

Efecto del río Copalita sobre el sistema de carbonatos en la zona costera de Bahías de Huatulco, Oaxaca, México

TESIS

Que para obtener el Título Profesional de

Licenciado en Oceanología

Presenta

Pablo Gregorio Ruiz Pérez

Directora

Dra. Cecilia Chapa Balcorta

Ciudad Universitaria, Puerto Ángel, Oaxaca, México, 2019

A mi padre y herman@s (Luci, Ming, Gas, Chuy y Pit), gracias por todo. De cualquier manera, concebible, la familia es un vínculo con nuestro pasado, un puente hacia nuestro futuro. – Alex Haley

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), quien a través del proyecto "Estudio de la acidificación del océano y su efecto en las comunidades arrecifales del pacífico sur mexicano" me otorgó una beca (B-236654-27866-1650) para realizar el presente trabajo.

A mi directora de tesis, la Dra. Cecilia Chapa Balcorta por haber confiado en mí y por haberme brindado su apoyo, consejo, paciencia y claro el tiempo dedicado a este trabajo.

Al Dr. Andrés López Pérez por sus comentarios y sugerencias en la elaboración de este trabajo, así como de la gestión del apoyo económico recibido.

A mis sinodales al Dr. Miguel Ángel Ahumada Sempoal y a la Dra. María Luisa Leal, por sus comentarios y sugerencias en la elaboración de este trabajo.

A mis profesores, amigos (Dani, Caro, Karen, Liz, Isaías, Evas, Itzel, Kevin y muchos más) y compañeros, quienes me acompañaron en esta travesía.

Al Dr. Martín Hernández Ayón (UABC) y al CO2-team (Jonas, Orion, Linda, Mariana, Pablo, Siqueiros, etc.) por haberme permitido trabajar con ustedes y por apoyarme en el laboratorio y por las facilidades que me otorgaron durante mi estancia profesional.

Un agradecimiento muy especial a la familia Becerril Esparza (Auxilio, Bece, América, Elodia, etc.) por haberme abierto las puertas de su casa y brindarme su apoyo moral y económico, pero sobre todo por haberme hecho parte de su familia

Resumen

Se determinó la influencia del río Copalita sobre el sistema de carbonatos en la zona costera de Bahías de Huatulco, Oaxaca en dos fechas del año; 18 de noviembre de 2016 (dentro de la temporada de vientos tehuanos) y 11 agosto de 2017 (dentro de la temporada de lluvias). Se cuantificaron tres variables del sistema de carbonatos en laboratorio; Carbono Inorgánico Disuelto (CID), Alcalinidad Total (AT) y pH. Y a partir del programa CO2sys_v2.2.xlsx se calcularon el Omega Aragonita (Ω_{Arag}) y la Presión Parcial del CO₂ (pCO₂). Las concentraciones de CID y AT así como del pH, Ω_{Arag} y la pCO₂ halladas tuvieron un intervalo de 1886-2157 µmol kg⁻¹, 2178-2315 µmol kg⁻¹, 7.4-8.1, 1.2-4.6 y 400-1900 µatm respectivamente. Ambos muestreos estuvieron influenciados por el Agua Superficial Tropical (AST) y en menor medida por el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). Hubo un descenso de 2 unidades en la salinidad en el muestreo de la temporada de lluvias con respecto al de vientos tehuanos, como resultado de un mayor aporte de agua dulce del río Copalita. En el muestreo de vientos tehuanos también se hallaron concentraciones bajas de CID (<2000 µmol kg⁻¹) hasta los 20 m y valores>2100 µmol kg⁻¹ ¹ hasta los 30 m y se encontraron también valores ligeramente más bajos de Ω_{Arag} (promedio de 3.14 y una $\sigma_t=0.58$) con respecto al muestreo de lluvias. En dicho muestreo se observó una disminución de hasta 200 µmol kg⁻¹ en las concentraciones de CID con respecto al muestreo de tehuanos y el horizonte de saturación de aragonita se observó en un solo punto a los 30 m. Bajo condición de lluvias se mostró un esquema de mezcla en la columna de agua, con un descenso en la salinidad y consecuentemente en la densidad. Bajo estas condiciones se hallaron valores bajos de CID (1887-1975 µmol kg⁻¹), y aumentos en el Ω_{Arag} (>2.9) y en el pH_{AM} (>7.890). En cuanto al arrastre del río Copalita (634.02 millones

de m³. Año⁻¹), éste jugó un papel importante en el aporte de carbonatos, ya que, si bien el CID fue mayor en la pluma del río durante tehuanos, la concentración de $CO_3^{2^-}$ proveniente del río tuvo un incremento del 274% en lluvias con respecto al muestreo de tehuanos. Además, se estimó que el total de CID que aporta el río es de 217.804 Gg. año⁻¹, de los cuales 113.414 Gg le corresponden al HCO₃⁻ y 12.414 al CO₃²⁻. Por otra parte la alcalinidad superficial debida al río Copalita representó en promedio 6.8% (Δ AT=150 µmol kg⁻¹) de la AT que se halló en las estaciones adyacentes a la desembocadura del río. Lo anterior refleja una importante fuente de CO₃²⁻ que se puede ver reflejada en altos valores de $\Omega_{Arag.}$ Lo que consecuentemente beneficia a los organismos calcificadores de la región, haciendo que el CO₃²⁻ esté siempre disponible. Estos resultados de manera preliminar reflejan la importancia del aporte fluvial en la zona costera y las condiciones que éste genera en el sistema de carbonatos en el océano, además de ser el primer trabajo de este tipo en latitudes tropicales.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES	8
3	JUSTIFICACIÓN	13
4	HIPOTESIS	15
5	ORIFTIVOS	16
3	51 GENERAL	10 16
	5.2 PARTICULARES	10
6	ÁREA DE ESTUDIO	
v	6.1 UBICACIÓN	
	6.2 CLIMA	
	6.3 DINÁMICA REGIONAL Y LOCAL	18
	6.4 HIDROLOGÍA	19
7	MATERIALES Y MÉTODOS	20
•	7.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS	
	7.2 ANÁLISIS DE LABORATORIO	21
	7.2.1 Carbono inorgánico disuelto	21
	7.2.2 Alcalinidad total	21
	7.2.3 pH	22
	7.3 ANÁLISIS DE GABINETE	22
	7.3.1 ΔAT	22
8	RESULTADOS	24
	8.1 DIAGRAMA TS	24
	8.2 VARIABLES FISICOQUÍMICAS DEL AGUA DE MAR	26
	8.3 DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DE LOS PARÁMETROS DEL CO ₂	
	8.4 SECCIONES VERTICALES DE LOS PARÁMETROS DEL CO_2	
	8.4.1 Temporada de vientos tehuanos	
	8.4.2 Temporada de lluvias	
	8.5 APORTE CONTINENTAL DE CARBONATOS	
9	DISCUSIONES	37
	9.1 VARIACIONES DEL CO ₂ EN VIENTOS TEHUANOS	
	9.2 VARIACIONES DEL CO ₂ EN EPOCA DE LLUVIAS	40
	9.3 INFLUENCIA DEL RIO COPALITA SOBRE EL SISTEMA DE CO_2	41
1(O CONCLUSIONES	45
11	LITERATURA CITADA	46
12	2 ANEXO 1	57
13	3 ANEXO 2	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.-Ciclo global del carbono (Tomado de Emerson & Hedges, 2008)......3

- Figura 8.7.- Proporciones de los componentes del CID (HCO₃⁻, CO₃²⁻ y CO_{2(ac)}) correspondientes a la estación del río Copalita en los muestreos del 18 de noviembre del 2016 (tehuanos) y del 11 de agosto del 2017 (lluvias). Los números reflejan la concentración en μmol kg⁻¹ de cada ión y en parentesis se muestra el porcentaje. Los

- Figura 12.1.- Perfiles verticales de temperatura en $^{\circ}$ C, salinidad y anomalía de densidad(σ_t) en kg m³ en los muestreos del 18 de noviembre de 2016 y del 11 de agosto de 2017.

ÍNDICE DE TABLAS

1 Introducción

El ciclo global del carbono (Figura 1.1) es un componente fundamental desde la perspectiva química de la oceanografía (Emerson & Hedges, 2008), e involucra intercambio de carbono y complejas transformaciones entre los principales reservorios del planeta: atmósfera, océano y continente (Carlson *et al.*, 2001). Dicho carbono puede ser transferido de un reservorio a otro en cuestión de segundos, por ejemplo, en la fijación del CO_2 atmosférico a través de la fotosíntesis o bien puede tardarse miles de años, por ejemplo, en la acumulación de carbono fósil como el petróleo (Houghton, 2003).

Los reservorios de carbono contienen una variedad de componentes orgánicos e inorgánicos particionados en diferentes cantidades. El más pequeño de estos reservorios es la atmósfera, que hasta antes de la revolución industrial tenía 600 Pg (1 Pg= 10^{15} g) (Sarmiento & Gruber, 2006) y que a principios de los años 2000 ya tenía una cantidad aproximada de 750 Pg (Carlson, *et al.*, 2001). El siguiente reservorio por cantidad de carbono es el terrestre, que tiene almacenados por biota 600 Pg y en el suelo (hasta 1 m) 1500 Pg (Emerson & Hedges, 2008). Sin embargo, el reservorio más grande es el océano, que tan solo por la cantidad de carbono inorgánico disuelto almacenado (38000 Pg), supera al resto de los reservorios (Berner *et al.*, 2003), sus formas restantes almacenadas son por Biota (1-2 Pg), carbono orgánico disuelto (700 Pg) y carbono orgánico en sedimentos (1000 Pg) (Sarmiento & Gruber, 2006).

Una gran parte del carbono almacenado en el océano se debe a la transferencia del CO_2 entre el océano y la atmósfera (flujos de CO_2) (Fasham, 2003). Dichos flujos están regulados en el océano por procesos físicos y biológicos (Fajar-González, 2012). La bomba de solubilidad o bomba física es la encargada de controlar la distribución del carbono inorgánico disuelto (CID) en el océano y la captación de CO₂ a través de procesos como la mezcla y circulación (Post *et al.*, 1990). Mientras que, de los procesos biológicos como la fotosíntesis, la respiración y la remineralización se encarga la bomba biológica (Sarmiento & Gruber, 2006). Cabe mencionar que en las principales cuencas del mundo, el agua más fría y densa puede contener más CID por el equilibrio termodinámico con la fugacidad del CO₂ atmosférico (*f*CO₂, aunque el CO₂ no se comporta como un gas ideal, el *f*CO₂ \approx *p*CO₂), por lo que éste proceso aumenta el contenido de CID en aguas más profundas (Emerson & Hedges, 2008).

