

## EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE DIÓXIDO DE CARBONO EN AGUAS DEL NORTE DE CANARIAS. SU IMPACTO EN EL CAMBIO CLIMÁTICO GLOBAL

En este artículo presentamos los resultados de un año de estudio del sistema del dióxido de carbono, dirigido a completar una red de resultados de 10 años en la estación ESTOC (*European Station for Time series in the Ocean Canary Islands*) localizada a 29°10'N, 15°30'W, alrededor de 100 Km al norte de la isla de Gran Canaria.

Para ello se ha analizado Alcalinidad, Carbono Inorgánico Total y CO<sub>2</sub> en agua de mar y en la atmósfera, cuantificando la variabilidad estacional y temporal y el rol de este área en el cambio climático global.

*In this paper we present the results of one year investigation of the carbon dioxide system, focused to complete results net of 10 years at the ESTOC site (European Station for Time series in the Ocean Canary Islands) located at 29°10'N, 15°30'W, about 100 km North of the island of Gran Canaria.*

*We have analyzed Alkalinity, Total Inorganic Carbon and CO<sub>2</sub> in sea water and atmosphere, seasonal quantification and interannual variability and the role of this area in global climate change.*

Iván Rodríguez  
Ucha

### INTRODUCCIÓN

El sistema climático global está influenciado significativamente por los océanos, siendo un sistema acoplado con la atmósfera. La capacidad de los océanos para obtener CO<sub>2</sub> depende de la química del carbono inorgánico y también de diversos factores tales como la hidrografía, la circulación de masas de agua, la dinámica de la capa de mezcla, el estrés del viento y los procesos biológicos en el océano. Se ha estimado que el océano capta alrededor del 30% del CO<sub>2</sub> acumulado por la atmósfera debido a la actividad antropogénica durante las últimas décadas. El Océano Noratlántico, con regiones a altas latitudes de formación de masas de agua, es el mayor sumidero de CO<sub>2</sub> [Tans *et al.*, 1990; Takahashi *et al.* 1993, 2002]. Las Islas Canarias son una zona de transición entre el afloramiento noroeste africano y las aguas oligotróficas oceánicas del giro subtropical.

Las Islas Canarias son una barrera para la débil corriente de Canarias hacia el Ecuador y para los vientos alisios, dando lugar a una variedad de fenómenos mesoescalares al sur de las islas, que tienen una fuerte implicación en los ciclos biogeoquímicos de la región [González-Dávila *et al.*, 2003]. Resultado de la variabilidad estacional de los vientos alisios el afloramiento más fuerte a lo largo del noroeste de la costa africana en una latitud de 25° N durante los meses de verano [Van Camp *et al.*, 1991], y los filamentos de esta agua aflorada se han observado a varios cientos de Kilómetros hacia la zona oeste. Normalmente los filamentos llegan a las islas por el Sur y la Estación Europea de Series Temporales en las Islas Canarias (ESTOC) normalmente no recibe estos filamentos debido a que las islas más al Este actúan de barrera [Davenport *et al.*, 1999, 2002]. En este estudio presentamos los resultados de un año de investigación en este área

**El sistema climático global está influenciado significativamente por los océanos, siendo un sistema acoplado con la atmósfera.**

