturación medio observado en Puerto Morelos es adecuado para la calcificación de los corales.

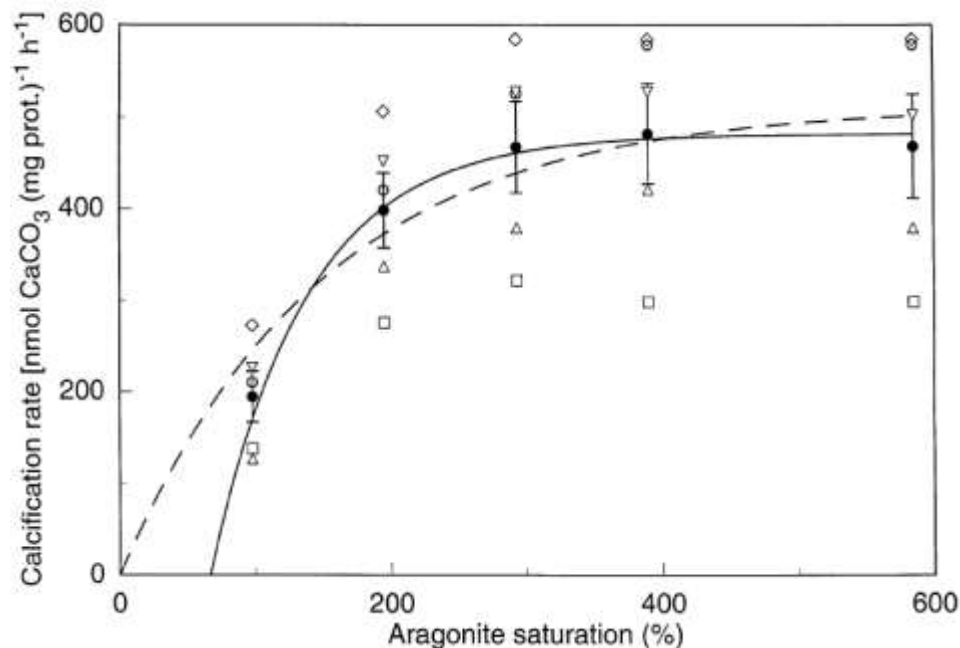


Figura 5.1. Tasa de calcificación de *S. pistillata* como función del porcentaje de saturación del aragonito (%). (•) Promedio de las tasas de calcificación y su error estándar (± 1). La línea negra continua representa el ajuste lineal de los datos. La línea punteada corresponde a una extrapolación de los datos. Fuente: Gattuso *et al.*, 1998.

5.2. Mazatlán

En el caso de las aguas del observatorio de Mazatlán la situación es muy diferente, pues observamos un alto gradiente de concentraciones desde las estaciones marinas (1 y 2) a las del fondo del estero (10 y 11). La Tabla 5.3 muestra la variabilidad del sistema de CO_2 en el Estero de Urías. Como en el caso de Puerto Morelos, la variabilidad es mayor para el pCO_2 , llegando a ser del 61% en las estaciones del fondo del estero el 2017, del 50% en la estación 5 el año 2016 y del 46% en las estaciones 1 y 2 el año 2018. También se observa una variabilidad del CID superior al 10% en las estaciones 10 y 11 el año 2017. En relación con el pH, la variabilidad en el fondo del estero y la estación 5 también es mayor que en las estaciones 1 y 2, pero en estas la variabilidad es muy superior a la observada en Puerto Morelos. Todo ello indica que el observatorio de Mazatlán presenta una complejidad mayor que el de Puerto Morelos y que ambos ecosistemas son claramente contrastantes.

Tabla 5.3. Variabilidad anual del sistema de CO₂' observatorio de Mazatlán.

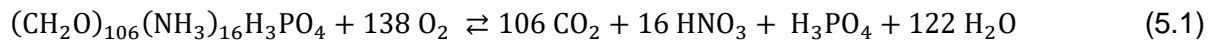
	Año	CV (%)		
		Marinas	Estaciones Estero del Infiernillo	Fondo del Estero
pH	2016	0.12	2.42	0.40
	2017	1.83	3.34	3.80
	2018	1.74	1.41	2.02
	2019	1.01	1.15	2.51
A _T (μmol kg ⁻¹)	2016	1.01	2.81	2.94
	2017	1.37	1.99	6.69
	2018	1.69	4.39	3.13
	2019	1.15	0.13	1.73
CID (μmol kg ⁻¹)	2016	1.37	3.19	4.78
	2017	1.20	3.02	10.68
	2018	4.11	6.61	6.31
	2019	1.22	0.42	1.71
pCO ₂ (μatm)	2016	4.94	50.46	9.78
	2017	9.88	43.61	61.42
	2018	45.91	35.25	35.64
	2019	22.54	4.13	4.87

5.2.1. Fondo del Estero

Las estaciones 10 y 11 están caracterizadas por valores de pH bajos, altos valores de pCO₂ y alcalinidad total, este efecto probablemente causado por la degradación de la materia orgánica. Cuando la disponibilidad de nutrientes es muy alta, los organismos fitoplanctónicos crecen desmesuradamente provocando el incremento de la turbidez del agua e impidiendo que la fotosíntesis no se realice adecuadamente en capas más profundas. Una vez que los organismos mueren, producen un exceso de materia orgánica que al ser consumida y degradada provocando el agotamiento del oxígeno disponible, propiciando que el sistema tienda hacia la hipoxia y posteriormente a la anoxia. Este proceso conocido como eutrofización se ha acelerado y expandido a muchos sistemas acuáticos debido al intenso e inadecuado uso de la tierra, uso de fertilizantes y vertido de efluentes tanto industriales como urbanos (Howarth *et al.*, 2002; Smith *et al.*, 2006; Carpenter *et al.*, 1998; Scott W., 1995).

En sistemas muy productivos, la descomposición bacteriana de la materia orgánica consume grandes cantidades de oxígeno. De esta manera, es posible alcanzar niveles anóxicos, tanto en

el sedimento como en la columna de agua, y niveles elevados de CO₂. El incremento de la acidez y la disminución de oxígeno disuelto están relacionados porque la respiración aeróbica de la materia orgánica consume oxígeno y produce CO₂ en una equivalencia estequiométrica aproximada (Redfield *et al.*, 1963):



El Estero de Urías es un sistema eutrofizado debido a la descarga de aguas residuales urbanas, industriales (principalmente de alimentación), de diversas granjas de camaronicultura, y de la presencia de un manglar bien desarrollado al fondo del estero (Cardoso *et al.*, 2016). Los manglares son ecosistemas clave para los ambientes marinos y costeros tropicales. Están compuestos por árboles y arbustos de especies tolerantes a la salinidad, que crecen en la zona intermareal. Los sedimentos de los manglares son ricos en materia orgánica debido a la alta productividad del mangle y la alta preservación del carbono en estos ecosistemas (Cuellar-Martínez *et al.*, 2020).

Normalmente, los efluentes generados por la camaronicultura se descargan directamente y sin tratamiento a los ecosistemas costeros. Estas aguas contienen una concentración elevada de nutrientes y materia orgánica, lo que cambia el estado trófico del ecosistema y, en casos extremos, se puede alcanzar la anoxia (Biao *et al.*, 2004; Cardoso-Mohedano *et al.*, 2016; Costanzo *et al.*, 2004; Mckinnon *et al.*, 2002; Piñón-Gimate *et al.*, 2009; Suárez-Abelenda *et al.*, 2014).

Se ha registrado condiciones de hipoxia en el fondo del estero, posiblemente causadas por una alta concentración de materia orgánica (Sánchez-Cabeza, comunicación personal). En las aguas del fondo, se genera una gran cantidad de CO₂, que explica los altos valores de pCO₂ y CID observados en las estaciones 10 y 11 (Tabla 4.1). La elevada alcalinidad puede ser causada por i) evaporación, pues las temperaturas son altas y la edad del agua del fondo del estero es grande (~70 días; Cardoso-Mohedano *et al.*, 2015), ii) aportes de los sedimentos de los

manglares, y iii) los efluentes de aguas con alta salinidad provenientes de la granja de camarón (Cardoso-Mohedano *et al.*, 2018).

Como consecuencia de los altos niveles de $p\text{CO}_2$, el grado de saturación del aragonito es próximo al estado de equilibrio ($\Omega_{\text{Ar}} = 1$) y en algunas ocasiones inferior. Lo que dificulta la calcificación, sin embargo algunos organismos tienen mecanismos reguladores del pH en los centros de calcificación (Comeau *et al.*, 2017; Cornwall *et al.*, 2017; Cornwall *et al.*, 2018).

5.2.2. Estero del Infiernillo

En los alrededores de la estación 5 (Estero del Infiernillo) se desarrollan múltiples actividades que vierten nutrientes y materia orgánica al estero (Ferrando y Mendez, 2010; Osuna-López *et al.*, 1986; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001). El Puerto de Mazatlán incluye terminales turísticas, comerciales y petroleras, importantes flotas de pesca (especialmente de camarones y atún) y diversos astilleros. Además, en la zona se encuentran numerosas instalaciones industriales, especialmente dedicadas a la alimentación (harinas y pescado en conserva), y una planta termoeléctrica (Cardoso-Mohedano *et al.*, 2015). Muchas de estas actividades son responsables del vertido de nutrientes y materia orgánica al estero. Esto se agrava por la descarga de residuos urbanos de todo tipo a través del Estero del Infiernillo, cuya boca está próxima a la estación 5, que puede verse altamente incrementada con la esorrentía durante la época de lluvias.

En comparación con las muestras marinas (estaciones 1 y 2), en la estación 5 se observan altos valores de $p\text{CO}_2$ y bajos valores de pH, que pueden ser atribuidos a la degradación de la materia orgánica. En especial, la campaña de octubre de 2016 (Figura 4.9) fue realizada dos días después de intensas lluvias, cuando la estación 5 mostró un valor bajo de pH 7.60 ± 0.02 y alto valor de $p\text{CO}_2$ $1265 \pm 71 \mu\text{atm}$, parecidos a algunos de los observados al fondo del estero. En el caso del aumento de pH en verano del 2017, el acarreo de nutrientes por parte de la lluvia

provocó el incremento del fitoplancton que provocó el aumento de la concentración de oxígeno disuelto y disminución de la acidez por la captura de CO₂.

Sin embargo, la serie de tiempo de pCO₂ en esta estación (Figura 4.7) muestra un comportamiento altamente variable sin claros ciclos estacionales. Esto muy probablemente refleja la complejidad de los procesos que ocurren en esta zona del estero, que requiere un estudio más detallado con la ayuda de otra información, especialmente la presencia de materia orgánica, vertidos de nutrientes y materia orgánica provenientes del Estero del Infiernillo. Finalmente, el grado de saturación muestra un valor promedio ($\Omega_{Ar} \sim 2.00$) intermedio entre el fondo del estero y la zona marina. Desde el punto de vista termodinámico la formación de carbonato de calcio es favorable, pero probablemente no es óptima para la calcificación pues la concentración de [CO₃²⁻] es baja. De acuerdo con Gattuso et. al. (1998) la variación de la tasa de calcificación mediante cambios en la concentración de calcio mostró un incremento exponencial cuando el grado de saturación superó el nivel de saturación del 100% (Figura 5.1). Por lo tanto, en las aguas cercanas al Estero del Infiernillo, es posible que la calcificación no sea satisfactoria por el nivel de saturación bajo.

5.2.3. Estaciones Marinas

De forma general, los valores de los parámetros del sistema de carbonatos son característicos de aguas de mar abierto (Tablas 4.1 y 5.4). Si bien la variabilidad es menor que en el interior del estero, algunos valores de pH son especialmente bajos (~7.70) y de pCO₂ altos (~1000 ppm). En la Bahía de Mazatlán se han observado surgencias durante el invierno y primavera (Herrera-Becerril, 2020). Nuestros resultados muestran que los valores de pH son mínimos y los valores de pCO₂ son máximos en marzo de 2017 y febrero de 2018, sin cambios apreciables de la alcalinidad, compatible con la presencia de surgencias.

Las surgencias son procesos oceanográficos que transportan agua de niveles subsuperficiales hasta la capa superficial del océano por acción del viento. El forzamiento del

viento en el hemisferio norte afecta la capa superficial del océano, que debido a la rotación de la Tierra (fuerza de Coriolis) la columna de agua en movimiento experimenta una rotación de 90° a la derecha en el hemisferio norte con relación a la dirección del viento (Figura 5.2a). Las masas de agua alejadas de la costa son substituidas por aguas profundas (típicamente de ~100m o más; Kämpf y Chapman, 2016) que son más frías, empobrecidas en oxígeno, y enriquecidas en pCO₂ y nutrientes (Figura 5.2b).

En el océano Pacífico se encuentran importantes zonas de surgencias costeras, asociadas a dos importantes centros de alta presión atmosférica: (1) frente a las costas de Oregón, California (EUA) y Baja California (México); y (2) frente a las costas de Chile y Perú (Lara-Lara *et al.*, 2008). En la costa central y meridional del oeste de América del Norte, en invierno se fortalecen los vientos del noroeste, que impulsan aguas superficiales hacia alta mar, lo que induce la surgencia de aguas marinas de profundidad intermedia (100 a 200 m), pobres en O₂ y ricas en CO₂, a la plataforma continental (Feely *et al.*, 2008). En México se observan surgencias en las costas de Baja California, el golfo de California, en cabo Corrientes, el golfo de Tehuantepec y la península de Yucatán. El Pacífico mexicano se encuentra en una de las zonas de mínimo oxígeno más grandes del mundo (Kämpf y Chapman, 2016), en esta zona los valores de oxígeno disminuyen a valores próximos a cero entre 100 y 800 metros de profundidad (Rubach *et al.*, 2017). En consecuencia, los eventos de surgencia pueden causar no tan sólo eventos de hipoxia, si no también aumentos del pCO₂ del agua de mar.

