



**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

TESIS DOCTORAL

**Sistema del CO₂ en el Océano Atlántico
Noreste; variabilidad estacional e influencia de
las estructuras de meso-escala**



**LETICIA BARBERO MUÑOZ
DICIEMBRE DE 2006
LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

Anexo I

**D^a ZORAIDA SOSA FERRERA SECRETARIA DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN
CANARIA,**

CERTIFICA,

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha.....de noviembre de 2006 tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "SISTEMA DEL CO₂ EN EL OCÉANO ATLANTICO NORESTE; VARIABILIDAD ESTACIONAL E INFLUENCIA DE LAS ESTRUCTURAS DE MESO-ESCALA" presentada por la doctoranda D^a LETICIA BARBERO MUÑOZ y dirigida por los Doctores D. Melchor González Dávila y Dña. J. Magdalena Santana Casiano.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 73.2 del Reglamento de Estudios de Doctorado de esta Universidad, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, ade noviembre de dos mil seis.



Anexo II

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: QUÍMICA

Programa de Doctorado: OCEANOGRAFÍA

TÍTULO DE LA TESIS:

“SISTEMA DEL CO₂ EN EL OCEANO ATLANTICO NORESTE:
VARIABILIDAD ESTACIONAL E INFLUENCIA DE LAS ESTRUCTURAS
DE MESO-ESCALA”

Tesis Doctoral presentada por D^a LETICIA BARBERO MUÑOZ

Dirigida por el Dr. D. Melchor González Dávila

Codirigida por la Dra. D^a. J. Magdalena Santana Casiano

El/la Director/a, El/la Codirector/a El/la Doctorando/a,

(firma)

(firma)

(firma)

Las Palmas de Gran Canaria, a 6 de noviembre de 2006

**D. MELCHOR GONZALEZ DAVILA Y DOÑA J. MAGDALENA
SANTANA CASIANO, PROFESORES TITULARES DE UNIVERSIDAD
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS
PALMAS DE GRAN CANARIA**

INFORMAN:

Que la presente Memoria titulada "SISTEMA DEL CO₂ EN EL OCEANO ATLANTICO NORESTE; VARIABILIDAD ESTACIONAL E INFLUENCIA DE LAS ESTRUCTURAS DE MESO-ESCALA" que presenta la Licenciada Doña Leticia Barbero Muñoz para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar por esta Universidad, ha sido realizada bajo nuestra dirección como parte del grupo de Química Marina (QUIMA), en la sección de Química Física del Departamento de Química.

Y para que así conste firmamos el presente informe en Las Palmas de Gran Canaria, a 6 de noviembre de 2006

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias en primer lugar a mis directores de tesis, el Dr. Melchor González Dávila y la Dra. J. Magdalena Santana Casiano, por su apoyo y ayuda en todo momento durante estos años de trabajo bajo su tutela y por darme una formación y experiencia de primer nivel.

A mis compañeros M^a Jesús, Norma, Aridane (mi heredero del laboratorio) y en especial Iván, por hacer del laboratorio un lugar distendido y donde primaban el respeto, el compañerismo y las risas. A M^a Jesús y a Iván, además, quiero agradecerles y reconocer especialmente su trabajo desinteresado durante las campañas de POMME.

A todos aquellos que me acompañaron en las campañas, por las risas, las charlas y el apoyo cuando pensaba que ningún resultado final me podría compensar del mareo constante.

A mis compañeros del laboratorio de al lado (perdonad que no os nombre a todos) y del departamento en general, por hacer que estar en el laboratorio fuese en todo momento una experiencia agradable.

A Tatiana, Alejandro, Inma y demás miembros del grupo de geología, porque los desayunos con ellos se convirtieron en encuentros entre amigos. A Tatiana además, le agradezco también su ayuda con Corel.

A Cristina, Alfredo, Estefanía, Ioana, Carlos y Laura, por convertirse en mi "familia en el exilio".

To Dr. Liliane Merlivat who received me in her office at the LODyC with open arms, who was incredibly helpful and with whom I learned so much in such a short time.

A Marta Álvarez por su ayuda con la determinación de las masas de agua y a Paula por su colaboración con las cuestiones gráficas. También a mis dos revisores-becarios anónimos ¡Gracias!

A la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por la beca de formación de profesorado universitario concedida.

To Annett and Laura, my fellow triumviratees, far away and yet, ever so close, who have always known the last minute of whatever I was doing at work and who have been friends, counsellors and much more. You know you were the highlights of my working days countless times.

To the members of ARF and LJ, for providing me with a place in which to vent and with much needed laughs as well as for your support. You've always been there to keep me going and lift me when I was drowning in my own insecurities.

Por ultimo, y más importante, a mi familia, a mis padres y a tata, mi favorita. Ellos han sido mi apoyo insustituible desde que me dio la locura de estudiar esto y ellos han hecho posible esta tesis más que ningún otro. No hay palabras suficientes para agradecerles las infinitas veces que me han dado fuerzas cuando flaqueaba. Absolutamente nada de esto habría sido posible sin vosotros.

A mi séptimo de caballería. **Siempre.**

“Lo que se debe aprender a hacer, se aprende haciéndolo”

(*Ética*) Aristóteles

Para los cuatro pilares.

CONTENIDOS

1.- INTRODUCTION	3
1.1.- The carbonate system in the oceans	3
1.2.- The carbon dioxide system in the North Atlantic Ocean ...	12
1.3.- Physical background: Meso-scale features.....	20
1.3.1.- Eddies	21
1.3.2.- Mode water masses in the North Atlantic.....	25
1.3.2.a.- Characteristics of mode waters	26
1.4.- The area of study: the Eastern North Atlantic. Physical and chemical characterisation	29
1.4.1.- Subduction and winter conditions	31
1.4.2.- Meso-scale	36
1.4.3.- Meso-scale ocean simulations and numerical simulations of biogeochemical cycles used in the project.....	39
1.5.- The POMME project	40
1.6.- Meteorological factor	44
2.- OBJETIVOS	45
3.- EXPERIMENTAL SECTION	49
3.1.- Sampling.....	51
3.2.- Acid-base equilibria in seawater.....	54
3.3.- Parameters of the CO ₂ system in seawater.....	54
3.3.1.- pH.....	56
3.3.1.a.- pH determination.....	59
3.3.2.- Total Alkalinity (A _T)	64
3.3.3.- CO ₂ partial pressure.....	68
3.3.4.- CO ₂ flux calculation.....	69
3.3.5.- Total dissolved inorganic carbon, C _T	73
3.4.- CARIOCA buoys.....	74
3.5.- Nutrient measurements	77

3.6.- Oxygen measurements	78
3.7.- Modelling and satellite data	78
4.- RESULTADOS	81
4.1.- Resultados Preliminares	83
4.1.1- Estructuras de mesoescala: giros ciclónicos y anticiclónicos	91
4.2.- Descripción Química del Área	99
4.2.1.-Capa de mezcla.....	101
4.2.2.- Descripción química del área	105
4.2.2.a.- Invierno	105
4.2.2.b.- Primavera	113
4.2.2.c.- Verano	119
4.2.3.- Relaciones entre el CO ₂ y los nutrientes	126
4.3.- Flujos de CO₂ atmósfera-océano.....	129
4.3.1.- Cálculo de los flujos de CO ₂	132
4.3.2.- Distribución de pCO ₂ respecto a las características hidrológicas presentes	133
4.3.2.a.- Situación en invierno	133
4.3.2.b.-Situación en primavera.....	135
4.3.2.b.- Situación en verano.....	137
4.3.3.- Heterogeneidades espaciales y estacionales en la distribución de pCO ₂	139
4.3.4.- Estimación del flujo neto de CO ₂ aire-océano	140
4.3.5.- Variaciones temporales de pCO ₂	145
4.3.6.- Procesos biológicos y pCO ₂	153
4.4.- Variabilidad de alta frecuencia en C_T superficial.....	157
4.4.1.- Detección de afloramientos.....	165
4.4.1.a.- Casos individuales de las boyas.....	168
4.4.1.a.- Boya P2.....	169
4.4.1.b.- Boya P1	173
4.4.1.c.- Boya P3	174

4.4.2.- Detección de variabilidad de alta frecuencia: cambios en C_T a escala diurna	178
4.4.2.a.- Boya P4	185
4.4.2.b.- Boya P3 (días 74 a 80)	188
4.4.2.c.- Boya P3 (días 86 a 92).....	194
4.4.3.- Ciclos diarios en primavera.....	196
4.4.3.a.- Días 96 a 107.....	196
4.4.3.b.- Días 115 a 130.....	201
4.5.- Masas de agua y transportes biogeoquímicos.....	205
4.5.1.- Masas de agua presentes en la zona.....	208
4.5.1.a.- Aguas superficiales	210
4.5.1.b.- Aguas Intermedias.....	212
4.5.1.c.- Aguas profundas	213
4.5.2.- Análisis de la distribución de masas de agua.....	216
4.5.3.- Distribución de las masas de agua	223
4.5.4.- Velocidad y transporte de masas.....	225
4.5.5.- Cálculos del transporte de carbono y nutrientes	236
4.5.5.a.- Transporte de carbono.....	236
4.5.5.b.- Transporte de nitrato y oxígeno.....	241
4.6.- Carbono antropogénico.....	245
4.6.1.- Método de Gruber.....	248
4.6.2.- Método TrOCA.....	253
4.6.3.- Distribución de carbono antropogénico en la región POMME.....	257
4.6.4.- Inventario de carbono antropogénico	259
5.- CONCLUSIONES	263
6.- BIBLIOGRAFÍA	271
ANEXO	301



Chapter 1
INTRODUCTION

1.-INTRODUCTION

1.1.- The carbonate system in the oceans

The global oceans play an important role in the control of the atmospheric concentrations of carbon dioxide and oxygen, and are particularly important in the control of the anthropogenic carbon dioxide excess. The oceans play an active part in climate change, acting as a climate buffer and also as a store for solar energy, receiving and redistributing it through the oceanic circulation between the equator and the poles and between the oceanic surface and the bottom. Carbon dioxide is, after water vapour, the most important gas in the Greenhouse Effect, responsible of the increase of the temperature of the planet (*Cubash et al., 1992; Parker et al., 1994; Stouffer et al., 1994; Meehl et al., 1996; Joos et al., 2001*). Life in the oceans, as well as on land, rests upon the solar energy that allows plants to create organic matter (except for communities that live in hydrothermal environments). Primary production constitutes the first link in the marine trophic chain, turning CO₂ and nutrients into live tissue via the photosynthesis, freeing O₂ in the process. Whilst the abundance of O₂ in the atmosphere depends mainly on the biological activity globally, the concentration of CO₂ is altered as a result of human activity, thus influencing the natural levels.

The carbonate system regulates the pH of seawater and controls the distribution of carbon dioxide between the biosphere, the lithosphere, the atmosphere and the oceans. Recent interest in studying the carbonate system has arisen as a result of the influence that CO₂ has in the Greenhouse Effect (*Meehl et al., 1996; Joos et al., 1999; Falkowski et al., 2000*).

1.1 Carbonate system in the oceans

It is now widely recognised that carbon dioxide increases in the atmosphere will cause global climate changes (Figure 1). The solar radiation absorbed by the atmosphere provides energy for numerous processes, but for the global climate to be in equilibrium, this incoming radiation must be equal to the outgoing radiation. Particles and molecules in the atmosphere trap part of the infrared radiation and increase the surface temperature by 10 to 15°C compared to what the temperature would be without these molecules. This process is what is defined as Greenhouse Effect.

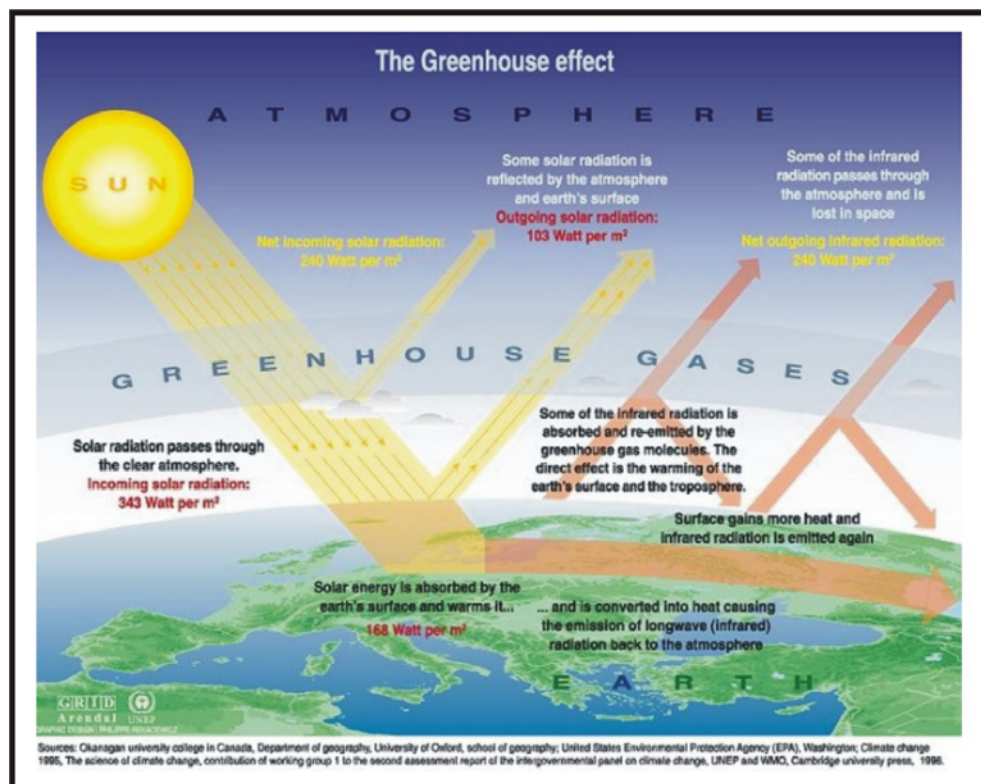


Figure 1.- Diagram of the Greenhouse Effect. Source: United Nations Environment Programme. GRID-Arendal. Vital Climate Graphics. ISBN: 8277010095.

Carbon dioxide can absorb infrared energy and cause the temperature of the earth to increase, which could eventually lead to the melting of the polar ice caps. The increase in carbon dioxide concentration levels in the atmosphere over the last 100 years has been well documented (Figure 2) (Keeling *et al.*, 1995; Keeling and Whorf, 2004). The CO₂ atmospheric concentration has increased from about 280 ppm in 1800 to

380 ppm today (*Takahashi, 2004*). The increment is mainly due to the burning of fossil fuels (coal, petroleum and natural gas) and the production of cement and deforestation (Table 1). Approximately 50% of the emissions remain in the atmosphere, while the remaining 50% are absorbed by the ocean (an estimated 40%) and by land plants (*Post et al., 1990; Siegenthaler and Sarmiento, 1993; Sabine et al., 2004*). The differences observed in the annual cycling once these increases have been removed can be attributed to variations in the photosynthesis and respiration rates of land plants. The concentration of CO₂ in the atmosphere in pre-industrial time has been determined by measuring the concentration of carbon dioxide in the air trapped in ice cores. The level of CO₂ in the atmosphere has increased and decreased through time, being lower during glacial times and higher during non-glacial times. These increases and decreases have been consistent with variations in global temperature. At this point it is not yet known whether the changes in CO₂ concentration were responsible for the fluctuations in temperature or if it was the other way around. Recent research has also revealed that CH₄ levels, which have an important role in contributing to the Greenhouse Effect too, are rapidly growing as well, although this increase is not well understood yet; the input into the atmosphere in the Southern Hemisphere, mainly coming from the oceans, seems to have an annual pattern, while the inputs into the Northern Hemisphere, coming mainly from industrial sources, show a more complicated signal.

For the time being, there isn't a prediction model that has managed to accurately determine the long-term effects that the addition of Greenhouse Effect gases will have on the temperature over the coming years, although it is clear that the biggest contributor to this effect is CO₂, responsible of 75% of the temperature increase due to the Greenhouse Effect.

1.1 Carbonate system in the oceans

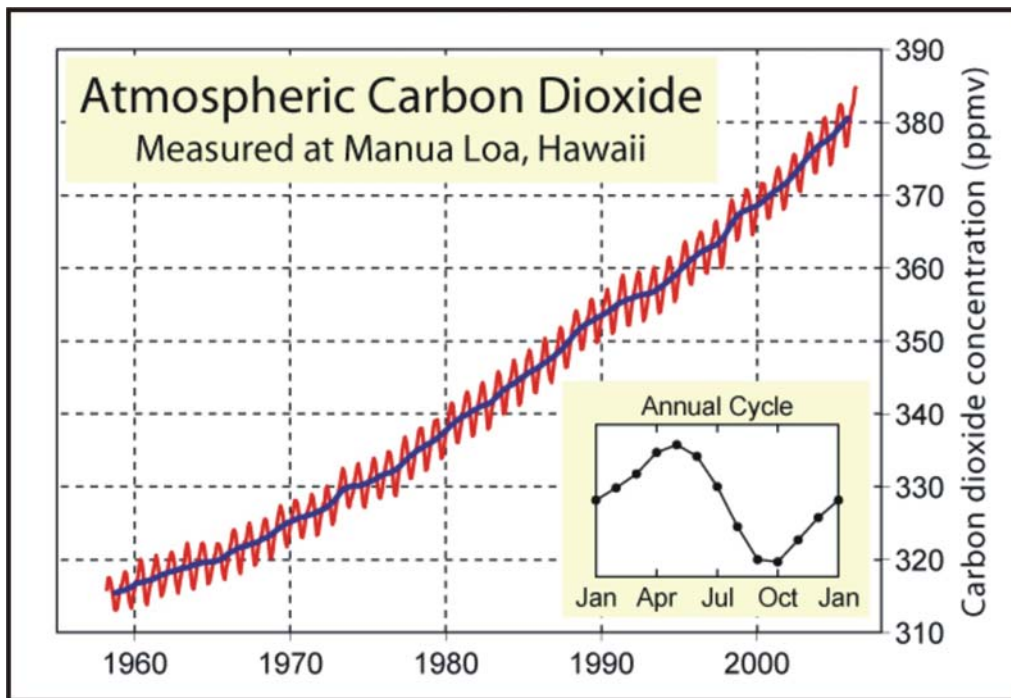
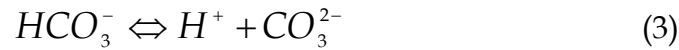
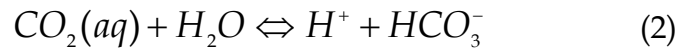
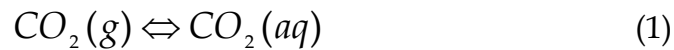


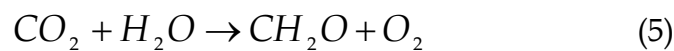
Figure 2.- Atmospheric carbon dioxide concentration (ppmv) registered at the Mauna Loa (Hawaii) meteorological observatory since 1959. The annual cycle observed is detailed in the embedded graph. Source:http://www.globalwarmingart.com/wiki/Image:Mauna_Loa_Carbon_Dioxide.png

The carbonate system in the oceans and the role the oceans play regulating the CO₂ of anthropogenic origin as well as its relationship with the Greenhouse Effect is one of the most complex topics in oceanography. In order to carry out a comprehensive study of the carbonate system in the ocean, it is necessary to evaluate the elements which have an effect in the carbon dioxide transfer from the atmosphere to the ocean. The amount of carbon exported from superficial layers of the ocean into deeper depths must be quantified with precision, and the factors controlling carbon regeneration in deep waters must be determined (*Friedlingstein et al., 2003*).

Once the CO₂ has been freed into the atmosphere, it can intervene in primary production reactions as well as in weathering processes. It enters the oceans through the air-sea interface, participating in the equilibrium processes indicated below and which summarize the reactions involved in the carbonate system:



The CO_2 is also used by plants in primary productivity:



The rates of movement of carbon dioxide across the air-sea interface and from the surface layers to deep waters vary depending on latitude, time, season and biological processes involved (Figure 3). Diurnal and seasonal variations in the carbonate system take place as well, as a result of CO_2 uptake by phytoplankton and solar heating. Finally, the natural and anthropogenic inputs of carbon dioxide are also different depending on the latitude.

If the oceans were well mixed and in equilibrium with the atmosphere, most of the CO_2 emitted would be absorbed by the oceans, but the response of the oceans to the increase in CO_2 levels is slow due to physical and chemical factors. The exchange involves the hydration of CO_2 , which is also a slow process relative to ionization. In order to estimate mixing time scales, it is necessary to have an idea of the total carbon present in the reservoirs and the global carbon cycle. Inorganic carbon estimates are accurate enough at the moment, but most of the carbon in the oceans resides below the thermocline and estimates for carbon in the marine biosphere and humus are not yet well quantified. The amount stored in carbonate rocks and sediments is a lot larger than

1.1 Carbonate system in the oceans

the cycled CO_2 but is of smaller importance on short timescales (years), (Sundquist, 1993; Falkowski et al., 2000; Sabine et al., 2004).

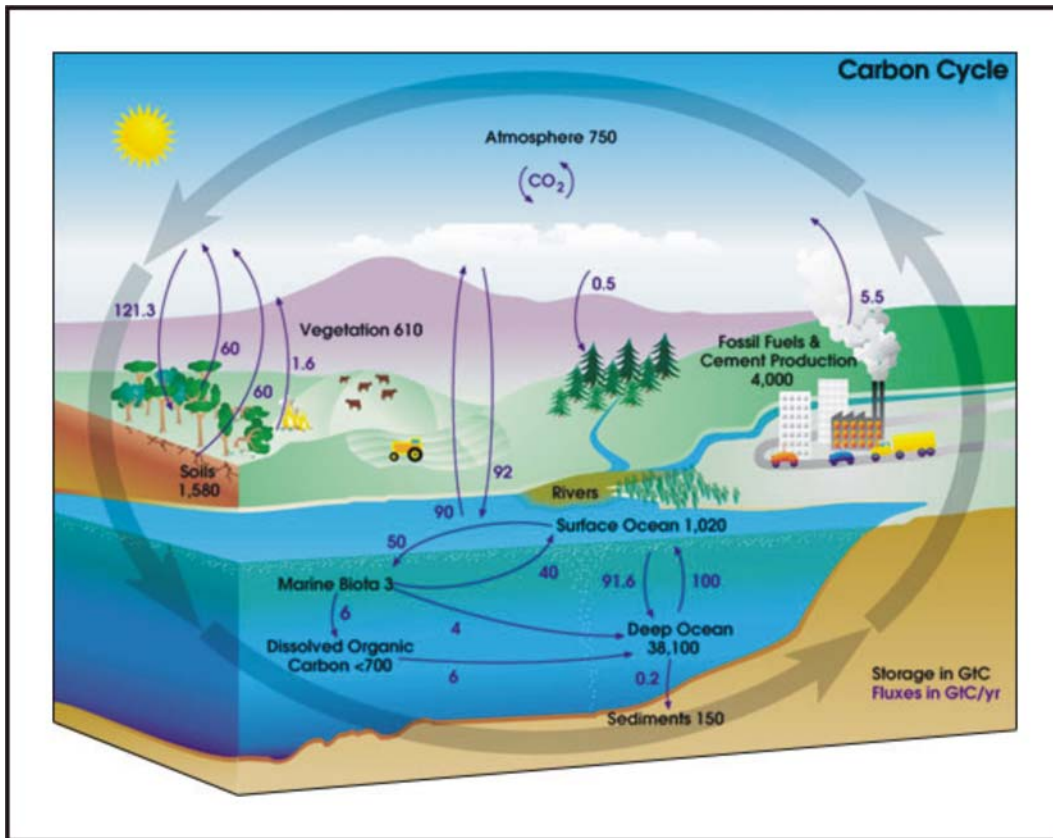


Figure 3.- Diagram of the carbon cycle. Source: http://earthobservatory.nasa.gov/Library/CarbonCycle/carbon_cycle4.html

Measurements of the partial pressure of carbon dioxide, $p\text{CO}_2$, carried out non-stop since 1954 at the Mauna Loa Observatory in Hawaii (Figure 2) prove that CO_2 in the atmosphere is indeed increasing as a result of the burning of fossil fuels (Keeling and Whorf, 2004). Nevertheless, although the rates of atmospheric increase are the same as the rates of increase in the burning of fossil fuels, the amounts measured in the atmosphere are only half of what would be expected. This is considered to be a result of uptake by the oceans and accumulation on land. The differences observed in the interannual accumulation rates in the atmosphere seem to be linked to El Niño events, during which the ocean and land present lower accumulation rates. Table 1 presents the estimations for CO_2 sources and sinks in the anthropogene (1800 to 1994,

i.e., since the industrial revolution) and for the last two decades (1980s and 1990s). The ocean estimations have been determined through models and so far there are still not enough data available to fully support the figures shown. Atmospheric modeling (*Tans et al., 1990*), for instance, provides lower ocean estimates (1 Gt year^{-1}), while estimations based on ^{13}C penetration (*Quay et al., 1992*) support modeling values twice as high ($2.0 \pm 0.8 \text{ Gt year}^{-1}$), which is the value proposed as well by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (*Schimel et al., 1996*). Besides, the difference between the CO_2 produced and the amount exported into the atmosphere has changed with time, meaning that natural sources and sinks have changed too.

CO ₂ sources and sinks	1800 to 1994 (Pg C)	1980 to 1999 (Pg C)
Constrained sources and sinks		
Fossil Fuel and Cement Production	244 ± 20	117 ± 5
Atmosphere storage	-165 ± 4	-65 ± 1
Ocean uptake and storage	-118 ± 19	-37 ± 8
Terrestrial balance		
Emissions from land-use change (deforestation)	100 to 180	24 ± 12
Terrestrial biosphere sink	-61 to -141	-39 ± 18

Table 1.- Global anthropogenic CO₂ budget for the anthropogene and for the decades of the 1980s and 1990s. Adapted from *Sabine et al. (2004)*.