El contenido de CO_2 en la atmósfera a lo largo de la historia de la tierra, ha sido regularizado principalmente por cambios en los procesos de intemperismo debidos a la propagación del fondo marino y a la tectónica (por ejemplo, la formación de montañas) (Sarmiento & Gruber, 2006). A escalas de tiempo más cortos, del orden de decenas de años, los flujos por intemperismo han sido normalizados por el flujo de CID que ingresa al océano a través de los ríos del mundo (0.4 Pg año⁻¹) (Emerson & Hedges, 2008).

La química del CO_2 se distingue de otros gases debido a que no sólo se disuelve en el agua de mar, sino también actúa como un ácido, donador de protones, que reacciona con el agua de mar para formar protones libres (H⁺) y bases conjugadas; ion bicarbonato y ion carbonato (Sarmiento & Gruber, 2016). Estas reacciones describen y permiten a su vez

entender la complejidad del sistema del CO₂ en el óceano o también llamado sistema de carbonatos.



Figura 1.1.-Ciclo global del carbono (Tomado de Emerson & Hedges, 2008)

Debido a la alta solubilidad del CO₂, éste se disuelve en el agua de mar para formar ácido carbónico (H₂CO₃⁻) (Ec.1) (Fajar-González, 2012). Que por inmediata disociación forma el ion bicarbonato (HCO₃⁻) (Ec.2). Posteriormente éste ion se vuelve a disociar y pasa a formar el ion carbonato (CO₃²⁻) (Ec.3). Éstas reacciones ocurren muy rápido, por lo que para propósitos prácticos se puede asumir un equilibrio termodinámico en la cantidad de éstas especies en el agua de mar. Lo anterior hace necesario el uso de constantes aparentes, que cuentan con las unidades necesarias para hacer las dimensiones de las expresiones en equilibrio correctas (K₀, K₁ y K₂) (Emerson & Hedges, 2008). Donde K₁ y K₂ (Ec.4 y 5)

son constantes de equilibrio y K_0 (Ec.6) denota la constante de solubilidad y la pCO₂ denota la presión parcial del CO₂ en el aire (Sarmiento & Gruber, 2006).

$$CO_{2(ac)} + H_2O \stackrel{\kappa_0}{\leftrightarrow} H_2CO_3$$
(1)

v

$$K_0 = \frac{[H_2CO_3]}{nCO_2}.....(4)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}.$$
(5)

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_2^{-}]}.$$
(6)

El sistema de CO₂ hasta ahora consta de 5 especies químicas (pCO₂, [CO_{2(ac)}], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻] y [H⁺]), pero para poder determinar el sistema, tenemos que especificar al menos dos de las 5. Dos de las más usadas en modelos para estudiar el sistema de carbonatos son el CID y la Alcalinidad Total (AT) (Sarmiento & Gruber, 2006). El primero se define como la sumatoria de las concentraciones de las especies químicas derivadas del sistema de carbonatos (CID=[CO_{2(ac)}]+[HCO₃⁻]+[CO₃²⁻]) y es expresada en milimoles o micromoles por kilogramo de agua de mar (Dickson *et al.*, 2007). Mientras que la AT se define como el número de moles de iones hidrógeno equivalentes al exceso de aceptores de protones (bases derivadas de ácidos débiles con una constante de disociación K≤10^{-4.5} a 25 °C y una fuerza iónica de cero) menos los donadores de protones (ácidos con K>10^{-4.5}) en 1 kg de muestra (AT=[HCO₃⁻]+2[CO₃²⁻]+[OH⁻]-[H⁺]+[B(OH)₄⁻+bases menores]) (Dickson, 1981). Una vez que el ion $CO_3^{2^-}$ se encuentra disponible en la columna del agua de mar tiende a asociarse con iones disponibles como el Ca^{2+} o Mg^{2+} para formar minerales carbonatados como el carbonato de calcio (CaCO₃) o carbonato de magnesio (MgCO₃) (Fajar-González, 2012). Generalmente las aguas superficiales se encuentran sobresaturadas de iones Ca^{2+} y $CO_3^{2^-}$ respecto a todas las fases minerales del CaCO₃ (calcita y aragonita). Sin embargo a grandes profundidades, el agua de mar se torna insaturada y estos minerales comienzan a disolverse (Sánchez & López, 2012). Teniendo esto en consideración, nos referimos al grado en el cual el agua marina está saturada con respecto a estos minerales como "estado de saturación" denotándolo con la letra griega " Ω " (Ω =([Ca²⁺] [CO₃²⁻]/[CaCO₃])) (NOAA, 2018).

A lo largo de la historia de la tierra ha existido un equilibrio entre lo que se emite y lo que se absorbe de CO_2 en los distintos reservorios. Con el comienzo de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, la humanidad empezó a emitir grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera, lo que ha roto en gran medida este equilibrio natural (Le Quére *et al.*, 2015). Durante la era pre-industrial las concentraciones de CO_2 en la atmósfera oscilaban entre 200 y 280 partes por millón (ppm) (Feely *et al.*, 2004). Actualmente las emisiones de CO_2 totales hacia la atmósfera oscilan entre 278 y 400 ppm, en conjunto con el incremento de otros gases invernadero ha derivado una serie de cambios ambientales (Gattuso *et al.*, 2015). Se estima que aproximadamente un tercio de estas emisiones hacia la atmósfera ha sido absorbido por la superficie del océano durante los últimos 250 años (Canadell *et al.*, 2007), lo que ha logrado reducir su acumulación en la atmósfera y consecuentemente ha

ayudado a disminuir la tasa de incremento de temperatura, asociada al cambio climático (Feely *et al.*, 2004).

Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) y los modelos de circulación general, para finales del siglo XXI, los niveles de CO₂ podrían estar por encima de los 800 ppm (IPCC, 2018). Los modelos correspondientes a la parte oceánica indican que el CID en aguas superficiales podría incrementar hasta en un 12% (Gattuso *et al.*,2015). Así mismo se estima que la concentración de iones carbonatos disminuirá hasta en un 60% y el pH hasta en 0.4 unidades en aguas superficiales (IPCC, 2018). Se estima que éstos cambios dramáticos en los parámetros del sistema del CO₂ en aguas superficiales en el océano abierto probablemente no hayan ocurrido en la historia de la Tierra desde hace más de 20 millones de años (Feely *et al.*, 2004).

Si estas predicciones llegasen a ocurrir, se podrían tener impactos significativos sobre los sistemas biológicos en los oceános. Los organismos más afectados serían los que dependen de la CaCO₃ para producir sus conchas y esqueletos aunque también se podrán ver efectos en el éxito reproductivo, en la tasa de alimentación así como en los mecanismos de estrés en el resto de los organismos (Gattuso *et al.*, 2015).

Para entender los efectos del incremento del CO_2 es necesario, primero, tener información base de las condiciones naturales y los controles ambientales que modifican el sistema de carbonatos. En una región de alto dinamismo como el Golfo de Tehuantepec (GoT), la influencia estacional de vientos de chorro llamados Tehuanos (>10 ms¹) produce cambios en la estructura de la columna de agua, así como una compleja circulación costera (Chapa-Balcorta, 2016). Esto promueve un cambio significativo en la química del agua, lo que a su vez modifica la distribución de los parámetros del CO₂ (Chapa-Balcorta *et al.*, 2015). Aunque la dinámica física a nivel regional promueve condiciones de baja saturación de aragonita cerca de la costa en el GoT (Chapa-Balcorta, 2016), cabe mencionar también que la zona costera es influenciada por una gran cantidad de factores, entre ellos, aportes de ríos, efectos de cuencas y modificación de la línea de costa. Sin embargo, el efecto de éstos sobre el sistema de carbonatos aún no ha sido reportado.

En Bahías de Huatulco, Oaxaca, el aporte de carbonatos a través de descargas de ríos podría tener una influencia importante en el sistema de carbonatos de la zona costera. Se sabe que el agua de lluvia contiene gases disueltos, entre ellos CO₂, por lo que es considerada ácida (pH \approx 5.6) dado que en la escala de pH está por debajo de 7 (EPA, 2019).Cuando la lluvia cae sobre la tierra, la acidéz se neutraliza por reacciones con los minerales de suelos y rocas, lo que aumenta las concentraciones de Ca²⁺ y HCO₃⁻ en aguas de ríos (Álvarez-Borrego, 2007). Por ello las descargas de ríos promueven cambios en la biogeoquímica del agua de mar (Sánchez-Bernal *et al.*, 2014). Dado que el río permanente más cercano y de mayor gasto (5.5-20 m³/s para secas y 8.5-60 m³/s para lluvias) (Mora *et al.*, 2008) hacia la zona costera de Bahías de Huatulco es el río Copalita, el presente trabajo busca evaluar el sistema de carbonatos en la zona costera de las Bahías de Huatulco bajo la influencia del río Copalita.

2 Antecedentes

A nivel global son escasos los estudios sobre el sistema de carbonatos bajo la influencia de aportes fluviales adyacentes. Una considerable cantidad de estudios incluye procesos propios de cuencas situadas en latitudes medias y altas. En regiones tropicales no existen estudios publicados a la fecha que evalúen la influencia de aportes de río al sistema del CO₂. A continuación, se describen los estudios previos más afines al presente estudio:

Keul *et al.* (2010) realizaron un estudio sobre las aguas superficiales del norte del Golfo de México durante dos cruceros en 2008, con la finalidad de evaluar los factores dominantes que influencian al sistema de carbonatos, con especial énfasis en las aguas afectadas por el río Mississippi. En las estaciones de mayor influencia del río hallaron valores de AT entre 2333-2411 μ mol kg⁻¹ y valores de *f*CO₂ de ~214.3 μ atm.

Wang & Byrne (2010) realizaron mediciones de pH, fCO_2 y CID en alta resolución en aguas superficiales sobre las plumas del río Orinoco y del río Mississippi en julio del 2005 y septiembre del 2006. Reportaron que las aguas superficiales dentro la pluma del Mississippi estaban menos saturadas de pCO₂ (~160 µatm) que la atmósfera (~200 µatm). El pH (escala total) superficial a 25 °C fue generalmente mayor a 8.2 y mencionan que los puntos en donde se observó un alto pH coincidió con bajos valores de pCO₂, por su parte el CID superficial sobre la pluma mostró valores de ~1830 µmol kg⁻¹. En el caso de la pluma del río Orinoco se hallaron valores superficiales de pCO₂ de ~250 µatm, el pH superficial fue menor a 8.10 y los puntos donde se observó un menor pH coincidió con valores bajos de pCO₂, asociados a valores promedio de CID de ~1000 μ mol kg⁻¹ y valores de AT<600 μ mol kg⁻¹.