El grado de saturación del aragonito (Ω_{Ar}) en las estaciones marinas en ausencia de surgencias es adecuado para efectuar la calcificación ($\Omega_{Ar} \sim 3.00$), menor al valor promedio en Puerto Morelos (~4.00) y pero cercano a 1.00 durante eventos de surgencia. Los valores promedios de omega aragonito son similares a los observados en Cabo Pulmo, al otro lado de la entrada al Golfo de California. En las costas bañadas por la Corriente de California (Figura 5.3) se ha observado que los niveles de CO₂ son mayores que los atmosféricos y que, en condiciones

de surgencia, las aguas superficiales de la plataforma continental pueden llegar a estar subsaturadas (Feely *et al.*, 2008; Barton *et al.*, 2012; Bednaršek *et al.*, 2017).

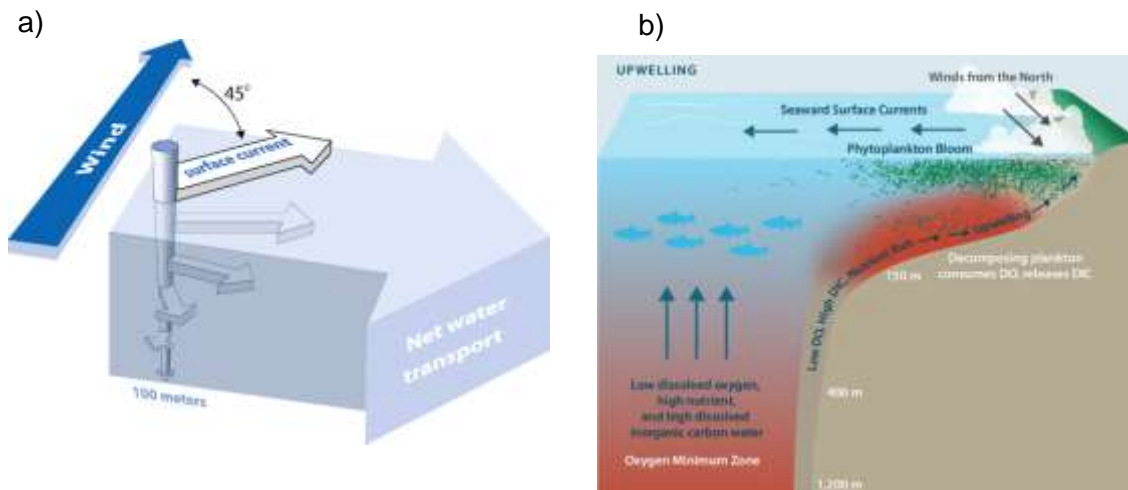


Figura 5.2. (a) Espiral de Ekman. (b) Surgencia costera. Los vientos hacia el ecuador impulsan el flujo ascendente de agua con bajo contenido de oxígeno disuelto (OD), alto contenido de nutrientes y alto contenido de carbono inorgánico disuelto (CID). Modificado de Gewin (2011) por Moni Kovacs. Fuente: Chan *et al.*, 2019.

A nivel global (Tabla 5.4) el grado de saturación en las estaciones 1 y 2 de Mazatlán se encuentran en el rango bajo de promedios mundiales. Es claramente superior a las aguas del Océano Ártico, donde debido a las bajas temperaturas el CO_2 es más soluble, y es similar a las observadas en los Océanos del Sur. Estos resultados preliminares parecen indicar que la zona costera de Mazatlán es especialmente vulnerable a los impactos de la acidificación marina debido a la influencia conjunta de la Corriente de California y la ocurrencia de surgencias costeras. A nivel regional, el sistema de CO_2 Cabo Pulmo (Baja California) muestra también una fuerte perturbación debido a que las mediciones se realizaron a finales de invierno e inicio de primavera, bajo la fuerte influencia de la Corriente de California (Figura 5.3), que está caracterizada por aguas frías, con bajo contenido en oxígeno y altos niveles de pCO_2 (Norzagaray-López *et al.*, 2017).

Tabla 5.4. Valores promedio de los parámetros del sistema de CO₂' a nivel mundial y la región del Golfo de California

Zona	Región	pH	A _T (μmol kg ⁻¹)	CID (μmol kg ⁻¹)	Ω _{Ar}	Referencia
Océano	Ártico	8.23 ± 0.06	2299 ± 27	2069 ± 36	2.41 ± 0.3	¹
	Atlántico Norte	8.12 ± 0.06	2335 ± 48	2040 ± 38	3.47 ± 0.6	¹
	Atlántico Sur	8.10 ± 0.03	2379 ± 36	2045 ± 25	3.70 ± 0.4	¹
	Pacífico Norte	8.10 ± 0.06	2255 ± 34	1959 ± 42	3.30 ± 0.7	¹
	Pacífico Sur	8.07 ± 0.03	2319 ± 35	2003 ± 39	3.52 ± 0.4	¹
	Índico del Norte	8.06 ± 0.03	2298 ± 68	1951 ± 64	3.94 ± 0.2	¹
	Índico del Sur	8.09 ± 0.03	2306 ± 36	1938 ± 54	3.59 ± 0.4	¹
	Océanos del Sur	8.10 ± 0.04	2306 ± 45	2034 ± 77	3.02 ± 0.9	¹
	Ensenada, Baja California	8.032	2315	ND	ND	Hernández-Ayón <i>et al.</i> , 1999.
	Bahía de Mazatlán	8.10 ± 0.09	2263 ± 57	ND	4.1 ± 0.7	Orrante Alcaraz, 2017.
Cabo Pulmo, Baja California Sur	7.93 ± 0.02	ND	ND	2.8 ± 0.11	Norzagaray-López <i>et al.</i> , 2017.	
Bahía de Mazatlán	7.98 ± 0.07	2256 ± 11	1985 ± 38	3.07 ± 0.34	Este trabajo	

Nota: Los valores reportados corresponden a los promedios regionales y su desviación estándar. ND: no disponible. ¹Feely *et al.*, 2009.

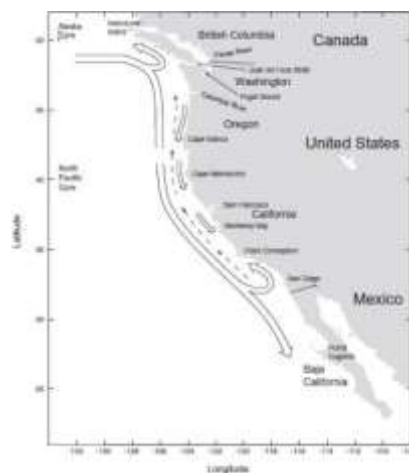


Figura 5.3. Mapa de la Corriente de California. Fuente: Checkley Jr, D. M., & Barth, J. A. (2009).

Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas

“El mal está solo en tu mente y no en lo externo. La mente pura siempre ve solamente lo bueno en cada cosa, pero la mala se encarga de inventar el mal”

Johann Wolfgang von Goethe, poeta alemán, 1749-1832.

6. Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

Este trabajo es el primero en el que se estudia la acidificación marina en los observatorios costeros del cambio global (UNAM) y quizá uno de los a nivel nacional. Las principales conclusiones de este trabajo son:

- 1) Las incertidumbres promedio en la determinación de pH y alcalinidad total por espectrofotometría fueron ± 0.02 y $3.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Estos valores son adecuados para estudiar ecosistemas costeros, donde la variabilidad de estos parámetros es alta.
- 2) La determinación simultánea de pH y alcalinidad total permitió la cuantificación completa del sistema de CO_2 , incluyendo el grado de saturación del aragonito.
- 3) En Puerto Morelos:
 - a. El pH y la alcalinidad total mostraron una variabilidad típica del Mar Caribe. El pCO_2 estimado (promedio = $294 \pm 20 \mu\text{atm}$) fue menor al valor atmosférico ($\sim 400 \mu\text{atm}$), probablemente debido a una alta productividad primaria.
 - b. El grado de saturación del aragonito presentó nivel de sobresaturación de $\Omega_{\text{Ar}} = 4.09 \pm 0.20$, típico de las aguas superficiales del Caribe y adecuado para la calcificación.
- 4) En Mazatlán:
 - a. El fondo del estero tiene aguas ácidas (pH ~ 7.20) y ricas en CO_2 , muy probablemente causado por degradación de materia orgánica. El grado de saturación presentó valores ~ 1.00 , sugiriendo que las condiciones de calcificación no son óptimas.
 - b. En la zona intermedia del estero también se observaron altos niveles de acidez (bajo pH y alto pCO_2), aunque menos ácidos que en el fondo del estero. En al menos un caso, los altos niveles de CO_2 pudieron ser causados por la escorrentía

y degradación de materia orgánica de origen urbano aportados por el Estero del Infiernillo después de fuertes lluvias. Sin embargo, la serie de tiempo confirma que las aportaciones de otras fuentes pueden ser también importantes y se requiere de otro tipo de información para distinguir las posibles causas de la variabilidad.

- c. En las estaciones marinas el sistema de CO_2 mostró una variabilidad típica de mar abierto. Sin embargo, en algunas ocasiones los valores de pH y pCO_2 fueron anormales, muy probablemente debido a la intrusión de aguas ricas en CO_2 aportadas por surgencias de invierno-primavera. El grado de saturación del aragonito presentó niveles de sobresaturación, pero durante estas ocasiones los valores disminuyeron a ~ 1.00 . Debido al efecto posiblemente combinado de los eventos de surgencia y la influencia de las aguas de la Corriente de California. Las aguas de la Bahía de Mazatlán son especialmente vulnerables a los efectos del cambio climático y acidificación marina ocasionado por el consumo acelerado de bienes y recursos naturales.

Perspectivas

La metodología empleada en este trabajo ha permitido cuantificar el sistema de CO_2 y el grado de saturación del aragonito, parámetro clave para el estudio de la calcificación de organismos marinos. Se espera que los observatorios costeros sigan recopilando datos de carbono inorgánico de buena calidad que ayuden a estimar de una manera más completa la dinámica del CO_2 en sus ambientes respectivos.

Si bien la metodología empleada para determinar el pH es de alta calidad, los resultados obtenidos de la alcalinidad pueden ser mejorados. Se debe investigar sobre el uso de técnicas más precisas y automatizadas para medir alcalinidad total, así como la determinación de otros parámetros como el carbono inorgánico disuelto.

En este trabajo se ha puesto la atención en la caracterización del sistema de carbonatos. Sin embargo, el estudio de procesos requiere el conocimiento de otras variables que permitan

atribuir causas a las observaciones. En futuros esfuerzos se propone incorporar en la interpretación de los resultados otras variables ambientales. En particular, las observaciones han puesto de manifiesto la importancia de la degradación de la materia orgánica en el sistema de carbonatos, por lo que sería conveniente complementar trabajos futuros con la puesta en marcha y uso de técnicas de determinación de materia orgánica disuelta y particulada.

La acidificación oceánica está siendo estudiada desde hace algunas décadas y se observan tendencias temporales significativas causadas por el aumento de CO₂ atmosférico, pero se ha prestado menos atención a las zonas costeras. La acidificación costera puede tener importantes impactos sobre los ecosistemas, que brindan numerosos servicios ambientales. La sinergia de la acidificación costera y los impactos antrópicos pueden exacerbar los efectos, por lo que es importante seguir un monitoreo de calidad de ecosistemas con características ambientales contrastantes. Esta observación remarca la necesidad de monitorear con la máxima resolución temporal posible la evolución del carbono inorgánico en los mares mexicanos.

Capítulo 7. Referencias bibliográficas

“Vivimos en un mundo donde nos escondemos para hacer el amor, mientras la violencia se practica a plena luz”

John Lennon, cantante británico, 1940-1980.

7. Referencias bibliográficas

- Alejandro, B. R. (2006). Química analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas. S. y G. editores. México, 220-335.
- AMyD (20 de junio de 2020). Obtenido de Procedimiento de calibración de balanzas: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Practica1b_22582.pdf.
- Álvarez-Borrego, S. (2007). Principios generales del ciclo del carbono en el océano. En I. N. Ecología, *Carbono en ecosistemas acuáticos de México* (págs. 11-28). Ciudad de México.
- Anlauf, H., D'Croz, L., & O'Dea, A. (2011). A corrosive concoction: the combined effects of ocean warming and acidification on the early growth of a stony coral are multiplicative. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 397(1), 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2010.11.009>.
- Anthony, K. R., Kline, D. I., Diaz-Pulido, G., Dove, S., & Hoegh-Guldberg, O. (2008). Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45), 17442-17446. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804478105>.
- Bádenas, B., & Aurell, M. (1999). Arrecifes de coral y concentración de dióxido de carbono: un ejemplo en la didáctica sobre cambio climático. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 7(1), 21-28.
- Barton, A., B. Hales, G.G. Waldbusser, C. Langdon, and R.A. Feely. 2012. The Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: Implications for near-term ocean acidification effects. *Limnology and Oceanography* 57(3):698–710, <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.3.0698>.
- Bednaršek, N., Feely, R.A., Tolimieri, N. *et al.* Exposure history determines pteropod vulnerability to ocean acidification along the US West Coast. *Sci Rep* 7, 4526 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03934-z>.