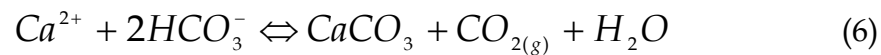
The carbon cycle in the oceans is controlled by physical and biological processes. Physical processes constitute what is known as the physical (or solubility) pump and the carbonate pump, while biological processes constitute the organic pump (also known as the biological pump). These pumps contribute to the increase of CO₂ levels in the ocean (*Takahashi, 1989*).

1.1 Carbonate system in the oceans

The solubility pump consists in the CO₂ exchange in the ocean-atmosphere interface and in the physical transport of CO₂ towards the deep ocean but also upwards in blooms. The amount of CO₂ that seawater can absorb is temperature dependent because the solubility of a gas increases with low temperatures. Therefore, cold waters will absorb more CO₂ than warm waters.

The biological pump consists in the transport of carbon dioxide from the ocean surface to the bottom via phytoplanktonic production (photosynthesis). Part of the phytoplankton enters the trophic chain and part dies. In either case, the organic matter by means of biogenic waste is transported to deeper layers of the ocean by sedimentation. As organic matter falls down in the water column, it undergoes oxidation and decomposition. Most of this biogenic waste is composed of carbon, both soft and hard tissues (e.g. bivalve calcium carbonate shells). A part of this organic matter will reach the ocean floor and will become part of the sediments, although most of the organic carbon will have oxidized before, in the water column.

Finally, the carbonate pump involves the production and dissolution of marine calcifying algae and animals (e.g. coccolithophores, foraminifera) which form "hard" tests (skeletons) composed of calcium carbonate (CaCO₃) mainly in the form of calcite, aragonite and magnesian calcites. The role of carbonate secreting phytoplankton in the marine carbon cycle is very complex. Briefly, CaCO₃ is precipitated during photosynthesis and this carbonate sinks out of the surface layer along with the exported organic carbon. The calcification process in surface waters decreases the alkalinity and C_T values, while the dissolution in deeper layers increases them, thus modifying the dissolved inorganic carbonate system according to the following reaction:



When the plankton dies, the $CaCO_3$ will either be deposited as biogenous sediments in the deep sea (if they settle above the carbonate compensation depth, CCD) or it will dissolve below the CCD as a result of the increased pressure of deep waters and of the lower temperatures. Figure 4 shows a schematic representation of the biological, physical and carbonate pumps of carbon dioxide.

Evaporation and rain and river input are the main factors controlling the amount of dissolved mineral species in the water surface. In the particular case of carbon, nevertheless, due to the mixing taking place and the equilibrium between the different species as well as the biological processes taking place at the same time, it is not possible to identify precisely how these inputs act upon each of the species of the carbon system separately, although the total amount of their concentrations will be affected by them in the same way that the salinity will.

1.2 CO₂ in the North Atlantic

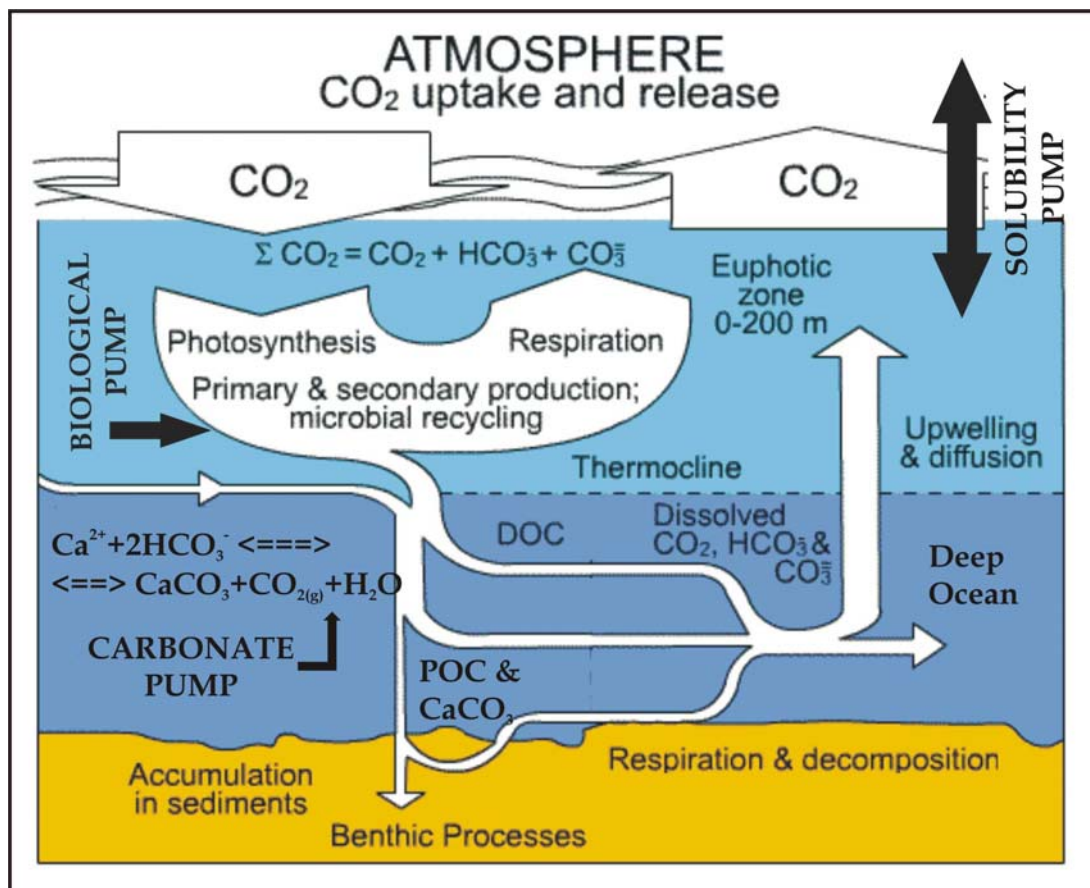


Figure 4.- Schematic representation of the processes involved in the air-sea carbon dioxide cycling. Author: Hannes Grobe, Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany, 2006.

1.2.- The carbon dioxide system in the North Atlantic Ocean

Surface data in the North Atlantic show very large variations of the chemical variables along 20°W (Lee *et al.*, 1997). A_T ranges from 2250 to 2450 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, C_T concentrations range from 1928 to 2120 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ and pH ranges from 8.02 to 8.16 in data gathered in 1993. The $p\text{CO}_2$ concentrations range from 260 to 390 μatm . Large negative values of $\Delta p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_{2,\text{sw}} - p\text{CO}_{2,\text{atm}}$) are observed from 40°N northwards. Cooper *et al.* (1998) reported one year of observations from a commercial vessel equipped with a $p\text{CO}_2$ measurement unit cruising from the U.K. to Jamaica between 1994 and 1995. They found the largest seasonal change of $p\text{CO}_2$ in the mid Atlantic region (40-50°W) with summer supersaturation of $p\text{CO}_2$. This is coherent with the results of Lüger *et al.* (2004). Both datasets show

that in the North East Atlantic the seawater $p\text{CO}_2$ is undersaturated with respect to the atmosphere. *Lüger et al. (2004)* propose 1.7 to 2.5% $^{\circ}\text{C}^{-1}$ increase in $p\text{CO}_2$ during the summer months, but suggest significantly lower values for the rest of the data set due to biological activity and other factors. *Keir et al. (2001)* show results for cruises carried out in late summer (1995) in the Eastern North Atlantic. They too conclude that sea surface $p\text{CO}_2$ values are undersaturated compared to atmospheric values in the region and they report the importance of changes in wind speed and temperature to explain the variations observed in the $p\text{CO}_2$ fluxes. *Rios et al. (1995)* studied the carbonic system distribution and the $p\text{CO}_2$ fluxes in the region between the Azores Islands and the Iberian peninsula during May 1991. Their results indicate that the highest air-sea fluxes of CO_2 take place in areas where chlorophyll values were highest and where the greatest wind speeds were taking place. The mean CO_2 flux from the atmosphere to the ocean during the month of sampling was $0.65 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Further studies by *Rios et al. (2005)* for the same area focused on the seasonal evolution of C_T and CO_2 air-sea fluxes by studying a data set from 10 cruises covering a seasonal cycle in 1998. Over the year, the Azores area acted as a weak net sink of CO_2 ($0.38 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$). The variance in the total CO_2 mass balance in the upper layer was explained by the combined effects of temperature, wind, and net biological processes. *Bates (2001)* used data from the time series station BATS in the western North Atlantic (1988 to 1998) to obtain interannual trends for the CO_2 species and the air-sea exchange of CO_2 obtaining rates of increase for C_T of $2.2 \pm 6.9 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ year}^{-1}$. Seawater $p\text{CO}_2$ increased at a rate of $1.4 \pm 10.7 \text{ } \mu\text{atm year}^{-1}$. *González-Dávila et al. (2003)* carried out a similar study using data gathered at the ESTOC site in the Eastern North Atlantic ($29^{\circ}10' \text{N}$ $15^{\circ}30' \text{W}$). Their results indicate that the area acts as a weak source of CO_2 on an annual scale, with an average outgassing value of $179 \text{ mmol } \text{CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ controlled by the dominant trade winds blowing from May to August. The biological drawdown accounts for the decrease in inorganic carbon

1.2 CO₂ in the North Atlantic

from March to October, while mixing processes control the C_T increase from October to the end of autumn. Once the seasonal variability is eliminated, $fCO_{2,sw}$ increases at a rate of $0.71 \pm 5.1 \mu\text{atm yr}^{-1}$, and as a response to the atmospheric trend, C_T increases at a rate of $0.39 \pm 1.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$.

Takahashi et al. (2002) used an extensive pCO_2 database from the world oceans in order to obtain the climatological, monthly distribution of pCO_2 in the global surface waters during 1995 (Figure 5). Their results show an annual uptake flux of CO_2 by the global oceans of 2.2 Pg C yr^{-1} . In the regions between 40° and 60°N and 40 - 60°S , where poleward-flowing warm waters meet and mix with cold subpolar waters rich in nutrients, they find the ocean to be a major sink for atmospheric CO_2

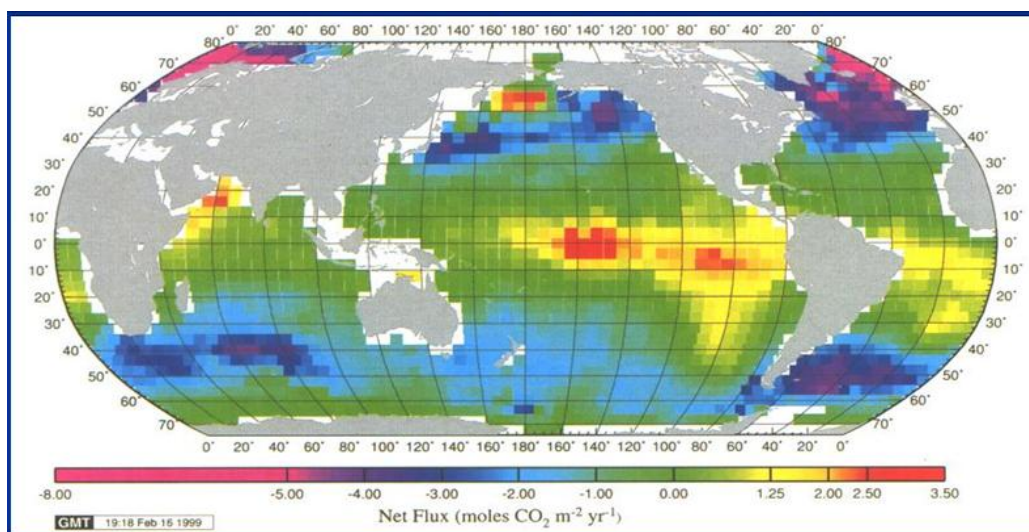


Figure 5.- Mean annual net air-sea flux for CO_2 ($\text{mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$) for 1995. Red-yellow areas indicate ocean CO_2 sources; blue-purple areas show oceanic CO_2 sink areas (*Takahashi et al., 2002*).

In the North Atlantic, most of the climatic variability occurs in patterns linked to the North Atlantic Oscillation (NAO), which is a large scale sea-saw in atmospheric mass between a subtropical high pressure system near the Azores and a subpolar low near Iceland. Time series studies carried out in the Western North Atlantic, at the Bermuda site and in the Eastern North Atlantic, at the ESTOC site show that the Atlantic

Ocean presents a relatively stable seasonal behaviour for the carbon dioxide system properties (*Gruber et al., 2002; González-Dávila et al., 2003; Santana-Casiano et al., in press*). The seasonal dynamics of the mixed layer C_T in both sites is dominated by the net removal of C_T in the spring and summer as a result of net community production. This biologically induced drawdown of C_T in summer is enhanced by the out-gassing of CO_2 due to the winter-to-summer warming of the surface ocean (which is the main factor controlling the changes observed in pCO_2). The seasonal cycle is closed by vertical entrainment and the uptake of CO_2 from the atmosphere in autumn and winter. Vertical diffusion plays a minor role, although calculations made in BATS by *Gruber et al. (2002)* show the existence of a small addition of C_T throughout the year as a result of horizontal processes. Horizontal advection and subtropical gyre fluctuation west-east and north-south have also been considered in describing the seasonal variability observed in ESTOC (*Santana-Casiano et al., in press*). On an annual scale, the carbon balance in the mixed layer is established between the net removal of carbon by the net community production, the net addition of carbon by gas exchange, entrainment, diffusion and horizontal transport. On interannual time scales, the variability observed can induce variations in the annual mean fluxes of up to $\pm 50\%$ from the mean values. These variations have been shown to be strongly correlated with mixed layer depth variability and sea surface temperature anomalies (*Gruber et al., 2002, Santana-Casiano et al., in press*). *Körtzinger et al. (2001)* carried out studies on the carbonate system in the area using data from the 20°W transect, between 30°N and 60°N, calculating the seasonal new production and the exported production. From these data, they obtained the C:N ratios in the mixed layer. The spring system confirmed nitrogen over-consumption, while the oligotrophic summer period showed an over-consumption of carbon.

1.2 CO₂ in the North Atlantic

Broström (2004) used data from the TTO/NAS expedition (1981) to study property-property relationships between oceanic carbon species and physical parameters in order to extrapolate scarce measurements to larger areas. The model obtained predicts a tight relationship between C_T and temperature in the winter mixed layer and shows the importance of the air-sea CO₂ flux and the entrainment of carbon-rich deep waters in describing the system.

C_T values increase with depth and as a result, the flux of inorganic carbon into the mixed layer is larger during winter with deeper convection. Therefore, areas with cold water and deep winter mixing will show large seasonal cycles due to the fact that the processes which act upon the C_T values are acting intensely. On the other hand, areas with warm water and shallower mixing will show smaller seasonal cycles.

C_T budgets calculated along WOCE section A20 (from Vigo in Spain to Cape Farewell) both present and preindustrial indicate that the North Atlantic Ocean north of 24.5°N is a major sink for atmospheric CO₂ (*Álvarez et al., 2003*). These authors combined their results with those from *Rosón et al. (2003)* for C_T values in the North Atlantic at 24.5°N (WOCE section A14), which show a relatively strong vertical gradient from the surface (2020-2080 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) to about 1000 m (2180-2200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). The values at a given depth decrease from east to west. This is due to the fact that surface values are approximately 80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ higher off the coast of Africa as a result of the warming taking place towards the west and the subsequent loss of CO₂ to the atmosphere. The deep distribution (below 1000 m) is characterised by low vertical gradients, with a relative minimum at around 2000 m due to the influence of Labrador Sea Water which spreads southwards and eastwards along the western boundary.

The vertical distribution of C_T in the Eastern North Atlantic reflects the uptake of CO_2 by phytoplankton in surface waters and its subsequent regeneration deeper in the water column. Two phases can be distinguished:

- The first one includes a rapid increase of C_T with depth within the Eastern North Atlantic Water interacting with the Mediterranean Water and the Labrador Sea Water, then below 2300 m where the North Atlantic Deep Water is encountered, there is a further but slower increase. The vertical regeneration of carbon takes place in two stages: 0-1000 m and beyond 1000 m. Most of the soft tissue carbon is regenerated in the upper 1000 m, where oxidation of organic debris takes place preferentially (*Takahashi, 1989*). High remineralization rates are found in the mixing layer between 400 and 1000 m depth in the Eastern North Atlantic (*Pérez et al., 1993*). Up to 86% of the carbon regenerated in the upper 1000 m is derived from soft tissue (*Rios et al., 1995*). Despite the carbonate supersaturation of the upper ocean, estimates indicate that 14% to 20% of regenerated carbon comes from skeletal parts ($CaCO_3$) in origin (*Rios et al., 1995, Broecker and Peng, 1982*). At approximately 1000 m a maximum is observed, more pronounced in the Eastern side of the ocean as a result of the presence of Antarctic Intermediate Water. This water is older in the East than in the West due to its climatological geostrophic circulation. This C_T maximum is accompanied by an oxygen minimum and nutrient maximum (*Lavin et al., 2003*).
- The second phase of carbon regeneration starts at 2300 m. Below this depth, the regenerated carbon originating from carbon skeletons (calcite) is more important than in the upper ocean as a result of the combined effects of increased pressure and

1.2 CO₂ in the North Atlantic

decreased temperature on carbonate dissolution. The fraction of regenerated carbon arising from carbonate skeletons, therefore, increases to 50%. As for carbonate, most opaline silica dissolution occurs below 2300 m, from where a marked increase in silicate is observed.

Perez et al. (2005) showed the vertical distributions of pCO₂ and pH between 40-47°N at the end of winter in 1984. The intense vertical mixing taking place resulted in homogeneous water column layers as deep as 300 m at 47°N and progressively shallower southwards up to 100 m at 40°N. This was accompanied by a likewise increase in CO₂ values in the north (and by lower pH values).

Regarding total alkalinity, when skeletal carbon (CaCO₃) dissolves, total alkalinity increases by two equivalents per carbon mol increase. When soft tissue remineralizes, a decrease of one equivalent of alkalinity takes place per mol of nitrate formed. NA_T increases with depth from surface to bottom. The main gradient is found between 400-900 m.

In the North Atlantic Ocean, a progressive increase in the convective mixing of deep waters rich in A_T during seasonal cooling is an important additional factor that acts to increase surface A_T concentrations. The greater the intensity of seasonal convective mixing, the higher the A_T associated with the dissolution of CaCO₃ and the lower the water temperature. In this case, A_T is negatively correlated with Sea Surface Temperature.

Lee et al. (2006) have carried out a study of the global surface A_T values. Their results show that in the Eastern North Atlantic, the excess of precipitation over evaporation increases, and thus salinity decreases with latitude. Therefore, the values of A_T generally decrease with increasing

latitude. This has been further verified with a ten-year time series gathered at the ESTOC station in the Eastern North Atlantic (*Santana Casiano et al., in press*). Seasonal changes in the intensity of the convective mixing are additional key factors that act to change surface A_T in a measurable way. During seasonal cooling, the intensive vertical mixing brings deep waters rich in A_T to the surface, thus increasing surface values. During seasonal warming, however, the shoaling of the mixed layer makes the contribution of A_T rich deep waters to the surface A_T minimal. The magnitude of seasonal A_T variability is directly proportional to seasonal variations in salinity. These A_T variations are larger in subtropical areas than in higher latitude areas.

The main concern in the scientific community at the moment is to accurately determine the excess of the oceanic carbon dioxide. The carbon dioxide of anthropogenic origin cannot be measured directly. Several methods use a variety of parameters from which to make estimations of the global content in the oceans. According to the results obtained, anthropogenic carbon is not evenly distributed in the world oceans. The highest values are found in the North Atlantic basin, which stores 23% of the global anthropogenic carbon despite covering only 15% of the global ocean area (*Sabine et al., 2004*). In fact, this is the only area where anthropogenic carbon can be found below 1500 m.

The thermohaline circulation, also known as the Meridional Overturning Circulation (MOC) connects all the oceans as a big conveyor belt (*Broecker, 1991*): warm, salty waters reach high latitudes in the northern Atlantic Ocean, cool during winter and sink to deep depths in what is known as the formation of deep waters. From there, these waters move towards the south, where they join the recently formed deep waters from the Antarctica. Then this deep flow of water moves towards the Indian and Pacific oceans, where they flow northwards, going back to the

1.3 Physical background

surface, from where they finally return to the Atlantic Ocean and starting all over again. Each cycle takes approximately 1000 years. When deep waters are formed, CO₂ is taken up by the oceans because of solubility processes. As the waters flow, they enrich in carbon dioxide further as a result of the decomposition of organic matter.

1.3.- Physical background: Meso-scale features

The North Atlantic is the most thoroughly studied ocean basin. There is an extensive body of theory to describe most aspects of the circulation, including flow at the surface, in the thermocline, and at depth, together with an extensive body of field observations. The North Atlantic presents a broad, basin-wide, mid latitude gyre. In the west, a western boundary current, the Gulf Stream, completes the gyre. In the north a subpolar gyre includes the Labrador Current. An equatorial current system and countercurrent are found at low latitudes. In the Eastern side of the ocean, the flow moves southwards by means of the Canary current (Figure 6).

Although the North Atlantic Ocean is not a particularly active eddy region, the effect of the transport due to eddy structures can be as important as the mean circulation. The coexistence of several big anticyclonic eddies, mainly north of 45°N has been documented (*Arhan et al., 1994; Pollard et al., 1996; Paillet, 1999*). Nevertheless, the role of eddies and frontal mechanisms in the transport of properties (temperature, salinity, stratification, carbon, nutrients, particles, etc.) towards the South had not been totally resolved before the development of this experiment on which this thesis is based.

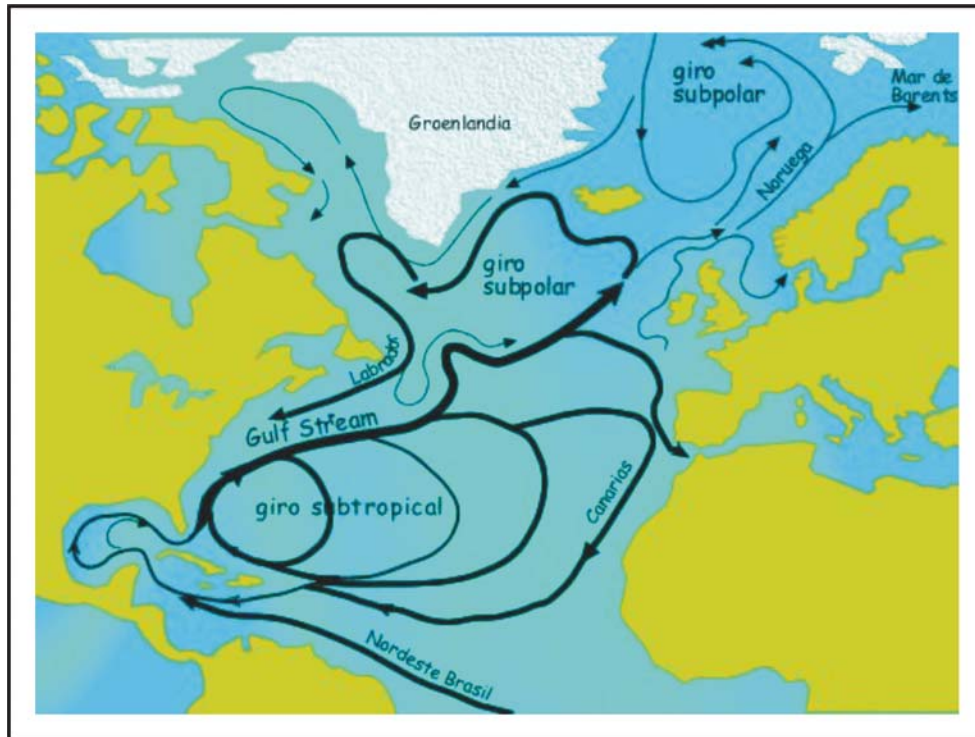


Figure 6.- Diagram of the Gulf Stream current.
<http://homepage.mac.com/uriarte/gulfstream.html>

1.3.1.- Eddies

There are several types of gyres coexisting in the ocean. Among these there is a type of gyre consisting in a coherent meso-scale structure associated to symmetric rotation circulation defined as “vortex” by *Paillet (1999)* and also known as eddy which, depending on its movement is termed cyclonic (in the northern hemisphere it turns counter-clockwise) or anticyclonic (in the northern hemisphere, spinning in a clockwise direction). Three types of mesoscale eddies have been described in the Atlantic Ocean (*McGillicuddy et al., 1999*): cyclones, anticyclones, and mode-water eddies (Figure 7a). Cyclones are marked by cold-water anomalies; they elevate isopycnal surfaces but depress the sea surface due to the higher density of the water circulating within the eddy. Anticyclones have the opposite effect; they are marked by warm-water anomalies, depress the isopycnal surfaces, and elevate the sea surface due to the lower density of the water circulating within this eddy type. Mode-water eddies appear as elevations of the sea surface but have lens-shaped

1.3 Physical background

isopycnals, due to an upward displacement of the seasonal thermocline and downward displacement of the main thermocline. Because the main thermocline perturbation dominates the geostrophic flow, these eddies are anticyclonic but, in contrast to other anticyclones, they are associated with a cold-water anomaly near the surface. Hence, the cyclone and mode-water eddies both elevate isopycnals in the upper ocean and cause upwelling into the euphotic zone when they are either forming or intensifying (*Sweeney et al., 2003*).