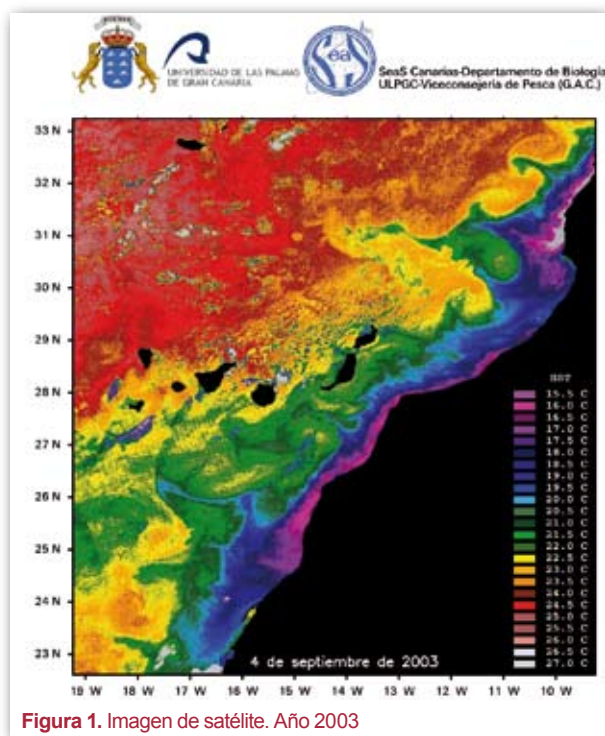


Figura 1. Imagen de satélite. Año 2003

Se ha estimado que el océano capta alrededor del 30% del CO<sub>2</sub> acumulado por la atmósfera debido a la actividad antropogénica durante las últimas décadas.

ESTOC para completar una serie temporal de datos de 10 años de investigación en el sistema del dióxido de carbono en la estación ESTOC localizada en 29° 10' N y 15° 30' W alrededor de 100 km al norte de la isla de Gran Canaria. Las muestras son recogidas en la estación con una periodicidad mensual. Este muestreo se lleva a cabo con barcos regionales, navegando en barcos oceanográficos del Gobierno de Canarias ("Taliarte") y varias veces al año se realiza la recogida de muestras a bordo de buques oceanográficos alemanes. En este último año se ha tenido que realizar dichos trabajos con buques de la armada española.

Uno de los principales objetivos de esta estación es la de investigar los ciclos biogeoquímicos para poder determinar los procesos que controlan los flujos de carbono y elementos asociados en el océano, tanto estacional, como interanualmente.

Se midió Alcalinidad total, Carbono inorgánico Total y pH en la columna de agua, para poder elucidar el comportamiento del

dióxido de carbono en este área. Hemos comparado los resultados con otras estaciones de series temporales situadas en otros puntos oceánicos, tales como la estación de Bermuda en el Océano Atlántico (BATS), situada al noreste del mar de Sargazo y en el flujo de vuelta del giro subtropical, y la estación de Hawaii (HOT), localizada en el Pacífico Norte [Winn *et al*, 1994; Karl *et al* 2001].

## MATERIAL Y MÉTODO

### El pH

El pH en escala total (mol/kg sw) fue medido a 25°C usando una técnica espectrofotométrica de Clayton y Byrne [1993] usando m-cresol púrpura como indicador [Dickson and Goyet, 1994]. Un sistema parecido al descrito por Bellerby *et al* [1995] fue desarrollado en nuestro laboratorio. Las medidas de pH fueron llevadas a cabo mediante el uso de un espectrofotómetro Hewlett Packard con una célula de 1cm de paso de luz termostatzada a 25 °C por una célula peltier. Antes de los análisis se realizan estudios con agua de mar termostatzada para la determinación del blanco a longitudes de onda de 730nm, 578 nm y 434 nm. Para certificar nuestros estudios realizamos medidas del material de referencia cuyo pH es conocido (CRM batch 64, A. Dickson) obteniendo una desviación estándar de ±0.0015 mol/kg sw.

### Alcalinidad total y Carbono Inorgánico Total.

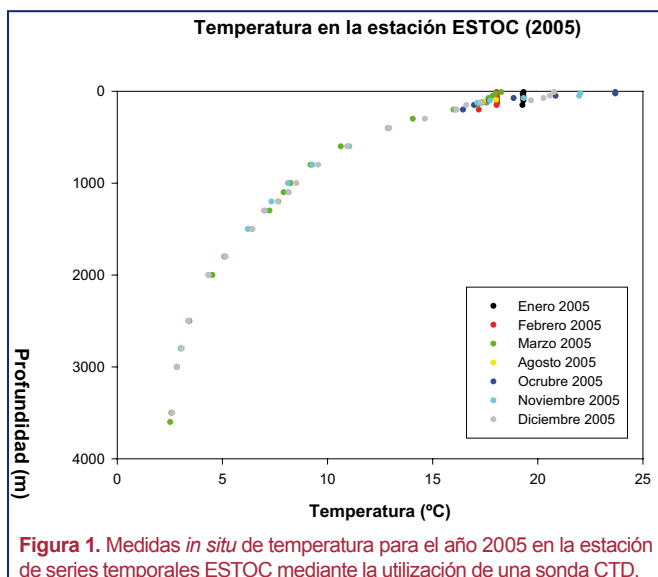
La Alcalinidad total en el agua de mar ( $A_T$ ) y el Carbono Inorgánico Total ( $C_T$ ) fueron determinados por un sistema integrado (SOMMA) y un coulumbímetro, por su parte la alcalinidad fue determinada por la valoración de ácido clorhídrico hasta encontrar el punto final del ácido carbónico usando un sistema potenciométrico, por otro lado la medición del  $C_T$  se realizó