- Berry, L., Taylor, A. R., Lucken, U., Ryan, K. P., & Brownlee, C. (2002). Calcification and inorganic carbon acquisition in coccolithophores. *Functional Plant Biology*, 29(3), 289-299. <https://doi.org/10.1071/pp01218>.
- Biao, X., Zhuhong, D., & Xiaorong, W. (2004). Impact of the intensive shrimp farming on the water quality of the adjacent coastal creeks from Eastern China. *Marine Pollution Bulletin*, 48(5-6), 543-553. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.10.006>.
- BIOACID (24 de Mayo de 2020). Obtenido de Biological Impacts of Ocean acidification. <https://www.oceanacidification.de/category/downloads-en/?lang=en>
- Blanchon, P., Iglesias-Prieto, R., Jordán Dahlgren, E., & Richards, S. (2010). Arrecifes de coral y cambio climático: vulnerabilidad de la zona costera del estado de Quintana Roo. *Vulnerabilidad de las zonas costeras mexicanas ante el cambio climático. Semarnat-INE, UNAM-ICMyL, Universidad Autónoma de Campeche*, 229-248.
- Breland II, J. A., & Byrne, R. H. (1993). Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(3), 629-641.
- Burke, L. M., Maidens, J., Spalding, M., Kramer, P., & Green, E. (2004). Reefs at Risk in the Caribbean.
- Butler, J. N. (1991). *Carbon dioxide equilibria and their applications*. CRC Press.
- Byrne, R. H., McElligott, S., Feely, R. A., & Millero, F. J. (1999). The role of pHT measurements in marine CO₂-system characterizations. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46(11), 1985-1997.
- Caldeira, K., & Wickett, M. E. (2003). Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425(6956), 365-365.
- Carballo, J. L., Bautista-Guerrero, E., Nava, H., & Cruz-Barraza, J. A. (2010). Cambio climático y ecosistemas costeros. Bases fundamentales para la conservación de los arrecifes de

- coral del Pacífico Este. *La Biodiversidad en Ecosistemas Marinos y Costeros del Litoral de Iberoamérica y el Cambio Climático: I. Red Cyted Biodivmar, La Habana*, 183-193.
- Cardoso-Mohedano, J. G., Bernardello, R., Sanchez-Cabeza, J. A., Molino-Minero-Re, E., Ruiz-Fernández, A. C., & Cruzado, A. (2015). Accumulation of conservative substances in a sub-tropical coastal lagoon. *Estuarine, coastal and shelf science*, 164, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.06.022>.
- Cardoso-Mohedano, J. G., Páez-Osuna, F., Amezcua-Martínez, F., Ruiz-Fernández, A. C., Ramírez-Reséndiz, G., & Sanchez-Cabeza, J. A. (2016). Combined environmental stress from shrimp farm and dredging releases in a subtropical coastal lagoon (SE Gulf of California). *Marine Pollution Bulletin*, 104(1-2), 83-91.
- Cardoso-Mohedano, J. G., Lima-Rego, J., Sanchez-Cabeza, J. A., Ruiz-Fernández, A. C., Canales-Delgadillo, J., Sánchez-Flores, E. I., & Páez-Osuna, F. (2018). Sub-tropical coastal lagoon salinization associated to shrimp ponds effluents. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 203, 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.01.022>.
- Carpenter, S. R., Bolgrien, D., Lathrop, R. C., Stow, C. A., Reed, T., & Wilson, M. A. (1998). Ecological and economic analysis of lake eutrophication by nonpoint pollution. *Australian Journal of Ecology*, 23(1), 68-79.
- Carstensen, J., & Duarte, C. M. (2019). Drivers of pH variability in coastal ecosystems. *Environmental science & technology*, 53(8), 4020-4029. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03655>.
- Castro, G. G., Ayón, J. M. H., Lara, J. R. L., Ávalos, R. S., & Morales, J. A. C. (2017). Importancia del intercambio y reservorios de carbono en los mares y costas mexicanas. *Elementos para Políticas Públicas*, 1(1), 13-24.
- Chan, F., Barth, J., Kroeker, K., Lubchenco, J., & Menge, B. (2019). THE DYNAMICS AND IMPACT OF OCEAN ACIDIFICATION AND HYPOXIA: Insights from Sustained Investigations in the Northern California Current Large Marine

- Ecosystem. *Oceanography*, 32(3), 62-71. Retrieved June 14, 2020, from www.jstor.org/stable/26760084.
- Checkley Jr, D. M., & Barth, J. A. (2009). Patterns and processes in the California Current System. *Progress in Oceanography*, 83(1-4), 49-64. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.07.028>.
- Clayton, T. D., & Byrne, R. H. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(10), 2115-2129. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90048-8](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90048-8).
- Clayton, T. D., Byrne, R. H., Breland, J. A., Feely, R. A., Millero, F. J., Campbell, D. M., ... & Lamb, M. F. (1995). The role of pH measurements in modern oceanic CO₂-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 42(2-3), 411-429.
- Collins, W. D., Ramaswamy, V., Schwarzkopf, M. D., Sun, Y., Portmann, R. W., Fu, Q., ... & Galin, V. Y. (2006). Radiative forcing by well-mixed greenhouse gases: Estimates from climate models in the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report (AR4). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D14). <https://doi.org/10.1029/2005JD006713>.
- Comeau, S., Cornwall, C.E. & McCulloch, M.T. Decoupling between the response of coral calcifying fluid pH and calcification to ocean acidification. *Sci Rep* 7, 7573 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08003-z>.
- Connell, J. H. (1978). Diversity in tropical rain forests and coral reefs. *Science*, 199(4335), 1302-1310.
- Cornwall, C. E., Comeau, S., & McCulloch, M. T. (2017). Coralline algae elevate pH at the site of calcification under ocean acidification. *Global Change Biology*, 23(10), 4245-4256. <https://doi.org/10.1111/gcb.13673>.

- Cornwall CE, Comeau S, DeCarlo TM, Moore B, D’Alexis Q, McCulloch MT. (2018). Resistance of corals and coralline algae to ocean acidification: physiological control of calcification under natural pH variability. *Proc. R. Soc. B* 285: 20181168. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2018.1168>.
- Coronado, C., Candela, J., Iglesias-Prieto, R., Sheinbaum, J., López, M., & Ocampo-Torres, F. J. (2007). On the circulation in the Puerto Morelos fringing reef lagoon. *Coral Reefs*, 26(1), 149-163. <https://doi.org/10.1007/s00338-006-0175-9>.
- Cortés, J. (1997). Biology and geology of eastern Pacific coral reefs. *Coral Reefs*, 16(1), S39-S46.
- Cruse, T. A. (1997). *Reliability-based mechanical design* (Vol. 108). CRC press.
- Costanzo, S. D., O’Donohue, M. J., & Dennison, W. C. (2004). Assessing the influence and distribution of shrimp pond effluent in a tidal mangrove creek in north-east Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 48(5-6), 514-525. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.09.006>.
- Cuellar-Martinez, T., Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J. A., Pérez-Bernal, L., López-Mendoza, P. G., Carnero-Bravo, V., Agraz-Hernández, C.M., Van-Tussenbroek, B., Sandoval-Gil, J., Cardoso-Mohedano, J.G., Vázquez-Molina, Y., (2020). Temporal records of organic carbon stocks and burial rates in Mexican blue carbon coastal ecosystems throughout the Anthropocene. *Global and Planetary Change*, 103215.
- Cuyler, E. E., & Byrne, R. H. (2018). Spectrophotometric calibration procedures to enable calibration-free measurements of seawater calcium carbonate saturation states. *Analytica chimica acta*, 1020, 95-103.
- Dickson, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(6), 609-623. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90121-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90121-7).

- Dickson, A. G., 1990. Standard potential of the $(\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)})$ cell and the dissociation constant of bisulfate ion in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* **22**, 113–127.
- Dickson, A. G. (1992). The development of the alkalinity concept in marine chemistry. *Marine chemistry*, *40*(1-2), 49-63. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90047-E](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90047-E).
- Dickson, A. G. (1993). The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry*, *44*(2-4), 131-142.
- DeValls, T. A., & Dickson, A. G. (1998). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1, 3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *45*(9), 1541-1554.
- Dickson, A. G., Afghan, J. D., & Anderson, G. C. (2003). Reference materials for oceanic CO₂ analysis: A method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*, *80*(2–3), 185–197. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00133-0).
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. North Pacific Marine Science Organization.
- Dickson, Andrew G. (2010). Part 1 : Seawater carbonate chemistry The carbon dioxide system in seawater : equilibrium chemistry and measurements. *Guide to Best Practices for Ocean Acidification Research and Data Reporting*, 1–40. <https://doi.org/10.2777/66906>.
- DeGrandpre, M. D., Hammar, T. R., Smith, S. P., & Sayles, F. L. (1995). In situ measurements of seawater pCO₂. *Limnology and Oceanography*, *40*(5), 969-975.
- DGCS. (27 de Marzo de 2020). DGCS. Obtenido de www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2015_432.html.
- Doney, S. C., Mahowald, N., Lima, I., Feely, R. A., Mackenzie, F. T., Lamarque, J. F., & Rasch, P. J. (2007). Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *104*(37), 14580-14585.
- Duarte, C. M. (2002). The future of seagrass meadows. *Environmental conservation*, *29*(2), 192-

206.

Dunn, W. L., & Shultis, J. K. (2011). *Exploring monte carlo methods*. Elsevier.

Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012)
ISBN 978-0-948926-30-3.

Feely, R. A., Boutin, J., Cosca, C. E., Dandonneau, Y., Etcheto, J., Inoue, H. Y., ... & Metz, N. (2002). Seasonal and interannual variability of CO₂ in the equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(13-14), 2443-2469.

Feely, R. A., Sabine, C. L., Hernandez-Ayon, J. M., Janson, D., & Hales, B. (2008). Evidence for upwelling of corrosive "acidified" water onto the continental shelf. *science*, 320(5882), 1490-1492. DOI: 10.1126/science.1155676.

Feely, R. A., Doney, S. C., & Cooley, S. R. (2009). Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography*, 22(4), 36-47.

Ferrando, A., Esteves, J. L., Elías, R., & Méndez, N. (2010). Intertidal macrozoobenthos in sandy beaches of Bahía Nueva (Patagonia, Argentina) and their use as bioindicators of environmental impact. <http://dx.doi.org/10.3989/scimar.2010.74n2345>.

Frías-Espericueta, M. G., Osuna-López, J. I., Flores-Reyes, S., López-López, G., & Izaguirre-Fierro, G. (2005). Heavy metals in the oyster *Crassostrea corteziensis* from Urias lagoon, Mazatlán, Mexico, associated with different anthropogenic discharges. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 74(5), 996-1002.

Friederich, G. E., Walz, P. M., Burczynski, M. G., & Chavez, F. P. (2002). Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997–1999 El Niño–La Niña event. *Progress in Oceanography*, 54(1-4), 185-203.

García, E. (2004). *Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen: para adaptarlo a las condiciones de la república mexicana/por Enriqueta García* (No. 551.6 G3.).

García-Mendoza, A., de Santiago-Zárate, A., & Baeza-Reyes, A. (2017). DESCRIPCIÓN Y APLICACIÓN DE LA LEY DE LAMBERT-BEER-BOUGER PARA LA DETERMINACIÓN DE

- ETANOL EN TEQUILA, EMPLEANDO INSTRUMENTACIÓN CONSTRUIDA CON MATERIALES DE BAJO COSTO Y ADQUISICIÓN LOCAL. *Anuario Latinoamericano de Educación Química (ALDEQ)*, (32), 13-16.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M., Bourge, I., Romaine, S., & Buddemeier, R. W. (1998). Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global and Planetary Change*, 18(1-2), 37-46.
- Gattuso, J. P., & Lavigne, H. (2009). Approaches and software tools to investigate the impact of ocean acidification. *Biogeosciences*, 6(10), 2121-2133. <https://doi.org/10.5194/bg-6-2121-2009>.
- Gattuso, Jean-Pierre, Jean-Marie Epitalon, Heloise Lavigne, James Orr, Bernard Gentili, Mathilde Hagens, Andreas Hofmann et al. "Package 'seacarb'." (2020).
- Gledhill, D. K., Wanninkhof, R., Millero, F. J., & Eakin, M. (2008). Ocean acidification of the greater Caribbean region 1996–2006. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(C10). <https://doi.org/10.1029/2007JC004629>.
- Gray, S. E. C., DeGrandpre, M. D., Moore, T. S., Martz, T. R., Friederich, G. E., & Johnson, K. S. (2011). Applications of in situ pH measurements for inorganic carbon calculations. *Marine Chemistry*, 125(1-4), 82-90.
- Gray, S. E. C., M. D. DeGrandpre, C. Langdon, and J. E. Corredor (2012), Short-term and seasonal pH, pCO₂ and saturation state variability in a coral-reef ecosystem, *Global Biogeochem. Cycles*, 26, GB3012, doi:10.1029/2011GB004114.
- Harrould-Kolieb, E., & Savitz, J. (2009). *Acidificación: ¿Cómo afecta el CO₂ a los océanos?*. Oceana. *Protegiendo a los océanos del mundo*. 2^a ed. S. Il.: s. n.
- Hernández-Ayón, J. M., Belli, S. L., & Zirino, A. (1999). pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Analytica chimica acta*, 394(1), 101-108. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00207-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00207-X).

- Hernández-Terrones, L. M., Null, K. A., Ortega-Camacho & D., Paytan, A. (2015). Water quality assessment in the Mexican Caribbean: impacts on the coastal ecosystem. *Continental Shelf Research*, 102, 62-72.
- Herrera-Becerril, C.A. (2020). Hipoxia en aguas superficiales de una zona costera a la entrada del Golfo de California (Mazatlán, Sinaloa) [Tesis de Maestría]: Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, (proceso).
- Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P. J., Hooten, A. J., Steneck, R. S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C. D., Sale, P. F., Edwards, A. J., Caldeira, K., Knowlton, N., Eakin, C. M., Iglesias-Prieto, R., Muthiga, N., Bradbury, R. H., Dubi, A., Hatziolos, M. E. (2007). Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *science*, 318(5857), 1737-1742.
- Howarth, R.W., Sharpley, A. & Walker, D. Sources of nutrient pollution to coastal waters in the United States: Implications for achieving coastal water quality goals. *Estuaries* 25, 656–676 (2002). <https://doi.org/10.1007/BF02804898>.
- IIES (1 de Abril de 2020). *iies.unam.mx*. Obtenido de www.iies.unam.mx: <http://www.iies.unam.mx/cambio-global-y-dimensiones-humanas/>
- IPCC (2007). *Cambio climático: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Ginebra, Suiza: Eds. Pachauri, R.K. y Reisinger, A.
- IPCC (2014). *Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de Trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Ginebra, Suiza: Equipo principal de redacción, R.K. Pachauri y L.A. Meyer.
- Jordán-Dahlgren, E., & Rodríguez-Martínez, R. E. (1998). Post-hurricane initial recovery of *Acropora palmata* in two reefs of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Bulletin of Marine Science*, 63(1), 213-228.