Despite the uncertainties regarding the oceanic variability of eddies and the energy that can be attributed to them, this kind of structure has scientific interest because they have particular displacements (*McWilliams and Flier, 1979*). While moving, these structures entrain water parcels along with their physical and biogeochemical properties and their latent heat (*Paillet, 1999; Garçon et al., 2001*). Meso-scale features interact in an important way with the biogeochemistry of the area through horizontal advection and lateral mixing of water masses as well as through instabilities linked to fronts and to isopycnal displacements that enable vertical transport (*Jenkins 1980; Woods, 1988; Onken, 1992; Williams and Follows, 1998*). On the other hand, the intensification of cyclonic eddies favours the upwelling transport of water masses rich in nutrients and carbon through eddy pumping (*Jenkins, 1988a, b*) into surface waters. As a result, eddies can be considered as one of the most important ways of transport for nutrients and carbon in the open ocean (*McGillicuddy and Robinson, 1997*). The interaction between eddies is also important as it leads to the formation of frontal zones. Within this frontal zones an ageostrophic circulation can develop which stimulates the upwelling of carbon and nutrient rich filaments or the downwelling of low carbon and nutrient, high chlorophyll waters to deeper layers and which can also increase the rotation speed of eddies (*Martin et al., 2000; Garçon et al., 2001*).

In addition to the interaction between meso-scale features, eddies can create a significant vertical transport as a result of several mechanisms both internal and external (McGillicuddy *et al.*, 1995; Spall and Richards, 2000).

In the Western North Atlantic, meso-scale activity is controlled by the Gulf Stream (Figure 7b), which originates a series of rather well known warm core rings and cold core rings (Richardson, 1983a; Paillet, 1999). In the Eastern basin of the North Atlantic Ocean the maximum eddy kinetic energy values are to be found along the currents close to continental margins (Stammer and Wunsch, 1999), although there are regions of high eddy energy in oceanic regions, particularly in the region comprised between the North Atlantic Current (NAC) and the Azores Current (AC) (Garçon *et al.*, 2001). The research group Tourbillon (*Le Groupe Tourbillon*, 1983) documented an anticyclonic eddy of an estimated 50-70 km at 47°N-15°W for which internal velocities as high as 30 cm s⁻¹ were described. The program NABE (North Atlantic Bloom Experiment, Ducklow and Harris, 1993) described the high variability existent between three eddies in close interaction identified as “small”, “big” and “standard”. In this work, the authors describe a secondary circulation taking place inside the small eddy. With a compilation of pre-existing data, Oschlies and Garçon (1998) suggest that up to one third of the carbon and nutrient flux towards the upper layers is a result of meso-scale eddies acting in the subtropical Atlantic Ocean.

The mechanism through which a cyclonic eddy can pump up nutrient rich waters into surface layers is explained by considering a density surface in the base of the euphotic layer. This surface is vertically disturbed because of the formation, evolution and destruction of meso-scale structures. The upwelling of waters from deeper, colder layers transports carbon and nutrients towards the surface layer. In an

1.3 Physical background

anticyclonic eddy, on the other hand, the down-welling of the isopycnals within it entrains the carbon poor, nutrient depleted waters beyond the surface layer (*McGillicuddy et al., 1999*). Apart from these eddy structures which can always be found in the North Atlantic, intra-thermocline lenses of different natures can be identified as well. This sort of meso-scale structure was discovered by *McWilliams and Flier (1979)* and further studied by *Brundage and Dugan (1986)*, who described an anticyclonic eddy made of a lenticle of 18°C water 500 metres thick which might have been formed as a result of convective processes. This so called “mode water eddy” can interact with other meso-scale structures and contribute to big scale mode water transport. In the Gulf of Gascoigne, *Pingree and LeCann (1992)* identified the Eastern Boundary Slope Current instability (EBSC) as a source of small scale anticyclonic eddies with a core of homogeneous water from the continental slope, hence the name given to these eddies: Slope Water Oceanic eDDY (SWOODY).

These lenticle-like structures (mode water eddies and SWOODIES among others) have a tendency to induce a deepening of the main thermocline as well as to make the seasonal thermocline shallower. They usually present an anticyclonic rotation, although the downwards displacement of the main thermocline usually masks the effect on the seasonal thermocline, although an upwards movement towards the surface layers remains (*McGillicuddy et al., 1999*).

In deeper layers, lenticles of Mediterranean water, Meddies, are periodically detached from the margins of the Iberian Peninsula at a depth of approximately 1000 m (*Armi and Zenk, 1984*). These meddies are usually visible beyond the surface layers but they can nevertheless present a considerable dynamic signal in the surface (*Stammer et al., 1991; Tokos et al., 1994, Siedler et al., 2005*).

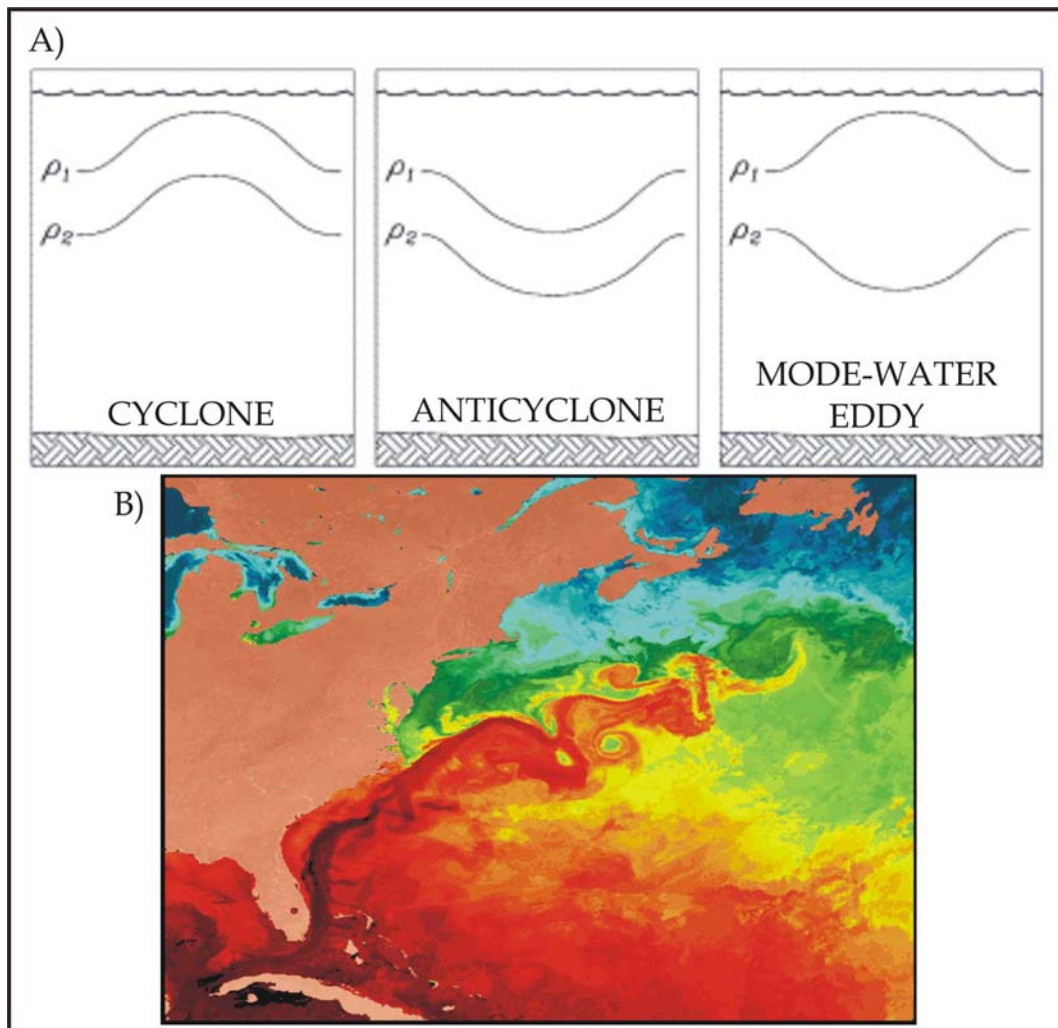


Figure 7.- A) Schematic depiction of the isopycnal displacements of three eddy types. ρ_1 and ρ_2 correspond to the seasonal thermocline and the main thermocline, respectively. Adapted from Sweeney et al. (2003) B) Eddy formation off the East coast of the USA (RSMS). The colours indicate surface temperature (red represents warmer waters, blue colder)

1.3.2.- Mode water masses in the North Atlantic

“Mode water” is the name given to a layer of almost vertically homogeneous water found over a relatively large geographical area (Hanawa and Talley, 2001), i.e., a thick, broadly distributed, near-surface layer. Mode waters are usually formed near the top of the permanent pycnocline, and can be detected through the contrast in stratification with the pycnocline waters. Thus, in a temperature-salinity diagram, this homogeneity in comparison with the surrounding stratification produces a maximum inventory. Mode waters have been identified in every ocean

1.3 Physical background

basin, on the warm side of a current or front, although they have recently been detected in the northeastern portions of several subtropical gyres. Mode waters are normally distributed below the surface far beyond their areas of formation. Studying mode waters is interesting from several points of view; for instance, mode waters reflect temporal variations of oceanic and climatic conditions. Consequently, changes in their properties reveal variations in:

- wintertime air-sea interaction in the formation area
- oceanic heat transport to the formation area
- eddy activity in the formation area
- spin up or spin down of the gyre

Mode water simulation can also be useful in numerical models dealing with mixed layers. Finally, the potential vorticity signal of mode waters can be used as a tracer of subtropical ventilation in the same way as chemical tracers (*Sarmiento et al., 1982; Joyce et al., 1998; Schneider et al., 1999*), which could be of special interest in the case of eastern subtropical mode waters, subducted in the eastern parts of the gyres.

1.3.2.a.- Characteristics of mode waters

In order to identify a mode water, the following characteristics must be taken into consideration:

1. A mode water has a substantial volume in a certain region, in comparison with surrounding water masses.
2. Water properties such as temperature, salinity and oxygen are highly homogeneous, both horizontal and vertically.

3. At any given sampling station, mode water presents a low vertical density gradient between the seasonal and main pycnoclines.
4. Mode water is found far beyond its outcropping area due to advection.
5. Mode water formation is associated with wintertime convective mixing due to the buoyancy loss from the ocean surface. The formation area will be much smaller than the total area occupied by the mode water.
6. Mode water formation areas are located in conjunction with permanent fronts, on the low density side of the front, where isopycnal layers favour the formation of a thicker layer, as compared with the high density side.

According to the above, mode water formation areas will be characterized by relatively thick wintertime mixed layers when compared with other mixed layers in the same geographical region. Globally, the thickest mixed layers are in the northern North Atlantic and around the northern region of the Southern Ocean in the Pacific and Indian Oceans. These thick layers are associated with the North Atlantic's Subpolar Mode Water and the Southern Ocean's Subantarctic Mode Water. Relatively thick mixed layers are also found in the subtropical mode water areas near the western boundary currents.

The global distribution of mode waters was initially mapped by *McCartney (1982)* and later on improved by *Talley (1999)* (Table 2). In the eastern North Atlantic, in the area between the Azores Current (AC) and the North Atlantic Current (NAC), the formation and subduction of the light variety (10.5°C - 12°C) of Eastern North Atlantic Central Subpolar Mode Water (ENACWp, *McCartney and Talley, 1982*) dominates the subduction rates. There is consistent evidence of an abrupt shoaling or

1.3 Physical background

“discontinuity” in the mixed layer between 40°N and 45°N which has been related to the location of the Subpolar Mode Water (McCartney, 1982; McCartney and Talley, 1982; Paillet and Arhan 1996a; Paillet, 1999, Memery et al., 2005). Based on former studies (Robinson et al., 1979; Marshall et al., 1993; Arhan et al., 1994), Paillet and Arhan (1996b) stated that this water could be found in two regimes: north and south of 40°N - 42°N. In the north, ENACWp is sensitive to convection and is found between the surface and 500 m depth in winter, whereas in the south, ENACWp would be isolated from the atmosphere by the appearance of a secondary pycnocline. This is the origin of a “subduction line”, located near 42°N (Paillet and Arhan 1996a, 1996b, Paillet and Mercier, 1997; Paillet, 1999). Nevertheless, there are other studies which do not support this meridional circulation (Cunningham, 1995; Pollard et al., 1996; Hazeleger and Drijfhout, 2000; Da Costa et al., 2005; Nurser and Zhang, 2000; Spall et al., 2000). These authors, based on modelling approaches, propose instead a contribution of meso-scale features in subducting this mode water, although their results are inconclusive in terms of how important this contribution actually is.

Acronym	Full name	Temperature (°C)	Salinity	Potential density, σ_θ	References
NASTMW (NACWt)*	North Atlantic STMW	18	36.5	26.5	Worthington (1959)
MMW	Madeira Mode Water	16 - 18	36.5-36.8	26.5-26.8	Käse et al, (1985), Siedler et al. (1987)
SPMW (NACWp)*	Subpolar Mode Water	8 - 15	35.5-36.2	26.9-27.75	McCartney (1982), McCartney & Talley (1982)
SASTMW	South Atlantic STMW	12 - 18	35.2-36.2	26.2-26.6	Provost et al. (1999)
SAESTMW	South Atlantic Eastern STMW	15 - 16	35.4	26.2-26.3	Provost et al. (1999)

Table 2.- Water mass characteristics for the Atlantic Ocean. Adapted from “Ocean circulation and climate” by Siedler, G. Church, J. and Gould, J. Eds. STMW = Subtropical Mode Water. * In parenthesis, the acronyms used in this work for those mode waters.

In terms of water mass distribution, the upper ocean layers in this area are bounded to the north and northwest by extensions of the North Atlantic Current (NAC) system near 51°N, and to the south and southwest by the Azores Current (AC), near 34°N (Dietrich *et al.*, 1980). The general water mass distributions for the North Atlantic have been studied by numerous authors (Saunders, 1982; Richardson, 1983b; Pollard and Pu, 1985; Pingree, 1993; Brügge, 1995; Pollard *et al.*, 1996; Paillet and Mercier, 1997; Fratantoni, 2001; Alvarez *et al.*, 2004) but questions remained regarding the circulation schemes in the area, as some authors pointed towards a southward (Saunders, 1982; Paillet and Mercier, 1997) or westward NAC circulation (Pollard *et al.*, 1996) (Figure 6). At around 1000 m, in the Mediterranean Water (MW) level, Saunders (1982) and Paillet and Mercier (1997) suggest a northward mean current at approximately 41°N. At the Labrador Sea Water (LSW) level, around 1800 m deep, Speer *et al.*, (1999), from Lagrangian data, described a southwestward circulation.

1.4.- The area of study: the Eastern North Atlantic. Physical and chemical characterisation

The area of study, located in the temperate region of the Eastern North Atlantic, is an important oceanic zone for the quantification of the role of the ocean on Global climate change (especially in terms of the role of gases in the Greenhouse Effect and the heating), and is often described as a strong atmospheric CO₂ seasonal sink, particularly in late winter (Sarmiento *et al.*, 1995; Takahashi *et al.*, 1995) and in spring (Rios *et al.*, 1995). The CO₂ flux absorbed by the North Atlantic Ocean represents a third of the total carbon absorbed by the oceans (Takahashi *et al.*, 2002), absorbing an estimated 0.34 Pg C yr⁻¹ (Louanchi and Najjar, 2001; Takahashi *et al.*, 2002; Álvarez *et al.*, 2003). Wanninkhof *et al.*, (1999) calculated anthropogenic CO₂ uptake rates in the region of 0.85 to 1.18 µmol kg⁻¹ yr⁻¹. Rios *et al.*, (2001) obtained a similar value (0.92 µmol kg⁻¹ yr⁻¹) using a temporal data set

1.4 Eastern North Atlantic

covering from 1977 to 1997 in the Eastern North Atlantic. In this region, the $p\text{CO}_2$ in surface waters decreases as a result of the combined effects of the cooling of warm waters and the biological drawdown effect on $p\text{CO}_2$ in subpolar waters. High wind speeds over the area increase the CO_2 uptake by ocean waters. In subtropical gyre areas the effect due to temperature change can exceed that of biological activity by as much as 60 μatm , i.e., by a factor of four (Takahashi *et al.*, 2002).

As well as acting as a sink, the area is characterised by a strong export production on a yearly budget (Jickells *et al.*, 1996). These export fluxes are in part the result of the intense spring bloom which is characteristic of temperate and subpolar latitudes of the North Atlantic. The bloom is often associated with an increase in the diatom and coccolithophorid population, which can quickly transfer carbon from the sea surface to the deep ocean (Watson *et al.*, 1991; Barlow *et al.*, 1993; Lochte *et al.*, 1993; Brown and Yoder 1994; Newton *et al.*, 1994). On the other hand, as a result of the strongly seasonal nature of the deep mixing and of the vertical transport of nutrients (due to a fast spring stratification), there is a decoupling between the primary production and the regeneration, which is why the flux export is associated to the bloom (Jickells *et al.*, 1996).

The subduction is one of the processes responsible for the transmission of surface signals towards the ocean interior. The subducted waters remain isolated from the atmosphere for up to 10 years. It is important to understand the ventilation mechanisms and their relationship with the ocean-atmosphere exchanges in order to quantify more precisely the role of the ocean in the climate as a reservoir for carbon (particularly that of anthropogenic origin) and for heat. The Atlantic Ocean plays a specific role in these fluxes because of the presence of the thermohaline circulation which reinforces the flux from tropical regions towards temperate latitudes (Gordon, 1986). The MOC makes this basin the

main oceanic sink for atmospheric CO₂, both that of original and that of anthropogenic origin (*Sarmiento et al., 1995*).

Most of the works on this region have relied either on theoretical analyses or on models, where the dynamics associated to eddies has been generally neglected.

1.4.1.- Subduction and winter conditions

The subduction processes can be divided into two phases: entrainment and subduction (*Woods, 1988; Paillet and Arhan 1996b*). The entrainment takes place when the water from the thermocline enters the mixed layer; its properties are modified by the interaction with the atmosphere. Subduction takes place when the water from the mixed layer enters the thermocline and loses contact with the atmosphere. The formation of mode waters and subduction are processes which partly regulate the ventilation and the vertical structure of the water masses in the thermocline of subtropical gyres (*Qiu and Huang, 1995*). The ventilation and subduction processes of the waters in the main thermocline within the subtropical gyre have an important effect on the climate control by the ocean (*Woods and Barkmann, 1986*). The ocean keeps for a relatively long time (several years) the properties of the water masses at the time when they are isolated from the atmosphere, before getting in contact with it again when they re-enter the mixed layer, normally in a different region of the ocean. Circulation studies carried out in the main thermocline of the subtropical gyre have identified certain mechanisms controlling this ventilation (*Luyten et al., 1983; Woods, 1985; Luyten and Stommel, 1986; Marshall and Marshall, 1995, Marshall et al., 2001*).

1.4 Eastern North Atlantic

Despite a certain seasonal variability, these processes are more intense in late winter (*Stommel, 1979; Williams et al., 1995, Paillet and Arhan, 1996b*). This process in the North-Eastern basin can be described as an abrupt increase in the mixed layer depth between 40°N and 45°N (*Paillet and Arhan, 1996b*). Briefly, this increase can be regarded as a discontinuity caused by the presence of a secondary pycnocline at approximately 200 m at 41°N. This secondary pycnocline originates in a mixed layer depth difference of more than 300 m (500 m in the North compared to 200 m in the South) (*de Boyer Montégut, 2004*).

The deep winter convection in the North Atlantic Gyre leads to the coexistence of two types of mode waters. The first one is the 18°C mode water from the Sargasso Sea (*Worthington, 1959*) while the second one is the warm branch (10.5°C-12°C) of subpolar mode water (SPMW), found in the eastern part of the Gyre (*McCartney and Talley, 1982*). In the Eastern North Atlantic, a part of this water appears under a subtropical regime, recirculating towards the south inside the permanent thermocline (which is unaffected by the seasonal cycle) with properties of around 11-12°C, a salinity close to 35.6 and a density of 27.1-27.2 kg m⁻³. The properties of this water are those of the winter mixed layer between approximately 42°N and 50°N, west of 25°W. A part of this water is subducted close to a theoretical line placed around 42°N, which corresponds to a marked discontinuity in the depth of the winter mixed layer (*Paillet and Arhan, 1996b*). This water is subject to winter convection and can be found in late winter in the first 500 m of the water column. It can be identified through its weak potential vorticity at depths between 400 and 600 m until approximately 28°N. The biogeochemical properties of these waters do not evolve by means of the depth they are in, but rather they do so through the effects of dispersion in the thermocline and as a result of chemical and biological activity. South of this line, the mode water is clearly isolated from the atmosphere and can only be found between 300 and 500 m deep.

Paillet and Mercier (1997) have described a weak flux towards the south in this region, which would be associated with relatively important subduction rates through this “subduction line” (40°N-42°N). Mode waters are thus isolated from the atmosphere after sinking, whilst conserving the biogeochemical characteristics during many years. During the subduction of these mode waters, a part of the seasonal biological production of the basin can be entrained outside the surface layer as organic matter (particulated or dissolved).

The circulation in the basin is pretty well known. It is controlled by an extension of the Gulf Stream, the North Atlantic Current, which is directed north-westwards between 45°N and 55°N and the Azores Current, located between 30°N and 35°N (*Paillet and Mercier, 1997; Paillet, 1999*). The general circulation of the subtropical gyre entrains the mode waters for around 10 years, transporting it through the North Atlantic before putting them again in contact with the atmosphere in the Western North Atlantic through ventilation. Therefore, it is important to understand and be able to predict the properties of mode waters at the moment of subduction in order to preview the ten-year variability of the ocean-atmosphere interactions. The climatological air-sea fluxes cannot explain by themselves the structure of Subpolar Mode Water on a big scale; the mean air-sea flux over most of the Eastern North Atlantic (with a net heat loss) can explain the formation of the mode water but not its subduction. According to *Marshall et al., (1993)* the input due to the heat transport divergence of the Ekman currents must be taken into consideration as well when calculating the annual heat budget in the winter mixed layer. During summer, the Ekman pumping transports warm water from the seasonal thermocline downwards. The 11-12°C water subducts in a region where the Ekman fluxes converge, and where they tend to provide relatively warm water from the surface, hence increasing the net heat.

1.4 Eastern North Atlantic

Several authors have managed to reproduce the big scale processes in the Eastern North Atlantic through models which explain the formation and subduction of Subpolar Mode Water (*New et al., 1995; Williams et al., 1995; Paillet and Arhan, 1996b*). The existence of a mean circulation towards the south has been documented from hydrography (*McCartney, 1982; Paillet and Arhan, 1996b*), as well as through the trajectories of several floats (*Brügge, 1995*) and by inverse modelling (*Paillet and Mercier, 1997*). On the other hand, the hydrological analyses carried out within the VIVALDI cruise (1991) (*Pollard et al., 1996*) suggest a westwards circulation around 40°N, with different water masses north and south of this region. From the point of view of the general circulation, this region, where the winter mixed layer presents a strong meridional gradient, was still rather poorly documented before the development of the program upon which this thesis is based.

A study based in a simplified numerical simulation (*Follows et al., 1996*) has shown that the carbon flux in the subtropical gyre is strongly influenced by the seasonal cycle, which controls the slope of the base of the winter mixed layer around 40°N. This can increase the subduction rate and the carbon transfer towards the intermediate layers by a factor of two. Apart from the importance of the solubility pump described in this study, the biological pump and the eddy structures contribute to these processes too.

The area of study is also characterised by an important Ekman flux towards the south, which can be a potentially important feed of the subtropical gyre in terms of nutrients coming from a richer region in the north. The Ekman convergence can fertilise the oligotrophic subtropical gyre for several hundred kilometres (*Williams and Follows, 1998*).

The winter mixed layer depth discontinuity zone divides the northeast Atlantic basin into two regions: a rather productive one, with a strong spring bloom to the north, associated with a deep winter mixed layer, and a more oligotrophic one to the south, with characteristics similar to those of the subtropical gyre. This has been proved by the results from the NABE experiment (North Atlantic Bloom Experiment: JGOFS) carried out along 20°W, (*Ducklow and Harris, 1993*) and by numerical simulation experiments (*Sarmiento et al., 1993; Wroblewski et al., 1998;*), which show a marked gradient in the intensity of the spring bloom and in the seasonal variability of the biogeochemical fluxes through the discontinuity of the depth of the winter mixed layer. North of this discontinuity, the production, export and variability are more intense than south of it, which can be associated to the stock of nutrients that enter the euphotic layer through deep mixing in winter and to the intensity in the seasonal variability of the ocean dynamics. Moreover, both the spring bloom and the subduction of mode waters occur during the same period. The exact timing of these processes is therefore crucial to understanding the characteristics of the water masses before they are isolated on a decadal timescale from the influence of the atmosphere. The export production associated with dissolved organic matter is also driven by subduction. Finally, data clearly have shown that this area can be a strong sink of atmospheric CO₂, mostly during the spring (*Rios et al., 1992*).

Given that after subduction the waters are isolated from the influence of the atmosphere for about ten years, it is important to define correctly the initial conditions, as evidenced with tracers such as tritium or CFCs (*Doney and Jenkins, 1988; Thiele and Sarmiento, 1990*).

The evolution of the vertical profiles of biogeochemical parameters in a specific area throughout the year had not been previously treated systematically in the Eastern North Atlantic. During the deep winter

1.4 Eastern North Atlantic

convection, the surface waters, which accumulate dissolved organic matter, get mixed with subsurface waters in which the nutrient and inorganic carbon content increases during summer and autumn by remineralisation, heterotrophic activity or mixing with deeper waters.

1.4.2.- Meso-scale

Small and meso-scale processes can play an important role in the subduction of mode water towards the south. The VIVALDI results (Pollard *et al.*, 1996), for instance, suggest a strong meridional flux of potential vorticity due to eddies.

The Eastern North Atlantic, between the Azores Front (at approximately 35°N) and the North Atlantic Current (NAC) (at approximately 50°N) is a region where the mean currents are low and difficult to determine, but where meso-scale activity takes place. This feature has been generally underestimated in most modelisations (Beckman *et al.*, 1994; Oschlies and Garçon, 1998).