Cao *et al.* (2011) examinaron el sistema de carbonatos cerca de la desembocadura del río Perla, al norte del Mar del Sur de China; un ambiente controlado por mezcla y consumo por actividad biológica, modulada a su vez, por una pluma de río y surgencias costeras. Encontraron que la región con mayor influencia de agua dulce se distinguió por tener valores bajos de CID y AT en comparación con las zonas de menor influencia (los valores más bajos fueron de ~1740 µmol kg⁻¹ para el CID y ~2010 para la AT). Para esta misma región encontraron valores de 2.3 a 3.9 del Ω_{Arag} , lo que indica una sobresaturación de Ω_{Arag} .

Noriega *et al.* (2015) caracterizaron los flujos de CO₂ y los parámetros asociados con el sistema de carbonatos en el estuario río Formoso Brasil durante verano e invierno del 2012-2013. Reportaron valores de CID entre 952 y 1073 µmol L⁻¹, con un porcentaje del 92.6 correspondiente al HCO₃⁻, 6.0 al CO₃²⁻ y 1.4 al CO_{2(ac)}. De estos tres compuestos, los que mostraron un mayor coeficiente de variación (CV=0.54 y CV=0.53) fueron el CO₃²⁻ y el CO_{2(ac)} e influenciaron directamente las variaciones de las concentraciones de CID. Mencionan también que el CID no tuvo diferencias significativas entre verano e invierno (test-t; 0.35; α =0.05). Mientras que la AT varió entre 1010 y 1260 µmol L⁻¹, sin diferencias significativas entre ambas estaciones (test-t; 0.04; α =0.05). Finalmente reportaron valores de pH promedio de 7.9.

Vargas *et al.* (2016) desarrollaron un estudio en la zona costera de la parte central de Chile con la finalidad de determinar la influencia de surgencias costeras y descargas de ríos en las variaciones espaciales y temporales del CID, Ω_{Arag} y pH. Los valores de pH (escala total) que encontraron en aguas superficiales sobre la pluma del río fueron muy bajos (<7.6) y los mínimos correspondieron a periodos de máxima descarga del río (verano). Sin embargo, en invierno el pH fue >8.15, lo que asocian a una densa biomasa algal (>20 µg Chl a L⁻¹) durante un evento de surgencia. La influencia del río sobre el CID fue mayor durante el invierno y las concentraciones de CID en general disminuyeron con el flujo del río. También señalan que los valores de la pCO₂ entre río-atmósfera (1000 y 5000 µatm) fueron más altos que el equilibrio atmosférico. Finalmente, hallaron que en aguas superficiales (asociados a la pluma del río) había una subsaturación de Ω_{Arag} (<1) especialmente durante verano e invierno.

Moore-Maley *et al.* (2018) determinaron la sensibilidad del Ω_{Arag} y el pH a cambios de CID y AT en agua dulce a lo largo de un estuario tipo fiordo (estrecho de Georgia, Canadá) usando un modelo biogeoquímico cuasi-dimensional. La relación CID:AT, pH y Ω_{Arag} mostraron una fuerte variabilidad entre verano e invierno. Con un relativo enriquecimiento de CID en el estuario semi-cerrado con respecto al océano abierto. El modelo mostró una alta sensibilidad del pH y el Ω_{Arag} al flujo del río Fraser y a la química de carbonatos provenientes del río y que, generalmente, disminuyen con el incremento del CID debido al aporte de dicho río.

Para la zona de estudio Chapa-Balcorta *et al.* (2015) y Chapa-Balcorta (2016) reportaron por primera vez las condiciones post-Tehuano en el Golfo de Tehuantepec y su efecto sobre el sistema del CO₂. Las principales condiciones oceanográficas que encontraron, fueron zonas de fuerte mezcla cerca de la cabeza del golfo y estructuras oceanográficas como surgencias costeras, remolinos de mesoescala y corrientes costeras al oeste. Estas estructuras provocaron cambios significativos en la química del CID, aunado a esto, en la zona de fuerte mezcla encontraron concentraciones altas de CID (2200 µmol kg⁻¹) y valores altos de pCO₂ (1600 µatm), altos flujos de CO₂ en al aire-océano y mínimos niveles en el pH superficial (7.86-7.92).

Los estudios descritos en su mayoría difieren en los intervalos de las concentraciones de CID, en regiones como la zona costera adyacente al río Formoso en Brasil se hallaron valores mínimos de 1740 µmol kg⁻¹ y 952 µmol kg⁻¹ respectivamente. Sin embargo, en regiones del hemisferio norte como en la desembocadura del río Mississippi o el Mar del Sur de China se hallaron valores de CID superiores a los 1830 µmol kg⁻¹, dichos valores se reflejaron en un bajo pCO₂ (<250 µatm) y un aumento en la AT (> 2000 µmol kg⁻¹). Cabe mencionar que, aunque cada región se comporta de manera diferente, los pequeños o grandes aportes de CID siempre impactan en las variables más sensibles del sistema de carbonatos, es decir al pH y al Ω_{Arag} . Estos tienen importancia, debido a que imponen las condiciones químicas a las cuales viven muchos organismos, principalmente calcificadores.

Entonces, el aporte de carbonatos por ríos puede ejercer un papel que va más allá del rol químico, se prevé que el aporte extra de carbonatos pueda tener un efecto positivo en organismos calcificadores, principalmente en zonas donde los carbonatos sean insuficientes. Lo anterior reflejado en un aumento en la concentración de CID así como aumentos en el pH y el Ω_{Arag} . Sin embargo, para la zona de Bahías de Huatulco no existen estudios que relacionen el sistema de carbonatos en la zona costera con el aporte del río.

3 Justificación

Uno de los componentes más importantes en la química del agua de mar es el sistema de carbonatos, su importancia se debe principalmente a que es un amortiguador en la acidificación del océano, así como a su papel de regulador en el ciclo del carbono (Emerson & Hedges, 2008). Al regular el pH en el océano se ven afectadas distintas reacciones biogeoquímicas, así como procesos de carácter químico y biológico. Éste sistema también juega un papel clave en el control de la presión del dióxido de carbono en la atmósfera, lo que ayuda en gran medida a regular la temperatura del planeta. Lo anterior explica la importancia del estudio del sistema de carbonatos a nivel global, sin embargo, se requieren estudios a nivel regional para observar que factores determinan los cambios en dicho sistema. En regiones con alto dinamismo, como el Golfo de Tehuantepec (Chapa-Balcorta *et al.*, 2015), el estudio del sistema de carbonatos podría ser relevante debido a los procesos oceanográficos que se generan en la zona, tales como remolinos, giros, y corrientes asociados en su mayoría a los vientos tehuanos. Lo que consecuentemente provocaría ascenso o hundimiento de agua, además de mezcla en la columna de agua. Todo lo anterior modificaría la química en toda la columna de agua, incluyendo los carbonatos.

La parte más costera de la región del istmo de Tehuantepec también podría incluir otro factor del que hasta ahora se ha estudiado poco; los aportes de ríos. La influencia del aporte de carbonatos por parte de ríos, en este caso del río Copalita, podría propiciar que sea un sitio óptimo para el desarrollo de arrecifes de coral, lo que se verá reflejado principalmente en el Ω_{Arag} , que según Guan *et al.*, (2015) el rango óptimo para el desarrollo de estos ecosistemas en regiones tropicales debe ser superior a 2.82 y en un mayor pH (>8.0). Este

es el primer trabajo de este tipo en México, por lo que la información generada permitirá conocer la influencia del aporte del río sobre el sistema de carbonatos en la zona costera de Bahías de Huatulco, con lo cual aportará conocimiento sobre la química regional del GoT y su influencia en los diferentes ecosistemas marinos asentados en la región como los arrecifes de coral.

4 Hipotesis

Se espera que el arrastre de carbonatos por parte del río Copalita y las condiciones fisicoquímicas que propicia alteren los parámetros del sistema de carbonatos en la región costera de las Bahías de Huatulco. Se espera que dicha influencia ayude a amortiguar la disminución del pH y genere condiciones óptimas para la precipitación de carbonatos mediante un aumento en el Ω_{Arag} .

5 Objetivos

5.1 General

- Determinar el efecto que ejerce el río Copalita sobre el sistema de carbonatos de la zona costera de Bahías de Huatulco.
- 5.2 Particulares
- Identificar el grado de influencia del río Copalita sobre las condiciones fisicoquímicas del área de estudio.
- Identificar la distribución espacial de la alcalinidad total, carbono inorgánico disuelto total, pH y estado de saturación de aragonita en dos condiciones climáticas del año.
- Identificar el grado de influencia del río sobre la alcalinidad total, carbono inorgánico disuelto total, pH y estado de saturación de aragonita en dos condiciones climáticas del año.

6 Área de estudio

6.1 Ubicación

Bahías de Huatulco, Oaxaca (Figura 6.1) se encuentra en la parte occidental del Golfo de Tehuantepec, latitudinalmente entre los 15°43' y 15°46' N y longitudinalmente entre los 96°8'y 96°5' O (INEGI, 2016). La plataforma continental en frente de las bahías se caracteriza por ser muy angosta de aproximadamente 8 km. La línea de costa consta de 7 bahías alternadas con puntas rocosas y penínsulas montañosas: San Agustín, Órgano, Maguey, Santa Cruz, Chahué, Tangolunda y Conejos (FONATUR,1994)



Figura 6.1.–Localización geográfica y distribución de los puntos de muestreo en la zona costera de Bahías de Huatulco. El punto verde representa la estación sobre el río Copalita.

6.2 Clima

El clima de la zona es cálido subhúmedo con lluvias en verano (INEGI, 2015), el promedio anual de precipitación es de 800-1200 mm y la temperatura atmosférica promedio es de 28 °C. La temperatura media superficial del agua de mar fluctúa entre los 26 °C y 28 °C, con una oscilación térmica de entre 3 y 4 °C y salinidades promedio entre 34 y 35 (Fiedler & Talley, 2006).