- Juárez-Gutiérrez, M. D. C., Propin-Frejomil, E., & Padilla y Sotelo, L. S. (1995). La concentración regional de la población costera en México entre 1930 y 1990. *Revista Geográfica*, (122), 19.
- Kämpf, J. & Chapman, P. (2016). *Upwelling systems of the world* (p. 433). Springer International Publishing. Switzerland 433 p.
- Kleypas, J. A., Buddemeier, R. W., Archer, D., Gattuso, J. P., Langdon, C., & Opdyke, B. N. (1999). Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *science*, 284(5411), 118-120.
- Kleypas, J. A., & Eakin, C. M. (2007). Scientists' perceptions of threats to coral reefs: results of a survey of coral reef researchers. *Bulletin of Marine Science*, 80(2), 419-436.
- Kroeker, K. J., Kordas, R. L., Crim, R. N., & Singh, G. G. (2010). Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean acidification on marine organisms. *Ecology letters*, 13(11), 1419-1434.
- Lankford, R. R. (1977). Coastal lagoons of Mexico their origin and classification. In *Estuarine processes* (pp. 182-215). Academic Press.
- Lara-Lara, J.R., Arenas-Fuentes, V., Bazán-Guzmán, C., Díaz-Castañeda, V., Escobar-Briones, E., García-Abad, M.C., Gaxiola-Castro, G., Robles-Jarero, G., Sosa-Ávalos, R., Soto-González, L.A., Tapia-García, M., Valdez-Holguín, J.E., Bezaury-Creel, J., Millán-Núñez, R. (2008). Los ecosistemas marinos, en *Capital natural de México*, vol. I: Conocimiento actual de la biodiversidad. Conabio, México, 135-159 p.
- Lee, K., & Millero, F. J. (1995). Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(11-12), 2035-2061.
- Lee, K., Millero, F. J., Byrne, R. H., Feely, R. A., & Wanninkhof, R. (2000). The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater. *Geophysical Research Letters*, 27(2), 229-232.

- Lewis, G. N., & Randall, M. (1961). *Thermodynamics*; revised by K. S. Pitzer and L. Brewer: McGraw-Hill: New York.
- Ley, Y. M., Osuna, F. P., & Vizacarra, R. P. (2000). Suspended and bed load sediment transport through a coastal lagoon entrance in Mazatlán, Sinaloa, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 16(1), 27-36.
- Liu, X., Patsavas, M. C., & Byrne, R. H. (2011). Purification and characterization of meta-cresol purple for spectrophotometric seawater pH measurements. *Environmental science & technology*, 45(11), 4862-4868.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G., & Keeling, C. D. (1999, March). Ocean pCO₂ calculated from DIC, TA, and the Mehrbach equations for K₁ and K₂: Validation using laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. In *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* (Vol. 217, pp. U848-U848). 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G., & Keeling, C. D. (2000). Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine chemistry*, 70(1-3), 105-119. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00022-0).
- Madshus, I. H. (1988). Regulation of intracellular pH in eukaryotic cells. *Biochemical journal*, 250(1), 1.
- Mallela J (2013) Calcification by Reef-Building Sclerobionts. *PLoS ONE* 8(3): e60010. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0060010>.
- Marinone, S. G. (2003). A three-dimensional model of the mean and seasonal circulation of the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C10).
- Martínez Galarza, R.A. (2018). Determinación del nivel de acidez en medios marinos simulados por espectrofotometría y microsensores selectivos (micro-ISE) de estado sólido [Tesis de Licenciatura]: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 109 p.

- Merino Ibarra, M., & Otero Dávalos, L. (1991). *Atlas ambiental costero Puerto Morelos-Quintana Roo* (No. EQ/574.5263 M4).
- Merino Ibarra, M. (1992). *Afloramiento en la plataforma de Yucatán estructura y fertilización* (No. Q/551.48097267 M4).
- McElligott, S., Byrne, R. H., Lee, K., Wanninkhof, R., Millero, F. J., & Feely, R. A. (1998). Discrete water column measurements of CO₂ fugacity and pHT in seawater: A comparison of direct measurements and thermodynamic calculations. *Marine Chemistry*, 60(1-2), 63-73.
- McKinnon, A. D., Trott, L. A., Cappo, M., Miller, D. K., Duggan, S., Speare, P., & Davidson, A. (2002). The trophic fate of shrimp farm effluent in mangrove creeks of North Queensland, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(4), 655-671. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.9935>.
- Millero, F. J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 661-677.
- Moberg, F., & Folke, C. (1999). Ecological goods and services of coral reef ecosystems. *Ecological economics*, 29(2), 215-233. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00354-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00354-O).
- Montaño-Ley, Y., Peraza-Vizcarra, R., & Páez-Osuna, F. (2008). Tidal hydrodynamics and their implications for the dispersion of effluents in Mazatlán Harbor: An urbanized shallow coastal lagoon. *Water, air, and soil pollution*, 194(1-4), 343.
- Morales, E. S., & Arriaga, E. R. (1998). Zooplacton e hidrodinámica en zonas litorales y arrecifales de Quintana Roo, México. *Hidrobiológica*, 8(1), 19-32.
- Moberg, F., & Folke, C. (1999). Ecological goods and services of coral reef ecosystems. *Ecological economics*, 29(2), 215-233. [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(99\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(99)00009-9).
- Mosley, L. M., Husheer, S. L., & Hunter, K. A. (2004). Spectrophotometric pH measurement in estuaries using thymol blue and m-cresol purple. *Marine Chemistry*, 91(1-4), 175-186.
- Mucci, A. (1983). The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities,

- temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 283(7), 780-799.
- Mulhall, M. (2008). Saving the rainforest of the sea: An analysis of international efforts to conserve coral reefs. *Duke Envtl. L. & Pol'y F.*, 19, 321.
- Müller, J. D., & Rehder, G. (2018). Metrology of pH Measurements in Brackish Waters—Part 2: Experimental Characterization of Purified meta-Cresol Purple for Spectrophotometric pH Measurements. *Frontiers in Marine Science*, 5, 177.
- Nand, V., & Ellwood, M. J. (2018). A simple colorimetric method for determining seawater alkalinity using bromophenol blue. *Limnology and Oceanography: Methods*, 16(7), 401-410.
- NOM-010-SCFI-1994 “Instrumentos de medición - Instrumentos para pesar de funcionamiento no automático - Requisitos técnicos y metrológicos”.
- Norzagaray-López, C. O., Hernández-Ayón, J. M., Calderon Aguilera, L. E., Reyes-Bonilla, H., Chapa-Balcorta, C., & Ayala-Bocos, A. (2017). Aragonite saturation and pH variation in a fringing reef are strongly influenced by oceanic conditions. *Limnology and Oceanography*, 62(6), 2375-2388. <https://doi.org/10.1002/lno.10571>.
- Ochoa-Izaguirre, M. J., Carballo, J. L., & Páez-Osuna, F. (2002). Qualitative changes in macroalgal assemblages under two contrasting climatic conditions in a subtropical estuary. *Botanica Marina*, 45(2), 130-138.
- Odum, H., & Odum, E. (1955). Trophic Structure and Productivity of a Windward Coral Reef Community on Eniwetok Atoll. *Ecological Monographs*, 25(3), 291-320. doi:10.2307/1943285.
- Opdyke, B. N., & Wilkinson, B. H. (1993). Carbonate mineral saturation state and cratonic limestone accumulation. *American Journal of Science*, 293(3), 217-234. <https://doi.org/10.2475/ajs.293.3.217>.

- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., ... & Key, R. M. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059), 681-686.
- Orrante Alcaraz, J.C. (2017). Calcificación y cobertura de calcificadores secundarios en ecosistemas arrecifales y rocosos del Pacífico Este [Tesis de Maestría]: Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán, Universidad Nacional Autónoma de México, 109 p.
- Osuna-López, I., & Páez-Osuna, F. (1986). Contaminación térmica, un peligro potencial. *Ciencias del Mar*, 8, 44-49.
- Páez-Osuna, F., Guerrero-Galván, S. R., Ruiz-Fernández, A. C., & Espinoza-Angulo, R. (1997). Fluxes and mass balances of nutrients in a semi-intensive shrimp farm in north-western Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 34(5), 290-297.
- Páez-Osuna, F. (2001). The environmental impact of shrimp aquaculture: causes, effects, and mitigating alternatives. *Environmental Management*, 28(1), 131-140.
- Patsavas, M. C., Byrne, R. H., & Liu, X. (2013). Purification of meta-cresol purple and cresol red by flash chromatography: Procedures for ensuring accurate spectrophotometric seawater pH measurements. *Marine Chemistry*, 150, 19-24.
- Perez, F. F., & Fraga, F. (1987). The pH measurements in seawater on the NBS scale. *Marine Chemistry*, 21(4), 315-327.
- Pierrot, D., Wallace, D., Lewis, E., Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, R., ... & Wallace, D. W. R. (2011). MS Excel program developed for CO₂ system calculations.
- Piñón-Gimate, A., Soto-Jiménez, M. F., Ochoa-Izaguirre, M. J., García-Pagés, E., & Páez-Osuna, F. (2009). Macroalgae blooms and $\delta^{15}\text{N}$ in subtropical coastal lagoons from the Southeastern Gulf of California: Discrimination among agricultural, shrimp farm and sewage effluents. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), 1144-1151. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.004>.

- Price, N. N., Martz, T. R., Brainard, R. E., & Smith, J. E. (2012). Diel variability in seawater pH relates to calcification and benthic community structure on coral reefs. *PloS one*, 7(8). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0043843>.
- R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- Rabalais, N. N., Turner, R. E., Díaz, R. J., & Justić, D. (2009). Global change and eutrophication of coastal waters. *ICES Journal of Marine Science*, 66(7), 1528-1537.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A. (1963). The Influence of Organisms on the Chemical Composition of Seawater. In: Hill, M.N., Ed., *The Sea*, Interscience, New York, 26-77.
- Ries, J. B., Cohen, A. L., & McCorkle, D. C. (2009). Marine calcifiers exhibit mixed responses to CO₂-induced ocean acidification. *Geology*, 37(12), 1131-1134.
- Robert-Baldo, G. L., Morris, M. J., & Byrne, R. H. (1985). Spectrophotometric determination of seawater pH using phenol red. *Analytical Chemistry*, 57(13), 2564-2567. <https://doi.org/10.1021/ac00290a030>.
- Rodríguez-Ibáñez, C., Álvarez-Borrego, S., Marinone, S. G., & Lara-Lara, J. R. (2013). The Gulf of California is a source of carbon dioxide to the atmosphere. *Ciencias Marinas*, 39(2), 137-150.
- Rubach, H. M., Ayón, J. M. H., & Martin, E. J. B. (2017). Aguas oceánicas subsuperficiales sin oxígeno, pero abundantes en carbono inorgánico y nutrientes, frente a las costas del Pacífico de México. *Elementos para Políticas Públicas*, 1(1), 25-34.
- Rucker, J. B., & Carver, R. E. (1969). A survey of the carbonate mineralogy of cheilostome Bryozoa. *Journal of Paleontology*, 791-799.
- Ruíz-Rentería, F., van Tussenbroek, B. I., & Jordán-Dahlgren, E. (1998). Puerto Morelos, Quintana Roo, Mexico. *CARICOMP: Caribbean coral reef, seagrass, and mangrove sites. Special Report UNESCO, Paris*, 57-66.

- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., ... & Millero, F. J. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *science*, 305(5682), 367-371.
- Sanchez-Cabeza, J. A., Díaz-Asencio, M., & Ruiz-Fernández, A. C. (2012). Radiocronología de sedimentos costeros utilizando 210Pb: modelos, validación y aplicaciones. *Organismo Internacional de Energía Atómica, Centro Internacional de Viena*.
- Sanchez-Cabeza, J. A., Álvarez Sánchez, L. F., Cardoso-Mohedano, J. G., Escalante Mancera, E., Díaz-Asencio, M., López-Rosas, H., Machain-Castillo, M. L., Merino-Ibarra, M., Ruiz-Fernández, A. C., Alonso-Rodríguez, R., Gómez-Ponce, M. A., Ávila, E., Rico-Esenaro, S., Gómez-Realí, M. Á., Herrera-Becerril, C. A., & Grutter, M. (2019). A low-cost long-term model of coastal observatories of global change. *Journal of Operational Oceanography*, 12(1), 34–46. <https://doi.org/10.1080/1755876X.2018.1533723>.
- Sheppard, C., Al-Husiani, M., Al-Jamali, F., Al-Yamani, F., Baldwin, R., Bishop, J., Benzoni, F., Dutrieux, E., Dulvy, N.K., Durvasula, S.R.V., Jones, D.A., Loughland, R., Medio, D., Nithyanandan, M., Pilling, G.M., Polikarpov, I., Price, A.R.G., Purkis, S., Riegl, B., Saburova, M., Namin, K.S., Taylor, O., Wilson, S., & Zainal, K. (2010). The Gulf: a young sea in decline. *Marine Pollution Bulletin*, 60(1), 13-38. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.10.017>.
- Schuenemeyer, J. H., & Drew, L. J. (2011). *Statistics for earth and environmental scientists*. John Wiley & Sons.
- Scott W. Nixon (1995) Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns, *Ophelia*, 41:1, 199-219, DOI: 10.1080/00785236.1995.10422044.
- Smith, V. H., Joye, S. B., & Howarth, R. W. (2006). Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnology and oceanography*, 51(1part2), 351-355.
- Spalding, M., Spalding, M. D., Ravilious, C., & Green, E. P. (2001). *World atlas of coral reefs*. Univ of California Press.
- Soto-Jiménez, M. F., & Páez-Osuna, F. (2001). Distribution and normalization of heavy metal

- concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53(3), 259-274.
- Suárez-Abelenda, M., Ferreira, T. O., Camps-Arbestain, M., Rivera-Monroy, V. H., Macías, F., Nóbrega, G. N., & Otero, X. L. (2014). The effect of nutrient-rich effluents from shrimp farming on mangrove soil carbon storage and geochemistry under semi-arid climate conditions in northern Brazil. *Geoderma*, 213, 551-559. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.08.007>.
- Sylvan, J. C. (2010). How to Protect A Coral Reef: The Public Trust Doctrine and the Law of the Sea. *Sustainable Development Law & Policy*, 7(1), 12.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., MetzI, N., Tilbrook, B., ... & Olafsson, J. (2002). Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(9-10), 1601-1622. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6).
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., Newberger, T., ... & Munro, D. R. (2014). Climatological distributions of pH, pCO₂, total CO₂, alkalinity, and CaCO₃ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry*, 164, 95-125. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.004>.
- Wallace, R. B., Baumann, H., Grear, J. S., Aller, R. C., & Gobler, C. J. (2014). Coastal ocean acidification: The other eutrophication problem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 148, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.05.027>.
- Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., & Dickson, A. G. (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106(1-2), 287-300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>.
- Wright, R. F., & Dillon, P. J. (2008). Role of climate change in recovery of acidified surface waters. <https://doi.org/10.5194/hess-12-333>.