In the region studied, the mean horizontal velocities at the base of the winter mixed layer are of the order of mm s^{-1} , approximately one tenth of the average horizontal velocities, and up to one hundredth in the presence of eddies. The thickness of the mixed layer follows an annual cycle which varies several hundred metres. Besides, at a given date in time, it undergoes important variations depending on the presence or absence of eddies. Arhan *et al.*, (1994) identified the presence of four intense quasi-permanent anticyclonic eddies at 15°W, between 45°N and 54°N. Pollard *et al.*, (1996) have also shown the presence of several meso-scale structures between 39°N and 54°N and the existence of anomalies in the T/S relationship at those structures. These studies suggest that the effects of the air-sea fluxes in the ocean are not homogeneous, but depend

instead on small scale activity in the ocean. *Arhan et al., (1994)* have shown how anticyclonic eddies, which are a warm anomaly at the surface, are home to an intensified winter convection. The core of these eddies is an extremely homogeneous mode water.

Studies based on modelisation (*Spall, 1995*) as well as in observations (*Rudnik and Luyten, 1996*) show that a transitory subduction caused mainly by baroclinic instabilities can take place at ocean fronts.

Experiments for the North Atlantic, particularly those from the NABE program (*Watson et al., 1991; Yoder et al., 1993*) but also studies based on the sea colour show the impact of the meso-scale on the biogeochemical fluxes, indicating that it must be taken into consideration so as to understand the spatio-temporal structure of the activation of the spring bloom. On a big scale, this bloom develops from the south to the north in two to three months but this does not take place in a homogeneous way, but is instead associated to a more or less heterogeneous structure, clearly associated to hydrodynamic structures. In particular, the pCO₂ surface variations can reach several dozen ppm within tenths of kilometres. This variability is partly associated to the variability recorded in temperature, but it is also due to biological activity (*Watson et al., 1991; Taylor et al., 1992*). This small-scale variability is of the same order of magnitude as the intensity of the seasonal climate signal in the basin as a whole, and it is of a bigger order of magnitude than the mean error necessary to improve the estimations of air-sea pCO₂ fluxes on a basin scale (2 ppm according to the JGOFS implementation plan, 1992).

When not in bloom period, the meso-scale activity can modify the carbon fluxes in the most oligotrophic regimes. This activity is responsible of vertical movements of several to several dozen metres per day (*Pollard and Regier, 1990*) which can stimulate a local nutrient feed. This trait is

1.4 Eastern North Atlantic

particularly evident at ocean fronts (*Fasham et al., 1985; Raimbault et al., 1992; Prieur and Sournia, 1994*).

The North Atlantic basin is characterised by the presence of eddies, most of them anticyclonic, of a life-span that can reach several months and normally generated at fronts (Gulf Stream, subpolar front etc.). These eddies can play an important role in the exchanges between the gyres and in the modification of water masses on the big scale (*Figueroa, 1994*). Through inter-gyre transport, they can enrich the southern part of the domain bringing nutrients needed for primary production from the north (*Williams and Follows, 1998*). In fact, there is still debate on the intensity of annual production in the subtropical gyre, since it is too high to be fed only by local vertical inputs (*Michaels et al., 1994; Doney, 1997*). Vertical ageostrophic movements as a result of eddy activity can in fact also be important in the final production budget (*McGillicuddy and Robinson, 1997; Oschlies and Garçon, 1999*). The few in-situ studies carried out have described strong contrasts in the type of production and ecosystem age both between eddies and the surrounding waters (*Lochte and Pfannkuche, 1987*) and between cyclonic and anticyclonic eddies (*Karrasch et al., 1996*).

On individual meridional sections, the change in the stratification is often quite sharp with the presence of mesoscale fronts and eddies (*Pollard et al., 1996*). From the eddy energy statistics estimated from altimetry and from drifters, this region is a boundary between a region of high energy levels to the north and one with much lower energy levels to the south. The transition probably has a dynamic origin, but this had not been thoroughly investigated before 2001. Despite this, large (100 km) coherent eddies had been observed in both areas, although more frequently to the north than to the south. There is no suggestion of systematic differences between the cyclonic and anticyclonic eddies in the domain (*Paillet, 1999*). The role of these eddies in mode water formation and subduction was

being investigated as part of the project used for this thesis. It is not clear whether they contribute to a substantial part of the water mass and property transport. Similar questions were also relevant for estimating biological/production and export fluxes and were likewise answered through the project. Besides regional surveys for estimating budgets of carbon and associated tracers (nutrients, oxygen) in the ocean and understanding the main processes at play, efforts were made during leg 2 of each of the cruises carried out to follow one or two coherent eddies (an eddy structure that lasted at least 3 to 6 months).

1.4.3.- Meso-scale ocean simulations and numerical simulations of biogeochemical cycles used in the project

It is possible to make realistic meso-scale simulations of the variability of the mixed layer and of the ocean stratification when turbulent flux data from the ocean-atmosphere interface are available with high resolution (3 hours) and when the initial oceanic conditions are known (*Caniaux and Planton, 1998*). These models are generally not available in real-time and they have a horizontal resolution of around 4 km and less than 10 m in the vertical scale. In addition to these models there are simpler models that can be used on almost real time (e.g. SOPRANE) which use sea level altimetry data available with a weekly delay. The North Atlantic operational forecasting system SOPRANE is used as a guess field for the real-time analyses. SOPRANE is run on a weekly basis since 1st April 1998 by the French Navy Hydrographic and Oceanographic Office (SHOM). The model geometry is a 1/10th degree regular grid extending from 24°N to 54°N and from 35°W to the 200 m isobath of the European shelf. The forecasts are obtained through a quasi-geostrophic model. The vertical structure is assessed on regional water mass analysis criteria using historic hydrological data. The usefulness of SOPRANE for scientific purposes, especially in mesoscale studies, relies in

1.5 POMME project

that, for instance, the model is able to portray the major eddies present in the domain, although in a rather noisy way.

The models used within the project this thesis is based upon give an idea of the meso-scale variability close to the ocean surface and of its evolution. The numerical models are designed to better put the observations in the regional context, to describe the major dynamical and biogeochemical processes, and to quantify the impact of the different scales on the fluxes.

1.5.- The POMME project

The **POMME** project, Programme Océanographique Multidisciplinaire Méso-Echelle, was a research project aimed at understanding the subduction mechanisms of 11-12°C mode water in the northeast Atlantic, and how this affects the biological production and the carbon budget of the northeast Atlantic, and at describing the fate of organic matter after subduction (<http://www.lodyc.jussieu.fr/POMME>). The study area is known to be a sink of carbon (*Takahashi et al., 1995*) and to present a high export of primary production (*Jickells et al., 1996*). The coupling of mesoscale dynamical and biological processes was one of the major objectives of the project.

The project included both a field experiment and a data assimilation/analysis phase (*Mémery et al., 2005*). Preliminary studies were also carried out to help define the field experiment. The domain the program focused on is a 500 km longitude by 750 km latitude area centred on 41.5°N-19°W, going from 16°W to 22°W and from 38°N to 45°N (Figure 8), and the field experiment was scheduled for a one-year period starting in the autumn 2000 and ending in the autumn 2001. The field experiment resolved small (several kilometres) to regional (several hundred kilometres) scales and daily to seasonal variability.

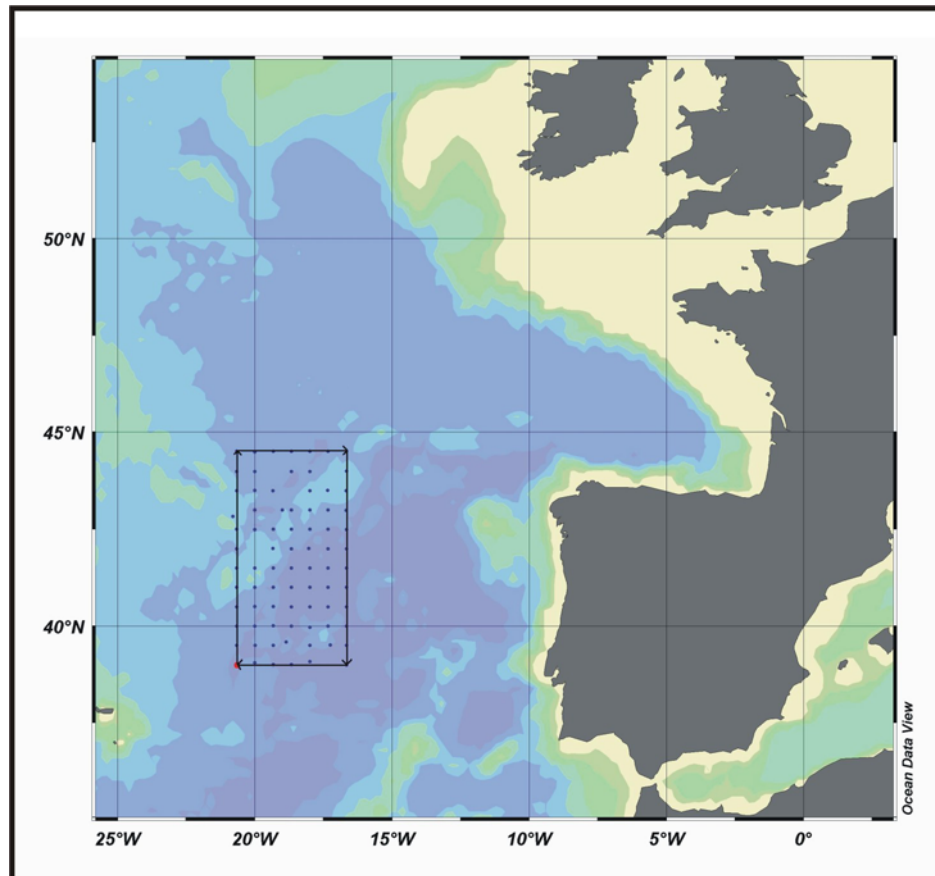


Figure 8.- The POMME region, 39°N-44.5°N, 16.6°W-22°W.

This multidisciplinary project was supported by the French programs PATOM (Programme ATmosphère et Océan Moyenne échelle) and PROOF (PROcessus biogéochimique dans l'Océan et Flux) and carried out by several French and other laboratories, among which is included the QUIMA group from the University of Las Palmas de Gran Canaria. This gives it a rather unusual characteristic in that there is multidisciplinary support from several organisations (CNRS/INSU, SHOM, IFREMER, Météo France).

Statistical studies were carried out prior to the selection of the region of interest regarding the position and size of gyres in the northeast basin so as to select the most appropriate area for the program. These studies are complimentary to altimetry data recorded and analysed since 1999 within the technical project POMMIER (Projet d'Océanographie

1.5 POMME project

Méso-échelle Intégré à l'Echelle Régionale). This project was based on the deployment of profiling floats and on section measurement carried out with a seasoar during two cruises, POMMIER1 (September 1999) and POMMIER2 (April-May 2000).

The specific aims of the POMME project are the following:

1. Follow the distribution of the winter mixed layer. Understand its relation with the meso-scale and determine the pre-bloom condition of biogeochemical tracers.
2. Understand the factors controlling the physical fluxes (vorticity, mass, heat, salinity...) and the contribution of meso-scale circulation to these fluxes.
3. Identify and quantify the physical and chemical processes controlling the biogeochemical processes inside gyres.
4. Understand the coupling of late winter stratification, the subduction of mode waters and the spring bloom.
5. Describe the biological and dynamical processes controlling the export of organic matter and tracers towards the deep layers.
6. Quantify the dynamic, chemical and biological processes acting in the microbial loop, which control the evolution of tracers in subducted mode waters.

The QUIMA group, belonging to the University of Las Palmas de Gran Canaria, was invited to take charge of the study of the CO₂ system in the region. The specific aims of our group within the POMME project are the following:

1. Determination of the CO₂ partial pressure in the seawater surface in order to find out whether the region acts as a sink or as a source for CO₂ and its seasonal behaviour.
2. Contribute to the distribution of the late winter mixed layer in the region, particularly in the area where the strongest gradient is described, between the deeper layers in the North and the shallower layers in the South, as well as to contribute to the determination of the pre-bloom distribution of biogeochemical tracers.
3. Contribute to the identification and quantification of the physical and biochemical processes which control the biogeochemical fluxes within eddy structures.
4. Understand the mechanisms by which the stratification of water masses in late winter, the subduction of mode water and the spring bloom affect the parameters of the CO₂ system and how this stimulated the CO₂ transport between the atmosphere and the ocean.
5. Study the effect that biological and physical cycles have on the CO₂ concentration in the oceans.

The main purpose of the winter cruise (POMME 1) is to describe the conditions of the area in winter, in order to study the conditions prior to the spring bloom. The first phase of this cruise includes the meso-scale sampling as well as logistic activities such as the deployment of most of the floats and buoys. The POMME 2 cruise follows the spring bloom and serves to study the subduction of mode waters. The role of meso-scale activity in the distribution of the carbon parameters and in nutrients, and their impact on the phytonplanktonic bloom has also been an important aim of this second cruise. The final cruise (POMME 3) is focused to the

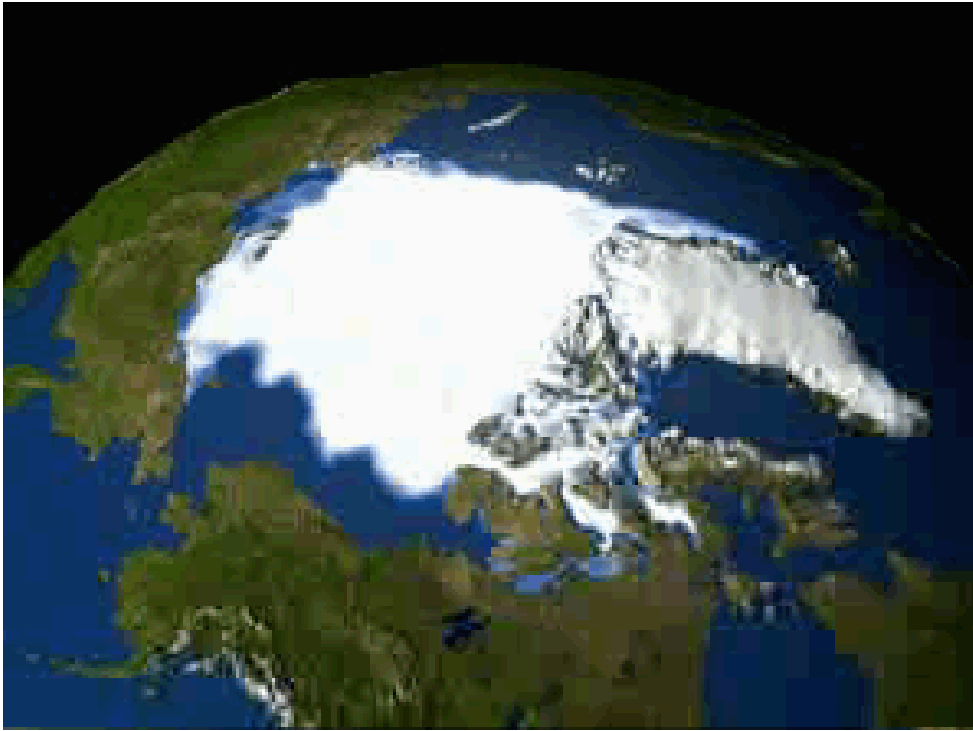
1.5 POMME project

oligotrophic conditions in the area in late summer and in following the subducted mode waters.

1.6.- Meteorological factor

In order to answer all the objectives proposed in the project, POMME included a meteorological component to estimate the ocean-atmosphere exchanges, particularly carbon and heat fluxes, and proposed physical and biogeochemical measures, both in-situ and via satellite.

To study the evolution of the mixed layer depth in winter and its decrease associated to the formation of subducted water during the spring, it is necessary to know in detail the heat fluxes, the water fluxes and the exchanged between the atmosphere and the ocean. The models used to calculate the fluxes need wind, Sea Surface Temperature (SST) and CO₂ and atmospheric pressure data. These were obtained through a net of floats deployed during POMME 1 and POMME 2. Some of these devices were launched within eddy structures in order to examine these formations more in detail.



Capítulo 2
OBJETIVOS

2.- OBJETIVOS

Tal como se ha explicado en la introducción, la zona de estudio es una región compleja, de transición entre dos regímenes con profundidades de la capa de mezcla diferenciadas, con abundancia de actividad de meso-escala y situada en una zona descrita por diversos autores como zona sumidero de dióxido de carbono. A la importancia de la zona se añade la falta de estudios de caracterización del sistema del CO₂ en la misma con una resolución mesoescalar. El proyecto en que se basa esta tesis aporta además la novedad de proporcionar datos estacionales muestreados a lo largo de un mismo año, lo que permite realizar un estudio de la variabilidad estacional en la zona.

A la vista de lo expuesto hasta aquí, los objetivos que se plantearon para desarrollar a lo largo de esta tesis son los siguientes:

- ❖ Realizar una caracterización química de la región en términos de los parámetros del sistema del dióxido de carbono así como atendiendo a las características físicas de la zona. Estudiar la evolución de estos parámetros a lo largo del año y las diferencias que se observan entre las dos regiones separadas por el frente de subducción.
- ❖ Analizar los flujos de intercambio de CO₂ entre la atmósfera y el océano en la región y determinar si la zona actúa como fuente o como sumidero de CO₂ tanto a escala anual como a escala estacional. Llevar a cabo una estimación de la cantidad de CO₂ que se subduce en el área a lo largo del año.
- ❖ Estudiar la variabilidad de alta frecuencia registrada en los valores de carbono total obtenidos a través de medidas realizadas por boyas de deriva y compararlos con las medidas puntuales realizadas en la red de estaciones

Objetivos

muestreadas. Identificar las razones que explican los cambios en carbono inorgánico disuelto total observados en escalas temporales cortas.

- ❖ Establecer la distribución de las masas de agua presentes en la zona, estudiar cambios estacionales si los hubiera y analizar su contribución al transporte en la zona, en particular respecto del carbono presente.
- ❖ Llevar a cabo una estimación del carbono antropogénico presente en el área, y calcular la cantidad almacenada, así como la cantidad que subduce anualmente.



Chapter 3

EXPERIMENTAL SECTION

EXPERIMENTAL SECTION

3.1.- Sampling

The project was divided into four hydrographical cruises (one in the year 2000 and the other three in 2001) in which three ships were involved; the Atalante and the Thalassa were in charge of the station samplings while the d'Entrecasteaux did a transect surrounding the POMME area with only CTD data. Apart from this, nine current-meter moorings were deployed, three of which included ADCP, and surface buoys and sub-surface floats were launched. Each cruise was focused on a specific point of the ecosystem and its coupling with the meso-scale dynamics. Each cruise, besides, was divided into two legs: Leg 1 was designed for intensive sampling of the whole area, focusing on a meso-scale coverage of the region, with the number of stations ranging from 79 to 83. Leg 2 of the cruises focused on studying the processes taking place (particularly biological processes) and consisted in a smaller number of stations sampled (around 4 per cruise) with a longer sampling time for each.

- POMME 0: Autumn 2000. Project preparation. Installation of physical and meteorological moorings. Deployment of some of the floats, establishment of the hydrographical net and biogeochemical measurements to use as a base.
- POMME 1: February-March 2001. Pre-subduction and pre-bloom conditions. The purpose of this cruise was to determine winter conditions as well as deploy four CARIOCA buoys.
- POMME 2: March-April 2001. Subduction and bloom conditions. Efforts were made to study the spring bloom and

3.1 Sampling

its coupling with nutrient availability and meso-scale features.

- POMME 3: August-September 2001: Late summer. Dissolved Organic Matter accumulation and preparation for it to be exported.

In order to carry out the meso-scale study of the domain, as well as to follow up of the coherent structures (eddies) identified within the area hydrographical sampling in stations as well as in route ADCP measurements were undertaken. The region of study was covered by seven latitudinal transects, in which CTD measurements were carried out every 50km approximately. XBTs were deployed in-between these stations. This area coverage has proved to be essential in order to understand the coupling between the dynamic processes and the biological activity. Our group participated in the first leg of cruises POMME 1 to POMME 3. Table 3 details the exact dates of the cruises on which our group sampled the parameters of the carbon dioxide system. In between cruises data was acquired through the use of satellite observations and eulerian and lagrangian measurements, mainly in the first 400 m. Regarding current measurements, the aim was to obtain an estimation of the mean currents and of the meso-scale circulation in the POMME domain at a seasonal scale.

Cruise	Dates
POMME 1	3 rd -23 rd February 2001
POMME 2	24 th March-12 th April 2001
POMME 3	26 August-13 September 2001

Table 3.- Dates of Leg 1 of each of the cruises during POMME.

Physical and biochemical variables were determined during leg one of each of the three cruises that took place within the POMME project, in winter, spring and late summer 2001. Surface salinity and temperature were measured with a thermosalinograph SBE 21. The accuracy of the salinity data varied from cruise to cruise, but was always at least at the 0.005 level, (*Reverdin et al., 2005*). Meteorological data were acquired through the shipboard station (*Caniaux et al., 2005*). During leg two of the POMME cruises the stations sampled were longer in time (72 hours for each station) and were selected according to the structures found during leg one of each cruise. During each station several CTD casts were done every day. Production experiments were carried out with samples from the profiles made between midnight and 6am.

The sampling strategy undertaken during leg 1 of the three POMME cruises was aimed at obtaining an almost synoptic study of the area, with a systematic sampling between 39°N and 45°N and 16°W and 21°W (see Figure 8). The sampling was carried out with a rosette equipped with a SEABIRD© SBE 9 CTD sampler and 24 11.5-litre Niskin bottles. Samples were taken from the surface to a depth of 2000 metres. Hydrological profiles of total alkalinity, pH, oxygen and nutrients as well as temperature and salinity were obtained in all the stations. The number of stations ranged from 79 during POMME 1 to 83 during POMME 3. Stations were located at approximately 54 km intervals in latitude and longitude. 14 to 17 depths were sampled at each station, maintaining a pre-determined set of depths: 5, 20, 40, 50, 60, 75, 100, 150, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500 and 2000 dbar. Continuous underway CO₂ partial pressure determinations in the surface seawater and in the atmosphere were performed with minute and hourly resolutions, respectively. During POMME 2 the analysis pace was slower and as a result less stations were sampled than in the other two cruises.

3.3 CO₂ parameters

3.2.- Acid-base equilibria in seawater

Water is a weak electrolyte and it dissociates in the following way:



This dissociation is defined by the following equilibrium constant:

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

where a = activity and γ = activity coefficient (*DOE, 1994*). The pH is defined by $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. The thermodynamic dissociation constant varies as a function of temperature and pressure. The concentration of H^+ and OH^- is also affected by the major components in seawater.

3.3.- Parameters of the CO₂ system in seawater

In order to fully characterize the carbonate system in the ocean, at least two of the following parameters must be measured:

- 1.- pH
- 2.- Alkalinity (TA)
- 3.- Partial pressure of CO₂ (pCO₂)
- 4.- Total CO₂ (C_T)

Any two or three combinations of these four, can be used to characterize the carbonate system, the selection depends on the analytical precision desired and the area of interest. According to *Clayton et al., (1995)*, pH prediction from alkalinity and total carbon is rather imprecise, whereas the imprecision derived from the potentiometric measurement of pH (± 0.004) in the calculation of total carbon from alkalinity and pH values is negligible ($\pm 0.3 \mu\text{mol/kg}$).

The annual rate of increase of C_T in the ocean is of approximately $1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ (Chen and Millero, 1979), so in order to detect these small changes in the CO_2 system, it is necessary to make accurate and reliable measurements of the parameters of the carbonate system.

If we have pH and alkalinity data, these are the equations to calculate the remaining parameters:

$$[\text{HCO}_3^-] = A_c / (1 + 2K_2^* / [\text{H}^+]) \quad (9)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = A_c K_2^* / ([\text{H}^+] + 2K_2^*) \quad (10)$$

$$[\text{CO}_2] = (A_c [\text{H}^+] / K_1^*) / (1 + 2K_2^* / [\text{H}^+]) \quad (11)$$

$$C_T = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2] \quad (12)$$

$$p\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] / K_0 \quad (13)$$

The pH will be affected by any change in the concentrations of the four species that characterise the carbonate system. Therefore, any physical or biological process that changes the carbonate concentration, particularly C_T , will affect the pH value in the ocean. There is another parameter that is equally sensitive in terms of its reaction to carbonate changes, and that is the alkalinity.

Of the two biological processes which affect the CO_2 concentration in the sea surface, and therefore the CO_2 subject to be taken from the atmosphere and introduced into the ocean, the first one, photosynthetic production, increases alkalinity and diminishes the CO_2 partial pressure. The second process, the production of new skeletal structures, on the other hand, implies the precipitation of calcium carbonate and hence a decrease in the alkalinity but an increase in the CO_2 partial pressure. The net effect will depend on the relative importance of both processes. Normally,

3.3 CO₂ parameters

photosynthetic production will be four times more important than skeletal formation.

3.3.1.- pH

The pH is a very important variable in aquatic systems in general and in marine environments in particular, since many of the processes and reactions taking place in these systems are greatly dependant on the pH. The pH is one of the four parameters which characterise the carbonate system in the ocean, and it is also partly responsible of the capacity of the system to act as a buffer in sea water. It is therefore very important to determine pH values with precision, in order to follow changes in the carbon dioxide system and study physico-chemical and biological processes controlling the system. pH values in the ocean vary between 7.6 and 8.1 on the total scale, changing slightly with geographical and seasonal differences, and sometimes (closed basins) even on a daily basis.

The pH in seawater can be expressed in different scales depending on the buffer system used (*Culberson, 1981; Dickson, 1984; Millero, 1986*). The pH on the NBS (National Bureau of Standards, nowadays NIST, National Institute of Standard and Technology) is defined as:

$$pH_{NBS} = -\log a_H \quad (14)$$

This scale uses diluted NBS buffer solutions (*Bates, 1973*) to define the pH or the proton activity, a_H (*Grasshoff, 1999*). This scale is useful in diluted natural waters such as those from rivers and lakes, but it is not recommended for oceanic waters, due to the changes that take place in the liquid union potential between the calibration using a low ionic strength buffer and the seawater samples. It is more useful to use a scale based in the proton concentration for oceanographic measurements (*Dickson, 1984*;

Millero, 1986). Three different pH scales have been defined from the proton concentration scale:

1. Free proton scale, pH_F. This scale (Bates and Culberson, 1977; Khoo et al., 1977; Ramette et al., 1977) is defined as:

$$pH_F = -\log[H^+]_F \quad (15)$$

where $[H^+]_F$ is the concentration of free ions in seawater.