6.3 Dinámica regional y local

El Golfo de Tehuantepec es una zona de alto dinamismo y se determina en gran medida la trayectoria del agua de la Corriente Costera de Costa Rica (Fiedler & Talley, 2006; Reyes-Hernández et al., 2016). Los giros anticiclónicos son originados fuera del Golfo de Tehuantepec por distintos mecanismos de forzamiento de vientos locales. Aunque la presencia de vientos de chorro denominados "tehuanos" (>10 m s⁻¹) posiblemente tenga una influencia en los giros ciclónicos y anticiclónicos más pequeños (Romero-Centeno et al., 2003). La relativa posición de cada remolino provoca que la salinidad y temperatura del agua sean relativamente bajas dentro y a través del Golfo de Tehuantepec, convergiendo cerca de Puerto Ángel con aguas de temperaturas y salinidades relativamente más altas moviéndose desde el oeste (Reyes-Hernández et al., 2016). Recientemente Salazar-Ceciliano et al. (2018) reportaron a partir de un estudio con datos de altimetría satelital una corriente costera predominantemente hacia el polo de octubre a febrero con velocidades típicas de 0.07-0.25 m s⁻¹. Y otra corriente de abril a agosto (primavera y medio verano) hacia el ecuador, con valores típicos de 0.08-0.19 m s⁻¹ (máximo en abril), también señalan que la circulación está modulada por intensos giros a mesoescala. Cabe mencionar también que el Golfo de Tehuantepec se encuentra dentro de la alberca de agua cálida del Pacífico Oriental (TSM>27.5 °C) (Wang & Enfield, 2001) y que es resultado de la larga estacionalidad neta en el flujo de calor y de la débil mezcla por viento.

Dominan dos principales masas de agua a nivel de la plataforma continental; AST (Agua Superficial Tropical con θ >25.1° y Salinidad Absoluta (SA)<34.6 g kg⁻¹, entre los 0-50 m de profundidad) y ASsSt (Agua Subsuperficial Subtropical con θ =9-18 °C y SA=34.6-35.1 g kg⁻¹, entre los 0-150 m profundidad) (Portela *et al.*, 2016). Por otra parte la estructura vertical del agua en esta zona se divide en dos capas, una capa superficial de mezcla de no más de 70 m y una de fuerte termoclina (~0.26 °C m¹) (Reyes-Hernández *et al.*, 2016; Chapa-Balcorta *et al.*, 2015).

6.4 Hidrología

El principal aporte fluvial en la zona de Bahías de Huatulco es el río Copalita. Según el Diario Oficial de la Federación (2010), la cuenca hidrológica río Copalita drena sobre una superficie de 203.31 km² un volumen promedio anual de 634.02 millones de m³. Con una descarga anual mínima de 8.5 m³ s⁻¹ y un máximo de 60.0 m³ s⁻¹ (WWF, 2009). Desde un punto de vista ecológico se considera como una cuenca con baja presión de uso, cuyo caudal ecológico promedio anual estimado es de 61% para el periodo de humedad y 42% para el seco. La calidad hidrogeoquímica de las aguas muestra bicarbonatación de tipo cálcica-magnésica. Su composición química depende del intemperismo de las rocas metamórficas de los complejos de Oaxaca y Xolapa (Sánchez-Bernal *et al.*,2014). Por lo anterior el aporte de carbonatos a la zona costera tiene el potencial de generar cambios en la química de carbonatos.

7 Materiales y métodos

Entre 2016 y 2017 se realizaron dos muestreos considerando la estacionalidad climática de tehuanos (18 de noviembre del 2016) y lluvias (11 de agosto del 2017). En cada muestreo se obtuvieron muestras discretas de agua de mar para determinar concentraciones de CID, AT y pH. El muestreo se realizó en cinco transectos con cuatro estaciones cada uno (Figura 6.1). Posteriormente, las muestras fueron analizadas bajo condiciones estables de laboratorio en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) perteneciente a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC). También es importante mencionar, que, para el muestreo de del 11 de agosto del 2017, solo se tomaron muestras discretas en 16 estaciones (1-16) mientras que en el muestreo del 18 de noviembre del 2016 se tomaron muestras en todas las estaciones.

7.1 Obtención de muestras

Se colectaron muestras a cuatro profundidades (0, 10, 20 y 30 m) mediante botellas niskin de 2 L, posteriormente se almacenaron submuestras en botellas de borosilicato de sodio. Después se fijaron con 100 μ L de una solución de HgCl₂ sobresaturado para evitar toda actividad biológica. Finalmente, la boca de la botella fue cubierta con grasa (Apiezon®) y dos ligas en forma de cruz para evitar el intercambio de gas entre la muestra y la atmósfera. Adicionalmente se midieron datos hidrográficos utilizando un CTD Marca Seabird SBE19 a profundidades entre 0-70 m y la posición geográfica se determinó mediante un GPS.

7.2 Análisis de laboratorio

7.2.1 Carbono inorgánico disuelto

Las mediciones de CID se realizaron en condiciones de laboratorio, utilizando un analizador infrarrojo de gases CO_2/H_2O LI-7000. El analizador está acoplado a un sistema dispensador de muestra semiautomático. La muestra es dosificada con una jeringa kloen, y acidificada con ácido fosfórico al 10%. Debido a esta acidificación, el CID presente en la muestra es llevado a su forma gaseosa. El CO_2 es posteriormente transportado hacia el analizador infrarrojo utilizando N₂ y su valor en absorbancia es contabilizado. Para poder convertir los conteos de absorbancia, los valores obtenidos son calibrados con un estándar certificado de CID proporcionado por el laboratorio de Dr. Andrew Dickson de Scripps Institution of Oceanography (Dickson *et al.*, 2003). La precisión alcanzada con esta metodología es de $\pm 2\mu$ mol. Kg⁻¹, con un error de medición de ± 0.2 %.

7.2.2 Alcalinidad total

La alcalinidad se obtuvo mediante una modificación del método de titulación de alcalinidad total con titulaciones potenciométricas a partir de un sistema automatizado (Dickson *et al.,* 2007). Donde una cantidad conocida de agua de mar se colocó en una celda abierta para posteriormente ser titulado con una solución de HCl 0.1 M con fuerza iónica de 0.7 obtenida con la adición de NaCl 0.7M. La alcalinidad total se calculó a partir del volumen de titulación usando la técnica de la derivada como lo describe Hernández-Ayón *et al.* (1999). Este método tiene una precisión de $\pm 2 \,\mu$ mol kg⁻¹.

7.2.3 pH

El pH en la escala de agua de mar (de aquí en adelante pH_{AM}) se obtuvo mediante un método espectrofotométrico propuesto por Clayton & Byrne (1993) y la corrección por absorbancia de impurezas presentes en el mCP (meta Crisol Púrpura) (Douglas & Byrne, 2017). El método tiene una precisión de ±0.005 unidades de pH, una exactitud de ±0.002 y un error de medición de 0.023%.

7.3 Análisis de gabinete

A partir de los parámetros medidos (CID-AT) así como de la temperatura y salinidad in situ se calcularon la pCO₂ y el Ω_{Arag} mediante el programa CO2sys_v2.2.xls (Lewis & Wallace, 1998). Para ello se usaron las constantes de disociación para ácido carbónico (K1 y K2) propuestas por Lueker *et al.* (2000) y la K_{SO4} propuesta por Dickson (1990). Para el cálculo del Ω_{Arag} ([Ca²⁺][CO₃²⁻]/K_{sp}), se tomó el producto de solubilidad de Berner (1976) *In* (Lewis & Wallace, 1998).

7.3.1 ΔAT

Se realizó un cálculo para estimar la alcalinidad total normalizada (ATN), que consiste en ajustar los parámetros del sistema del CO_2 tales como la AT y el CID con la salinidad. La normalización se llevó a cabo a través de una salinidad de referencia (S_{ref}, para la zona de estudio se tomó un promedio de 34) siguiendo la metodología propuesta por Friis *et al.* (2003).

$$ATN = \frac{AT}{s} \cdot S_{ref} \tag{7}$$

22

Donde ATN corresponde a los valores normalizados de AT, S_{ref} es la salinidad de referencia (para el área de estudio la salinidad promedio es de 34) y S es la salinidad de la muestra.

Con la finalidad de visualizar el impacto que tuvo la alcalinidad debida al aporte de agua dulce del río y diferenciarla de la AT debida al océano se obtuvo Δ AT, restando los valores ya normalizados (ATN) a la alcalinidad total (Δ AT=AT-ATN).

8 Resultados

8.1 Diagrama TS

En el diagrama T-S (Figura 8.1) se puede observar que ambas fechas de muestreo estuvieron influenciadas por el Agua Superficial Tropical (AST) y por el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt). El intervalo de salinidades para ambas temporadas osciló entre 31.05 y 34.82 y valores de temperatura entre 15.85 y 30.41°C. Se puede observar una disminución de la salinidad y un menor intervalo de temperaturas en el muestreo del 11 de agosto de 2017 con respecto al muestreo del 18 de noviembre de 2016 (Figura 8.1).



Figura 8.1.- Diagrama T-S para los muestreos del 18 de noviembre de 2016 (puntos azules) y del 11 de agosto de 2017 (puntos negros). Símbolos: AST, Agua Superficial Subtropical; ASsSt, Agua Subsuperficial Subtropical.

El ASsSt se localizó a los 40 metros de profundidad en el muestreo de noviembre del 2016 y en el muestreo de agosto del 2017 no se hallaron registros de dicha masa de agua. Cabe señalar que los lances se hicieron a profundidades máximas de 52 m en tehuanos y 57 m en lluvias (Anexo1).

Por otra parte, la relación entre el diagrama T-S y los parámetros del CO_2 (Figura 8.2) nos permite visualizar el comportamiento de estos parámetros con los gradientes de temperatura y salinidad. Cabe señalar que el diagrama T-S de la Figura 8.1 muestra datos de hasta 58 m de profundidad, mientras que la Figura 8.2 solo refleja datos de temperaturas y salinidades de profundidades donde se obtuvieron muestras discretas, es decir cada 10 m (hasta los 30 m de profundidad), y que corresponden a características del AST.

Las concentraciones de CID asociadas al AST oscilaron entre 1926 y 2157 μ mol kg⁻¹ para el muestreo de 18 de noviembre del 2016 (Figura 8.2a), a dicho muestreo también se le asociaron concentraciones de AT entre 2178 y 2315 μ mol kg⁻¹, y valores de pH y Ω_{Arag} que oscilaron entre 7.4-8.1 y 0.84-4.18 respectivamente (Figura 8.2a). Mientras que en la temporada de lluvias, asociada a un menor intervalo de temperaturas y salinidades, se hallaron valores de CID más bajos, entre 1886 y 1952 μ mol kg⁻¹ y valores de AT, pH y Ω_{Arag} entre 2178-2248 μ mol kg⁻¹, 7.89-8.16 y 2.94-3.72 respectivamente (Figura 8.2b).



Figura 8.2.- Diagrama T-S-CID, AT, pH_{AM} y Ω_{Arag} para muestras discretas (0-30 m de profundidad); (a) Correspondientes al muestreo del 18 de noviembre de 2016 (20 estaciones) ; (b) Correspondientes al muestreo del 11 de agosto de 2017 (16 estaciones).