mediante la valoración del agua de mar con ácido fosfórico. Por este proceso se desprende el CO<sub>2</sub> de la muestra, pasando por una cámara de enfriamiento que esta a 3 °C asegurándose que todo el gas pasa a la célula del coulombímetro que mide el contenido en carbono inorgánico mediante la ley de Faraday. Para certificar los resultados obtenidos por nuestro aparato, como en el caso del pH, se usó el mismo material de referencia que tiene valores de A<sub>T</sub> y C<sub>T</sub> conocidos (CRM batch 64, A. Dickson), obteniéndose una desviación estándar de ±1.5 mmol kg<sup>-1</sup> y ± 2.5 mmol kg<sup>-1</sup> para A<sub>T</sub> y C<sub>T</sub> respectivamente.

en BATS y es un rango similar (23-27°C) en la estación HOT (Karl *et al*, 2001). La estación ESTOC presenta las temperaturas más bajas de las 3 estaciones. El efecto combinado de la corriente de Canarias y el afloramiento de agua fría procedente del Noreste Africano son los responsables de esta situación, como podemos observar en la imagen de satélite del año 2003 (figura 1).

En la estación ESTOC, un ciclo estacional convectivo que enfría la superficie incrementa la profundidad de la capa de mezcla. Durante el invierno la temperatura superficial fue de 18.04 °C (febrero, 2005).

La termoclina estacional está localizada alrededor de 40-150 m, llegando a la máxima estratificación en septiembre-octubre, con temperaturas de agua superficial de 23.687 °C (agosto, 2005). La profundidad de la capa de mezcla en la estación ESTOC suele estar en



**fCO<sub>2</sub> experimental**

El contenido de CO<sub>2</sub> en la columna de agua fue calculado mediante los parámetros de Alcalinidad y Carbono Inorgánico Total, usando la constante de disociación del ácido carbónico de Mehrbach, de acuerdo con Dickson y Millero (1987).

**RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

**Variabilidad hidrográfica:**

La estación ESTOC tiene una variabilidad estacional de temperatura superficial que va de 4-6 °C (desde 18-24 °C), lo cual significa 4-5°C menos de los observados

150 metros como media, llegando este año a profundidades de 160-170 metros en los meses de enero y febrero, 150 metros de febrero a abril y menos de 30 metros durante el verano. Si comparamos estos datos con las demás series temporales oceánicas tenemos que la mezcla en invierno en BATS llega a mayores profundidades que la ESTOC favorecida por un intenso viento en este área.

Este ciclo de la capa de mezcla hace que afloren nutrientes por encima de la zona eufótica, favoreciendo los *blooms* fitoplanctónicos y un periodo de producción

primaria incrementada en la capa de mezcla.

al., Seasonal sea-surface carbon dioxide).

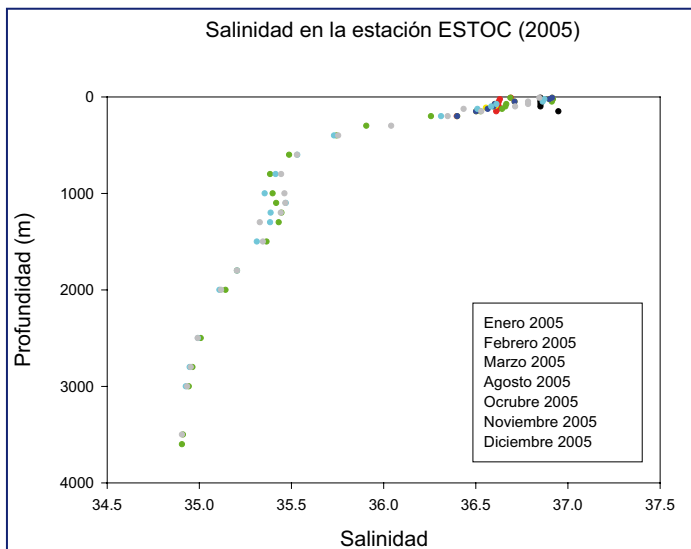


Figura 3. Medidas *in situ* de salinidad para todo el año 2005 en la estación de series temporales ESTOC mediante la utilización de una sonda CTD.