2. Total proton scale, pH_T. The total hydrogen ion concentration in seawater takes into consideration the free protons and the contribution of the hydrogen in sulphate ions in the water (Hansson, 1973; Dickson, 1984; DOE, 1994) and is defined as:

$$[H^+]_T = [H^+]_F \left(1 + \frac{S_T}{\beta_s} \right) \approx [H^+]_F + [HSO_4^-] \quad (16)$$

where: $[H^+]_T$ = total proton concentration in seawater.

S_T = total sulphate concentration ($[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$)

β_s = dissociation constant for HSO_4^- (Dickson and Riley, 1979; Millero, 1986; Dickson, 1990)

$$S_T = 0.0293 (S/35) \quad (17)$$

$$\log \beta_s = -4276.1/T + 141.328 - 23.093 \ln T + AI^{0.5} + BI + CI^{1.5} + DI^2 \quad (18)$$

$$A = 324.57 - 13856/T - 47.986 \ln T$$

$$B = -771.54 + 35474/T + 114.723 \ln T$$

$$C = -2698/T$$

$$D = 1776/T$$

$$I = 19.919 S / (1000 - 1.002S)$$

The pH on the total scale will be:

$$pH_T = -\log\{[H^+]_T\} \quad (19)$$

3.3 CO₂ parameters

3. Seawater scale, pH_{sw}. This scale includes the contributions of sulphates and fluoride ion concentrations (*Dickson and Riley, 1979; Dickson and Millero, 1987*) and therefore:

$$[H^+]_{sw} = [H^+]_F \left(1 + \frac{S_T}{\beta_S} + \frac{F_T}{\beta_F} \right) \approx [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] \quad (20)$$

where: $[H^+]_{sw}$ = total proton concentration in seawater.

F_T = total fluoride concentration ($[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$)

β_F = Dissociation constant for HF.

$$F_T = 0.00007(S/35) \quad (21)$$

$$\ln \beta_F = -1690.2/T + 12.64 I - 1.525 I^{0.5} \quad (22)$$

$$pH_{sw} = -\log \{ [H^+]_{sw} \} \quad (23)$$

Nevertheless, taking into consideration that F⁻ is a minority acid-base species, similar to borate ion, the effect of fluoride should not be included in the pH definition (*Dickson, 1993*) and therefore, the total pH scale is the most appropriate.

Changing from one scale to another is possible through the following equations (*Millero, 2001*):

$$pH_T = pH_F - \log \left(1 + \frac{S_T}{\beta_S} \right) \quad (24)$$

$$pH_{sw} = pH_T - \log \left[\frac{1 + \beta_S S_T + \beta_F F_T}{1 + \beta_S S_T} \right] = pH_F - \log(1 + \beta_S S_T + \beta_F F_T) \quad (25)$$

3.3.1.a.- pH determination

The pH can be determined spectrophotometrically with high precision, using combinations of different wavelengths, as discussed by Clayton and Byrne (1993), Dickson (1993), Zhang and Byrne (1996); Byrne and Breland (1989). Determining the absorbance at different wavelengths gets rid of the need to know the total concentration of the indicator in the sample being analysed, which increases the precision of the measurements. Several sulphonephthaleinic indicators such as m-cresol purple, thymol blue or red cresol can be used for these determinations (Grasshoff, 1999).

pH values are determined following the spectrophotometric technique of Clayton and Byrne (1993) by adding an indicator, in our case m-cresol purple (DOE, 1994), to the sea water samples. The reaction of interest to pH in sea water for this indicator is the one that corresponds to the second dissociation of the acid:



The total hydrogen ion concentration in the sample is determined from the following equation:

$$pH = pK^{*}(HI) + \log \frac{[I^{2-}]}{[HI^{-}]} \quad (27)$$

The principle of this method is based in that different forms of the indicator have different absorption spectres, which can be used to estimate the concentrations relation in the equation above. Since the absorbance measured in a cuvette of size l for a given wavelength, λ , is explained by the Lambert-Beer law, the absorbance measured at two different

3.3 CO₂ parameters

wavelengths can be used to determine the relation $[I^{2-}]/[HI^-]$ through this equation:

$$\frac{[I^{2-}]}{[HI^-]} = \frac{A_1/A_2 - \varepsilon_1(HI^-)/\varepsilon_2(HI^-)}{\varepsilon_1(I^{2-})/\varepsilon_2(HI^-) - (A_1/A_2)\varepsilon_2(I^{2-})/\varepsilon_2(HI^-)} \quad (28)$$

in which subindices 1 and 2 indicate the wavelengths of each of the species, which for m-cresol purple are $\lambda_1=578$ nm and $\lambda_2=434$ nm. ε is the molar absorptivity at each of the wavelengths.

If $R= A_1/A_2$, $e_1= \varepsilon_1(HI^-)/ \varepsilon_2(HI^-)$, $e_2= \varepsilon_1(I^{2-})/ \varepsilon_2(HI^-)$, and $e_3= \varepsilon_2(I^{2-})/ \varepsilon_2(HI^-)$, then:

$$pH = pK(HI) + \log \frac{R - e_1}{e_2 - Re_3} \quad (29)$$

The pH was determined with a system consisting of a Hewlett Packard Diode Array UV-Vis spectrophotometer and a Peltier system for temperature control and a flow system with valves and pumps controlled by a computer coupled to the spectrophotometer. The indicator used was m-cresol purple, approximately $5 \cdot 10^{-3}M$, in a 0.7 m solution of NaCl. The pH was adjusted to 7.9 ± 0.1 units.



Figure 9.- pH analysing system set up for on board analysis.

A similar system to the one described by *Bellerby et al., (1995)* has been developed in our lab (Figure 9). The sea water sample is thermostated in a water bath to 25 ± 0.1 °C and a draining tube is introduced in it. With the help of a stopped-flow computer protocol that controls the system, the measures are carried out through the following steps:

1.- The system is washed with water from the sample being analysed for 40 seconds, then the flow is interrupted in order to make a blank measure of the sea water at four wavelengths: 730 nm (non-absorbing wavelength for the indicator), 578 and 434 nm (wavelengths for the absorbance maxima of the basic (I^2) and acid (HI-) species respectively) and 487.6 nm (isosbestic point wavelength).

2.- The system restarts the flow and approximately 10 μ l of indicator are injected into the sea water current. The sample is pumped through a thin three-metre-long teflon coil to maximize mixing with the dye.

3.- The absorbance is measured at the four wavelengths mentioned above at three different moments of the mixing of the sea water with the dye; the first measurement takes place in the area of maximum indicator concentration (maximum absorbance values close to 0.8-1.0). The flow is restarted and after 1 second, and one more measurement is taken (maximum absorbance values around 0.4-0.6) followed by a final measurement after 1 more second of flow (values around 0.1-0.2). Prior to each measurement, the system takes 20 seconds to thermostat the sample in the 1cm flow cuvette to 25°C.

4.- The remaining dye is washed away by pumping sea water through the coil for 10 seconds. The whole measuring process for each sample lasts approximately four minutes.

3.3 CO₂ parameters

Repetitive studies of certified reference samples for CO₂ parameter analysis (CRM, provided by A. Dickson, SIO, La Jolla, Ca, USA), show that this automated system has a precision of 0.0015 pH units. The accuracy of the method using the theoretical values determined through the thermodynamical equations is better than 0.002 pH units. Figure 10 shows the control chart of one of the reproducibility tests ran with our system for surface open ocean seawater samples. Following the DOE handbook (DOE, 1994), the black line represents the mean values, while the blue lines represent the Upper and Lower Warning Limits (UWL and LWL respectively), calculated as the mean value \pm two standard deviations and the red lines represent the Upper and Lower Control Limits (UCL and LCL respectively), calculated as the mean value \pm three standard deviations. 96% of the plotted points fall between the warning limits, which enables us to trust the reliability of our results. In this case study, the pH obtained was 8.0412 ± 0.0016 .

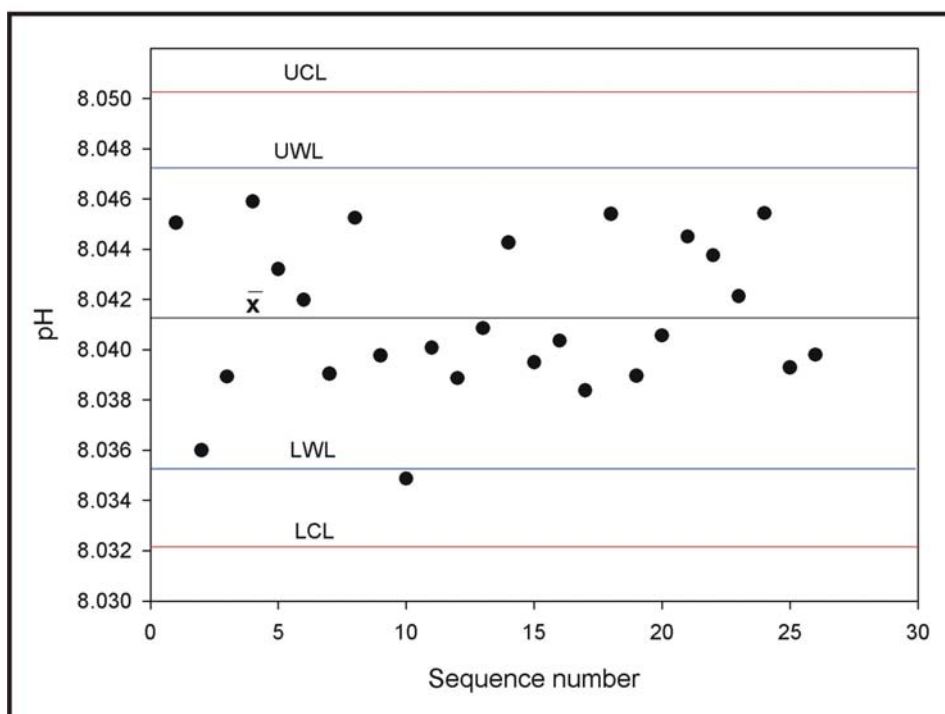


Figure 10.- Reproducibility test for surface seawater samples carried out with the equipment designed by our group.

The absorbance measured at 730 nm is used to check and correct any changes in the base line of the system due to changes in the conditions of the instrument. Values of the order of 10^{-2} indicate the presence of an air bubble in the path length. In this case, the measurement must be repeated to ensure an accurate value. The absorbance measured at 730 nm, considered the blank, is then used to correct the values obtained for the other three wavelengths. These corrected values are used to calculate the relation $R=A_1/A_2$.

At the isosbestic point wavelength, 487.6 nm, the molar absorptivities of the two species of the indicator are equal; therefore, the absorbance measured at that wavelength is directly proportional to the total concentration of the indicator:

$$A_{487.6} = \varepsilon_{487.6}^{HI} b[HI^-] + \varepsilon_{487.6}^{I^{2-}} b[I^{2-}] = \varepsilon_{487.6} b[Ind]_0 \quad (30)$$

The addition of 10 μ l of indicator to the sample can modify the sea water pH being measured. In order to account for this, the system measures the pH at three different moments of the mix of sea water and dye along the coil. Should the indicator not affect the pH, the three measurements would be similar. Otherwise, the variation must be corrected, for which we make use of the absorbance at the isosbestic point. The computer program developed by our group determines the relation between absorbances R (indicated above) at a zero dye concentration. This R value is then used to calculate the pH on the total scale at 25°C following equation (23), in which, substituting:

$$pH = pK_2 + \log \frac{R - 0.00691}{2.2220 - R \cdot 0.1331} \quad (31)$$

and

3.3 CO₂ parameters

$$pK_2 = \frac{1245.69}{T/K} + 3.8322 + 0.00211 \cdot (35 - S) \quad (32)$$

At 25°C and a salinity of 35, $pK_2 = 8.0103$.

3.3.2.- Total Alkalinity (A_T)

The total alkalinity of seawater is defined as the concentration of all the bases that can accept protons when a titration is made with HCl to the carbonic acid end point (pH=4.5):

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + [SiO(OH)_3^-] + [MgOH^+] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_3^{3-}] \quad (33)$$

The first three bases account for 99.4% of the total contribution to the total alkalinity for most ocean waters. The carbonate alkalinity, A_C, is defined by:

$$A_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (34)$$

which can be calculated from: $A_C = A_T - [B]_T$, where $[B]_T$ is the sum of all the bases other than HCO₃⁻ and CO₃²⁻.

The total alkalinity of the seawater samples was determined by closed-cell titration of seawater using two separate potentiometric systems in parallel (*Mintrop et al., 2000*). These systems consist of a titrator type Metrohm Titrino 702SM and Titrino 719S, both of them interfaced to personal computers. Each of the systems has a ROSS glass pH electrode and an Orion double junction silver/silver chloride reference electrode to measure the electromotive force (EMF) of the sample (Figure 11).

3. EXPERIMENTAL

The measurements were carried out in thermostated plastic cells provided by Dr. Frank Millero (Rosenstiel School of Atmospheric and Marine Science (RSMAS), Miami, Florida, USA). The acid used for the titration (in a water-jacketed burette) and the seawater sample (in a water-jacketed cell) were maintained at $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ using a constant temperature bath. The titrations were performed by stepwise additions of HCl to the seawater past the carbonic acid end-point. A computer program, written in BASIC language, was used to control the titration and to record the volume of the acid added and the EMF readings of the electrodes. The software stores the EMF values once the readings become stable (± 0.07 mV for 10 measurements in 20 seconds) and adds enough acid to change the voltage by a preset increment (set to 13 mV) in order to get sufficient points in the range of rapid EMF increase near the equivalent point. A full titration, with 20 points, takes up approximately 20 minutes. Therefore, using two systems, up to six samples can be measured per hour.

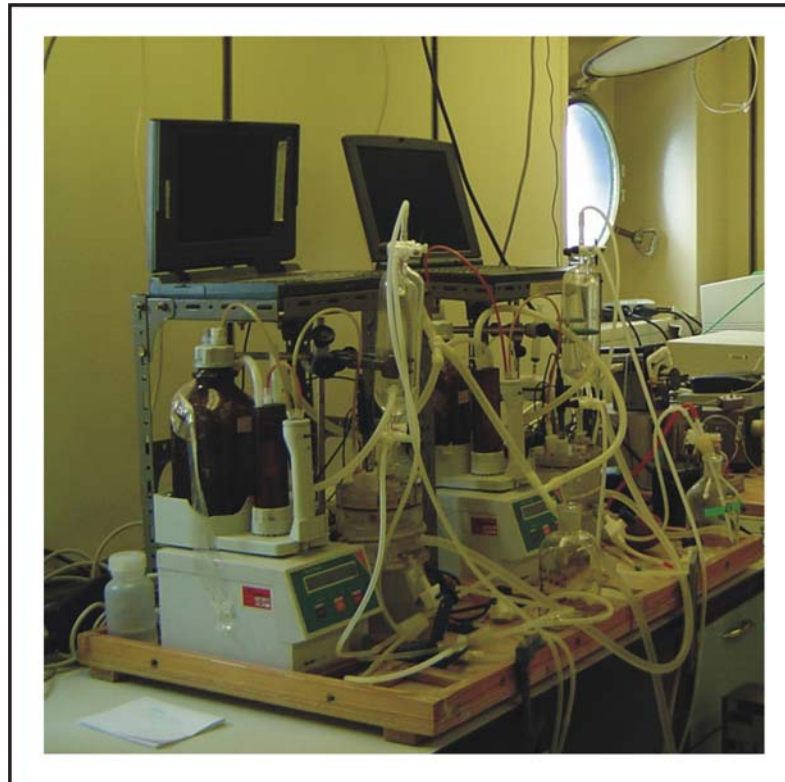


Figure 11.- Potentiometric systems for alkalinity analysis set up for on board analysis of two samples every 20 minutes

3.3 CO₂ parameters

The HCl solution used for the titration (0.25 M) was prepared from concentrated analytical grade HCl (Merck, Darmstadt, Germany) in 0.45M NaCl, which yields an ionic strength similar to that of open-ocean seawater. The acid was standardized by titrating weighed amounts of Na₂CO₃ dissolved in 0.7M NaCl solutions. The acid factor was determined by coulometry at RSMAS (F. Millero), and the results of both methods agree within ± 0.0001 M.

The volume of the cells used at sea (approximately 200 cm³) was determined in the laboratory by weighing the cell filled with degassed, high purity deionized water. The density of the samples at the temperature of the measurements was calculated from the international equation of state for seawater (*Millero and Poisson, 1981*):

$$\begin{aligned} \rho(S, t, 0) = & \rho_w + \left(\begin{aligned} & 8.24493 \times 10^{-1} - 4.0899 \times 10^{-3} t + 7.6438 \times 10^{-5} t^2 \\ & - 8.2467 \times 10^{-7} t^3 + 5.3875 \times 10^{-9} t^4 \end{aligned} \right) S \\ & + (-5.72466 \times 10^{-3} + 1.0227 \times 10^{-4} t - 1.6546 \times 10^{-6} t^2) S^{3/2} \\ & + 4.8314 \times 10^{-4} S^2 \end{aligned} \quad (35)$$

The total alkalinity of the samples was calculated from the proton balance at the alkalinity equivalence point, $\text{pH}_{\text{equiv}} = 4.5$, according to the exact definition of total alkalinity given by *Dickson (1981)*:

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \\ & + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HS}^-] + [\text{NH}_3] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned} \quad (36)$$

At any given moment during the titration, the total alkalinity of the seawater sample can be calculated from the following equation:

$$\begin{aligned} (V_0 \cdot A_T - V \cdot N) / (V_0 + V) = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HS}^-] + [\text{NH}_3] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned} \quad (37)$$

where V_0 is the initial volume of the sample to be titrated, N is the normality of the acid titrant, and V is the volume of acid added so far. All volumes are converted to mass through the known densities of the solutions to make this calculation.

A FORTRAN computer program (provided by F. Millero and modified by our group) was used to calculate the carbonate parameters (pH_{sWS} , A_T , and C_T) through a curve-fitting procedure described by *Millero et al., 1993*. For these calculations, the program assumes that nutrients such as phosphate, silicate and ammonia are negligible. This assumption is valid only for surface waters, but overlooking the concentration of nutrients does not affect the accuracy of total alkalinity (although it would affect the carbonate alkalinity). The precision of the fit was better than $0.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for all the samples analyzed.

The performance of the titration systems was checked daily by titrating CRM water samples from batches 49 and 50. The acid factor was accordingly adjusted to 0.2505 M for a better agreement with the certified values, and was used for the measurement of the samples. Figure 12 shows the results for the analysis of bottles from batch 49 during the winter cruise in one of the two titration systems used with the same control chart used in the pH section. In this case the mean value obtained was $1997.75 \pm 0.54 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

3.3 CO₂ parameters

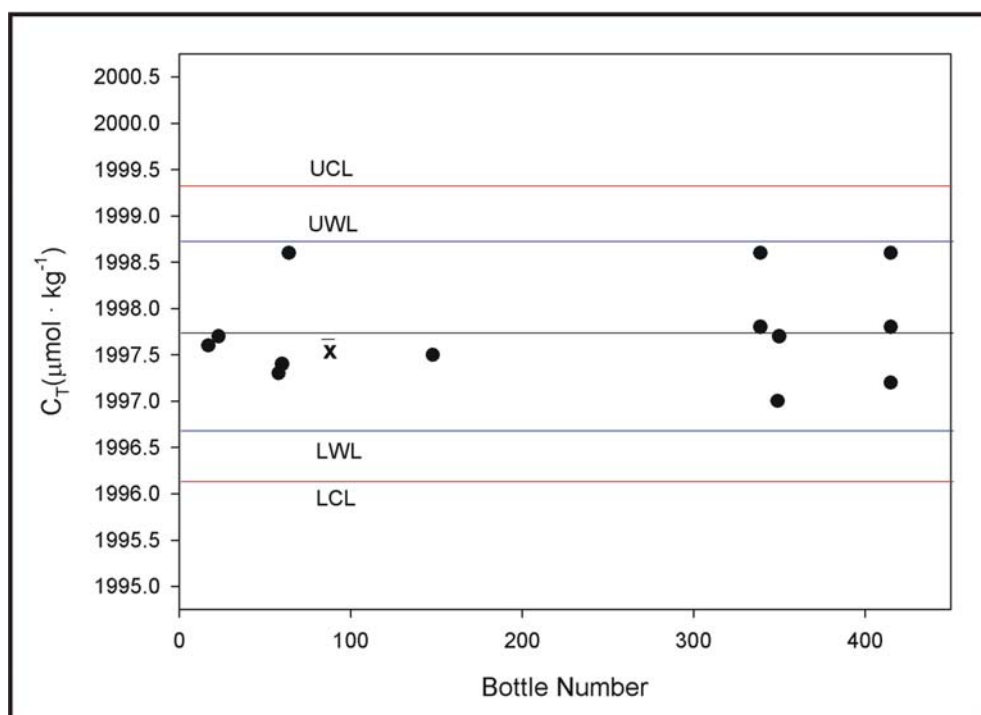


Figure 12.- Quality control chart for the CRM bottles from batch 49 analyzed during POMME1.

3.3.3.- CO₂ partial pressure

The partial pressure of CO₂ is the pressure exerted by carbon dioxide in an inert gas such as nitrogen that is in equilibrium with a solution. Carbon dioxide is a non-ideal gas, therefore, strictly speaking, we should talk about the fugacity of carbon dioxide rather than about partial pressure, because of the interactions that take place between CO₂ molecules in the gas phase (*Weiss, 1974*). Nevertheless, the difference between fugacity and partial pressure is generally very small (approximately 3 μatm when $p\text{CO}_2$ is 360 μatm) and therefore, the two can be equated without committing any serious error. Throughout this dissertation, the term $p\text{CO}_2$ will be used.

The available historical data for this parameter indicate that the increases in the North Atlantic Ocean present a similar slope to the increase in atmospheric values. Changes in $p\text{CO}_2$ values in the ocean

surface can be explained as a result of the added contributions of a series of processes:

- $p\text{CO}_2$ decreases due to photosynthetic processes, formation of CaCO_3 or solar heating.
- $p\text{CO}_2$ increases as a result of the oxidation of plant material, of dissolution of CaCO_3 or due to increases in the atmospheric CO_2 from fossil fuel burning.

3.3.4.- CO_2 flux calculation

The driving force of CO_2 gas exchange between the atmosphere and the ocean is usually expressed as the difference between partial pressure of CO_2 in the surface water and in the overlying air:

$$\text{Flux} = k \cdot s \cdot (p\text{CO}_{2(\text{sw})} - p\text{CO}_{2(\text{atm})}) = k \cdot s \cdot \Delta p\text{CO}_2 \quad (38)$$

where k represents the gas transfer velocity, s is the gas solubility coefficient (as a function of temperature and salinity) and $\Delta p\text{CO}_2$ is referred to as the thermodynamic driving force of the gas flux. Several parameterizations propose different values for k , typically expressed as a function of the wind speed at a 10 m height. Although the models express a similar dependence on wind speed (increasing proportionately with it, (*Liss and Merlivat, 1986; Wanninkhof, 1992*)), they differ in their prediction of the CO_2 concentration profile across the atmospheric and oceanic boundary layers and assume different transport mechanisms that are involved in the transfer. As a consequence, their amplitudes can differ by a factor of two to three, yielding global CO_2 uptakes that differ by up to a factor of 3 depending on the parameterization used (Table 4). Most existing flux parameterizations assume the wind to be the sole factor controlling the gas transfer. As such, the associated global and regional

3.3 CO₂ parameters

estimates of ocean-atmosphere gas fluxes are limited by the uncertainties in existing wind speed - gas transfer velocity parameterizations (*Boutin et al., 2002*). However, the wind is not the only factor controlling the transfer velocity; there are other factors which affect the roughness of the sea surface, and consequently, the near surface turbulence that enables the gas transfer. The transfer rate, for instance, has been proven to be correlated with the mean square slope of short wind waves (*Jähne et al., 1987*) and bubbles and wave breaking enhance the transfer rate through air entrainment. On the other hand, the transfer velocity is sensitive to environmental conditions other than wind speed and sea surface temperature (SST), in particular, the presence of surfactants (*Frew et al., 2002*), boundary layer instability (*Erickson, 1993*), and wave fetch (*Wanninkhof, 1992*).

We utilize the widely used Wanninkhof's transfer coefficient:

$$k = A S_C^{-0.5} (\rho_a / \rho_w)^{0.5} \cdot U_* \quad (39)$$

where S_c is the number of Schmidt, ρ_a and ρ_w are the densities of the air and sea surface water respectively and U_* is the friction velocity. This coefficient is generally expressed as:

$$k = 0.39 \cdot U_{10}^2 \quad (40)$$

where U_{10} is the wind speed registered at 10 m height.

Relationship	Equation	Flux (PgC y ⁻¹)
Liss and Merlivat (1986)	$k=0.17 \cdot U_{10}$ ($U_{10} < 3.6 \text{ m s}^{-1}$) $k=2.85 \cdot U_{10}-9.65$ ($3.6 \text{ m s}^{-1} < U_{10} < 13 \text{ m s}^{-1}$) $k=5.9 \cdot U_{10}-49.3$ ($U_{10} > 13 \text{ m s}^{-1}$)	-1.1
Wanninkhof (1992)	$k=0.39 \cdot U_{10}^2$ (long term averaged winds)	-2.2
Wanninkhof and McGillis (1999)	$k=1.09 \cdot U_{10}-0.333 \cdot U_{10}^2+0.078 \cdot U_{10}^3$ (long term averaged winds)	-3.3
Nightingale et al. (2000)	$k=0.333 \cdot U_{10}+0.222 \cdot U_{10}^2$	-2.6

Table 4.- Global oceanic CO₂ uptake estimates using different gas exchange-wind speed relationships (*Donelan and Wanninkhof, 2002*).