En general, al muestreo del 18 de noviembre del 2016 (Figura 8.2b) se le asoció con un mayor intervalo de valores en los cuatro parámetros (CID, AT, pH y Ω_{Arag}) con respecto al muestreo del 11 de agosto del 2017. Cabe mencionar que los valores ligeramente más altos de AT (máximo de 2315 µmol kg⁻¹), los mínimos de pH (< 8) y de Ω_{Arag} (<3), se presentaron en el muestreo de la temporada de tehuanos.

8.2 Variables fisicoquímicas del agua de mar

Los mapas de temperatura superficial del mar (TSM) muestran un intervalo de valores entre 29.5 y 30.4 °C en la temporada de lluvias (Figura 8.3a) y valores entre 29.6 y 30.0 °C en la temporada de tehuanos (Figura 8.3b). El valor más alto corresponde a la estación 8 y el mínimo a la estación más cercana a la boca del río Copalita.



Figura 8.3.- Mapas de temperatura superficial del mar (TSM) en °C, salinidad superficial y anomalía de densidad (σ_t) en kg m³ para el muestreo del 11 de agosto de 2017 (a, c y e) y mapas de temperatura superficial del mar (TSM) en °C, salinidad superficial y anomalía de densidad (σ_t) en kg m³ en el muestreo del 18 de noviembre de 2016 (b, d y f).

En el mapa de la Figura 8.3c correspondiente al muestreo del 11 de agosto de 2017 se

observa un descenso en la salinidad con respecto al muestreo de la temporada de vientos tehuanos (Figura 8.3d), lo que hace evidente un mayor aporte de agua dulce en el muestreo del 11 agosto de 2017. Los valores de salinidad oscilaron entre 30 y 32.5 en la temporada de lluvias y entre 31.9 y 33.8 en la temporada de tehuanos. El mínimo (30.0) se halló en la estación 4 y el máximo (33.8) en la estación 19.

La mayor influencia de agua dulce y su efecto sobre la salinidad fue más evidente en el muestreo del 11 agosto del 2017, donde la pluma del río parece haber superado la cobertura espacial del muestreo, ya que los valores mínimos de σ_t abarcaron de la estación 1 hasta la 12, es decir más lejanos a la costa.

8.3 Distribución superficial de los parámetros del CO₂

La distribución superficial del CID osciló entre 1886 y 1927 μ mol kg⁻¹ en el muestreo de la temporalidad de lluvias (Figura 8.4a), mientras que en tehuanos osciló entre 1927 y 1946 μ mol kg⁻¹ (Figura 8.4b). El máximo valor (1946 μ mol kg⁻¹) se halló en la estación más cercana a la boca del río en tehuanos y el mínimo en la estación 11 en lluvias. La tendencia en general indica una disminución de ~20 unidades de CID en lluvias con respecto a tehuanos.

Con respecto a la AT, se hallaron valores entre 2178 y 2212 μ mol kg⁻¹ para lluvias (Figura 8.4 c) y valores entre 2224 y 2243 μ mol kg⁻¹ para tehuanos (Figura 8.4 d), con máximos en las estaciones más alejadas de la desembocadura del río (17, 18 y 19). En cuanto al pH_{AM} se hallaron valores ligeramente más altos en lluvias (8.07-8.15) que en tehuanos (8.03-8.11), con valores máximos en las estaciones 13, 14 y 15 (Figura 8.4e-f).



Figura 8.4.-Mapas de distribución superficial de los parámetros del CO_2 para el muestreo de tehuanos (a, c, e y g) y lluvias (b, d, f y h) en la zona costera de bahías de Huatulco. Se muestran por orden los mapas del superior al inferior ; CID, AT, pH_{AM} y Ω_{Arag} .

Por otro lado, se puede observar una sobresaturación de Ω_{Arag} en las dos fechas de muestreo, con intervalos que oscilaron entre 3.23 y 3.67 en lluvias (Figura 8.4g) y 3.26 y 3.61 en tehuanos (Figura 8.4h). Cabe mencionar que el máximo valor de Ω_{Arag} (3.67) registrado en la estación 11 en lluvias, coincidió con el mínimo valor de CID hallado en la misma estación y en la misma fecha de muestreo.

8.4 Secciones verticales de los parámetros del CO₂

8.4.1 Temporada de vientos tehuanos

Las secciones verticales en la temporada de vientos tehuanos (Figura 8.5) presentan valores de temperaturas que fluctuaron entre los 28 y 31°C hasta los 20 metros y con un descenso de hasta 5 °C a los 30 metros (~23 °C) y se alcanzó un mínimo de 16 °C a los 50 m de profundidad (Anexo 1). Cabe mencionar que el perfil de σ_t hasta las máximas profundidades alcanzadas (Anexo 1) reveló que los valores obtenidos se encontraron dentro de la termoclina. En cuanto a la salinidad, las secciones verticales revelaron valores promedio de ~34 y salinidades ligeramente más bajos (~32) en las estaciones más cercanas a la boca del río Copalita.

A dichas variables fisicoquímicas se le asociaron valores de CID<1975 μ mol kg⁻¹ (Figura 8.5d) hasta los 20 m de profundidad y CID>2040 μ mol kg⁻¹ hasta los 30 m de profundidad. Mientras que el Ω_{Arag} (Figura 8.5d) fue mayor a 3 en los primeros 20 m y de los 20-30 m el Ω_{Arag} fue menor a 2.5, se alcanzó a visualizar el horizonte de saturación de aragonita (Ω_{Arag} =1) en el T2 a los 30 m de profundidad (Figura 8.5e). En cuanto al pH_{AM}, los valores fueron mayores a 7.9 en los primeros 20 m, a partir de esta profundidad el pH_{AM} empieza a disminuir hasta llegar a un mínimo de 7.4 a los 30 m de profundidad en el T2. Para el caso de la presión parcial del CO₂, se obtuvieron valores menores a 900 μ atm en toda la columna, excepto en el transecto T2 a los 30 m de profundidad, donde se obtuvo una pCO₂=1900 μ atm.



Figura 8.5.-Secciones verticales perpendiculares a la costa de los parámetros del CO_2 , anomalía de densidad a una presión de 0 db (σ_t), temperatura y salinidad para el muestreo del 18 de noviembre del 2016, donde T5 (estaciones 1 a la 4)

corresponde al transecto más cercano a la costa y los puntos rojos corresponden a los sitios donde se tomaron muestras discretas de agua de mar. Los triangulos rojos (Figura 8.5a-c) indican la ubicación de los lances de CTD.

Los datos de todas las variables, excepto de la salinidad y el pH_{AM}, reflejaron un comportamiento singular a los 20 m en los transectos T1, T2 y T3 (los más lejanos a la desembocadura del río). Ya que si bien la temperatura venía disminuyendo con la profundidad (reflejado también en la densidad), en esos puntos se tuvo un ligero aumento al igual que en el Ω_{Arag} , así como una disminución en el CID y en la pCO₂.

8.4.2 Temporada de lluvias

A diferencia de lo ocurrido en el muestreo de la temporada de tehuanos, en el muestreo de lluvias (Figura 8.6) se encontró una mayor homogeneidad en la columna de agua. La temperatura (Figura 8.6a) fue ligeramente más alta en los primeros 10 m (>30 °C) y valores que oscilaron entre 29 y 30 °C hasta los 30 metros. La salinidad (Figura 8.6b) disminuyó en toda la columna de agua hasta 3 unidades con respecto al muestreo de la temporada de lluvias, con valores más bajos en el transecto más cercano al río.

Los valores del CID (Figura 8.6c) disminuyeron con respecto a tehuanos, éstos oscilaron entre 1887 y 1975 μ mol kg⁻¹. Mientras que el Ω_{Arag} (Figura 8.6d) tuvo valores superiores a 2 y el pH (Figura 8.6e) tuvo valores >8 en toda la columna. Finalmente, la pCO₂ tuvo valores inferiores a 900 μ atm. Cabe mencionar que la pCO₂ y el CID tuvieron un comportamiento similar, en puntos donde se observaron mínimos de pCO₂ y CID, se tuvieron los valores más altos de Ω_{Arag} .



Figura 8.6.- Secciones verticales perpendiculares a la costa de los parámetros del CO_2 , anomalía de densidad a una presión de 0 db (σ_1), de temperatura y salinidad para el muestreo del 11 de agosto del 2017, donde T5 (estaciones 1 a la 4) corresponde al transecto mas cercano a la costa y los puntos rojos corresponden a los sitios donde se tomaron muestras discretas de agua de mar. Los triangulos rojos (Figura 8.6a-c) indican la ubicación de los lances de CTD.

8.5 Aporte continental de carbonatos

El río mostró una concentración ligeramente más alta de CID (Tabla 8.1) en el muestreo de la temporada de lluvias (2087 μ mol kg⁻¹) con respecto al muestreo en la temporada de vientos tehuanos (2077 μ mol kg⁻¹). Sin embargo, el cambio más drástico se dio en la concentración de AT, con un incremento de 143 μ mol kg⁻¹ de tehuanos a lluvias así como un aumento en el Ω_{Arag} de más de una unidad en el muestreo de lluvias con respecto al de vientos tehuanos.

Tabla 8.1. Valores de CID, AT, pH, Ω_{Arag} y salinidad correspondientes al río Copalita en el muestreo del 18 noviembre de 2016 y 11 agosto de 2017. Los valores de CID, AT y pH fueron medidos en el laboratorio, mientras que el Ω_{Arag} fue calculado mediante el programa CO2sys_v2.2.xls.

Muestreo	CID (µmol kg ⁻¹)	AT (µmol kg ⁻¹)	рН	$\Omega_{ m Arag}$	Salinidad
Tehuanos	2077	2113	7.5	0.63	0.5
Lluvias	2087	2256	7.5	1.82	0.5

Cabe mencionar que, aunque la concentración de CID en el río Copalita para ambos muestreos fue similar, la distribución de sus componentes, es decir los porcentajes de los iones que lo componen (CID= $[CO_{2(ac)}]+[HCO_{3}^{-}]+[CO_{3}^{2^{-}}]$) fueron diferentes (Figura 8.7). En los gráficos se puede observar un mayor aporte de carbonatos (CO₃²⁻) y una disminución del CO_{2(ac)} en lluvias con respecto al muestreo de vientos tehuanos, así como una disminución de HCO₃⁻ en lluvias.

Otra forma de demostrar la influencia del río Copalita sobre la zona de estudio, es a través del ΔAT , que se calculó a partir de las concentraciones de AT determinadas en laboratorio.