**Media mensual de la evolución de  $pH_T$ ,  $A_T$  y  $C_T$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) superficial para la estación ESTOC.**

La variabilidad estacional del  $pH_T$  superficial es bastante larga, con una variabilidad que va desde 8.01 en febrero-marzo hasta un valor que está en torno a 8.03-8.04 en septiembre-octubre. Esta variabilidad está en el rango encontrado (8.00-8.05) en el área de Canarias, Azores y Gibraltar (CANIGO) (A. F. Ríos et

La Alcalinidad superficial muestra una media de variación estacional de  $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ . El valor mínimo de alcalinidad fue encontrado en marzo ( $2394.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) y el máximo en septiembre ( $2406.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Si nos remitimos a marzo de 2002 encontramos un valor mínimo de  $2390.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$  y un valor máximo de  $2406 \mu\text{mol kg}^{-1}$  en septiembre del mismo año. Normalizando los valores obtenidos en 2005 a una salinidad constante de 35 ( $NA_T$ ), quitando así los efectos de la evaporación y la precipitación, obtenemos un valor medio de  $2288.48 \pm 7.42 \mu\text{mol kg}^{-1}$  obtenido en la ESTOC, el cual está muy cerca del valor medio obtenido para el Atlántico Norte,  $2291 \mu\text{mol kg}^{-1}$  [Millero et al., 1998].

El carbono inorgánico total en la capa superficial en ESTOC varía estacionalmente entre 2101  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  en marzo y 2090 en septiembre-octubre, cuando encontramos las concentraciones de carbono inorgánico total más bajas. Los valores normalizados de  $C_T$  a una salinidad constante

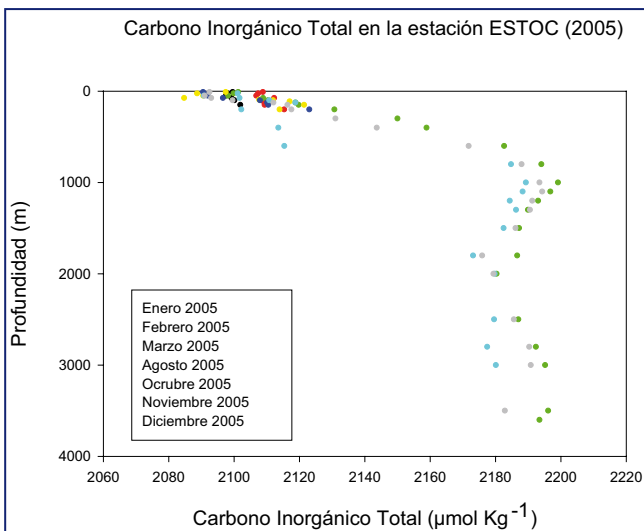


Figura 4. Carbono Inorgánico total medido en la columna de agua hasta profundidades máximas de 3600 metros para todo el año 2005, viéndose claramente la variabilidad estacional de este parámetro.