According to the law of Henry, the partial pressure of a dissolved gas in the water surface must be equal to that of the gas in the atmosphere. Therefore, if there is an increase in the atmospheric partial pressure of carbon dioxide, there will be a flux of CO₂ towards the ocean to balance the difference. When this happens, the chemical balance in the water moves towards the bicarbonate side of the reaction (less carbonate ions). Therefore, it is necessary for the ocean to absorb a big quantity of carbonic gas to reach at the same time a balance with the atmosphere but also between the solved species, which is a process that takes time.

The partial pressure of carbon dioxide (pCO₂) in surface seawater and in the atmosphere was determined with a flowing system, similar to the one described by *Wanninkhof and Thoning (1993)* (Figure 13).

3.3 CO₂ parameters



Figure 13.- Equipment for continuous underway pCO₂ measurements

The concentration of CO₂ in the air and in the equilibrated air sample is measured with a differential, non-dispersive, infrared gas analyser supplied by LI-COR (LI-6262 CO₂/H₂O Analyser). The samples are measured wet and the signal is corrected for water vapour using the water channel of the LI-COR. The reference chamber of the IR analyzer was continuously purged with dry and CO₂-free air, which enables the instrument to operate in absolute mode and collect CO₂ concentrations directly from the instrument. The LI-COR analyses the concentration of CO₂ in the instrument every six seconds, averages these values over one-minute intervals, and records them. The analyser uses an internal algorithm to correct the measurements to a dry gas scale and to a pressure of 1 atm. Atmospheric air is pumped at the bow of the ship and measured every hour followed by standardisation. The system is calibrated by measuring two different standard gases with mixing ratios of 345.8 and 520 ppm CO₂ in air. These gases are traceable to the World Meteorology Organisation scale. The zero of the gas analyzer was set by means of synthetic air without CO₂ and H₂O. The water channel was adjusted by controlling the dew-point value in the ambient conditions. The system has

a precision of less than $\pm 1\mu\text{atm}$ and is thought to be accurate, relative to the standard gases, to $2\mu\text{atm}$. The precision of the measurements is estimated from the values obtained during 15 min, once the $x\text{CO}_2$ readings have become stable. The $p\text{CO}_2$ in seawater is calculated from the measured $x\text{CO}_2$ (mole fraction of CO_2 gas corrected to dry air and to the pressure of 1 atm) corrected to the seawater temperature according to:

$$p\text{CO}_2 = [x\text{CO}_2 \cdot P(1 - p\text{H}_2\text{O}/P)] \exp[(B_{11} + 2\delta_{12})P/RT] \quad (41)$$

where P: atmospheric pressure

$p\text{H}_2\text{O}$: water vapour pressure (atm) at the temperature of the water in the equilibrator.

T: temperature of the sample in the equilibrator

$\exp[(B_{11} + 2\delta_{12})P/RT]$: fugacity correction

B_{11} : second virial coefficient of pure CO_2 ($B_{11} = -1636.75 - 12.0408T - 0.0327957T^2 + 3.16528 \cdot 10^{-5}T^3$)

δ_{12} : correction for an air-sea mixture ($\delta_{12} = 57.7 - 0.118T$)

(Weiss, 1974)

3.3.5.- Total dissolved inorganic carbon, C_T

The total dissolved inorganic carbon in the oceans follows a distribution similar to that of alkalinity in terms of the influence of salinity. Precipitation (and hence dilution) and evaporation modify the surface salinity values and affect C_T concentration. In order to study C_T regardless of these processes, their effect can be corrected by normalizing to a constant salinity value of 35:

$$NC_T = C_T \cdot 35/S \quad (42)$$

3.4 CARIOCA

Because of the buffering effect of seawater, only a small amount of CO₂ needs to be transferred into the oceans in order to restore the equilibrium between the atmosphere and the seawater surface. This buffering effect is quantified through the Revelle factor (R). The Revelle factor is the ratio between the fractional change in the partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere with respect to the fractional increase of the total carbon dioxide in the ocean:

$$R = \frac{(\Delta pCO_2 / pCO_2)}{(\Delta C_T / C_T)} \quad (43)$$

The increase in the total carbon dioxide observed near the equator is related to this Revelle factor. R is approximately 14 for cold waters and 8 for warmer waters, with an overall average of 10. Therefore, a change of 10% in pCO₂ results in only a 1% change in C_T. This factor is particularly important when studying the effect that increases of CO₂ in the atmosphere have on the carbonate system in the ocean.

Total dissolved inorganic carbon concentrations were computed from the pH and alkalinity values obtained from the water column sampled at each station, and from pCO₂ and alkalinity values for the surface measurements using the set of constants from Mehrbach et al. after *Dickson and Millero (1987)*. Surface A_T was computed from salinity data obtained from the continuous thermosalinometer system located at the seawater intake. The uncertainty of the C_T calculation was ± 3.4 μmol kg⁻¹, which is in good agreement with the results of *Lee et al., (2000)*.

3.4.- CARIOCA buoys

The carbon interface ocean atmosphere buoys, CARIOCA (<http://www.lodyc.jussieu.fr/carioca>), are autonomous lagrangian

drifters conceived for the measurement of CO₂ concentration in the ocean surface, in order to determine the air-sea gas exchanges taking place in the interface. These buoys are 2m high and consist of:

- a Microcat SBE 37 SI Sea-Bird salinometer
- two temperature sensors (for water and air temperature determination)
- a pCO₂ sensor
- an atmospheric pressure sensor
- an RM Young Wind Monitor Jr. Propeller anemometer
- a WETlab WETstar miniature fluorometer
- a pH sensor

The buoys include besides this an ARGOS transmission module through which the data were regularly sent to the lab, and an electric battery with an estimated lifetime of one year and which averages every hour the measurements taken. Measurements are carried out at a 2 meter depth every hour. The precision of these buoys has already been determined (*Bates et al., 2000; Copin-Montégut et al., 2004*) and has been shown to agree with shipboard measurements with a $\pm 3 \mu\text{atm}$ difference. Laboratory tests show a reproducibility of $\pm 0.5 \mu\text{atm}$ over short timescales (one day or less) at a constant temperature. Figure 14 shows a schematic representation of a CARIOCA buoy; Figure 15 shows a buoy being launched.

3.4 CARIOCA

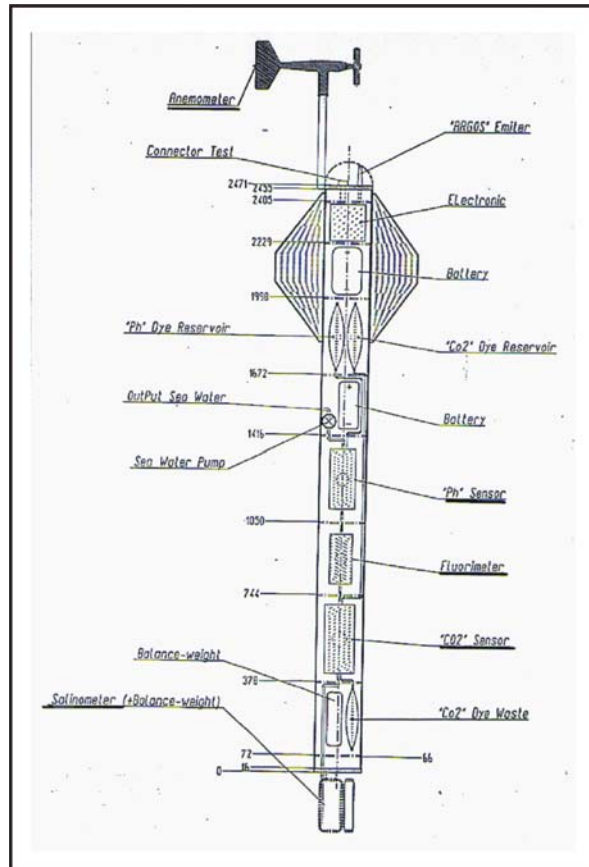


Figure 14.- Schematic representation of the parts of a CARIOCA buoy (<http://www.lodyc.jussieu.fr/carioca/specs.html>)

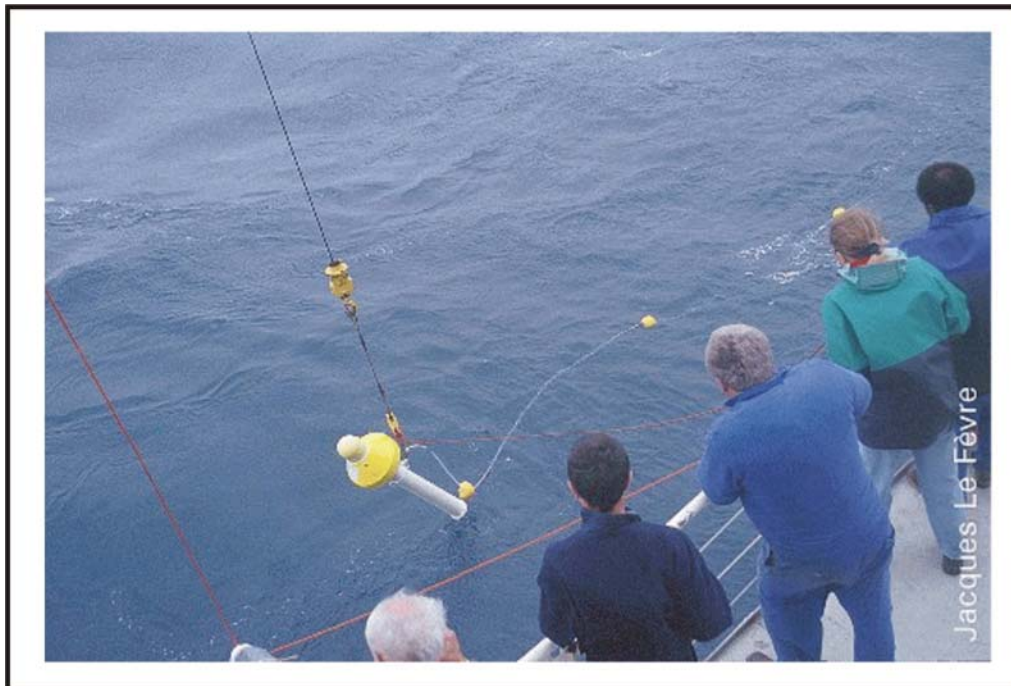


Figure 15.- CARIOCA drifting buoy at the moment of deployment (<http://www.lodyc.jussieu.fr/carioca/photos.html>)

As detailed in *Hood and Merlivat (2001)*, pCO₂ is measured spectrophotometrically, through the optical absorbance of a thymol-blue solution. CO₂ in the surrounding seawater equilibrates with the dye through a gas permeable silicon membrane, and the spectrophotometer measures the resulting change in optical absorbance as a result of the pH change. An improved version of the CARIOCA buoys includes spectrophotometers that can work at three wavelengths instead of two, and pCO₂ is calculated from the pH and alkalinity of the dye solution at a known temperature. The pH is measured with the same technique described in section 3.3.1, using thymol blue as indicator. To calculate pK₁ and pK₂ the dissociation constants proposed by *Lueker et al. (2000)* are used. These are similar to the ones proposed by *Dickson and Millero (1987)* and, as discussed by *Lueker et al. (2000)* yield very small differences. They are chosen because they are based on temperature and salinity and no additional CO₂ parameter is required.

The spectrophotometer is calibrated in the lab using a Li-Cor 6262 infrared CO₂-H₂O analyzer with calibrated gas standards, showing a reproducibility of $\pm 0.5 \mu\text{atm}$ (*Lefevre et al., 1993; Bakker et al., 2001*).

3.5.- Nutrient measurements

Nutrient samples (NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) were taken at every station of the grid from the rosette directly into 20 ml polyethylene flasks. The water samples were analysed on board with colorimetric procedures with a Technicon Autoanalyser© for every depth level following the procedure described by *Tréguer and Lecorre (1975)*. In order to reduce the risk of measurement contamination, the needle of the analysing system is introduced directly into the sample flasks. The base line is obtained by analysing deionized Milli-Q-Plus water prepared on board. In each station, a calibration of the analysis path was carried out with four

3.5 Nutrient measurements

standard solutions prepared with ultra-pur (Merck) reagents covering the concentration range found in surface seawater (*Fernández et al., 2005b*). The detection limits are 0.05 μM , 0.02 μM and 0.02 μM for nitrate, nitrite and phosphate, respectively. To ensure reproducibility in nutrient measurements between cruises, a unique type of in-house standards was used from POMME 1 through POMME 3, which was regularly compared to commercial products (OSIL). Precision was also tested, through the participation in the European inter-calibration exercise QUASIMEME. (*Fernandez et al., 2005b*).

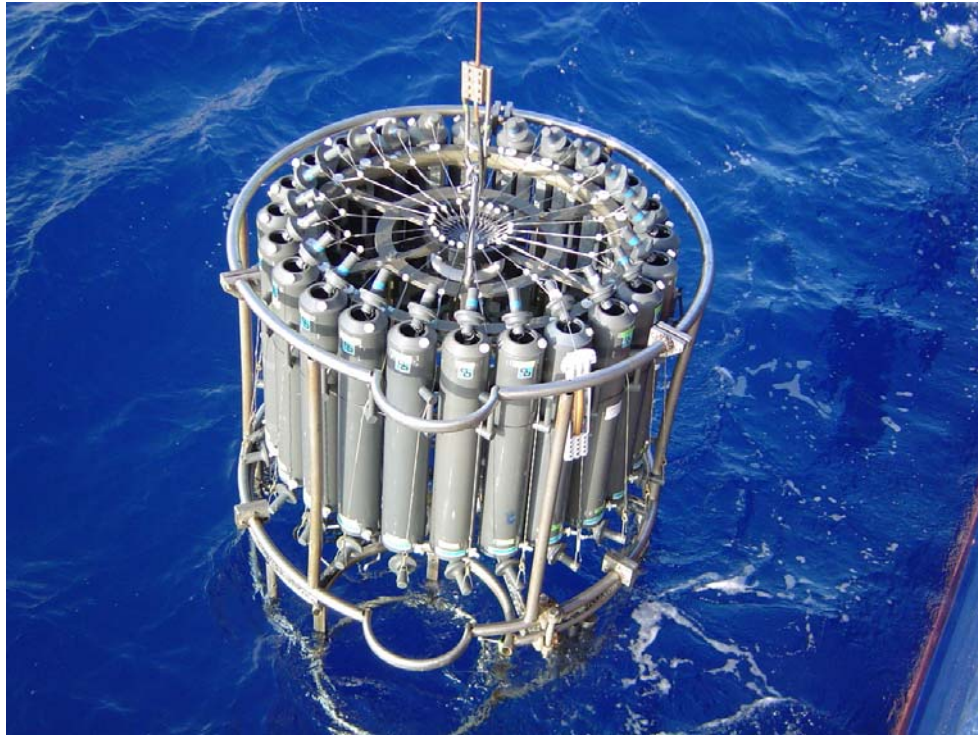
3.6.- Oxygen measurements

Dissolved oxygen samples were obtained at every station by filling 300 ml glass stoppered bottles with special attention being paid to the absence of bubbles and fixed immediately afterwards using Winkler reagents to measure the oxygen concentration at time 0. The bottles were given at least 4 hours in order for the floc of precipitated oxygen to settle to the bottom before adding concentrated sulfuric acid to re-dissolve and “fix” the sample. The concentration was measured using an automated high precision Winkler titration system linked to a photometric end point detector (*Williams and Jenkinson, 1982*). The thiosulfate solution used for the titration was calibrated with a standard solution of potassium iodate checked against a standard solution. The precision obtained was 0.01% or better

3.7.- Modelling and satellite data

Models and satellite data have been useful for different aspects of the POMME program, and in particular they were useful in this work for the buoy studies as well as for eddy location. These sources of data

provide experimental support on an almost real-time scale as well as being useful for data interpretation. The SOPRANE model (Système Océanique de Prévision Régionale dans l'Atlantique Nord-est) uses sea surface altimetry data to make a prediction of the meso-scale circulation in near real-time scale (http://www.lodyc.jussieu.fr/POMME/PROGRAMME/site_pomme_frame.html). Satellite observations about sea colour have also provided information regarding the eddy and front structures particularly in-between cruises. Finally, SEAWIFS data were also available for the period between 2000 and 2001.



Capítulo 4
RESULTADOS



Capítulo 4.1

RESULTADOS

PRELIMINARES

Resultados preliminares de POMME

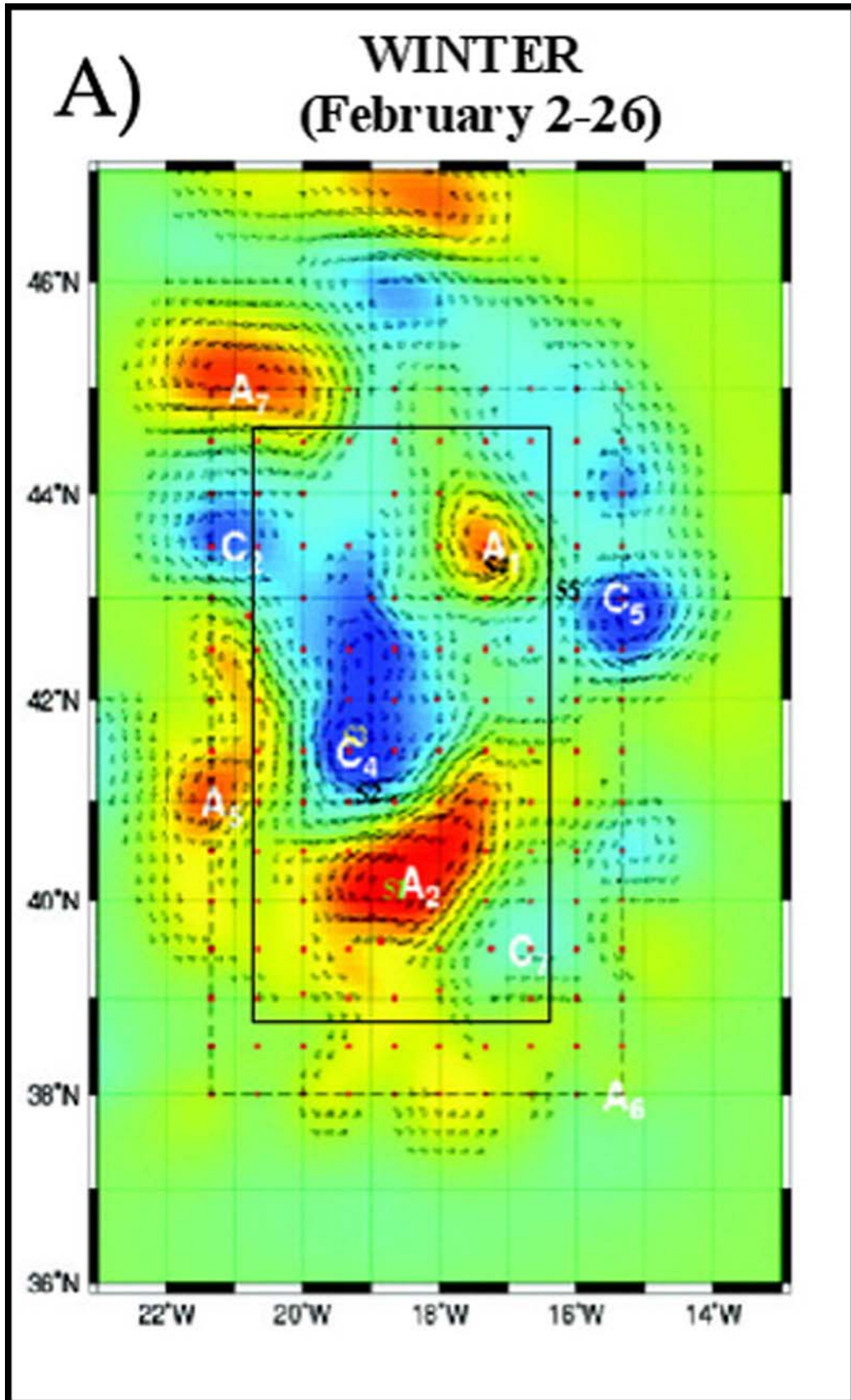
El proyecto POMME reúne a científicos franceses de diversos campos de investigación de la oceanografía para el estudio de esta región oceánica. Los resultados de estos grupos sirven de base especial para nuestra descripción de la zona y para explicar la variabilidad encontrada, tanto a escala espacial como temporal.

Así, resultados de estos estudio muestran que las tres campañas oceanográficas llevadas a cabo durante 2001 presentan una zona frontal permanente que se desplaza desde 41°N-42°N en invierno hasta 43°N en verano y que se caracteriza por un intenso desplazamiento de las isopícnas (*Memery et al., 2005; Reverdin et al., 2005,*). El área situada al norte del frente presenta aguas ricas en nutrientes, más frías y menos salinas mientras que las aguas al sur son más cálidas y salinas y más pobres en nutrientes (*Fernandez et al., 2005a*). La evaporación en el área supera a las precipitaciones durante todo el año (*Caniaux et al., 2005a*). El área, además se caracteriza por presentar una serie de giros ciclónicos y anticiclónicos relativamente estables y bien organizados (sección 4.4.1; *Fernández et al., 2005a; Le Cann et al., 2005*).

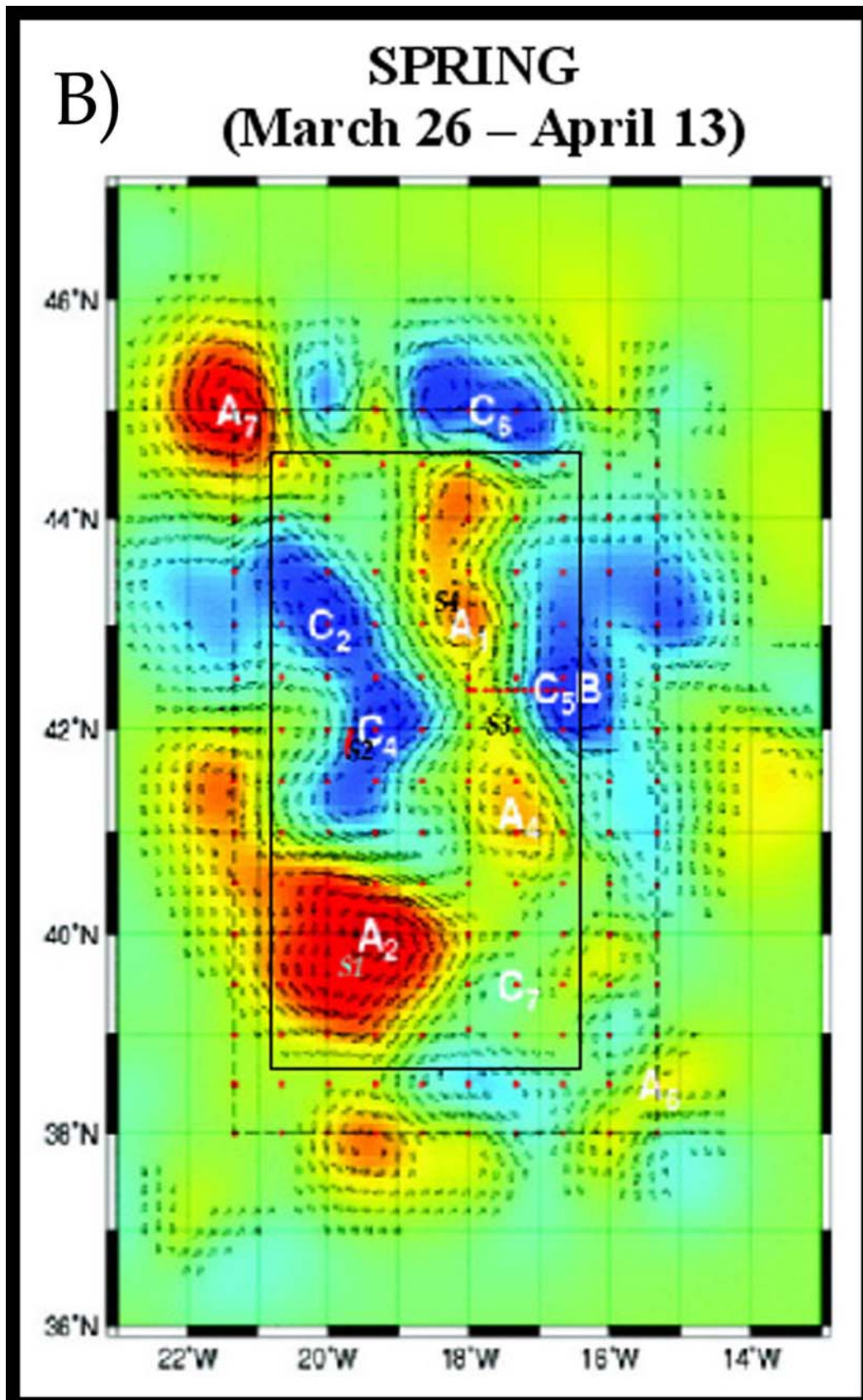
En lo que respecta a los flujos de calor aire-océano, se obtienen estimaciones a partir de diversas fuentes de datos: medidas in-situ, datos de satélite y modelos de predicción atmosférica. Los resultados muestran que estos flujos se ven fuertemente influenciados por las estructuras de meso-escala observadas en la temperatura superficial del mar. Teniendo esto en cuenta, se han realizado correcciones en el cálculo inicial de los flujos calculados a partir de modelos (*Caniaux et al., 2005a; 2005b*). Los resultados obtenidos para la circulación oceánica consiguen reproducir con éxito la evolución a gran escala de la profundidad de la capa de mezcla.