Wuebbles, D. J., Fahey, D. W., & Hibbard, K. A. (2017). Climate science special report: fourth national climate assessment, volume I. <https://doi.org/10.7930/J0J964J6>.

Yao, W., & Byrne, R. H. (1998). Simplified seawater alkalinity analysis: Use of linear array spectrometers. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(8), 1383-1392.

Zeebe, R. E., & Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes* (No. 65). Gulf Professional Publishing.

Capítulo 8. Anexos

“Aunque el miedo tenga más argumentos, elige siempre la
esperanza”

Séneca, filósofo romano, 4 a.C – 65 d.C.

8. Anexos

Anexo 1. Absortividades molares (ϵ_i) y constante de disociación pK_a del indicador púrpura de m-Cresol para el cálculo de pH espectrofotométrico. La salinidad se ajustó a 35 PSU con agua de mar sintética de acuerdo con la mezcla reportada por (DelValls & Dickson, 1998). Las incertidumbres de las constantes fueron calculadas mediante la ley de propagación cuadrática de incertidumbres utilizando el software Excel®.

ϵ_i	ϵ_i (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	$u(\epsilon_i)$	% $u_{rel.}$
434 ϵ_{HIn}	16994	58	0.3
578 ϵ_{HIn}	852	45	5.2
578 ϵ_{In}	36838	138	0.4
434 ϵ_{In}	2483	37	1.5

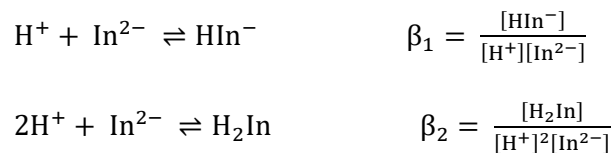
	e_i	$u(e_i)$	% $u_{rel.}$
$e_1 = (578\epsilon_{HIn} / 434\epsilon_{HIn})$	0.050	0.003	5.3
$e_2 = (578\epsilon_{In} / 434\epsilon_{HIn})$	2.17	0.01	0.5
$e_3 = (434\epsilon_{HIn} / 434\epsilon_{HIn})$	0.146	0.002	1.5

	Valor	$u(pK_a)$	% $u_{rel.}$
pK_a	7.90	0.03	0.04

Demostración matemática de la ecuación de cálculo de pH espectrofotométrico obtenida a partir del balance de masa, constantes de formación global y ley de aditividades.

El agua de mar es un medio ideal para emplear indicadores colorimétricos sensibles a los cambios de pH. Como la concentración de elementos traza es muy baja, se observan cambios mínimos en las propiedades fisicoquímicas del indicador (Baldo, Morris, & Byrne, 1985). La elección adecuada del indicador depende del pH de la muestra. De manera general, se recomienda trabajar en un intervalo de ± 1 el valor del pK_a . Generalmente, estos indicadores presentan más de dos formas químicas en disolución acuosa, y cada una de ellas tiene distintos

espectros de absorción. Para el púrpura de m-Cresol, las constantes de formación global para de los equilibrios de protonación del polireceptor (In^{2-}) son:



Como la fuerza iónica del medio generalmente está fijada por la salinidad del agua de mar, los coeficientes de actividad adquieren un valor determinado. Dada esta condición, la constante aparente de formación global queda expresada en función de concentraciones molares efectivas. El balance de masa asociado a la concentración total del indicador es:

$$C_{\text{In}} = [\text{In}^{2-}] + [\text{HIn}^-] + [\text{H}_2\text{In}]$$

Sustituyendo los términos de concentración molar despejados de las constantes de formación global se tiene:

$$C_{\text{In}} = [\text{In}^{2-}] + \beta_1[\text{H}^+][\text{In}^{2-}] + \beta_2[\text{H}^+]^2[\text{In}^{2-}]$$

Factorizando la concentración molar del polireceptor $[\text{In}^{2-}]$:

$$C_{\text{In}} = [\text{In}^{2-}]\{1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2\}$$

La concentración total queda expresada en función de una relación polinomial que depende del pH, y que puede simplificarse de la siguiente manera:

$$C_{\text{In}} = [\text{In}^{2-}]\alpha_{\text{In}(\text{H})}$$

donde $\alpha_{\text{In}(\text{H})}$ es el coeficiente de especiación en medio homogéneo de la especie In^{2-} con respecto a la partícula intercambiada H^+ , en donde: $\alpha_{\text{In}(\text{H})} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2$. Dicha función permite sistematizar los cálculos de concentraciones molares efectivas (Baeza Reyes, 2011).

Por otra parte, la absorbancia de una disolución del indicador es la suma de absorbancias de cada una de las formas químicas presentes, que a su vez, están relacionadas con la concentración molar de la ley de Lamber-Beer-Bouger. Para el púrpura de m-Cresol la absorbancia puede expresarse como:

$$a_{\lambda} = \{ \lambda \varepsilon_{\text{In}^{2-}} [\text{In}^{2-}] + \lambda \varepsilon_{\text{HIn}^{-}} [\text{HIn}^{-}] + \lambda \varepsilon_{\text{H}_2\text{In}} [\text{H}_2\text{In}] \} b$$

donde a_{λ} es la absorbancia de la disolución a la longitud de onda λ , $\lambda \varepsilon_i$ es el coeficiente de absorptividad molar de la especie i a esa longitud de onda, y b es la longitud del paso óptico de la celda.

Sustituyendo los términos de concentración molar obtenidos de las constantes aparentes de formación global:

$$\frac{a_{\lambda}}{b} = \{ \lambda \varepsilon_{\text{In}^{2-}} [\text{In}^{2-}] + \lambda \varepsilon_{\text{HIn}^{-}} \beta_1 [\text{In}^{2-}] [\text{H}^{+}] + \lambda \varepsilon_{\text{H}_2\text{In}} \beta_2 [\text{In}^{2-}] [\text{H}^{+}]^2 \}$$

Factorizando la concentración molar del polireceptor $[\text{In}^{2-}]$

$$\frac{a_{\lambda}}{b} = [\text{In}^{2-}] \{ \lambda \varepsilon_{\text{In}^{2-}} + \lambda \varepsilon_{\text{HIn}^{-}} \beta_1 [\text{H}^{+}] + \lambda \varepsilon_{\text{H}_2\text{In}} \beta_2 [\text{H}^{+}]^2 \}$$

Ahora bien, cuando se determina la absorbancia de una disolución, normalmente se conoce la concentración analítica del indicador y la longitud de paso óptico de la celda. Considerando estas dos variables constantes, se puede definir a la absorbancia de la siguiente manera (A_{λ}):

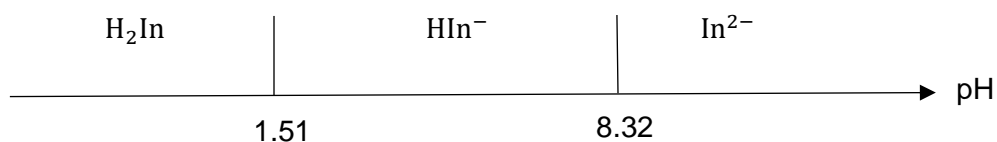
$$A_{\lambda} = \frac{a_{\lambda}}{b C_{\text{In}}}$$

Dividiendo entre la concentración total, la relación queda expresada como:

$$A_{\lambda} = \frac{a_{\lambda}}{b C_{\text{In}}} = \frac{\lambda \varepsilon_{\text{In}^{2-}} + \lambda \varepsilon_{\text{HIn}^{-}} \beta_1 [\text{H}^{+}] + \lambda \varepsilon_{\text{H}_2\text{In}} \beta_2 [\text{H}^{+}]^2}{1 + \beta_1 [\text{H}^{+}] + \beta_2 [\text{H}^{+}]^2}$$

$$A_{\lambda} = \{ \lambda \varepsilon_{\text{In}^{2-}} + \lambda \varepsilon_{\text{HIn}^{-}} \beta_1 [\text{H}^{+}] + \lambda \varepsilon_{\text{H}_2\text{In}} \beta_2 [\text{H}^{+}]^2 \} \Phi_{\text{In}}$$

La ecuación hace posible determinar la concentración molar efectiva de protones libres solvatados, considerando la formación de las especies H_2In , HIn^{-} e In^{2-} debido que su especiación depende del pH. Considerando lo anterior, el diagrama unidimensional de zonas de predominio *DUZP* para las formas químicas del indicador es:



Si $\text{pH} > 1.51$, la concentración molar de H_2In disminuye por lo que la ecuación puede aproximarse a:

$$A_\lambda \approx \frac{\lambda \varepsilon_{\text{In}} + \lambda \varepsilon_{\text{HIn}} \beta_1 [\text{H}^+]}{1 + \beta_1 [\text{H}^+]}$$

Definiendo $R = \frac{A_{\lambda_2}}{A_{\lambda_1}}$, es decir la absorbancia a la longitud de onda $\lambda_2 = 578 \text{ nm}$ y $\lambda_1 = 434 \text{ nm}$ se

llega a la relación:

$$R = \frac{2\varepsilon_{\text{In}} + 2\varepsilon_{\text{HIn}}\beta_1[\text{H}^+]}{1\varepsilon_{\text{In}} + 1\varepsilon_{\text{HIn}}\beta_1[\text{H}^+]} = \frac{A_{\lambda_2}}{A_{\lambda_1}}$$

De la ecuación, es posible despejar la concentración de $[\text{H}^+]$ dividiendo por $1\varepsilon_{\text{HIn}}$:

$$R = \frac{\frac{2\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}} + \frac{2\varepsilon_{\text{HIn}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}\beta_1[\text{H}^+]}{\frac{1\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}} + \beta_1[\text{H}^+]}$$

Reacomodando la ecuación anterior, para que el pH quede en función de los coeficientes de absorptividad molar y de la constante aparente de formación global β_1 :

$$[\text{H}^+]\beta_1 = \frac{\frac{2\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}} - R \frac{1\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}}{R - \frac{2\varepsilon_{\text{HIn}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}}$$

Aplicando el operador logaritmo, y reacomodando:

$$\log[\text{H}^+] + \log \beta_1 = \log \left(\frac{\frac{2\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}} - R \frac{1\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}}{R - \frac{2\varepsilon_{\text{HIn}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}} \right)$$

$$\log[\text{H}^+] = -\log \beta_1 + \log \left(\frac{\frac{2\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}} - R \frac{1\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}}{R - \frac{2\varepsilon_{\text{HIn}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}} \right)$$

$$\text{pH} = \log \beta_1 + \log \left(\frac{R - \frac{2\varepsilon_{\text{HIn}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}}{\frac{2\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}} - R \frac{1\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{R - \frac{2\varepsilon_{\text{HIn}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}}{\frac{2\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}} - R \frac{1\varepsilon_{\text{In}}}{1\varepsilon_{\text{HIn}}}} \right)$$

Además, $\beta_1 = K_a^{-1}$; $\log \beta_1 = \text{pK}_a$. La ecuación permite determinar el pH de una disolución acuosa que contenga al indicador, conocidos los coeficientes de absorptividad molar, el cociente

$R = \frac{A_{\lambda_2}}{A_{\lambda_1}} = \frac{A_{578}}{A_{434}}$ y cologaritmo de la constante de disociación pK_a aparente del par conjugado ácido

- base HIn^- / In^{2-} .