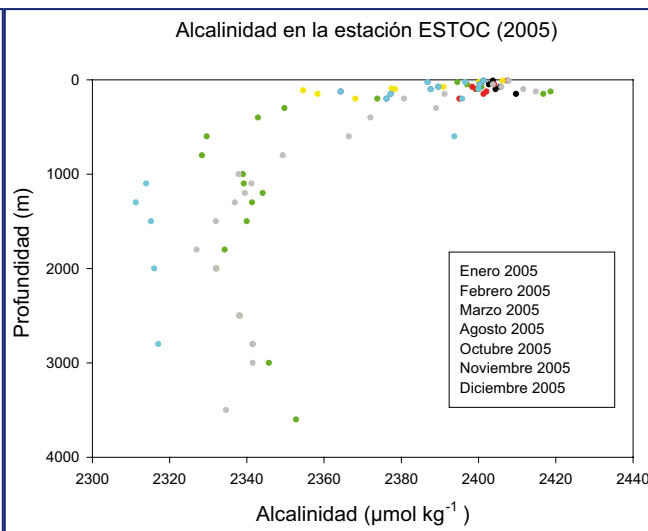
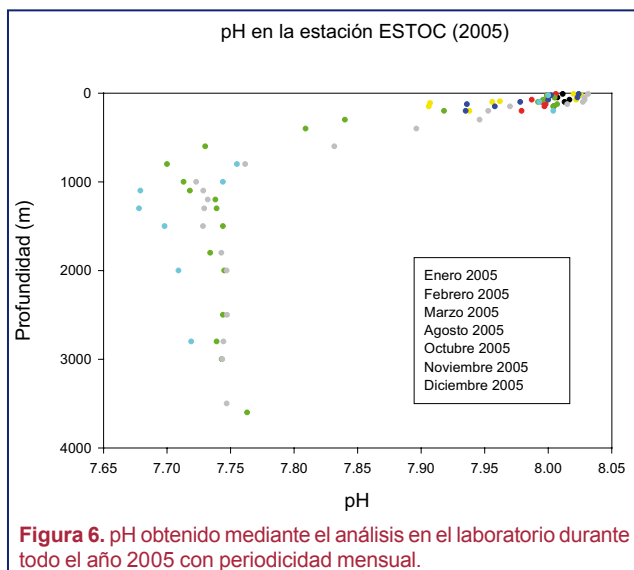


Figura 5. Contenido de bases disueltas en el agua para la estación ESTOC durante 2005.



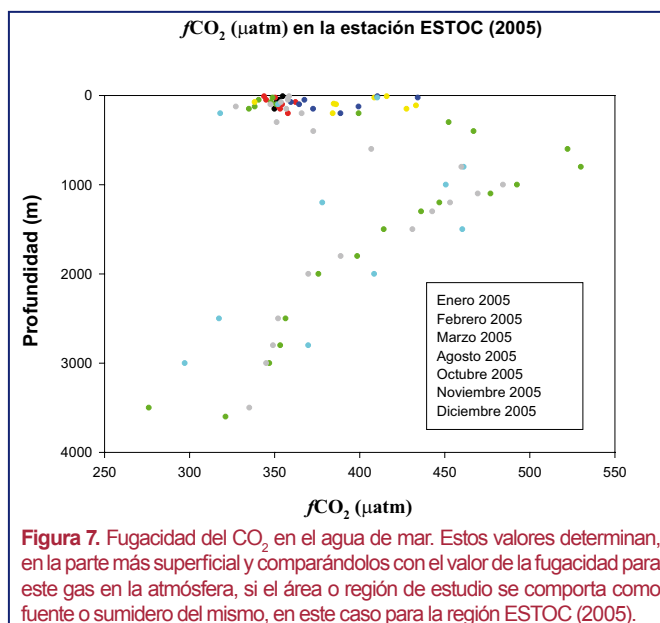
**Figura 6.** pH obtenido mediante el análisis en el laboratorio durante todo el año 2005 con periodicidad mensual.

de 35 ( $NC_T = C_T / S \cdot 35$ ) fueron  $2004.57 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (marzo 2005) y  $1982.05 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (septiembre-octubre). La media para los valores del  $NC_T$  es  $1996.5 \pm 4.8$ . La variación estacional del carbono inorgánico total está entre  $15\text{-}20 \mu\text{mol kg}^{-1}\text{yr}^{-1}$  que coincide con el valor medio de  $19 \mu\text{mol kg}^{-1}\text{yr}^{-1}$  encontrado en la región de Azores [Ríos *et al.*, 2002] y otras regiones oligotróficas tales como la zona del giro subtropical del Pacífico Norte, donde se encuentran variaciones de  $15 \mu\text{mol kg}^{-1}\text{yr}^{-1}$  [Winn *et al.* 1994].