4.1 Resultados previos

Reverdin et al., (2005) llevan a cabo un primer análisis en tiempo real de la circulación en la región POMME, haciendo una estimación de los campos de velocidad horizontal promedio y de meso-escala, mostrando que la circulación próxima a la superficie está altamente influenciada por la presencia de giros. *Le Cann et al., (2005)* han llevado a cabo un estudio en profundidad de la circulación en las capas superficiales, detectando una alternancia de bandas de corriente zonal hacia el este y hacia el oeste de un tamaño aproximado de unos 100-200 km de ancho. El campo de giros en la región POMME muestra una energía cinética de giro por encima de la media (Figura 16), si bien la región no es tan activa en este sentido como áreas situadas más al norte o más próximas a la corriente de las Azores (*Assenbaum and Reverdin, 2005; Gaillard et al., 2005; Le Cann et al., 2005*). Estos resultados indican la presencia casi permanente de una corriente dirigida hacia el este en los primeros 500 metros centrada en torno a 41.5°N. La influencia de los giros es mayor en la sección norte del dominio, identificándose varias estructuras de larga duración, en particular giros anticiclónicos (*Le Cann et al., 2005*). El giro anticiclónico A1 (Figura 16) fue seguido a lo largo de un año, demostrando permanecer casi estacionario hasta el final del experimento (septiembre de 2001) tras derivar hacia el suroeste en marzo. Una serie de simulaciones numéricas preliminares muestran como los intercambios de masas de agua entre los giros y las aguas circundantes a lo largo de los meses que transcurren entre cada campaña oceanográfica puede ser importante (*Mémery et al., 2005*). Por lo tanto, no pueden estudiarse los giros de forma aislada respecto de las aguas que los rodean, sobre todo entre las campañas POMME2 y POMME3.



(Figura 16, continúa en página siguiente)



(Figura 16, continúa en página siguiente)

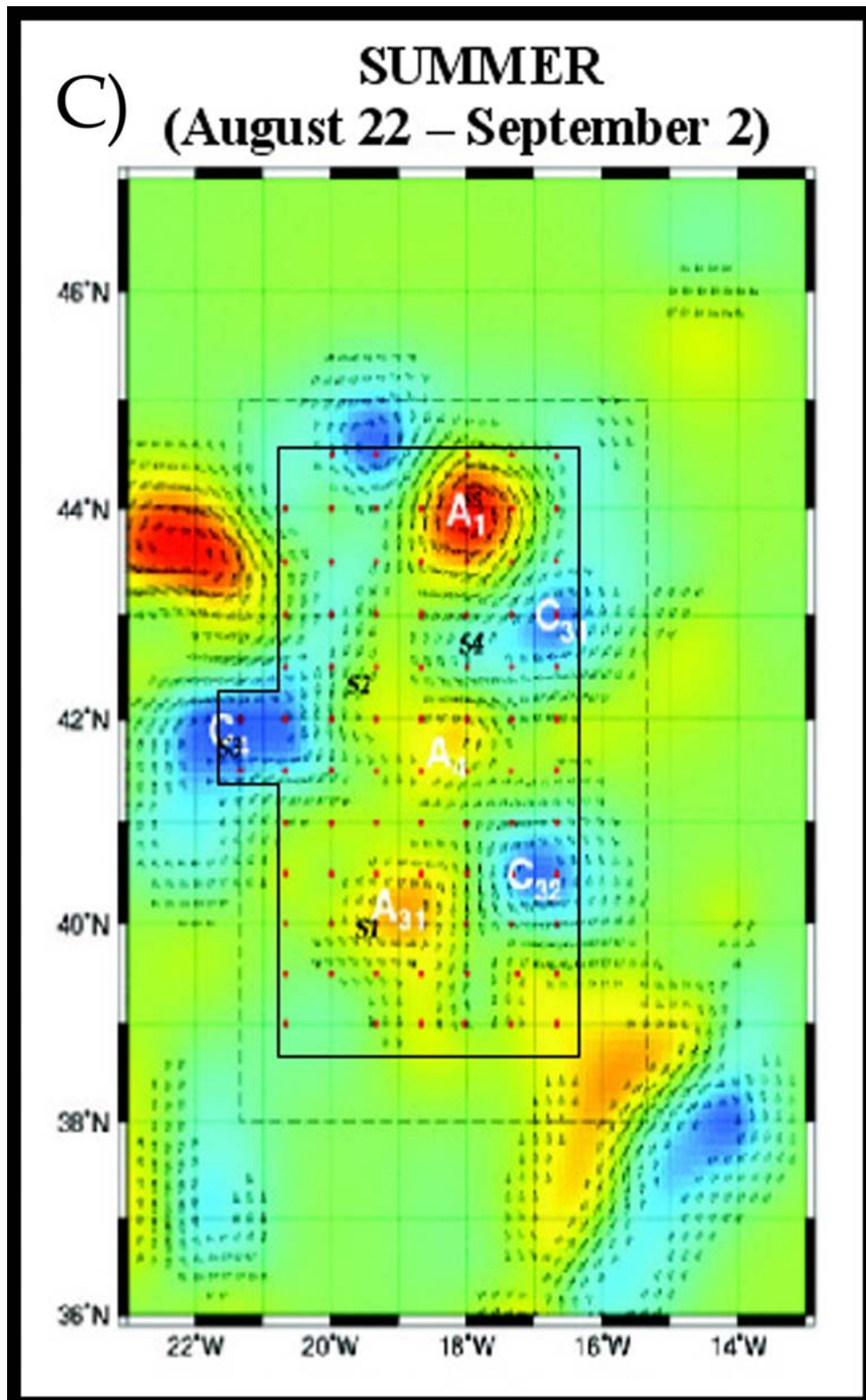


Figura 16.- Current functions resulting from re-analysis of SOPRANE simulations using altimetry and in-situ (CTD) data (red dots) of the first leg. The red (blue) color is associated with anticyclonic or A (cyclonic or C) circulations. The major structures are shown by a name in white. Figure by M. Assenbaum (Legos, Toulouse, France).

4.1 Resultados previos

La profundidad de la capa de mezcla en invierno es altamente variable debido a cambios a escala diurna en los flujos de calor entre la atmósfera y el océano. Las mayores profundidades también presentan variaciones respecto a su ubicación (*Giordani et al., 2005a; Paci et al., 2005*), aunque en general las profundidades son mayores en la sección norte del área. Si se promedia la profundidad de la capa de mezcla en toda la sección y se compara con los valores obtenidos a partir de simulaciones para otros años, 2001 se caracterizó por una disminución gradual de la profundidad de la capa de mezcla desde mediados de marzo a principios de mayo (*Lévy et al., 2005*), lo que indica que durante la segunda campaña, la capa de mezcla en la sección suroeste del dominio (muestreado al final de la campaña) tenía ya una profundidad inferior a la capa eufótica.

Hasta octubre de 2006 no se han calculado las tasas de subducción a escala anual con precisión, debido a que se produjeron elevados intercambios de masas de agua fuera del dominio POMME entre las campañas POMME2 y POMME3. Por otro lado, queda pendiente la cuantificación de la contribución de la mezcla vertical y de los cambios en la estratificación en los procesos de subducción (*Bouruet-Aubertot et al., 2005*).

La actividad biológica que se observa en el área parece estar también asociada a las estructuras de meso-escala tales como giros (en particular el A1, Figura 16). Se observa un flujo del bloom fitoplanctónico hacia el norte (*Frazel and Berberian, 1990; Siegel et al., 1990; Harrison et al., 1993; Karrasch et al., 1996*). El giro A1 se observa claramente durante POMME3 y se caracteriza por elevados valores de nutrientes (de alrededor de 6 mmol kg^{-1} a 50 m, comparado con valores de menos de 1.5 mmol kg^{-1} a su alrededor, *Fernandez et al., 2005b*).

La evaluación de las características biogeoquímicas de las masas de agua presentes en la región sugiere la existencia de una elevada variabilidad en escalas espaciales pequeñas (inferiores a la meso-escala) debido a la presencia del frente y a filamentos resultantes de la dinámica de los giros y de la circulación de meso-escala (*Fernández et al., 2005; Memery et al., 2005*). Se observa un claro incremento en la producción primaria durante POMME1 y POMME2, aunque el bloom no es muy intenso. En cambio, POMME3 presenta una marcada oligotrofia, con una actividad biológica muy disminuida como resultado de unas concentraciones de nutrientes en superficie casi nulas, lo que se ha asociado con una importante acumulación de materia orgánica disuelta (*Sohrin and Sempéré, 2005*). La región es autotrófica en líneas generales durante invierno y primavera, presentando una tendencia neutra a finales de verano y principios de otoño.

4.1.1- Estructuras de mesoescala: giros ciclónicos y anticiclónicos

Como herramienta de trabajo previo a cada campaña oceanográfica, se dispuso de mapas de anomalía del nivel del mar (SLA, Sea Level Anomaly) obtenidos de imágenes de satélite haciendo uso del modelo SOPRANE. Estos mapas permitían estimar a priori una serie de estructuras mesoescalares que deberían ser encontradas a lo largo de la campaña oceanográfica y que contribuiría a su estudio y variabilidad. A partir de datos de los perfiles CTD, de XCTD y de XBT, así como haciendo uso de datos de altimetría se pudo determinar la posición y trayectoria de giros estables (*Le Cann et al., 2005*). Utilizando los datos de anomalía del nivel del mar SLA y de los mapas semanales de SLA obtenidos con el modelo SOPRANE a los que se superpusieron datos de trayectorias descritas por boyas lagrangianas para detectar movimientos giratorios, fue posible una mejora importante en las previsiones de salida inicial del modelo SOPRANE. El estudio de los mapas, promediados mensualmente,

4.1.1 Giros

dio como resultado la existencia en la región POMME de 16 giros anticiclónicos y 14 giros ciclónicos (se estimó que existía un giro si la SLA persistía al menos durante dos meses). Estos giros demostraron ser bastante persistentes, teniendo un periodo de vida medio de 7.4 y 7.3 meses en el caso de los giros anticiclónicos y ciclónicos respectivamente, y algunos de ellos superando el año de vida. La actividad de meso-escala en la zona es intensa, particularmente durante el invierno. La Figura 16 muestra un mapa resumen de la situación en la zona POMME durante cada una de las tres campañas llevadas a cabo. Valores positivos de la función de corriente indican la presencia de un giro anticiclónico y valores negativos son indicativos de la presencia de un giro ciclónico. Los más persistentes han sido identificados mediante una letra (A para anticiclón, C para ciclón) y un número que permite seguir su evolución a lo largo del año.

De los giros identificados en la región durante la campaña de invierno, destacan especialmente por su tamaño y persistencia los giros anticiclónicos A1 y A2 y el giro ciclónico C4 (Figura 16).

- A2: Este giro anticiclónico, de centro cálido y de unos 60 km de diámetro se ubica en torno a 40°N-19°W y se caracteriza por presentar temperaturas superficiales de alrededor de 14.5°C (Figura 17) en su centro, cerca de un grado más que las aguas que lo rodean. Las velocidades de la corriente en este giro son del orden de 0.2 m s⁻¹, observándose los valores mayores en los bordes norte y sur del giro (Fernández et al., 2005; Le Cann et al., 2005).
- A1: Este giro anticiclónico, también de centro cálido, se ubica en torno a 43.5°N.17.5°W (Figura 16). Su tamaño es ligeramente inferior al de A2 (unos 50 km) y muestra temperaturas superficiales de 13.5°C y velocidades

próximas a 0.1 m s^{-1} . La profundidad de la capa de mezcla en este giro es de unos 150 metros en promedio y valores cercanos a 200 metros en el centro.

- C4: Se trata de un giro ciclónico de núcleo frío centrado en torno a $42^{\circ}\text{N}-19^{\circ}\text{W}$, con un tamaño aproximado de unos 100 km de diámetro con velocidades bajas (*Assenbaum and Reverdin, 2005*). C4 está asociado a una lengua de agua fría (*Fernández et al., 2005a*), presentando valores de temperatura superficial de 13°C . Este giro limita en su borde sur-oeste con A2 en la zona donde se ubica el frente de subducción ($41-42^{\circ}\text{N}$), presentando valores de corriente próximos a 0.3 m s^{-1} .

4.1.1 Giros

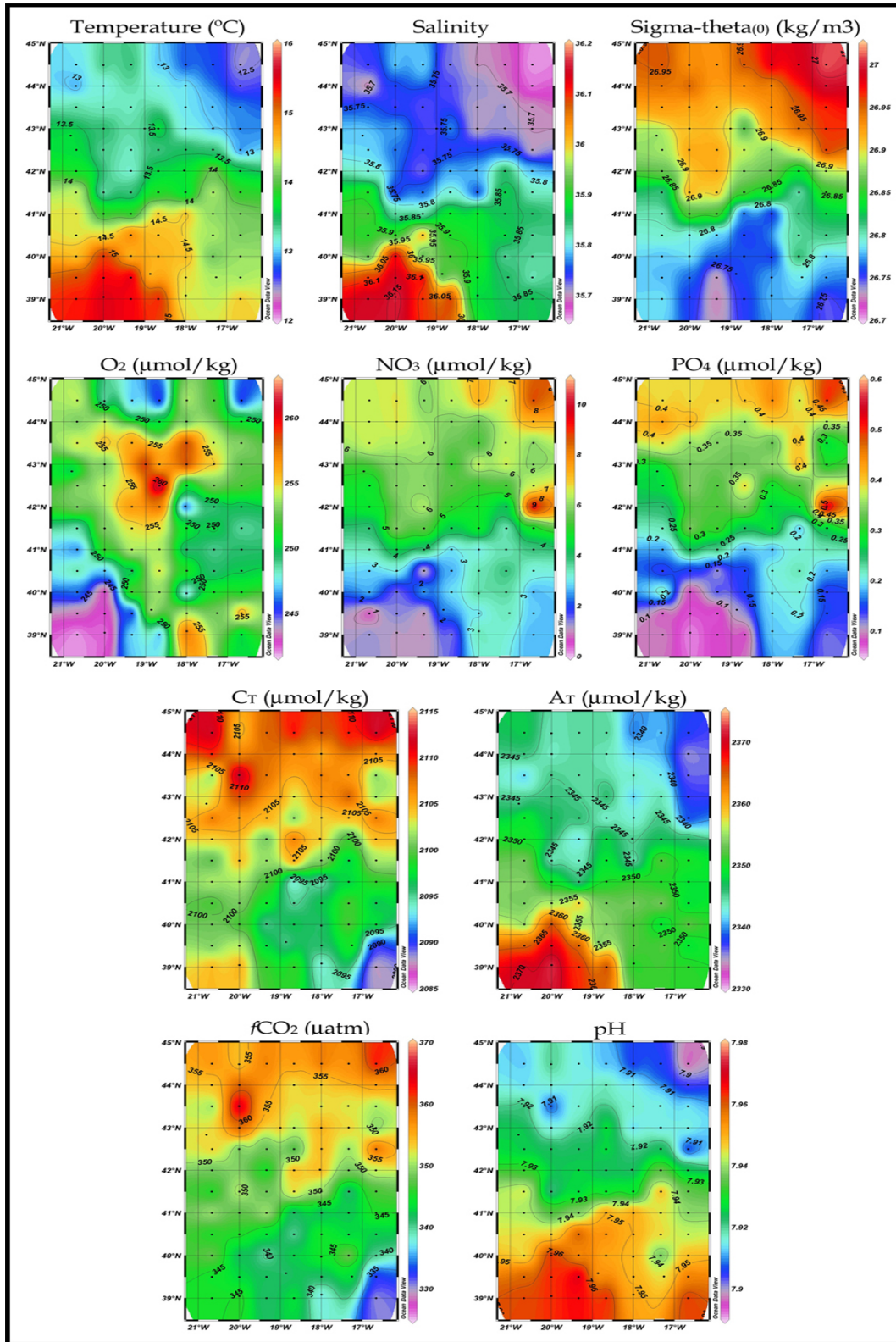


Figure 17.- Sea surface Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (µmol/kg), nitrate (µmol/kg), phosphate (µmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 1.

Durante la campaña de primavera la actividad meso-escalar en la zona se intensifica. La Figura 16 muestra el incremento en el número de giros activos en la región. En general las velocidades de corriente geostrófica detectadas son del orden de 0.2 m s^{-1} . El frente se ha desplazado ligeramente hacia el norte, estando ahora ubicado en torno a 42°N (Figura 18, corte de temperatura superficial). Los giros que aparecían en la campaña de invierno, A2, A1 y C4 siguen estando activos en la región. A2 permanece prácticamente en la misma posición que durante el invierno (se ha desplazado apenas 5 km día^{-1} en dirección sur-oeste), aunque sus dimensiones son mayores (unos 100 km de diámetro), con una temperatura superficial de unos 15.5°C , al menos 0.5°C por encima de las aguas circundantes. A1 se ha desplazado ligeramente hacia el sur-oeste (43°N - 18°W) con una velocidad de unos 3 km día^{-1} . Su tamaño se mantiene estable y sus temperaturas superficiales son muy similares (unos 13°C) a las que presentaba en invierno, por lo que ahora (y de aquí en adelante) las aguas en este giro son ligeramente más frías que las circundantes (13.5°C). La estructura externa de este giro anticiclónico aparece ahora asociada a un jet en dirección norte (fundamentalmente a lo largo de 18°W). C4, por su parte, se ha mantenido también en una posición prácticamente estacionaria (42°N - 19.5°W) y con las mismas dimensiones (unos 100 km), habiéndosele calculado una velocidad de desplazamiento en dirección sur-oeste de 0.7 km día^{-1} (Fernández, 2005). La temperatura superficial en el centro de este giro está en torno a los 13.5°C , más de 0.5°C por debajo de la temperatura de las aguas circundantes (Figura 18).

4.1.1 Giros

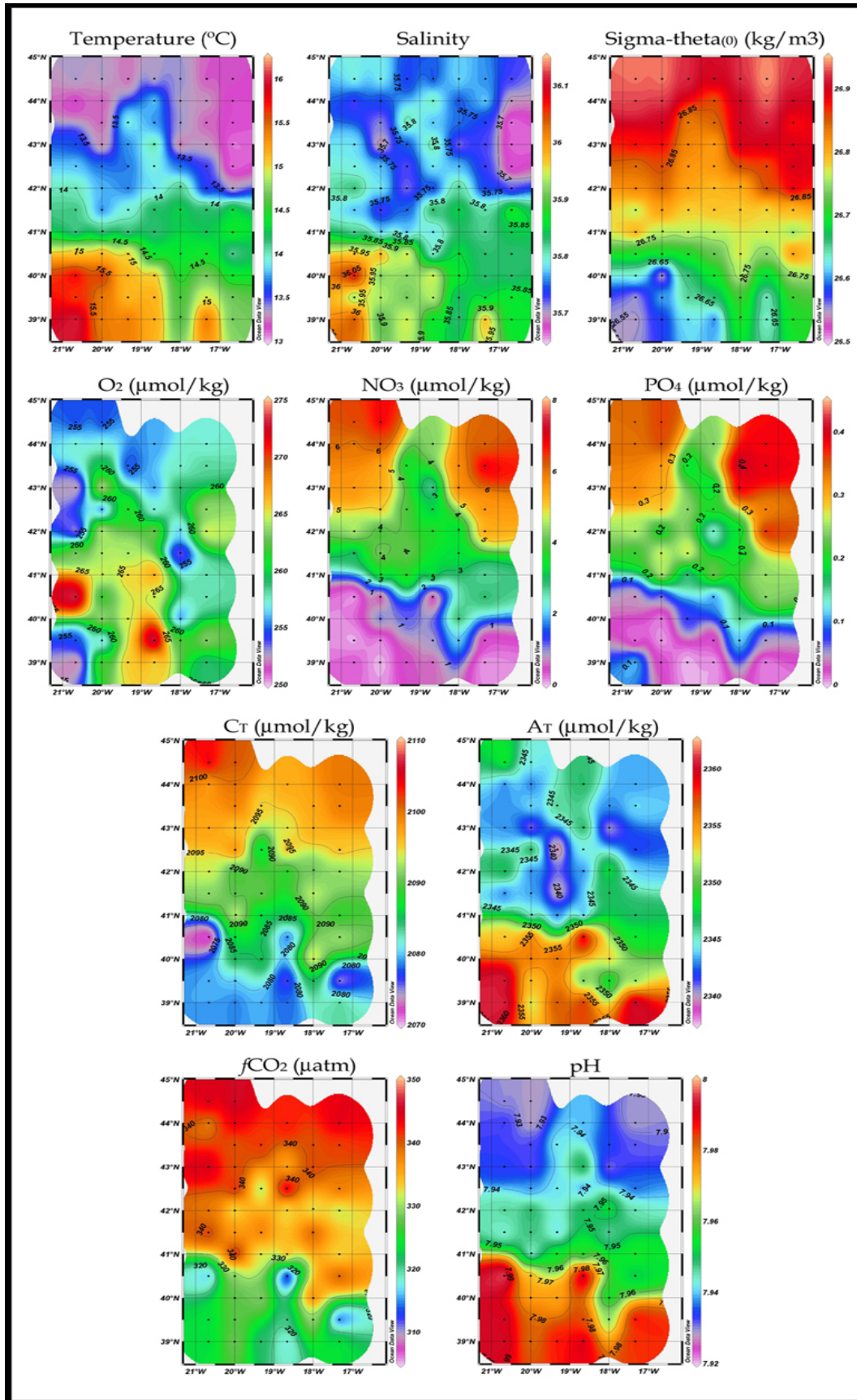


Figura 18.- Sea surface Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (µmol/kg), nitrate (µmol/kg), phosphate (µmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 2.

Además de estos 3 giros que se detectan ya durante la campaña invernal, en POMME 2 aparecen 2 giros ciclónicos nuevos, C2 y C5B, y un giro anticiclónico, A4:

- C2: Este giro ciclónico se ubica en torno a 43°N-20°W. Tiene un núcleo de aguas frías (13°C), que, al igual que en el caso de A1, son aproximadamente 0.5°C más frías que las aguas que lo rodean. Su tamaño es similar al de C4 e interactúa con éste, apareciendo ambos enlazados (Figura 16).
- C5B: Se trata de un giro ciclónico ubicado en 42.5°N-16.5W, en el borde Este de la región POMME, con temperaturas superficiales de unos 13°C en el centro de la estructura.
- A4: Este giro anticiclónico está centrado en torno a 41°N-17°W. Presenta velocidades próximas a 0.2 m s⁻¹, pero sus valores de temperatura son muy similares a los de la zona circundante (13.5°C), por lo que no es distinguible en la representación de temperatura superficial de la Figura 18.

Durante la campaña de finales de verano la actividad meso-escalar es menos intensa que durante las campañas anteriores. La presencia del frente de subducción es mucho menos evidente que en las campañas anteriores y se ha desplazado hacia el norte, estando localizada en torno a 43°N (Figura 19). El número de giros presentes disminuye (Figura 16) y se detecta una disminución de las velocidades de corriente asociadas a estos (Assenbaum and Reverdin, 2005; Le Cann et al., 2005). El giro anticiclónico A2 ha desaparecido de la región y el giro ciclónico C4 se ha desplazado hacia el oeste, estando de hecho fuera de la zona POMME (41.5°N-21.5°W). El giro anticiclónico A1, sin embargo, permanece en la región, aunque se ha desplazado hacia el norte y ahora se encuentra centrado en torno a 44°N-18°W. La temperatura superficial en el centro del mismo es de unos 20°C, ligeramente inferiores a las de las aguas circundantes (Figura 19). Su

4.1.1 Giros

tamaño se ha incrementado, alcanzando los 100 km de diámetro exterior (60 km de diámetro interior). A4 permanece en la región, habiéndose desplazado ligeramente hacia el nor-este (41.5°N-18.5°W). Sus dimensiones son similares a las que presentaba en primavera, aunque con velocidades inferiores (Figura 16).