Anexo 2. Scripts generados para la captura de datos y cálculos del sistema de CO₂'.**2.1. pH****2.1.1. Captura de datos**

```
##### Captura de datos para cálculos de pH #####

rm(list = ls())
dev.off()
library(readxl)

#### informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"
wd.datos <- paste0(wd, "datos/")
wd.muestras <- paste0(wd, "muestras/")

#### acciones preliminares ####
tipo <- "ph"
setwd(wd)

#### archivo de muestras ####
setwd(wd.muestras)
nombre.muestras <- list.files(wd.muestras, "muestras")
if (length(nombre.muestras) > 1) stop("Hay demasiados archivos de muestras. Pasar los
archivos antiguos a /old.")
m <- read.csv(nombre.muestras, stringsAsFactors = FALSE)

# se abren corchetes para esperar la entrada de información
{
  ## carpeta de medidas
  directorio <- readline("Nombre de la carpeta de trabajo (p.e. 20190903): ")
  wd.espectros <- paste0(wd, "espectros/", tipo, "/", directorio, "/")

  #### constantes ####
  setwd(wd.espectros)
  nombre.constantes <- list.files(wd.espectros, "xls")
  if (length(nombre.constantes) != 1) stop("Debe haber un (solo) archivo de constantes")
  con <- as.data.frame(read_xlsx(nombre.constantes))
  rownames(con) <- con$constante
  sal.batch <- con["sal.batch", "valor"]
  sal.buffer <- con["sal.buffer", "valor"]

  # datos
  nombre.datos <- paste0("datos.", tipo, ".", directorio, ".csv")

  #### lectura de información de los espectros ####
  setwd(wd.espectros)
  espectro <- list.files(pattern = ".CSV")
  n.espectro <- length(espectro)
  fecha.medida <- as.Date(directorio, format = "%Y%m%d")

  observatorio <- numero <- analisis <- fecha.muestra <- numeric()
  for (i in 1:n.espectro){
    a <- unlist(strsplit(espectro[i], split = "\\."))
    observatorio[i] <- a[1]
    numero[i] <- a[2]
    analisis[i] <- a[3]
    fecha.muestra[i] <- a[4]
  }
  estacion <- paste0(observatorio, ".", numero)
  # el codigo de muestra del archivo muestras es:
  muestra <- paste0(estacion, ".", fecha.muestra)

  #### seleccion del tipo de muestra ####
  # batch
  linea.batch <- which(tolower(observatorio) == "batch")
  # buffer
  linea.buffer <- which(tolower(observatorio) == "buffer")
}
```



```

# muestra y batch
linea.muestra <- 1:n.espectro

#### datos de las muestras ####
# inicializamos las variables de muestras
fechahora.muestra <- sal.muestra <- tem.muestra <- rep(NA, n.espectro)
for (i in linea.muestra){
  if(i %in% linea.batch) next
  if(i %in% linea.buffer) next
  if(!(muestra[i] %in% m$muestra)) {
    texto <- paste0("No se encuentra la muestra ", muestra[i])
    stop(texto)
  }
  fechahora.muestra[i] <- m$date.utc [m$muestra == muestra[i]]
  sal.muestra[i] <- m$salinidad [m$muestra == muestra[i]]
  tem.muestra[i] <- m$temperatura[m$muestra == muestra[i]]
}

#### entrada manual de datos experimentales de las muestras ####
# hacemos el proceso para muestras, batch y buffer (nombres únicos)
muestra1 <- unique(muestra[linea.muestra])
n.muestras <- length(muestra1)

# inicializamos las nuevas variables
hora.medida <- tem.analisis <- sal.analisis <- comentario <- fechahora.medida <-
rep(NA, n.muestras)

for (i in 1:length(muestra1)){
  cat("Entra la información de la muestra ", muestra1[i])
  hora.medida[i] <- readline("Hora de medida (local) (hh:mm:ss) (puede estar en
blanco): ")
  fechahora.medida[i] <- paste(fecha.medida, hora.medida[i])
  tem.analisis[i] <- readline("Temperatura de medida (C): ")
  comentario[i] <- readline("Entra un comentario (puede estar en blanco): ")
}

#### lectura de las absorbancias de las muestras ####
espectro.columnas <- c("longitud", "absorbancia", "absorbancia.u")
abs.434 <- abs.434.u <- abs.578 <- abs.578.u <-
abs.730 <- abs.730.u <- rep(0, n.espectro)
for (i in 1:n.espectro){
  # a veces el equipo nos da ficheros con tabuladores
  # leemos la primera linea para saber si hay comas o no
  aux <- readLines(espectro[i], skipNul = TRUE, n = 1)
  aux2 <- grep(pattern = ",", aux)
  if(!identical(aux2, integer(0))) a2 <- read.csv (espectro[i], header = TRUE,
skipNul = TRUE)
  if( identical(aux2, integer(0))) a2 <- read.table(espectro[i], header = TRUE,
skipNul = TRUE, sep = "\t")

  colnames(a2) <- espectro.columnas
  abs.434 [i] <- a2$absorbancia [a2$longitud == 434]
  abs.434.u[i] <- a2$absorbancia.u[a2$longitud == 434]
  abs.578 [i] <- a2$absorbancia [a2$longitud == 578]
  abs.578.u[i] <- a2$absorbancia.u[a2$longitud == 578]
  if (tail(a2$longitud, 1) >= 730) {
    abs.730[i] <- a2$absorbancia [a2$longitud == 730]
    abs.730.u[i] <- a2$absorbancia.u[a2$longitud == 730]
  }
}

#### construcción y escritura de la tabla de datos ####
# datos por muestra
sal.analisis <- sal.muestra
datos.muestra <- data.frame(muestra = muestra1, fechahora.medida,
tem.analisis, comentario)

# datos por espectro
# para el batch y el buffer (de constantes)
sal.analisis[linea.batch] <- sal.batch
sal.analisis[linea.buffer] <- sal.buffer

```

```

# constantes
e1 <- con["mcsol.e1", "valor"]
e2 <- con["mcsol.e2", "valor"]
e3 <- con["mcsol.e3", "valor"]
pka <- con["mcsol.pka", "valor"]
e1.u <- con["mcsol.e1", "u"]
e2.u <- con["mcsol.e2", "u"]
e3.u <- con["mcsol.e3", "u"]
pka.u <- con["mcsol.pka", "u"]

datos.espectro <- data.frame(muestra, espectro, estacion, observatorio,
                             sal.analisis,
                             fechahora.muestra, sal.muestra, tem.muestra,
                             abs.434, abs.434.u, abs.578, abs.578.u,
                             abs.730, abs.730.u,
                             e1, e2, e3, pka, e1.u, e2.u, e3.u, pka.u)

# todos los datos
datos <- merge(datos.muestra, datos.espectro, by = "muestra")
# orden de los datos
orden <- c("muestra", "estacion", "observatorio", "fechahora.muestra", "tem.muestra",
          "sal.muestra", "fechahora.medida", "tem.analisis", "sal.analisis",
          "abs.434", "abs.434.u", "abs.578", "abs.578.u", "abs.730", "abs.730.u",
          "e1", "e1.u", "e2", "e2.u", "e3", "e3.u", "pka", "pka.u",
          "comentario")
datos <- datos[orden]
# escritura de datos
setwd(wd.datos)
write.csv(datos, nombre.datos, row.names = FALSE)
}

```

2.1.2. Resultados

```

##### Determinacion espectrofotométrica del pH #####
# genera un archivo de resultados para cada muestra en el directorio de resultados

rm(list = ls())
dev.off()

#### Informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"

#### acciones preliminares ####
wd.datos <- paste0(wd, "datos/")
wd.resultados <- paste0(wd, "resultados/")

setwd(wd)
tipo <- "ph"
# número de simulaciones Monte Carlo
runs <- 1e5

#### lectura de información inicial ####
# se abren corchetes para esperar la entrada de la información
{
  # directorio de trabajo
  directorio <- readline("Nombre de la carpeta de trabajo (p.e. 20190903): ")
  wd.espectros <- paste0(wd, "espectros/", tipo, "/", directorio, "/")
  wd.constantes <- wd.espectros

  # archivo de datos
  nombre.datos <- paste0("datos.", tipo, ".", directorio, ".csv")

  # archivo de resultados
  nombre.resultados <- paste0("resultados.", tipo, ".", directorio, ".csv")

  # leer datos
  setwd(wd.datos)
  dat <- read.csv(nombre.datos, stringsAsFactors = FALSE)
  if (any(is.na(dat$sal.analisis))) stop("Se necesitan todas las sal.analisis.")
  if (any(is.na(dat$tem.analisis))) stop("Se necesitan todas las tem.analisis.")
}

```

```

#### Constantes de las ecuaciones ####
# para la corrección de temperatura
c1 <- 0.00211
c1.u <- 0.00001
c2 <- 35
c2.u <- 0.01

#### Lectura de variables ####
pka <- dat$pka
pka.u <- dat$pka.u
e1 <- dat$e1
e1.u <- dat$e1.u
e2 <- dat$e2
e2.u <- dat$e2.u
e3 <- dat$e3
e3.u <- dat$e3.u

# Absorbancias determinadas por espectrofotometría
A434 <- dat$abs.434
A434.u <- dat$abs.434.u
A578 <- dat$abs.578
A578.u <- dat$abs.578.u
A730 <- dat$abs.730
A730.u <- dat$abs.730.u

# salinidad
sal <- dat$sal.analysis
sal.u <- 0.01 * sal

#### Cálculos ####
# cociente R
R <- (A578 - A730) / (A434 - A730)
# Concentración total (pH=-log[H+]Total)
ph <- pka + log10((R - e1)/(e2 - R * e3)) + c1 * (c2 - sal)

#### fuentes de incertidumbre ####
# constantes
set.seed(930)
pka.r <- rnorm(runs, pka, pka.u)
e1.r <- rnorm(runs, e1, e1.u)
e2.r <- rnorm(runs, e2, e2.u)
e3.r <- rnorm(runs, e3, e3.u)
c1.r <- rnorm(runs, c1, c1.u)
c2.r <- rnorm(runs, c2, c2.u)

# vectores
n.valores <- length(A578)
A578.r <- A434.r <- A730.r <- vector("list", n.valores)
A578.r <- mapply(rnorm, runs, A578, A578.u)
A434.r <- mapply(rnorm, runs, A434, A434.u)
A730.r <- mapply(rnorm, runs, A730, A730.u)
sal.r <- mapply(rnorm, runs, sal, sal.u)

# cálculos
R.r <- (A578.r - A730.r) / (A434.r - A730.r)
ph.r <- pka.r + log10((R.r - e1.r)/(e2.r - R.r * e3.r)) + c1.r * (c2.r - sal.r)

# incertidumbre
ph.u <- apply(ph.r, MARGIN = 2, FUN = sd)

#### archivo de salida ####
resultados <- data.frame(muestra = dat$muestra, estacion = dat$estacion,
                        observatorio = dat$observatorio,
                        fechahora.muestra = dat$fechahora.muestra,
                        tem.muestra = dat$tem.muestra,
                        sal.muestra = dat$sal.muestra,
                        fechahora.medida = dat$fechahora.medida,
                        tem.analysis = dat$tem.analysis,
                        sal.analysis = dat$sal.analysis,
                        ph, ph.u, ph.rel = ph.u / ph * 100)

setwd(wd.resultados)

```

```
  write.csv(resultados, nombre.resultados, row.names = FALSE)
}
```

2.1.3. Promedios

```
#### Sintetizar todos los promedios de ph en una tabla unica ####

rm(list = ls())
dev.off()
library(lubridate)
library(dplyr)

#### Informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"

#### acciones preliminares ####
wd.muestras <- paste0(wd, "muestras/")
wd.resultados <- paste0(wd, "resultados/")
wd.promedios <- paste0(wd, "promedios/")
wd.boxplots <- paste0(wd, "boxplots/")

nombre.promedios <- paste0("promedios.ph.", today(), ".csv")

#### lectura de resultados ####
setwd(wd.resultados)
ph.datos <- list.files(pattern = ".ph.")
ph.n <- length(ph.datos)

# conjuntamos la matriz ph
# inicializamos la matriz ph
ph <- read.csv(ph.datos[1], stringsAsFactors = FALSE)
# añadimos el resto de datos
if (ph.n > 1) {
  for (i in 2:ph.n) {
    #i = 20 # test
    a <- read.csv(ph.datos[i], stringsAsFactors = FALSE)
    ph <- rbind(ph, a)
  }
}

#### Promedios ####
# promedios con la libreria dplyr
promedios <- ph %>%
  group_by(fechahora.medida, muestra, estacion, observatorio, fechahora.muestra,
           tem.muestra, sal.muestra,
           tem.analisis, sal.analisis) %>%
  summarise(ph.mean = mean(ph), ph.u.1 = if(n() > 1) sd(ph) else 0, ph.u.2 =
            sqrt(sum(ph.u.1^2, na.rm = TRUE))/length(ph.u))
promedios$ph.u <- sqrt(promedios$ph.u.1^2 + promedios$ph.u.2^2)
promedios$fecha.medida <- substr(promedios$fechahora.medida, 1, 10)

# orden
orden <- c("muestra", "estacion", "observatorio", "fechahora.muestra", "tem.muestra",
          "sal.muestra", "fechahora.medida", "fecha.medida",
          "tem.analisis", "sal.analisis", "ph.mean", "ph.u")
promedios <- promedios[orden]

# escritura de datos
setwd(wd.promedios)
write.csv(promedios, nombre.promedios, row.names = FALSE)
```

2.2. Alcalinidad total

2.2.1. Captura de datos

```
##### Captura de datos para la alcalinidad total #####

rm(list = ls())
```

```

dev.off()
library(readxl)

#### informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"
wd.datos <- paste0(wd, "datos/")
wd.muestras <- paste0(wd, "muestras/")

#### acciones preliminares ####
tipo <- "at"
setwd(wd)

# archivo de muestras
setwd(wd.muestras)
nombre.muestras <- list.files(wd.muestras, "muestras")
if (length(nombre.muestras) > 1) stop("Hay demasiados archivos de muestras. Pasar los
archivos antiguos a /old.")
m <- read.csv(nombre.muestras, stringsAsFactors = FALSE)

# abro corchetes para esperar la entrada de informacion
{
  ## carpeta de medidas
  directorio <- readline("Nombre de la carpeta de trabajo (p.e. 20190903): ")
  wd.espectros <- paste0(wd, "espectros/", tipo, "/", directorio, "/")

  ## constantes
  setwd(wd.espectros)
  nombre.constantes <- list.files(wd.espectros, "xls")
  if (length(nombre.constantes) != 1) stop("Debe haber un solo archivo de constantes")
  con <- as.data.frame(read_xlsx(nombre.constantes))
  rownames(con) <- con$constante
  sal.batch <- con["sal.batch", "valor"]

  ## datos
  nombre.datos <- paste0("datos.", tipo, ".", directorio, ".csv")

  #### lectura de informacion de los espectros ####
  setwd(wd.espectros)
  espectro <- list.files(pattern = ".CSV")
  n.espectro <- length(espectro)
  fecha.medida <- as.Date(directorio, format = "%Y%m%d")

  observatorio <- numero <- analisis <- fecha.muestra <- numeric()
  for (i in 1:n.espectro){
    a <- unlist(strsplit(espectro[i], split = "\\."))
    observatorio[i] <- a[1]
    numero[i] <- a[2]
    analisis[i] <- a[3]
    fecha.muestra[i] <- a[4]
  }
  estacion <- paste0(observatorio, ".", numero)
  # el codigo de muestra del archivo muestras es:
  muestra <- paste0(estacion, ".", fecha.muestra)

  #### seleccion del tipo de muestra ####
  # batch
  linea.batch <- which(tolower(observatorio) == "batch")
  # stock (se añade a las líneas de batch y muestra)
  linea.stock <- which(tolower(observatorio) == "stock")
  # muestra y batch
  linea.muestra <- setdiff(1:n.espectro, linea.stock)

  #### datos de las muestras ####
  # inicializamos las variables de muestras
  fechahora.muestra <- sal.muestra <- tem.muestra <- rep(NA, n.espectro)

  for (i in linea.muestra){
    if(i %in% linea.batch) next
    if(!(muestra[i] %in% m$muestra)) {
      texto <- paste0("No se encuentra la muestra ", muestra[i])
      stop(texto)
    }
  }
}