Parte de la variación de  $C_T$  superficial en esta zona debida a la estacionalidad es suprimida normalizando el resultado a una salinidad constante. La  $NC_T$  se incrementa durante el enfriamiento estacional, debido a la mezcla convectiva de aguas profundas ricas en  $NC_T$ . En primavera, el calentamiento superficial del océano facilita los *blooms* fitoplanctónicos, disminuyendo el  $C_T$ .

Encontramos un comportamiento estacional en el  $C_T$  similar al observado en BATS y HOT, con un máximo de  $C_T$  en primavera (abril-mayo), con una posterior caída en el contenido de este parámetro entre primavera y verano (mayo-agosto) y un incremen-

to durante otoño e invierno (noviembre-marzo). La variabilidad anual del  $C_T$  en la estación ESTOC está fuertemente correlacionada con la temperatura en la capa de mezcla. El  $C_T$  en la parte más superficial del océano está controlado por procesos como la fotosíntesis, oxidación de materia orgánica, intercambio de  $\text{CO}_2$  atmósfera-océano y precipitación y disolución de carbonato cálcico [Lee *et al.*, 2000]



**Figura 7.** Fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua de mar. Estos valores determinan, en la parte más superficial y comparándolos con el valor de la fugacidad para este gas en la atmósfera, si el área o región de estudio se comporta como fuente o sumidero del mismo, en este caso para la región ESTOC (2005).

### 3.3. Evolución estacional de la fugacidad en el agua de mar ( $f\text{CO}_{2,sw}$ ).

Una fuerte variabilidad estacional fue encontrada para la fugacidad del agua de mar ( $f\text{CO}_{2,sw}$ ), la cual fluctuó entre  $60\text{-}70 \text{ matm}$ . El ciclo anual de  $f\text{CO}_{2,sw}$  presenta valores mínimos ( $335\text{-}345 \text{ matm}$ ) en invierno y máximos en verano ( $400\text{-}415 \text{ matm}$ ).

La variabilidad de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua de mar está

La estación ESTOC, situada en el Atlántico Este subtropical está en balance neutral entre la absorción de CO<sub>2</sub> en invierno y la emisión del mismo en verano.

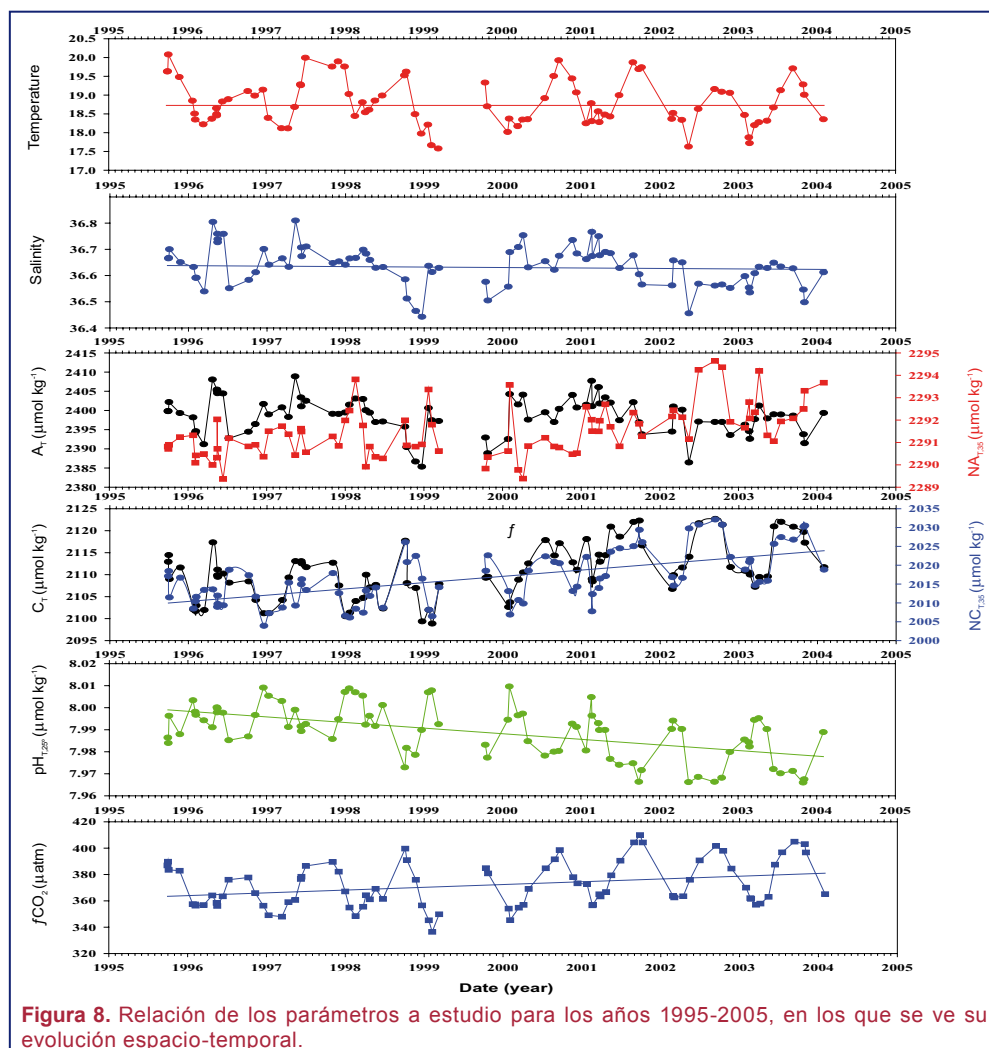
muy ligada a la variabilidad de la temperatura, reflejando un control de la temperatura sobre la fCO<sub>2</sub>sw. El agua superficial en la estación ESTOC se encuentra en un nivel bajo de saturación de CO<sub>2</sub> entre diciembre y mayo actuando como un sumidero de CO<sub>2</sub> proveniente de la atmósfera, y sobresaturada en los meses de junio a noviembre actuando como una fuente de CO<sub>2</sub> del océano a la atmósfera [González-Dávila *et al*, 1998; Santana-Casiano *et al*, 2001]. El flujo de la fugacidad de CO<sub>2</sub> es inducido primeramente por la fuerza del viento en la capa de mezcla. Los vientos en la región de Canarias están afectados por el Anticiclón de las Azores y soplan desde el Noreste entre el final de mayo y el principio de septiembre. El