Figura 8.7.- Proporciones de los componentes del CID (HCO_3^{-7} , CO_3^{2-} y $CO_{2(ac)}$) correspondientes a la estación del río Copalita en los muestreos del 18 de noviembre del 2016 (tehuanos) y del 11 de agosto del 2017 (lluvias). Los números reflejan la concentración en µmol kg⁻¹ de cada ión y en parentesis se muestra el porcentaje. Los cálculos de los compontes del CID se realizaron a partir de los valores de CID y AT determinados en laboratorio y con la temperatura y salinidad in situ.

Como se puede observar en la Figura 8.8, en la temporada de tehuanos el Δ AT presentó valores inferiores a 20 µmol kg⁻¹ (excepto en los puntos más cercanos al río), mientras que en el muestreo de la temporada de lluvias, la alcalinidad debida al río Copalita superó los 120 µmol kg⁻¹, incluso en los puntos más cercanos a la boca del río se hallaron valores superiores a los 220 µmol kg⁻¹. La Δ AT promedio (150 µmol kg⁻¹) representó ~6.8% de la AT superficial promedio en la temporada de lluvias (2204 µmol kg⁻¹).



Figura 8.8.- ΔAT durante noviembre del 2016 (a) y agosto del 2017(b).

9 Discusiones

En el análisis de resultados se observó una tendencia general, que implica una disminución en el intervalo de las variables fisicoquímicas y del CO_2 en el muestreo del 11 de agosto de 2017 con respecto al muestreo del 18 de noviembre de 2016.

9.1 Variaciones del CO₂ en vientos tehuanos

El GoT se caracterizó por la presencia de dos remolinos en el muestreo del 18 de noviembre de 2016 (Figura 9.1). Por un lado, las anomalías de la altura del nivel del mar (SSHA) mostraron un remolino anticiclónico en el oeste con SSHA> 20 cm, y por otro lado un remolino anticiclónico más débil con SSHA< 20 cm en la parte oriental. Trabajos previos como el de Chang et al. (2012) reportaron estructuras similares a los hallados en el presente trabajo, durante el periodo de noviembre-diciembre de 2003, aunque con menores anomalías en el nivel del mar (SSHA=10 cm). Dichos remolinos pueden llegar a tener velocidades promedio entre 11 y 19 cm s⁻¹ y radios entres 90-150 km respectivamente (Willet et al., 2006). En la parte más costera, Chapa-Balcorta (2016) menciona que la circulación tiene dirección hacia el polo durante los meses de octubre-noviembre, con velocidades de hasta 60 cm s⁻¹ y que la región más alejada de la costa presenta una circulación ciclónica. Cabe mencionar que las fluctuaciones asociadas a los vientos tehuanos, no sólo son un mecanismo importante para la variabilidad estacional en las anomalías de la altura del nivel del mar, sino también en la variación de la profundidad de la termoclina (Chang et al., 2012) y que consecuentemente traen consigo cambios en la biogeoquímica de la región (Chapa-Balcorta, 2016).



Figura 9.1.- Anomalías de la altura del nivel del mar en el GoT con una resolución de 0.25°: I, II representan dos remolinos anticlónicos. Generado usando E.U. Copernicus Marine Service Information.

Uno de los efectos que pueden llegar a causar los procesos a mesoescala inducidos por los vientos tehuanos en el Golfo de Tehuantepec, es la distribución espacial del CID (Chapa-Balcorta et al., 2016). En un estudio que realizaron Franco et al. (2014) en la zona costera del pacífico mexicano intermedio en noviembre de 2009, se reportaron valores promedio de la pCO₂ entre 540 µatm para el AST y 1290 µatm para el ASsSt. Cabe mencionar que la pCO₂ tiene un comportamiento similar al CID (Sarmiento & Gruber, 2006), es decir, mientras mayor sea la pCO₂ mayor serán las concentraciones del CID. De tal forma que en el muestreo del 18 de noviembre de 2016 se esperaría un ascenso del ASsSt hacía la superficie y que consecuentemente habría un enriquecimiento de la pCO₂ y el CID en la superficie, hasta llegar a valores de CID>2200 µmol kg⁻¹ (Franco *et al*, 2014). Sin embargo, en el presente estudio se hallaron valores entre 1900 y 2150 µmol kg⁻¹ hasta los 30 m de profundidad, valores inferiores a lo mencionado por Franco et al (2014). Aunque si son superiores a los valores que reporta Chapa-Balcorta (2016) para el Golfo de Tehuantepec durante un evento tehuano (octubre-noviembre de 2013), dichos valores de CID oscilaron entre 1807 y 1963 µmol kg⁻¹ hasta los 50 m de profundidad. En otras regiones del mundo como en la costa chilena, donde la dinámica física también presenta un papel importante sobre el sistema de carbonatos, el transporte del agua subsuperficial enriquecida de CID hacia la superficie no presenta mayor relevancia respecto al transporte que se da desde la pluma del río Biobío hacia el océano abierto, controlado principalmente por el régimen de surgencias costeras y mareas (Vargas *et al.*, 2016). Por lo que es preciso señalar que, aunque la dinámica física inducida por los vientos tehuanos tiene un gran impacto sobre el sistema de carbonatos en la región del Golfo de Tehuantepec, en zonas muy costeras y a una menor escala, los factores físicos que tienen mayor peso son las corrientes costeras, surgencias costeras, mareas, oleaje, etc.

Por otro lado, los intervalos de CID que se hallaron en el presente estudio son más altos que los que se encontraron en otras regiones del mundo, como en las desembocaduras de los ríos Orinoco y Mississippi, donde se hallaron valores promedio de ~1830 y ~1000 μ mol kg⁻¹ respectivamente (Wang & Byrne, 2010). Incluso en plumas como el del río Formoso en Brasil y el río Biobío en Chile, se reportaron intervalos aún más bajos, entre 952-1073 y 250-1100 μ mol kg⁻¹ respectivamente (Noriega *et al.*, 2015; Vargas *et al.*, 2016). Por lo que se puede señalar que la zona costera de bahías de Huatulco presenta una riqueza en CID, comparado con otras regiones del mundo.

En cuanto al pH_{AM}, los valores que se hallaron en el presente estudio (entre 7.4 y 8.1) se asemejan a lo reportado para el Golfo de Tehuantepec por Chapa-Balcorta (2016) quien reporta valores de pH_{AM}>8 hasta los 50 m de profundidad. En otras regiones cercanas a desembocaduras de ríos como la zona costera adyacente al río Bibío en Chile, se reportaron valores de pH (escala total) entre 6.902 y 8.315 con valores <7.6 en periodos de máxima descarga del río y asociadas a aguas subsuperficiales durante eventos de surgencias (Vargas

et al, 2016). Sin embargo, en el presente estudio se encontraron valores de pH_{AM} >7.9 en los transectos más cercanos a la desembocadura del río Copalita (Figura 8.5) y los mínimos en los transectos más lejanos hasta los 30 m de profundidad, es decir, aunque hubo un aporte de agua dulce que hizo bajar el pH_{AM}, el efecto de éste sobre el pH_{AM} no fue mayor, por lo tanto, el descenso del pH_{AM} hasta valores de 7.4 en los transectos más lejanos se debió a otro tipo de procesos.

9.2 Variaciones del CO₂ en época de lluvias

En el muestreo correspondiente a la temporada de lluvias, los máximos de CID correspondieron a aguas características, producto de la mezcla del AST y del agua proveniente del río Copalita (Figura 8.2a-b), sin embargo Chapa-Balcorta (2016) reportó máximas concentraciones de CID (2200-2240 μ mol kg⁻¹) asociadas al ASsSt (para junio 2010 y octubre-noviembre 2013) en profundidades >50 m, mientras que en el presente estudio sólo se abarcaron profundidades de hasta 30 m (por la naturaleza de la zona estudio) por lo que la detección del ASsSt fue mínima (Figura 8.1).

En cuanto a los valores de pH_{AM}, éstos son similares a lo reportado por Chapa-Balcorta (2016) para el mes de junio de 2010, que reportó valores máximos de pH (máximo de 8.2) cercano a la costa, mientras que los mínimos (7.2-7.5) se presentaron fuera de la costa; en el presente estudio los valores de pH_{AM} (Figura 8.7f) fluctuaron entre 7.9 y 8.1 con una estructura casi homogénea en toda la columna de agua. En plumas como las del río Orinoco y río Mississippi se hallaron valores promedio de pH (en escala total) de 8.2 y 8.1 respectivamente (Wang & Byrne, 2010). Mientras que, en otras regiones del mundo como

en la desembocadura del río Biobío en el sistema central de Chile reportaron valores <7.6, correspondientes a fechas de máxima descarga (Vargas *et al.*, 2016). Dichos autores también señalan una estrecha relación entre picos altos de pH con valores bajos de $pCO_{2,}$ lo que concuerda con nuestro análisis.

Por su parte, el Ω_{Arag} que se encontró en lluvias (3.2-3.6) estuvo dentro del intervalo reportado por Chapa-Balcorta, 2016 (0.4-5) para la zona más cercana al área de estudio del presente trabajo. Los valores que se hallaron en el presente estudio también se asemejan a lo hallado por Norzagaray-López *et al* (2017) en Cabo Pulmo, México para un ciclo anual (Ω_{Arag} =2.7-3.5). Cabe mencionar que tanto Bahías de Huatulco como Cabo Pulmo, sostienen uno de los ecosistemas ecológicamente más importantes; los arrecifes de coral. Estos valores también son similares a otras zonas con presencia de arrecifes de coral (Anderson *et al.*, 2015). Según Guan *et al.* (2015) el rango óptimo para el desarrollo de estos ecosistemas en regiones tropicales debe ser superior a 2.82 y en un mayor pH (>8.0). lo que es consistente en nuestro estudio. Sin embargo, ni Chapa-Balcorta (2016) ni los otros autores mencionados reportan una fuente fluvial cercana a su zona de estudio, lo que es primordial para el presente estudio, ya que una de las principales interrogantes consiste en señalar que tanto del enriquecimiento del Ω_{Arag} se debe al río Copalita.

9.3 Influencia del río Copalita sobre el sistema de CO₂

Para responder a la interrogante anterior, es necesario primero desglosar los componentes principales del CID proveniente del río Copalita para comprender que tanto contribuye a la totalidad del CID sobre la pluma del río.