```

```

    fechahora.muestra[i] <- m$date.utc [m$muestra == muestra[i]]
    sal.muestra[i] <- m$salinidad [m$muestra == muestra[i]]
    tem.muestra[i] <- m$temperatura[m$muestra == muestra[i]]
}

#### entrada manual de datos experimentales de las muestras ####
# hacemos el proceso para muestras y batch (nombres unicos)
muestra1 <- unique(muestra[ linea.muestra])
n.muestras <- length(muestra1)

# inicializamos las nuevas variables
hora.medida <- msw.g <- msw.res <- mhsw.g <- mhsw.res <- ind.vol.ml <- ind.vol.u <-
comentario <- fechahora.medida <- acido.vol.ml <- acido.vol.u <- tem.analisis <-
ch <- ch.u <- rep(NA, n.muestras)

for (i in 1:length(muestra1)){
  cat("Entra la informacion de la muestra ", muestra1[i])
  hora.medida[i] <- readline("Hora de medida (local) (hh:mm:ss) (puede estar en
blanco): ")
  fechahora.medida[i] <- paste(fecha.medida, hora.medida[i])
  tem.analisis[i] <- readline("Temperatura de medida (C): ")
  ch [i] <- readline("Concentracion del acido titulante (M): ")
  ch.u[i] <- readline("y su incertidumbre (M): ")
  msw.g[i] <- readline("Masa de la muestra (g): ")
  msw.res[i] <- con["balanza.res", "valor"]
  mhsw.g[i] <- readline("Masa de la muestra acidificada (g): ")
  mhsw.res[i] <- con["balanza.res", "valor"]
  acido.vol.ml[i] <- readline("volumen de acido (mL): ")
  acido.vol.u[i] <- readline("y su incertidumbre (mL): ")
  ind.vol.ml[i] <- readline("volumen de indicador (mL): ")
  ind.vol.u[i] <- readline("y su incertidumbre (mL): ")
  comentario[i] <- readline("Entra un comentario (puede estar en blanco): ")
}

#### lectura de las absorbancias de las muestras ####
espectro.columnas <- c("longitud", "absorbancia", "absorbancia.u")
abs.444 <- abs.444.u <- abs.616 <- abs.616.u <- abs.750 <- abs.750.u <- rep(0,
n.espectro)
for (i in 1:n.espectro){
  # a veces el equipo nos da ficheros con tabuladores
  # leemos la primera linea para saber si hay comas
  aux <- readLines(espectro[i], skipNul = TRUE, n = 1)
  aux2 <- grep(pattern = ",", aux)
  if(!identical(aux2, integer(0))) a2 <- read.csv (espectro[i], header = TRUE,
skipNul = TRUE)
  if( identical(aux2, integer(0))) a2 <- read.table(espectro[i], header = TRUE,
skipNul = TRUE, sep = "\t")
  colnames(a2) <- espectro.columnas
  abs.444[i] <- a2$absorbancia [a2$longitud == 444]
  abs.444.u[i] <- a2$absorbancia.u[a2$longitud == 444]
  abs.616[i] <- a2$absorbancia [a2$longitud == 616]
  abs.616.u[i] <- a2$absorbancia.u[a2$longitud == 616]
  if (tail(a2$longitud, 1) >= 750) {
    abs.750[i] <- a2$absorbancia [a2$longitud == 750]
    abs.750.u[i] <- a2$absorbancia.u[a2$longitud == 750]
  }
}

#### lectura de las absorbancias del stock ####
n.stock <- length(linea.stock)
abs.ind.444 <- abs.ind.444.u <- abs.ind.616 <- abs.ind.616.u <-
abs.ind.750 <- abs.ind.750.u <- rep(0, n.espectro)
if(!identical(n.stock, integer(0))){
  abs.ind.444[1:n.espectro] <- mean(abs.444 [linea.stock])
  abs.ind.444.u1 <- sd(abs.444.u [linea.stock])
  if(n.stock == 1) abs.ind.444.u1 <- 0
  abs.ind.444.u2 <- sqrt(sum(abs.444.u[linea.stock]^2)) / n.stock
  abs.ind.444.u[1:n.espectro] <- sqrt(abs.ind.444.u1^2 + abs.ind.444.u2^2)
  abs.ind.616[1:n.espectro] <- mean(abs.616 [linea.stock])
  abs.ind.616.u1 <- sd(abs.616.u [linea.stock])
  if(n.stock == 1) abs.ind.616.u1 <- 0
  abs.ind.616.u2 <- sqrt(sum(abs.616.u[linea.stock]^2)) / n.stock
}

```

```

abs.ind.616.u[1:n.espectro] <- sqrt(abs.ind.616.u1^2 + abs.ind.616.u2^2)
if (tail(a2$longitud, 1) >= 750) {
  abs.ind.750[1:n.espectro] <- mean(abs.750 [linea.stock])
  abs.ind.750.u1 <- sd(abs.750.u [linea.stock])
  if(n.stock == 1) abs.ind.750.u1 <- 0
  abs.ind.750.u2 <- sqrt(sum(abs.750.u[linea.stock]^2)) / n.stock
  abs.ind.750.u[1:n.espectro] <- sqrt(abs.ind.750.u1^2 + abs.ind.750.u2^2)
}
}

#### construccion y escritura de la tabla de datos ####
# datos por muestra
datos.muestra <- data.frame(muestra = muestral, fechahora.medida,
                           msw.g, msw.res, mhsw.g, mhsw.res, acido.vol.ml,
                           acido.vol.u, ind.vol.ml, ind.vol.u,
                           sal.analisis, tem.analisis, ch, ch.u,
                           comentario)

#datos por espectro
sal.analisis <- sal.muestra
# para el batch (de constantes)
sal.analisis[linea.batch] <- sal.batch

# constantes
e1 <- con["vcresol.e1", "valor"]
e2 <- con["vcresol.e2", "valor"]
e3 <- con["vcresol.e3", "valor"]
pka <- con["vcresol.pka", "valor"]
e1.u <- con["vcresol.e1", "u"]
e2.u <- con["vcresol.e2", "u"]
e3.u <- con["vcresol.e3", "u"]
pka.u <- con["vcresol.pka", "u"]

# concentracion del indicador
con.ind <- con["vcresol.c1", "valor"]
con.ind.u <- con["vcresol.c1", "u"]

datos.espectro <- data.frame(muestra, espectro, estacion, observatorio,
                             fechahora.muestra, sal.muestra, tem.muestra,
                             abs.444, abs.444.u, abs.616, abs.616.u,
                             abs.750, abs.750.u,
                             abs.ind.444, abs.ind.444.u, abs.ind.616, abs.ind.616.u,
                             abs.ind.750, abs.ind.750.u,
                             e1, e2, e3, pka, e1.u, e2.u, e3.u, pka.u,
                             con.ind, con.ind.u)

# eliminamos stock como muestra (los datos son .ind. en datos.muestra)
datos.espectro.2 <- datos.espectro[observatorio != "stock", ]
datos <- merge(datos.muestra, datos.espectro.2, by = "muestra")

# orden y escritura de datos
orden <- c("muestra", "estacion", "observatorio", "fechahora.muestra", "tem.muestra",
          "sal.muestra", "fechahora.medida", "tem.analisis", "sal.analisis",
          "ch", "ch.u", "msw.g", "msw.res", "mhsw.g", "mhsw.res",
          "con.ind", "con.ind.u",
          "acido.vol.ml", "acido.vol.u", "ind.vol.ml", "ind.vol.u",
          "espectro", "abs.444", "abs.444.u", "abs.616", "abs.616.u",
          "abs.750", "abs.750.u",
          "abs.ind.444", "abs.ind.444.u", "abs.ind.616", "abs.ind.616.u",
          "abs.ind.750", "abs.ind.750.u",
          "e1", "e1.u", "e2", "e2.u", "e3", "e3.u", "pka", "pka.u",
          "comentario")
datos <- datos[orden]
setwd(wd.datos)
write.csv(datos, nombre.datos, row.names = FALSE)
}

```


2.2.2. Resultados

```
##### Determinación espectrofotométrica de la alcalinidad total #####
rm(list = ls())
dev.off()

#### Informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
# La Garza Dropbox
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"

#### acciones preliminares ####
tipo <- "at"
wd.datos <- paste0(wd, "datos/")
wd.muestras <- paste0(wd, "muestras/")
wd.resultados <- paste0(wd, "resultados/")
setwd(wd)

# número de simulaciones Monte Carlo
runs <- 5e4

#### lectura de información inicial ####
# abro corchetes hasta para esperar la entrada de la información
{
  # directorio de trabajo
  directorio <- readline("Nombre de la carpeta de trabajo (p.e. 20190903): ")
  wd.espectros <- paste0(wd, "espectros/", tipo, "/", directorio, "/")
  wd.constantes <- wd.espectros

  # archivo de datos
  nombre.datos <- paste0("datos.", tipo, ".", directorio, ".csv")

  # archivo de resultados
  nombre.resultados <- paste0("resultados.", tipo, ".", directorio, ".csv")

  # leer datos
  setwd(wd.datos)
  dat <- read.csv(nombre.datos, stringsAsFactors = FALSE)
  if (any(is.na(dat$sal.analisis))) stop("Se necesitan todas las sal.analisis.")
  if (any(is.na(dat$tem.analisis))) stop("Se necesitan todas las tem.analisis.")

  # constantes de las ecuaciones
  a1 <- 8.24493e-01
  a2 <- 4.0899e-03
  a3 <- 7.6438e-05
  a4 <- 8.2467e-07
  a5 <- 5.3875e-09

  b1 <- 5.72466e-03
  b2 <- 1.0227e-04
  b3 <- 1.6546e-06

  c1 <- 4.8314e-04

  d1 <- 999.842594
  d2 <- 6.793952
  d3 <- 9.095290e-03
  d4 <- 1.001684e-04
  d5 <- 1.120083e-06
  d6 <- 6.536332e-09

  # corrección de pka por salinidad
  p1 <- 0.002578

  # corrección de temperatura de el cociente R
  r1 <- 0.00909

  # La determinación espectrofotométrica de la alcalinidad consiste en
  # acidificar la muestra de agua marina, purgar (eliminar CO2),
  # determinar la absorbancia y cuantificar el pH (concentración de H+ de exceso)
  # mediante la relación de absorbancias producida por el indicador en la muestra.
```



```

# AT*msw = CH*mH - [H+]HSW*mHSW - [HIn]*Delta(HIn)*mHSW

#### cálculos sin incertidumbre ####
# cálculo de la densidad del agua de mar (Millero and Poisson, 1981)
# density_SW(kg m-3)= density_SMOW(kg m-3) + AS + BS^1.5 + CS^2

tem          <- dat$tem.analisis
sal          <- dat$sal.analisis # de hecho es la salinidad de la sonda EXO
A           <- a1 - a2 * tem + a3 * tem^2 - a4 * tem^3 + a5 * tem^4
B           <- -b1 + b2 * tem - b3 * tem^2
C           <- c1
den.smow    <- d1 + d2 * tem - d3 * tem^2 + d4 * tem^3 - d5 * tem^4 + d6 * tem^5
AS          <- A * sal
BS          <- B * sal^1.5
CS          <- C * sal^2
den.sw      <- den.smow + AS + BS + CS # Ecuación de cálculo de densidad
den.sw2     <- den.sw / 1000

#### fuentes de incertidumbre ####
# cocientes de absorptividades molares (verde de bromocresol)
e1 <- dat$e1
e1.u <- dat$e1.u
e2 <- dat$e2
e2.u <- dat$e2.u
e3 <- dat$e3
e3.u <- dat$e3.u

# concentración del ácido
ch <- dat$ch
ch.u <- dat$ch.u

# concentración del indicador
con.ind <- dat$con.ind
con.ind.u <- dat$con.ind.u

# Masa de la muestra, expresada en kg
msw <- dat$msw.g / 1000
msw.u <- dat$msw.res / 2 / sqrt(3) / 1000

# Masa de la muestra acidificada en kg
mhsw <- dat$mhsw.g / 1000
mhsw.u <- dat$mhsw.res / 2 / sqrt(3) / 1000

# volumen de ácido agregado
acido.vol <- dat$acido.vol.ml
acido.vol.u <- dat$acido.vol.u

# volumen del indicador agregado
ind.vol <- dat$ind.vol.ml
ind.vol.u <- dat$ind.vol.u

# Concentración de iones [H+] pH=-log[H+]
pka <- dat$pka
pka.u <- dat$pka.u
# corrección del pka por salinidad
pka.ap <- pka + p1 * (35 - sal)
pka.ap.u <- pka.u

# absorbancias
A616 <- dat$abs.616
A616.u <- dat$abs.616.u
A444 <- dat$abs.444
A444.u <- dat$abs.444.u
A750 <- dat$abs.750
A750.u <- dat$abs.750.u

# absorbancias del stock
abs.ind.616 <- dat$abs.ind.616
abs.ind.616.u <- dat$abs.ind.616.u
abs.ind.444 <- dat$abs.ind.444
abs.ind.444.u <- dat$abs.ind.444.u
abs.ind.750 <- dat$abs.ind.750
abs.ind.750.u <- dat$abs.ind.750.u

```

```

abs.ind.750.u      <- dat$abs.ind.750.u

#### Cálculos ####
# masa del ácido añadido
macido  <- mhsw - msw

## Concentración total del indicador (en la muestra acidificada)

vol.sw  <- msw * den.sw2 * 1000 # volumen de muestra (en mL)

# concentración del indicador en la muestra
ctotal  <- con.ind * ind.vol / (vol.sw + acido.vol)

# Cálculo del cociente R
R0      <- (A616 - A750) / (A444 - A750)
# corrección de temperatura
cor.tem <- 1 + (r1 * (25 - tem))
R      <- R0 * cor.tem

# pH
ph     <- pka.ap + log10((R - e1)/(e2 - R * e3))
htotal <- 10^(-ph)

# Cálculo de Delta(HIn)
# término asociado a la muestra acidificada: a
a      <- 1 / (1 + ((R - e1) / (e2 - R * e3)))

# constantes
R2.0   <- (abs.ind.616 - abs.ind.750) / (abs.ind.444 - abs.ind.750)
R2     <- R2.0 * cor.tem

# b
b      <- 1 / (1 + ((R2 - e1)/(e2 - R2 * e3)))

# La resta
ab     <- a - b

# Primer término de la ecuación
# La concentración inicial del ácido multiplicada por la masa de ácido adicionada
chmacido <- ch * macido

# Segundo término de la ecuación
# La concentración H+ de exceso multiplicado por la masa de la muestra acidificada
hmhsw   <- htotal * mhsw

# Tercer término de la ecuación
ctotalDeltamhsw <- ctotal * ab * mhsw

# Alcalinidad total
At      <- (chmacido - hmhsw - ctotalDeltamhsw) / msw * 1e6

#### monte carlo de las fuentes de incertidumbre ####
set.seed(702)

# constantes
ch.r    <- rnorm(n = runs, mean = ch, sd = ch.u)
e1.r    <- rnorm(runs, e1,      e1.u)
e2.r    <- rnorm(runs, e2,      e2.u)
e3.r    <- rnorm(runs, e3,      e3.u)
con.ind.r <- rnorm(runs, con.ind, con.ind.u)

n.valores <- length(A444)
# creamos las matrices para la simulación Monte Carlo
msw.r <- mhsw.r <- ind.vol.r <- A616.r <- A444.r <- abs.ind.616.r <-
abs.ind.444.r <- vector("list", n.valores)

# densidad no tiene incertidumbre, pero hay que crear la matriz para hacer el cálculo
den.sw2.r <- mapply(rnorm, runs, den.sw2,      0)
# similar a densidad
cor.tem.r <- mapply(rnorm, runs, cor.tem,      0)

pka.ap.r <- mapply(rnorm, runs, pka.ap,      pka.ap.u)