resto del año los vientos se mantienen bastante constantes.

### CONCLUSIONES

De los datos obtenidos en este periodo de tiempo podemos asumir que la estación ESTOC, situada en el Atlántico Este subtropical está en balance neutral entre la absorción de CO<sub>2</sub> en invierno y la emisión del mismo en verano. En una escala anual, los procesos de mezcla controlan el incremento de Ct entre octubre y el final de otoño, mientras que los procesos biológicos son los responsables de reducir este carbono inorgánico en los meses de marzo a octubre.

Podemos observar muy claramente (Fig. 8) como el conteni-



do en carbono inorgánico total se ha ido incrementando con el paso de los años teniendo como factor principal de este aumento la actividad antropogénica. Como consecuencia del aumento del CO<sub>2</sub> disuelto en el agua de mar obtenemos una disminución del pH en el agua superficial de la región canaria.

Este estudio servirá para completar una serie de 10 años de estudios en la zona ESTOC que incrementará el conocimiento del rol de los procesos que controlan la variabilidad de los parámetros del dióxido de carbono en la estación de series temporales en océano abierto, ESTOC, tratando de predecir como afectarán estos cambios al océano y por consiguiente al sistema climático en la región de Canarias.

## BIBLIOGRAFÍA

Bellerby, R. G. J., D. R. Turner, G. E. Millward, and P. J. Worsfold, *Shipboard Flow Injection Determination of Sea Water pH with Spectrophotometric Detection*, Anal. Chim. Acta, 309, 259–270, 1995.

Clayton, T. D., and R. H. Byrne, *Spectrophotometric Seawater pH Measurements: Total Hydrogen Ion Concentration Scale Calibration of M-cresol purple and at-sea Results*, Deep Sea Res., Part I, 42, 411–429, 1993.

Davenport, R., S. Neuer, A. Hernández-Guerra, M.-J. Rueda, O. Llinás, G. Fisher, and G. Wefer, *Seasonal and Interannual Pigment Concentration in Canary Islands Region from Czcs Data and*

*Comparison with Observations from ESTOC*, Int. J. Remote Sens., 20, 1419–1433, 1999.