Aunque la cantidad de CID proveniente del río es similar para ambas temporadas, al desglosar el CID en sus componentes (Figura 8.7), se puede observar un aumento en la concentración del ion CO_3^{2-} en el muestreo de la temporada de lluvias (8.35% del total de CID) con respecto al de vientos tehuanos (3.03% del total de CID), es decir, hubo un incremento del 274% en el muestreo de lluvias. El incremento de carbonatos o bicarbonatos provenientes del río también se puede ver reflejado en las concentraciones de AT (Araujo et al., 2013). Lo que es evidente en los resultados del presente estudio (Tabla 8.1). En otras regiones del continente como en la pluma del río Formoso en Brasil, el porcentaje de CO_{2(ac)} proveniente del río correspondió hasta en un 6% del total de CID, mientras que la concentración del ion CO_3^{2-} sólo representó un 1.4% del total de CID (Noriega *et al.*, 2015). En dicho caso, según Araujo et al. (2013) dominan procesos biológicos, es decir que cuando las concentraciones de CO_{2(ac)} son mayores como resultado de la producción bacteriana, se produce HCO₃, haciendo disminuir el pH. Sin embargo, en el presente estudio la concentración del ion CO_3^{2-} fue mucho mayor, esto quiere decir que el río Copalita es una fuente de carbonatos, derivada posiblemente del intemperismo de rocas carbonatadas en el relieve alto.

Keul *et al.* (2010) mencionan que altos valores en plumas de ríos pueden ser debidos a los aportes derivados del intemperismo de rocas carbonatadas, lo que resulta en una alta concentración de bicarbonatos en aguas de ríos. Otros autores como Amiotte Suchet *et al.* (2003) señalan que la erosión de carbonatos y silicatos puede ser la principal fuente de CID fluvial y la AT en la mayoría de los ríos. Para el caso del río Copalita, Sánchez-Bernal *et al.* (2014) señalan que en la parte baja de la cuenca las aguas se tornan alcalinas, por el

aumento de la solubilidad de CaHCO₃ y MgHCO₃, en consecuencia, la presencia mayoritaria de iones HCO₃⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺ (en promedio 2.90 mmol_c L⁻¹, 0.84 mmol_c L⁻¹ y 0.67 mmol_c L⁻¹, respectivamente) lo que las identifica como aguas bicarbonatado-cálcicas-magnésicas. Lo anterior explica los aumentos de CID y AT en la temporada de lluvias. Cabe recalcar también que el CID proveniente del río Copalita (Tabla 8.1) es muy superior al reportado para el promedio de CID (CID=434 µmol kg⁻¹) en los principales ríos del trópico (Ting-Hsuan *et al.*, 2012).

En el mismo estudio de Sánchez-Bernal *et al.* (2014), hallaron valores de pH promedio de 8.5. Sin embargo, en el presente estudio se hallaron valores de pH_{AM} de 7.5 (Tabla 8.1) para ambas temporadas. Aun así, el pH encontrado es mayor que el del agua pura (pH=7) y del agua de lluvia (pH=5-5.5). Así mismo, fue mayor al registrado para otros ríos de México como la Unión, Puente Papagayo, Bellavista Papagayo y la Concepción, que presentaron valores de pH (en escala total) de 7, 7.2, 6.9 y 7.06 respectivamente (Almazán-Juárez *et al.*, 2016).

Para tener una idea más clara sobre la importancia del aporte de CID por parte del río Copalita, se calculó el aporte que éste representa con respecto a la descarga anual del río Copalita; considerando el volumen promedio anual (634.02 millones de m³) reportado en el Diario Oficial de la Federación (2010) y considerando que las concentraciones medidas se mantienen constantes en el año, la cantidad promedio de CID que aporta el río Copalita corresponde a 217.804 Gg. año⁻¹ (Donde 1 Giga gramo (Gg) =1x10⁹ g); de los cuales 113.127 Gg. año⁻¹ le corresponden al ion HCO₃⁻ y 12,414.8 al ion CO₃²⁻. En los principales ríos tropicales del mundo como en el río Amazonas, Ting-Hsuan *et al.* (2012) estimaron

un flujo promedio de CID anual que corresponde a 61400 Gg. Aunque el CID en el río Copalita no represente valores tan significativos comparados con el Amazonas, es de destacar que la descarga anual del río Copalita solo corresponde al 0.009% de la descarga total del río Amazonas. Por lo que éste resultado muestra la importancia del aporte del CID por parte del río Copalita y las condiciones de Ω_{Arag} y pH_{AM} que éste propicia en la pluma del río.

Éste hallazgo tiene implicaciones importantes en el desarrollo de ecosistemas costeros, ya que éstos no sólo proveen servicios y materia prima de alto valor económico en la zona, sino también una gran importancia ecológica. Se sabe, por ejemplo, que en las desembocaduras de ríos se reciben y procesan grandes cantidades de carbono orgánico disuelto y que la producción interna puede estimular transformación de materia orgánica a CO₂ (Bianchi, 2011). Por otra parte, los gradientes de temperatura y salinidad que provee el agua dulce no sólo incluyen un intercambio vertical de la cantidad de CID con la temperatura sino también una moderada pérdida y almacenamiento de carbono en los sedimentos de la zona costera (Regnier *et al.*, 2013). Sin el efecto del río se perdería una fuente importante de carbonatos, pero también un controlador de variables como la disponibilidad de luz, mezcla vertical y un canal en la variabilidad espacial, así como bajas tasas metabólicas en los organismos (Xenopoulos *et al.*, 2017)

Los resultados obtenidos con el presente trabajo contribuyen a entender la complejidad del sistema de carbonatos, aportando una fuente que se ha estudiado poco en la zona. Se requieren futuras investigaciones para identificar el impacto directo que tienen estos aportes de CID sobre los organismos calcificadores de la zona de estudio.

10 Conclusiones

En este trabajo se reporta por primera vez la influencia del aporte de ríos sobre el sistema de carbonatos en ambientes tropicales de México.

En los muestreos del 18 de noviembre de 2016 (tehuanos) y 11 de agosto de 2017 (lluvias), la región de Bahías de Huatulco se caracterizó por una mayor presencia del AST y en menor medida por el ASsSt (a partir de los 30 m de profundidad).

En el muestreo correspondiente a la temporada de tehuanos se mostró una columna de agua estratificada, reflejada en el comportamiento de CID, pH_{AM}, Ω_{Arag} y pCO₂. Con valores más bajos de CID, pCO₂ en la superficie (hasta los 20 m). En éste muestreo se observaron los máximos de CID, y valores ligeramente más bajos de Ω_{Arag} que en lluvias, cabe señalar que se alcanzó a observar el horizonte de saturación de aragonita en una solo estación a los 30 m de profundidad. Mientras que en el muestreo de lluvias se mostró un descenso en la salinidad y consecuentemente en la densidad. Bajo éstas condiciones se hallaron valores bajos de CID, y aumentos en el Ω_{Arag} y el pH_{AM}.

El aporte del río Copalita ejerció un control importante sobre los carbonatos en la pluma del río, ya que, si bien el CID fue mayor en tehuanos, el ion CO_3^{2-} incrementó 274% durante lluvias. En cuanto al ΔAT , este tuvo un incremento de hasta 1100% en lluvias con respecto a tehuanos. Por lo anterior, se concluye que el río Copalita representa una fuente importante de carbonatos para la zona. Esto tiene importantes repercusiones ecológicas, ya que puede ser una fuente constante de carbonatos para los organismos calcificadores de la zona.

11 Literatura citada

Almazán-Juárez M. T, A. Almazán-Juárez, B. Carreto-Pérez, E. Hernández Castro, A. Damián-Nava & R.C. Almazán-Núñez. 2016. Calidad y clasificación de usos del agua en la cuenca baja del río Papagayo, Guerrero, México. Ecosistemas y recursos agropecuarios, 3(9):293-305.

Álvarez-Borrego, S. 2007. Principios generales del ciclo del carbono en el océano. Pp.11-28 *In*: El carbono en ecosistemas acuáticos de México. Instituto Nacional de Ecología.

Amiotte Suchet, P., J. Probst & W. Ludwing. 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. Global Biogeochemical Cycles, 17(2):1038.

Anderson, A.J. 2015. A fundamental paradigm for coral reef carbonate sediment dissolution. Front. Mar. Sci., 2:52.

Araujo M., C. Noriega, D. Velada & N. Lefévre. 2013. Nutrient input and CO_2 flux of a Tropical Coastal Fluvial System with high population density in the Northeast Region of Brazil. Journal of Water Resource and Protection, 5(1): 362-375.

Berner E.K., R.A. Berner & K.L. Moulton. 2003. Plants and Mineral Weathering Present and Past. Treatise on Geochemistry, 5:169-188.

Bianchi, T.S. 2011. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. Proc. Natl. Acad., 108:19473-19481.

Canadell J.G., C. Le Quéré, M. R. Raupach, C. B. Field, E. T. Buitenhuis, P. Ciais, T. J. Conway, N. P. Gillett, R. A. Houghton & G. Marland. 2007. Contributions to accelerating atmospheric CO_2 growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, 104: 18866–18870.

Cao, Z., M. Dai, N. Zheng, D. Wang, Q. Li, W. Zhai, F. Meng, and J. Gan. 2011. Dynamics of the carbonate system in a large continental shelf system under the influence of both a river plume and coastal upwelling. J. Geophys. Res., 116.

Carlson C.A., N.R. Bates, D.A. Hansell & D.K. Steinberg. 2001.Carbon Cycle Pp:477-486 *In*: Encyclopedia of Ocean Sciences. Academic Press. 2a ed.

Clayton, T. D. & R.H. Byrne. 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.

Chang C.H., S. P. Xie, N. Shneider, B. Qiu, J. Small, W. Zhuang, B. Taguchi, H. Sasaki & X. Lin. 2012. East Pacific Ocean eddies and their relationship to subseasonal variability in Central American wind jets. Journal of geophysical research, 117.

Chapa-Balcorta C. 2016. Dinámica del carbono inorgánico disuelto en el golfo de Tehuantepec. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California.

Chapa-Balcorta C., J. M. Hernández-Ayón, R. Durazo, E. Beier, S. R. Alin, and A. López-Pérez. 2015. Influence of Post-Tehuano oceanographic processes in the dynamics of the CO₂ system in the Gulf of Tehuantepec, México. J. Geophys. Res. Oceans, 120, DOI:10.1002/2015jc011249.

Diario Oficial de la Federación (DOF). 2010. ACUERDO por el que se actualiza la disponibilidad media anual de las aguas superficiales en las cuencas hidrológicas de los ríos San Francisco, Río Grande, Río Manialtepec, Río Colotepec 1, Río Colotepec 2, Río Cozoaltepec 1, Río Cozoaltepec 2, Río Tonameca 1, Río Tonameca 2, Río Copalita 1, Río Copalita 2, Río Coyula, Río Zimatán 1, Río Zimatán 2, Río Ayuta 1, Río Ayuta 2, Río Astata 1, Río Astata 2 y Río Mazatán, mismos que forman parte de la región hidrológica número 21 denominada Costa de Oaxaca. Consultado el 01 octubre del 2018.