```

```

msw.r          <- mapply(rnorm, runs, msw,          msw.u)
mhsw.r        <- mapply(rnorm, runs, mhsw,         mhsw.u)
ind.vol.r     <- mapply(rnorm, runs, ind.vol,      ind.vol.u)
acido.vol.r   <- mapply(rnorm, runs, acido.vol,    acido.vol.u)
A616.r       <- mapply(rnorm, runs, A616,         A616.u)
A444.r       <- mapply(rnorm, runs, A444,         A444.u)
A750.r       <- mapply(rnorm, runs, A750,         A750.u)
abs.ind.616.r <- mapply(rnorm, runs, abs.ind.616,    abs.ind.616.u)
abs.ind.444.r <- mapply(rnorm, runs, abs.ind.444,    abs.ind.444.u)
abs.ind.750.r <- mapply(rnorm, runs, abs.ind.750,    abs.ind.750.u)

#### incertidumbres Monte Carlo ####
macido.r      <- mhsw.r - msw.r
vol.sw.r     <- msw.r * den.sw2.r * 1000
ctotal.r     <- con.ind.r * ind.vol.r / (vol.sw.r + acido.vol.r)
R0.r         <- (A616.r - A750.r) / (A444.r - A750.r)
R.r          <- R0.r * cor.tem.r
ph.r         <- pka.ap.r + log10((R.r - e1.r)/(e2.r - R.r * e3.r))
htotal.r     <- 10^(-ph.r)
a.r          <- 1 / (1 + ((R.r - e1.r) / (e2.r - R.r * e3.r)))
R2.0.r      <- (abs.ind.616.r - abs.ind.750.r) / (abs.ind.444.r - abs.ind.750.r)
R2.r        <- R2.0.r * cor.tem.r
b.r         <- 1 / (1 + ((R2.r - e1.r)/(e2.r - R2.r * e3.r)))
ab.r        <- a.r - b.r
chmacido.r  <- ch.r * macido.r
hmhsw.r     <- htotal.r * mhsw.r
ctotalDeltamhsw.r <- ctotal.r * ab.r * mhsw.r
At.r        <- (chmacido.r - hmhsw.r - ctotalDeltamhsw.r) / msw.r * 1e6

# incertidumbres finales
At.u        <- apply(X = At.r, MARGIN = 2, FUN = sd)
ph.u        <- apply(ph.r, 2, sd)

# archivo de salida con At y pH del análisis de at
resultados <- data.frame(muestra = dat$muestra, estacion = dat$estacion,
observatorio = dat$observatorio,
fechahora.muestra = dat$fechahora.muestra,
tem.muestra = dat$tem.muestra,
sal.muestra = dat$sal.muestra,
espectro = dat$espectro,
fechahora.medida = dat$fechahora.medida,
tem.analisis = dat$tem.analisis,
sal.analisis = dat$sal.analisis,
At = At, At.u = At.u, At.rel = At.u / At * 100,
pH.At = ph, pH.At.u = ph.u, pH.At.rel = ph.u / ph *100)

setwd(wd.resultados)
write.csv(resultados, nombre.resultados, row.names = FALSE)
}

```

2.2.3. Promedios

```

#### Sintetizar todos los resultados at en una tabla unica ####

rm(list = ls())
dev.off()
library(lubridate)
library(dplyr)

#### Informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
# La Garza
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"

#### acciones preliminares ####
wd.muestras <- paste0(wd, "muestras/")
wd.resultados <- paste0(wd, "resultados/")
wd.promedios <- paste0(wd, "promedios/")
wd.boxplots <- paste0(wd, "boxplots/")

nombre.promedios <- paste0("promedios.at.", today(), ".csv")

```

```

#### lectura de resultados ####
setwd(wd.resultados)
at.datos <- list.files(pattern = ".at.")
at.n <- length(at.datos)

# conjuntamos la matriz at
# inicializamos la matriz at
at <- read.csv(at.datos[1], stringsAsFactors = FALSE)
# añadimos el resto de datos
if (at.n > 1) {
  for (i in 2:at.n) {
    #i = 20 # test
    a <- read.csv(at.datos[i], stringsAsFactors = FALSE)
    at <- rbind(at, a)
  }
}

#### Promedios ####
# promedios con la libreria dplyr

promedios <- at %>%
  group_by(fechahora.medida, muestra, estacion, observatorio, fechahora.muestra,
           tem.muestra, sal.muestra, tem.analisis, sal.analisis) %>%
  summarise(At.mean = mean(At), At.u.1 = if(n() > 1) sd(At) else 0, At.u.2 =
            sqrt(sum(At.u.1^2, na.rm = TRUE))/length(At.u.1))
promedios$At.u <- sqrt(promedios$At.u.1^2 + promedios$At.u.2^2)
promedios$fecha.medida <- substr(promedios$fechahora.medida, 1, 10)

# conjuntamos el archivo de promedios
if (i == 1) {
  promedios2 <- a
} else {
  promedios2 <- rbind(promedios2, a)
}

# orden. recuperar al final del análisis
orden <- c("muestra", "estacion", "observatorio", "fechahora.muestra", "tem.muestra",
          "sal.muestra", "fechahora.medida", "fecha.medida",
          "tem.analisis", "sal.analisis", "At.mean", "At.u")
promedios2 <- promedios2[orden]

setwd(wd.promedios)
write.csv(promedios2, nombre.promedios, row.names = FALSE)

```

2.3. Síntesis y seacarb

```

#### Sintetizar todos los resultados en una tabla única ####

rm(list = ls())
dev.off()
library(lubridate)
library(dplyr)
library(seacarb)

#### Informacion inicial antes de cada conjunto de medidas ####
# La Garza
wd <- "C:/Users/dieno/Dropbox/Tesis Ricardo/ricardo/"

#### acciones preliminares ####
wd.muestras <- paste0(wd, "muestras/")
wd.promedios <- paste0(wd, "promedios/")
wd.seacarb <- paste0(wd, "seacarb/")

nombre.seacarb <- paste0("seacarb.", today(), ".csv")

#### lectura de promedios ####
setwd(wd.promedios)
at.datos <- list.files(pattern = "promedios.at")
ph.datos <- list.files(pattern = "promedios.ph")

```

```

at.n <- length(at.datos)
ph.n <- length(ph.datos)

if (at.n != 1) stop ("Debe haber (sólo) un archivo de promedios de At.")
if (ph.n != 1) stop ("Debe haber (sólo) un archivo de promedios de pH.")

# lectura de at
at <- read.csv(at.datos, stringsAsFactors = FALSE)

# lectura de ph
ph <- read.csv(ph.datos, stringsAsFactors = FALSE)

#### merge ####
# revision de nombres de columnas
colnames(at) <- c("muestra", "estacion", "observatorio",
                 "fechahora.muestra.at", "tem.muestra", "sal.muestra",
                 "fechahora.medida.at", "fecha.medida.at",
                 "tem.analisis.at", "sal.analisis.at",
                 "At.mean", "At.u", "At.mean.corr", "At.mean.corr.u")

# eliminamos columnas redundantes de ph
ph1 <- ph[ , c("muestra", "fechahora.muestra", "fechahora.medida", "fecha.medida",
              "tem.analisis", "sal.analisis", "ph.mean", "ph.u")]
colnames(ph1) <- c("muestra", "fechahora.muestra.ph", "fechahora.medida.ph",
                  "fecha.medida.ph", "tem.analisis.ph", "sal.analisis.ph",
                  "ph.mean", "ph.u")

# merge
phat <- merge(at, ph1, by = "muestra", all = TRUE)

# creamos nuevos campos
a1 <- phat$muestra
a2 <- as.data.frame(strsplit(a1, "\\."))
phat$observatorio <- unlist(a2[, 1])
phat$estacion <- unlist(a2[, 2])
phat$fecha.muestra <- unlist(a2[, 3])

# seleccionar sólo muestras
phat2 <- phat[phat$observatorio != "batch" & phat$observatorio != "buffer", ]

# completar fechahora.muestra
linea.aux <- which(is.na(phat2$fechahora.muestra.at))
phat2$fechahora.muestra.at[linea.aux] <- phat2$fechahora.muestra.ph[linea.aux]

#### Lectura de datos adicionales ####
setwd(wd.muestras)
nombre.muestras <- list.files(wd.muestras, "muestras")
if (length(nombre.muestras) > 1) stop("Hay demasiados archivos de muestras. Pasar los
archivos antiguos a /old.")

m <- read.csv(nombre.muestras, stringsAsFactors = FALSE)
m2 <- m[, c("muestra", "profundidad", "date.utc", "temperatura", "tem.real",
           "salinidad", "sal.real", "ph", "oxygen", "turbidez", "clorofila")]
# incluir todas las variables
phat3 <- merge(phat2, m2, by = "muestra", all.x = TRUE)

# construccion preliminar de la matriz final de datos
col.phat <- c("muestra", "observatorio", "estacion", "fecha.muestra", "date.utc",
             "profundidad", "temperatura", "tem.real", "salinidad", "sal.real",
             "ph", "oxygen", "turbidez", "clorofila",
             "fechahora.medida.at", "fecha.medida.at", "tem.analisis.at",
             "sal.analisis.at", "At.mean", "At.u",
             "fechahora.medida.ph", "fecha.medida.ph",
             "tem.analisis.ph", "sal.analisis.ph",
             "ph.mean", "ph.u")
phat4 <- phat3[, col.phat]
colnames(phat4) <- c("muestra", "observatorio", "estacion", "fecha.muestra", "date.utc",
                  "profundidad", "temperatura", "tem.real", "salinidad", "sal.real",
                  "ph.sonda", "oxigeno", "turbidez", "clorofila",
                  "fechahora.medida.at", "fecha.medida.at", "tem.analisis.at",
                  "sal.analisis.at",
                  "At.mean", "At.u", "At.mean.corr", "At.mean.corr.u",

```

```

    "fechahora.medida.ph", "fecha.medida.ph", "tem.analisis.ph",
    "sal.analisis.ph",
    "ph.mean", "ph.u")

#### seacarb ####
# seleccionar casos en que el calculo es posible
# solo si tenemos ph, at, salinidad y temperatura
sel <- phat4[!is.na(phat4$ph.mean) & !is.na(phat4$At.mean)
            & !is.na(phat4$salinidad) & !is.na(phat4$temperatura), ]

# flag = 8 pH and ALK given
# ALK is in mol/kg
# depth(m) is transformed to mbar with d2p()
# it IS vectorized
a <- carb(flag = 8, var1 = sel$ph.mean, var2 = sel$At.mean.corr / 1e6,
          S = sel$salinidad, T = sel$temperatura,
          P = d2p(sel$profundidad, lat = 20),
          pHscale = "T")

sel$co2 <- a$CO2
sel$fco2 <- a$fCO2
sel$fco2pot <- a$fCO2pot
sel$fco2insitu <- a$fCO2insitu
sel$pco2 <- a$pCO2
sel$pco2pot <- a$pCO2pot
sel$pco2insitu <- a$pCO2insitu
sel$hco3 <- a$HCO3
sel$co3 <- a$CO3
sel$dic <- a$DIC
sel$o.aragonite <- a$OmegaAragonite
sel$o.calcite <- a$OmegaCalcite

# incertidumbres (errors)
a1 <- errors(flag = 8, var1 = sel$ph.mean, var2 = sel$At.mean.corr / 1e6,
            S = sel$salinidad, T = sel$temperatura, P = d2p(sel$profundidad, lat = 20),
            pHscale = "T",
            evar1 = sel$ph.u, evar2 = sel$At.mean.corr.u / 1e6,
            es = 0.01, eT = 0.01,
            method = "ga")

sel$co2.u <- a1$CO2
sel$fco2.u <- a1$fCO2
sel$pco2.u <- a1$pCO2
sel$hco3.u <- a1$HCO3
sel$co3.u <- a1$CO3
sel$dic.u <- a1$DIC
sel$o.aragonite.u <- a1$OmegaAragonite
sel$o.calcite.u <- a1$OmegaCalcite

# order of columns
col.carb <- c("muestra", "observatorio", "estacion", "fecha.muestra", "date.utc",
             "profundidad", "temperatura", "tem.real", "salinidad", "sal.real",
             "ph.sonda", "oxigeno", "turbidez", "clorofila",
             "fechahora.medida.at", "fecha.medida.at", "tem.analisis.at",
             "sal.analisis.at",
             "At.mean", "At.u", "At.mean.corr", "At.mean.corr.u",
             "fechahora.medida.ph", "fecha.medida.ph", "tem.analisis.ph",
             "sal.analisis.ph", "ph.mean", "ph.u",
             "co2", "co2.u", "fco2", "pco2", "pco2.u", "fco2pot", "pco2pot",
             "fco2insitu",
             "pco2insitu", "hco3", "hco3.u", "co3", "co3.u", "dic", "dic.u",
             "o.aragonite", "o.aragonite.u", "o.calcite", "o.calcite.u")

a3 <- sel[, col.carb]
setwd(wd.seacarb)
write.csv(a3, nombre.seacarb, row.names = FALSE)

```