Davenport, R., S. Neuer, P. Helmke, J. Pérez-Marrero, and O. Llinas, *Primary Productivity in the Northern Canary Islands Region as Inferred from SeaWiFS Imagery*, Deep Sea Res., Part II, 49, 3481–3496, 2002.

Dickson, A. G., , and C. Goyet (Eds.), *Handbook of Methods for the Analysis of the Various parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water*, Rep. ORNL/CDIAC-74, 180 pp., U.S. Dep. of Energy, Washington, D. C., 1994.

Dickson, A. G., and F. J. Millero, *A Comparison of the Equilibrium Constants for the Dissociation of Carbonic Acid in Seawater Media*, Deep Sea Res., 34, 1733–1743, 1987.

González-Dávila, M., J. M. Santana-Casiano, D. de Armas, J. Escanez, and P. Guillén, *The Influence of Island Generated Eddies on the Carbon Dioxide System Distribution South of the Canary Islands*, J. Mar. Syst, in press, 2003.

Karl, D. M., J. E. Dore, R. Lukas, A. F. Michaels, N. R. Bates, and A. Knap, *Building the Long-term picture: The U.S. JGOFS Time-series Programs*, Oceanography, 14, 6–17, 2001.

Lee, K., R. Wanninkhof, R. A. Feely, F. J. Millero, and T. H. Peng, *Global Relationships of Total Inorganic Carbon with Temperature and Nitrate in Surface Water*, Global Biogeochem. Cycles, 14, 973–994, 2000.

Millero, F. J., K. Lee, and M. Roche, *Distribution of Alkalinity in the Surfacewaters of the Major Oceans*, Mar. Chem., 60, 95–110, 1998.

Santana-Casiano, J. M., M. González-Dávila, L. M. Laglera-Baquer, and M. J. Rodríguez-Somoza, *Carbon Dioxide System in the Canary Region During October 1995*, Sci. Mar., 65, 41–49, 2001.

Takahashi, T., J. Olafsson, J. G. Goddard, D. W. Chipman, and S. C. Sutherland, *Seasonal Variation of CO<sub>2</sub> and Nutrients in the High-latitude Surface Oceans: A comparative study*, Global Biogeochem. Cycles, 7, 843– 878, 1993.

Takahashi, T., *et al.*, *Global Sea-air CO<sub>2</sub> Flux Based on Climatological Surface Ocean pCO<sub>2</sub> and Seasonal Biological and Temperature Effects*, Deep Sea Res., Part II, 49, 1601–1622, 2002.

Tans, P. P., I. Y. Fung, and T. Takahashi, *Observational Constraints on the Global Atmospheric CO<sub>2</sub>-budget*, Science, 247, 1431– 1438, 1990.

Van Camp, L., L. Nykjaer, E. Mittelstaedt, and P. Schlittenhardt, *Upwelling and Boundary Circulation off Northwest Africa as Depicted by Infrared and Visible Satellite*

*Observations*, Prog. Oceanogr., 26, 357–402, 1991.

Winn, C. D., F. T. Mackenzie, C. J. Carrillo, C. L. Sabine, and D. M. Karl, *Air-sea Carbon Dioxide Exchange in the North Pacific Subtropical Gyre: Implications for the Global Carbon Budget*, Global Biogeochem. Cycles, 8, 157– 163, 1994.

Winn, C. D., Y.-H. Li, F. T. Mackenzie, and D. M. Karl, *Rising Surface Ocean Dissolved Inorganic Carbon at the Hawaii Ocean-time Series Site*, Mar. Chem., 60, 33– 47, 1998.

## BIOGRAFÍA

### IVÁN RODRÍGUEZ UCHA

Nacido en Las Palmas de Gran Canaria. Licenciado en Ciencias del Mar en 2003 por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, actualmente realiza su tesis doctoral bajo la tutela del Dr. Melchor González Dávila y la Dra. M<sup>a</sup> Magdalena Santana Casiano, siendo contratado como investigador en el proyecto europeo CARBOOCEAN.

Edificio de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias del Mar.

Campus universitario de Tafira, Las Palmas de GC, 35017

Tel: 928454443

Patrocinador de esta investigación:

**AGUAS MINERALES DE FIRGAS, S.A**