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.

Dickson A.G, J.D. Afghan & G.C. Anderson. 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: A method for certification of total alkalinity. Marine Chemistry, 80(3):185-197.

Dickson A.G., C.L. Sabine & J.R. Christian. 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements. PICES special publication, 3:1-191.

Dickson, A.G. 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 at 318.15 K. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 37(5):755-766.

Douglas, N.K. & R. Byrne. 2017. Spectrophotometric pH measurements from river to sea: Calibration of mCP for $0 \le S \le 40$ and $278.15 \le T \le 308.15$ K. Marine Chemistry, 197.

Emerson S. R., J. I. Hedges. 2008. Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle. Cambridge University Press. New York. 475 pp.

EPA. 2019. La lluvia ácida, sitio para estudiantes. Consultado el 10 de diciembre del 2018: https://www3.epa.gov/acidrain/education/site_students_spanish/phscale.html

Fajar-González N. M. 2012. Temporal changes in natural and anthropogenic CO₂ in the North Atlantic Ocean. Tesis de doctorado. Universidad de Santiago de Compostela.

Fasham M. J.R. 2003. Ocean Biogeochemistry: The role of the Ocean Carbon Cycle in Global Change. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.1a ed., 301 pp.

Feely R.A., C.L. Sabine, K. Lee, Berelson W., J. Kleypas, V.J. Fabry & F.J. Millero. 2004.
Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the Oceans. Science, 305(362):
361-366. DOI: 10.1126/science.1097329.

Fiedler P. C., & L. D. Talley. 2006. Hydrography of the eastern tropical Pacific: A review. Progress in Oceanography, 69(2–4): 143-180. DOI: 10.1016/j.pocean.2006.03.008.

FONATUR. 1994. Estudio para el mejoramiento, aprovechamiento y conservación de la cuenca del río Copalita en Bahías de Huatulco, Oaxaca. Proyecto interdisciplinario del medio ambiente y desarrollo Integrado. IPN y FONATUR, México, 210 pp.

Franco, A.C., J.M. Hernández-Ayón, E. Beier, V. Garçpon, H. Maske, A. Paulmier J. Färber-Lorda, R. Castro, & R. Sosa-Ávalos. 2014. Air-Sea CO₂ fluxes above the stratified oxygen minimum zone on the coastal región off Mexico. Journal of Geophysical Research: Oceans.

Friis K., A. Körtzinger & D. W. R. Wallace. 2003. The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data, Geophys. Res. Lett., 30(2):1085, DOI: 10.1029/2002GL015898.

Gattuso, J. P. 2015. Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios. Oceanography (Science), 349(6243): 45-55, DOI: 10.1126/science.aac4722.

50

Guan Y, S. Hohn & A. Merico. 2015. Suitable Environmental Ranges for Potential Coral Reef Habitats in the Tropical Ocean. PloS one, 10 (6).

Hernández-Ayón, J.M., S.L. Belli & A. Zirino. 1999. pH, alkalinity, and total CO_2 in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. Anal. Chim. Acta, 394:101-108.

Houghton R.A. 2003. The Contemporary Carbon Cycle. Treatise on Geochemestry, 8:473-513.

INEGI. 2015. Marco Geostadístico Nacional. Consultado el 10 de septiembre del 2017: www.cuentame.inegi.org.mx.

INEGI. 2016. Marco Geostadístico Nacional. Consultado el 10 de septiembre del 2017: www.cuentame.inegi.org.mx.

IPCC. 2018. Summary for Policymakers *in*: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield (eds.)]. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 32 pp.

Keul N., J. W. Morse, R. Wanninkhof, D. K. Gledhill & T. S. Bianchi. 2010. Carbonate chemistry dynamics of surface waters in the northern Gulf of Mexico. Aquatic geochemistry, 16(3): 337-351.

Le Quéré C., R. Moriarty, R.M. Andrew, J. G. Canadell, S. Sitch, J. I. Korsbakken, P. Friedlingstein, G.P. Peters, R. J. Andrés, T.A. Boden, R.A. Houghton, J. I. House, R.F. Keeling, P. Tans, A. Arneth, D.C.E Bakker, Barbero, L., Bopp, L., Chang, J., Chevallier, F., Chini, L. P., Ciais, P., Fader, M., Feely, R. A., Gkritzalis, T., Harris, I., Hauck, J., Ilyina, T., Jain, A. K., Kato, E., Kitidis, V., Klein Goldewijk, K., Koven, C., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lenton, A., Lima, I. D., Metzl, N., Millero, F., Munro, D. R., Murata, A., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S., Nojiri, Y., O'Brien, K., Olsen, A., Ono, T., Pérez, F. F., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Rödenbeck, C., Saito, S., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Steinhoff, T., Stocker, B. D., Sutton, A. J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Laan-Luijkx, I. T., van der Werf, G. R., van Heuven, S., Vandemark, D., Viovy, N., Wiltshire, A., Zaehle, S., and Zeng, N. 2015. Global Carbon Budget. Earth Syst. Sci. Data, 7: 349-396.

Lewis, E., & Wallace, D. W. R. 1998. Program developed for CO2 system calculations, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn. Rep, 105: 33. Lueker, T. J., A.G. Dickson & C.D. Keeling. 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(3):105-119.

Moore-Maley B. L., D. Ianson & S. E. Allen. 2018. The sensitivity of estuarine aragonite saturation state and pH to the carbonate chemistry of a freshet-dominated river. Biogeosciences, 15(12): 3743-3760.

Mora I.D.G & A.M. Pacheco. 2008. Análisis espacial multicriterio en SIG para las cuencas Copalita-Zimatán-Huatulco (CZH). Alianza WWF-FGRA. 18 pp.

NOAA (Coral Reef Watch). 2018. Consultado el 1 de septiembre del 2018. https://coralreefwatch.noaa.gov/satellite/oa/description/oaps_intro_aragonite_ss.php

Noriega, C., M. Araujo, M. Flores Montes & N. Lefèvre. 2015. Caracterización de los flujos de CO_2 y los parámetros asociados con el sistema de carbonato en el estuario Río Formoso, Brasil. Revista de biología marina y oceanografía, 50(3): 603-609.

Norzagaray-López, C. O., J. M. Hernández-Ayón, L. E. Calderon-Aguilera, H. Reyes-Bonilla, C. Chapa-Balcorta & A. Ayala-Bocos. 2017. Aragonite saturation and pH variation in a fringing reef are strongly influenced by oceanic conditions. Limnology and Oceanography. Portela, E., E. Beier, E. D. Barton, E., R. Castro, V. Godínez, E. Palacios-Hernández & A. Trasviña. 2016. Water masses and circulation in the tropical Pacific off central Mexico and surrounding areas. Journal of Physical Oceanography, 46(10): 3069-3081.

Post W.M., T.H. Peng, W.R. Emanuel, A.W. King & D.L. DeAngelis. 1990. The Global Carbon Cycle. American Scientist, 78:310-326.

Regnier, P., and others. 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. Nat. Geosci, 6: 597-607.

Reyes-Hernández, C., M. Á. Ahumada-Sempoal & R. Durazo. 2016. The Costa Rica Coastal Current, eddies and wind forcing in the Gulf of Tehuantepec, Southern Mexican Pacific. Continental Shelf Research, 114: 1-15.

Romero-Centeno, R., J. Zavala-Hidalgo, A. Gallegos, and J. J. O'Brien. 2003. Isthmus of Tehuantepec Wind Climatology and ENSO Signal. Journal of Climate, 16(15): 2628-2639.

Salazar-Ceciliano J., A. Trasviña-Castro & E. González-Rodríguez. 2018. Coastal currents in the Eastern Gulf of Tehuantepec from coastal altimetry. Advances in Space Research, 62: 866-873.

Sánchez J.A. & A. J. López. 2012. Perspectivas en la ecología de arrecifes coralinos. Ediciones Uniandes. Colombia. 348 pp.

Sánchez-Bernal E.I, G. Sandoval, M.A. Camacho, F. Valdéz, A. Rodríguez y H.M Ortega. 2014. Calidad hidrogeoquímica de las aguas del río Copalita, Oaxaca, México. Revista Internacional Ciencia y Sociedad, 1(2): 27-41.

Sarmiento J.L. & N. Gruber. 2006. Ocean biogeochemical dynamics. Princeton University Press. 503 pp.

Ting-Hsuan H., F. Yu-Han, P. Pei-Yi & A.C. Chen-Tung. 2012. Fluvial carbon fluxes in tropical rivers. Environment Sustainability, 4:162-169.

Vargas C. A., P. Y. Contreras, C.A. Pérez, M. Sobarzo, G.S. Saldías & J. Salisbury 2016. Influences of riverine and upwelling waters on the coastal carbonate system off Central Chile and their ocean acidification implications. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 121(6): 1468-1483.

Wang, C., & D.B. Enfield. 2001. The tropical Western Hemisphere warm pool. Geophysical research letters, 28(8): 1635-1638.

Wang, Z. A., & R.H. Byrne. 2010. Summer-time CO₂ fluxes and carbonate system behavior in the Mississippi River and Orinoco River Plumes. Ocean Obs., 9: 21-25.

Willet C. S., R. R. Leben & M. F Lavín. 2006. Eddies and Tropical Instability Waves in the eastern tropical Pacific: A review. Progress in Oceanography, 69:218-238.

WWF. 2009. Memoria del Taller: Propuesta de caudal ecológico en la Cuenca Copalita-Zimatán-Huatulco.

Xenopoulos M. A., J.A. Downing, M. Dileep-Kumar, S. Menden-Deuer & M. Voss. 2017. Headwaters to oceans: Ecological and biogeochemical contrasts across the aquatic continuum. Limnol. Oceanogr., 62: s3-s14.

12 Anexo 1



Figura 12.1.- Perfiles verticales de temperatura en °C, salinidad y anomalía de densidad(σ_t) en kg m³ en los muestreos del 18 de noviembre de 2016 y del 11 de agosto de 2017.

13 Anexo 2

Para el cálculo de la anomalía de densidad (σ_t), se usó la función gsw_theta0 del paquete TEOS_10, utilizando la temperatura *in situ* en °C y la salinidad absoluta en kg g.

Para el cálculo de Ω_{Arg} y la pCO₂ se usaron valores de CID y AT medidos en laboratorio y valores de salinidad y temperatura in situ.