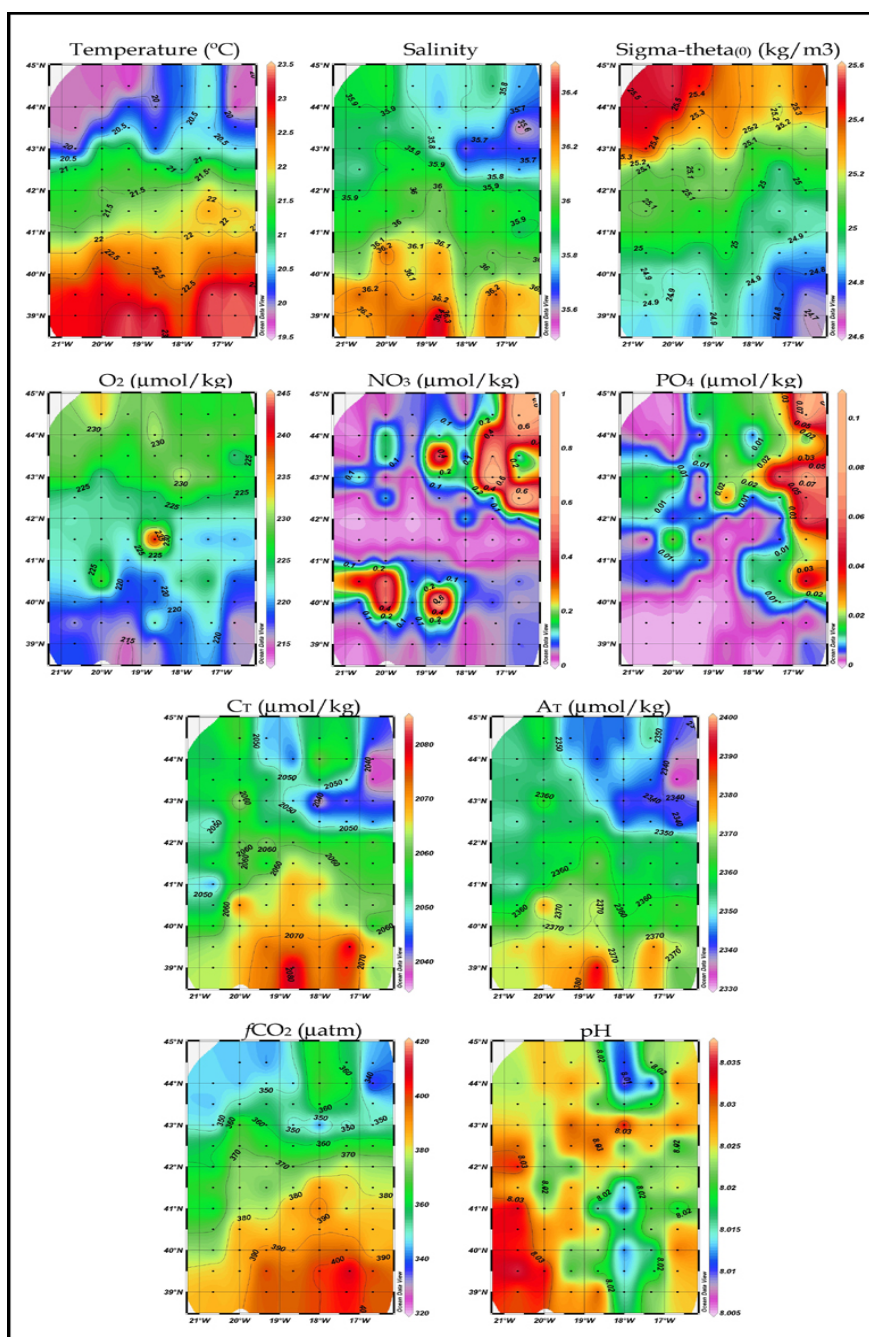


Figura 19.- Sea surface Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (μmol/kg), nitrate (μmol/kg), phosphate (μmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 3



Capítulo 4.2

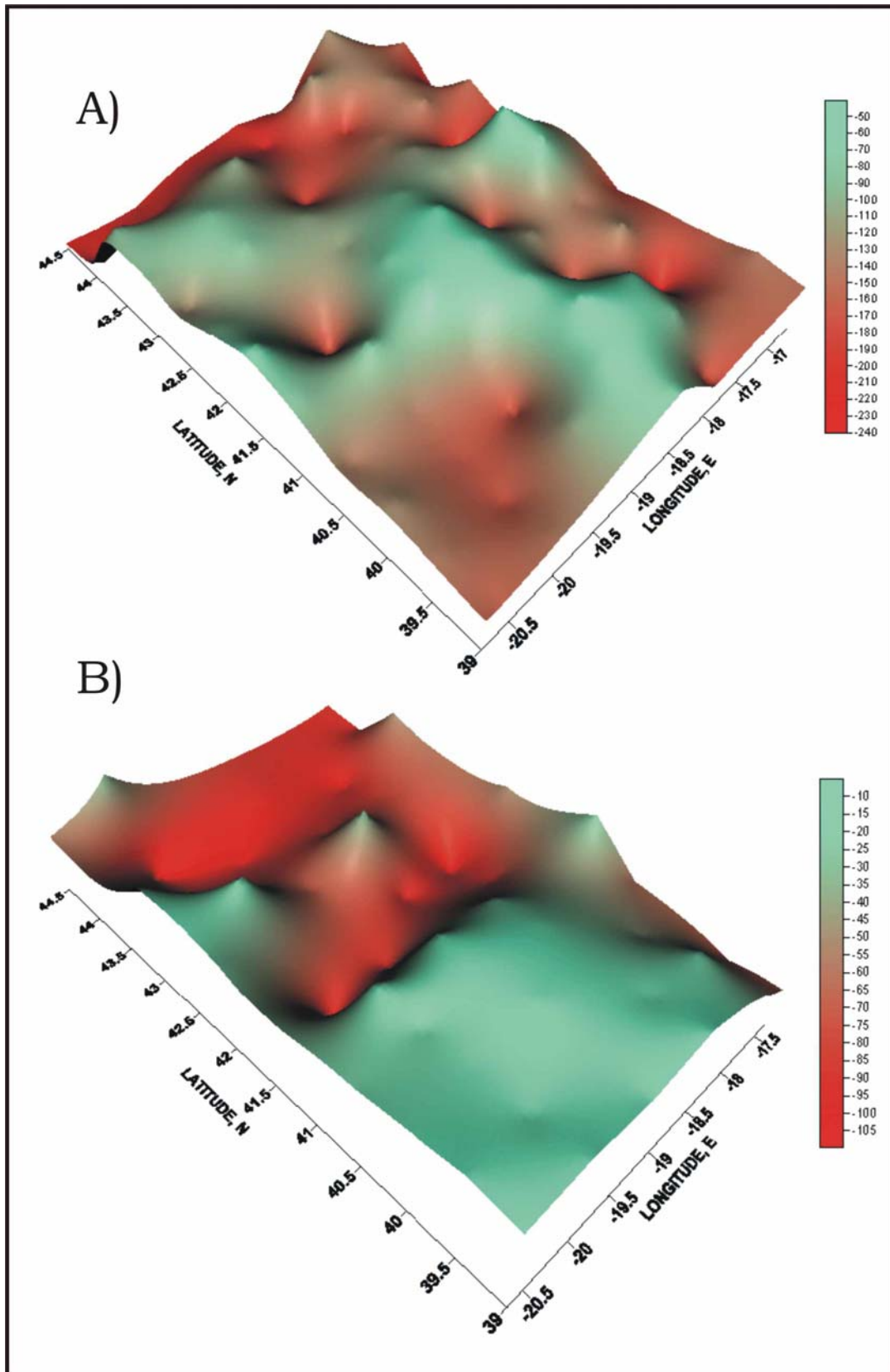
DESCRIPCIÓN QUÍMICA DEL ÁREA

Características relevantes del área

4.2.1.-Capa de mezcla

La capa de mezcla es una franja de agua superficial de profundidad variable cuya importancia radica en que la mezcla que en ella se produce debido a convección fundamentalmente a causa de la temperatura provoca que esta capa tenga unas propiedades físico-químicas homogéneas. Por tanto, es importante determinar con la mayor precisión posible su profundidad para poder analizar sus características químicas. El cálculo de la profundidad de la capa de mezcla (MLD, Mixed Layer Depth) es siempre un tema de debate. Dentro del marco del programa POMME, ésta se ha calculado de distintas maneras. Se han realizado modelos de predicción de la profundidad de la capa de mezcla a partir de datos superficiales de temperatura, salinidad, viento, posición y forzamiento atmosférico (Guy Caniaux, ver sección 4.4). La profundidad se ha calculado también a partir de datos de boyas de deriva de tipo MARISONDE a las que se anclaron cadenas de termistores a distintas profundidades (ver de nuevo sección 4.4). Estos métodos se han aplicado para obtener la MLD en estudios realizados con boyas de deriva CARIOCA, cuyas posiciones no siempre coinciden con lugares de muestreo de la red de estaciones del área POMME. Para el caso de estas estaciones, uno de los métodos más apropiados para la determinación de la MLD es la utilización de un criterio de variación de la densidad potencial. Se ha utilizado el criterio de que una variación superior a 0.001 kg m^{-3} en dos puntos consecutivos separados por un metro de distancia en cada perfil de CTD, indica el final de la capa de mezcla en esa estación (González-Dávila *et al.*, 2003). La evolución de la profundidad de la capa de mezcla en las distintas estaciones según este último criterio aplicado por nosotros se muestra en la Figura 20.

4.2.1 Capa de mezcla



(Continúa en la siguiente página)

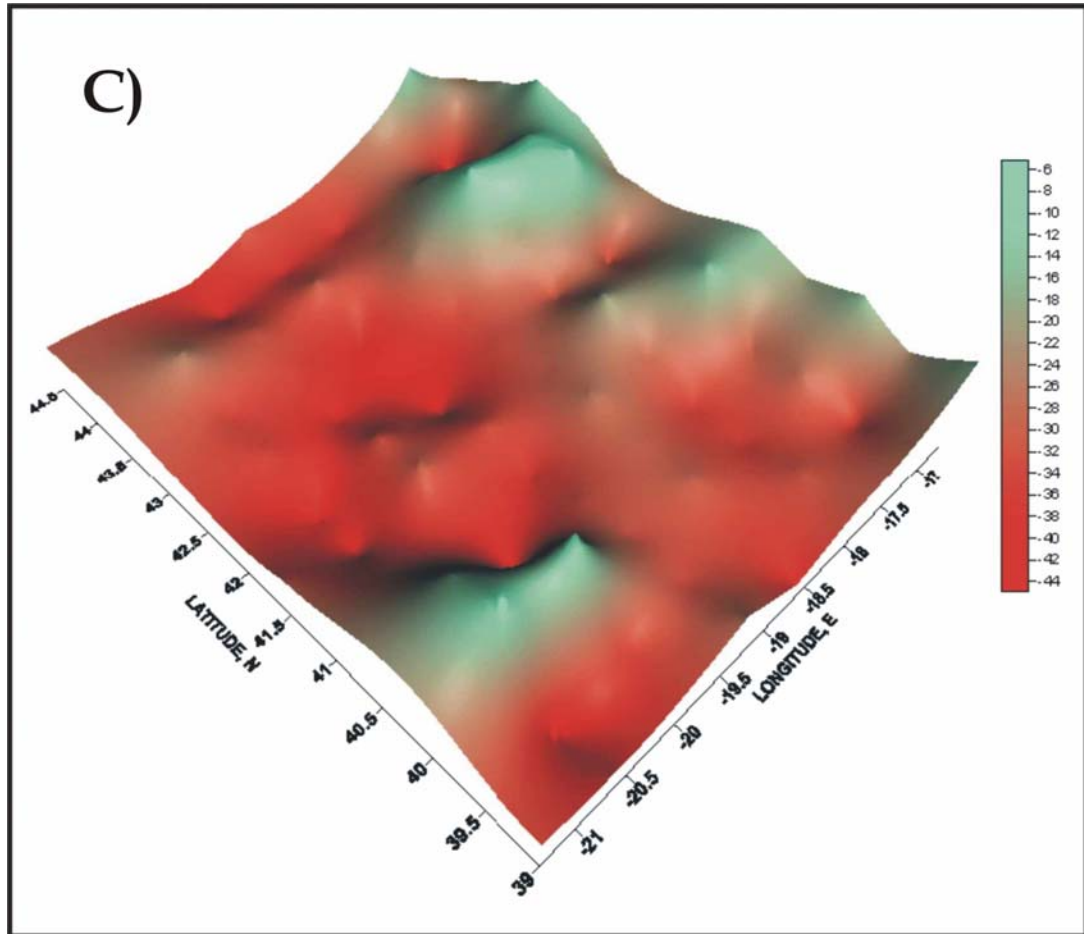


Figura 20.- Mixed Layer Depth (m) calculated for the stations sampled in each of the POMME cruises. A) Winter, B) Spring, C) Summer.

Durante la campaña de invierno, los valores promedio de la capa de mezcla muestran un gradiente decreciente hacia el sur, de forma que los valores mayores, de hasta 240 m, se alcanzan en la región al norte de 43°N. En la región al sur del frente, situado en 41°N-42°N, el espesor máximo que se alcanza es de alrededor de 160 m, con zonas donde la MLD es inferior a 80 m. La profundidad de la capa de mezcla en invierno es de 135 m en promedio, con un valor promedio de 120 m al sur de 42°N, incrementándose hasta 150 m en promedio al norte de 42°N.

No obstante, se observan diferencias importantes dentro de cada una de las dos regiones (al norte o al sur del frente). Estas variaciones pueden explicarse en función de los giros presentes en el área (Figura 16). En la región sur, la influencia de los giros ciclónicos C4 y C7 es visible en

4.2.1 Capa de mezcla

la disminución de la profundidad observada en torno a 41°N - 19°W y 39.5°N - 18°W , con valores inferiores a los 100 m. La presencia del giro anticiclónico A2, por otro lado provoca un incremento de la MLD centrado en torno a 40°N - 19°W . En la región norte, la presencia de los giros anticiclónicos A7 y A1 es la responsable del incremento en la MLD observado respectivamente en la esquina noroeste (44.5°N - 20.5°W) y en 43°N - 17°W . El giro ciclónico C2 por otro lado explica la disminución en la MLD observada en 43.5°N - 20°W .

Durante la campaña de primavera, la profundidad de la capa de mezcla ha disminuido globalmente, pasando de los 130 m promedio del invierno a unos 50 metros en la campaña de primavera (Figura 20), debido al incremento de las temperaturas y a que está comenzando la estratificación estival. Las regiones al norte y al sur del frente son claramente visibles, con el frente muy marcado en torno a 41.5 - 42°N . La región norte presenta valores de la MLD de unos 80 m en promedio, con valores que oscilan entre 50 y 110 m, lo que supone una importante disminución con respecto a los valores calculados en invierno (con una profundidad promedio de 140 m) Las dos áreas en que se observa una disminución de la MLD en esta región, centrados en torno a 43°N - 20°W y 43°N - 18°W responden a la influencia de los giros ciclónicos C2 y C5B respectivamente (Figura 16). La profundidad de la capa de mezcla en la región situada al sur del frente presenta unos valores mucho más homogéneos, con valores promedio en torno a 30 metros (menos de la mitad de los valores registrados en el norte), lo que supone también una diferencia de unos 50 m con respecto a los valores invernales.

Durante la última campaña, realizada a finales de verano, la capa de mezcla es muy superficial debido al efecto de la termoclina estacional, y se reduce a valores que oscilan entre 25 y 50 metros tanto al norte como al sur del frente, habiendo zonas donde la capa de mezcla llega a

desaparecer completamente. Los valores son relativamente homogéneos en toda la región (Figura 20). Estos resultados son similares a los obtenidos el año anterior durante la campaña POMME 0, que se realizó a modo de preparativo para el muestreo realizado en 2001 con objetivo de determinar la zona de muestreo.

4.2.2.- Descripción química del área

El muestreo intensivo llevado a cabo durante cada una de las tres campañas oceanográficas realizadas en el marco del proyecto POMME permite una caracterización detallada de los parámetros químicos de la zona tanto horizontal como vertical.

4.2.2.a.- Invierno

4.2.2.a.i.- Situación en superficie

La zona presenta en invierno dos regiones bien diferenciadas separadas por un frente que se desplaza conforme avanza el año. Los cortes horizontales muestran que este frente se encuentra localizado entre 41°-42°N (Figura 17). Las aguas de la zona norte son más frías, oscilando entre los 12° y los 13.5°C, mientras que al sur del frente las temperaturas superficiales llegan a 16°C. El frente se observa también claramente en la distribución de salinidades; las aguas del norte son menos salinas, con valores que oscilan entre 35.65 y 35.8, mientras que las aguas del sur son más salinas, con valores que alcanzan 36.15. Como consecuencia de estas distribuciones de temperatura y salinidad, el frente puede ser descrito haciendo uso de los valores de densidad potencial, σ_θ , siendo evidente la existencia de un fuerte gradiente decreciente hacia el sur de forma que en el norte se observan valores de densidad potencial superiores (26.85-26.95 kg m⁻³), mientras que en el sur los valores no superan los 26.75 kg m⁻³. La misma tendencia se observa en los valores de nutrientes y de los

4.2.2.a Descr. quím. invierno

parámetros del carbono. La distribución superficial de oxígeno, sin embargo, es bastante uniforme y no revela la presencia del frente, debido a la sobresaturación en el contenido de oxígeno. La sección suroeste de la región es la que presenta las mayores diferencias en todas las propiedades, incluyendo los valores de oxígeno, que en esta zona son hasta 10 unidades inferiores a los valores que se observan alrededor.

Con respecto a los parámetros del carbono, el pH es el que refleja con más claridad la presencia del frente. Se observa una diferencia de 0.02 unidades a uno y otro lado del frente, con valores que oscilan entre los 7.91 de la sección más al norte y 7.96 en la esquina suroeste. Los valores de C_T muestran una tendencia norte-sur, con valores al norte del frente que oscilan entre 2105 y 2110 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, mientras que en la región sur los valores son más bajos, oscilando entre 2090 y 2100 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. El C_T promediado para toda la capa de mezcla se mantiene relativamente constante en toda el área ($2104 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$), aunque los valores más bajos se encuentran al sur de 41°N ($2101 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$). La alcalinidad total muestra valores bastante uniformes tanto en la zona norte como al sur del frente; $2345 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la región norte frente a $2355 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la región sur con la excepción de la esquina sur-oeste, que tiene valores más altos, superiores a $2365 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El $p\text{CO}_2$ por su parte presenta valores en la región norte que son hasta 20 μatm superiores a los registrados en la zona sur ($350\text{-}360 \mu\text{atm}$ frente a $340\text{-}350 \mu\text{atm}$ respectivamente). Por tanto, los parámetros del sistema del carbono reflejan claramente la existencia de dos regiones diferenciadas dentro del área POMME, separadas por la zona de frente situada en 41°N .

Por otro lado, el giro ciclónico C4, que se encuentra centrado en torno a 42°N y 16°W bombea agua fría y rica en nutrientes desde una profundidad aproximada de 100 metros hasta la superficie. Debido a este desplazamiento de agua se observa un fuerte gradiente en dirección sur a

la altura de 41°N entre aguas de temperatura y salinidad bajas y NC_T alto, y aguas con valores mayores de temperatura y salinidad y valores más bajos de NC_T .

4.2.2.a.ii.- Cortes verticales

La sección vertical al norte del área, en 43°N, (Figura 21) revela una capa de mezcla profunda, de alrededor de 200 metros. Se observa además que en la parte Este del corte la profundidad de la capa de mezcla es ligeramente superior. La presencia de agua mediterránea es visible en torno a los 900 metros, fundamentalmente en los cortes de salinidad y alcalinidad, con valores de 35.8 y 2350 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivamente. El perfil de densidad es bastante homogéneo respecto a la distribución este-oeste. La capa de 27.0 kg m^{-3} alcanza los 250 m de profundidad, con una salinidad de 35.7 y unos 13°C. En la región Este, entre 17°W y 18°W se observa en los perfiles de temperatura y profundidad que entre 1800 y 2000 m hay una zona donde la temperatura es de 4°C y la salinidad es 35.1 (frente a temperaturas de 3°C y salinidades de 35.00), probablemente debido a la ausencia de agua del Labrador.

Los valores de C_T muestran un mínimo superficial, incrementándose conforme aumenta la profundidad debido a la oxidación del material orgánico, pasando de 2110 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en superficie a 2180 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en 1300 m. El perfil de $p\text{CO}_2$ también muestra una distribución típica, con valores que van incrementando hasta unos 1000 metros debido a la oxidación de material vegetal, presentando a esa profundidad valores de 445 μatm frente a los valores superficiales de 350 μatm . Los valores disminuyen a partir de esa profundidad debido a la disolución de carbonatos en parte y a que las aguas más antiguas tenían un contenido menor en $p\text{CO}_2$ en el momento de su formación. El perfil de alcalinidad,

4.2.2.a Descr. quím. invierno

tal como se ha mencionado ya, revela la presencia de agua del Mediterráneo en torno a los 1000 metros, y también presenta una señal similar a la observada en los perfiles de T y S respecto a la entrada de agua del Labrador en torno a 17-18°W, con valores unos 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ superiores a los de que presentan las aguas de alrededor de esta zona. El perfil de pH, por último, no revela estructuras de interés, presentando valores superficiales de 7.91 en superficie y disminuyendo progresivamente hasta unos 1000 m, donde se alcanza el mínimo, de aproximadamente 7.75 unidades. No obstante, se percibe en la parte Este una inclinación de las isolíneas, alcanzándose el mínimo en esta región en torno a los 1200 metros.

La sección al sur (40°N) presenta valores mayores de temperatura, salinidad, alcalinidad y pH que los observados en el norte en los primeros metros de profundidad (15°C, 35.95, 2355 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y 7.95 frente a 13°C, 35.75, 2345 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y 7.91, respectivamente) y valores menores de densidad y nutrientes (26.8 kg m^{-3} frente a 26.95 kg m^{-3} y 3 y 0.2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ de NO_3 y PO_4 frente a 6 y 0.35 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). La profundidad de la capa de mezcla es menor que en la parte norte y se observa una estratificación mayor en los valores del perfil de densidad (Figura 22). Los valores de nutrientes en superficie son notablemente inferiores a los que aparecen en la zona norte de POMME. En 40°N los valores superficiales de NO_3^- oscilan entre 2.5 y 5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ frente a los 6-7.5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ que aparecen en 43°N (Figura 21). Los de fosfato presentan el mismo comportamiento: valores de 0.3-0.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en 43°N frente a menos de 0.25 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en 40°N. La presencia de una masa de agua mediterránea también es fácilmente identificable aquí en los valores de salinidad, en esta zona centrados a una profundidad ligeramente superior (próxima a los 1000 metros de profundidad), sobretudo en la zona oeste, donde también se refleja por unos valores de oxígeno ligeramente superiores a los de las aguas circundantes.

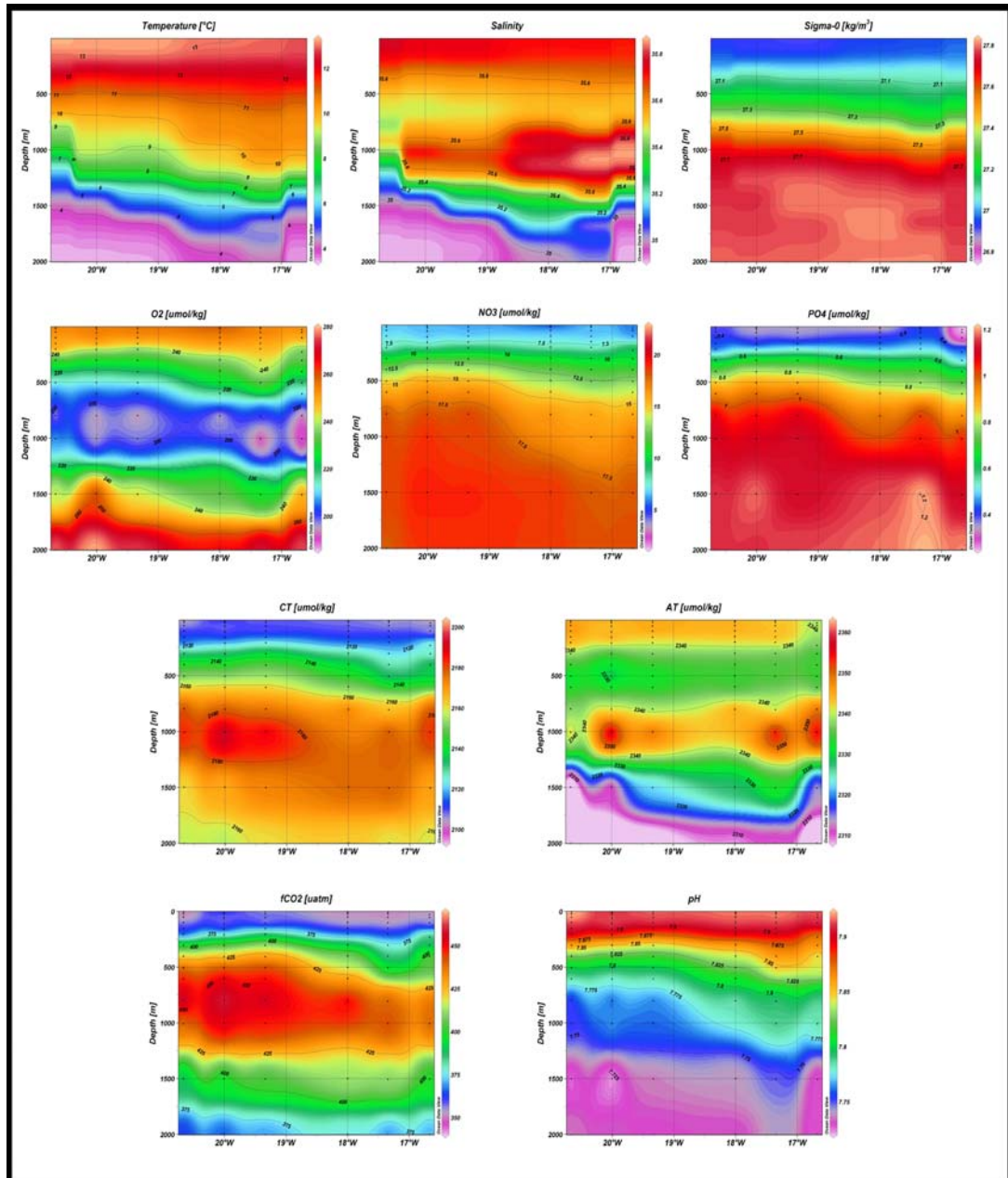


Figura 21.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (μmol/kg), nitrate (μmol/kg), phosphate (μmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 1 at 43°N.

Los perfiles de los parámetros del CO₂ muestran un comportamiento análogo al descrito en el corte efectuado en la zona norte de POMME, con la salvedad de que los valores superficiales son diferentes. En C_T son de 2100 μmol kg⁻¹ frente a los 2110 μmol kg⁻¹ registrados en la zona norte. El valor máximo se alcanza a la misma profundidad que en el caso anterior, ya que la presencia del frente que separa la zona en dos regiones sólo es apreciable hasta unos 600 metros de

4.2.2.a Descr. quím. invierno

profundidad, más allá de los cuales, los valores registrados son prácticamente los mismos en toda la región POMME. En el caso del $p\text{CO}_2$, el máximo ($445 \mu\text{atm}$) se alcanzan a la misma profundidad, si bien la señal de $p\text{CO}_2$ es alta hasta casi 1500 metros ($425 \mu\text{atm}$ frente a $405 \mu\text{atm}$ a esa misma profundidad en la región norte). El perfil de A_T muestra unos valores muy parecidos desde la superficie hasta prácticamente 1500 m (unos $2350 \mu\text{mol kg}^{-1}$), aunque aparecen unos pequeños núcleos a 500 m con valores de $2340 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Esta distribución sigue el comportamiento de la de salinidad, y revela la presencia de agua del Mediterráneo en torno a los 1000 m, particularmente en la parte oeste del corte, donde los valores de A_T alcanzan los $2355 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Esto coincide con la ubicación del giro anticiclónico A5, situado en el límite oeste de la región (Figura 16) y que, de acuerdo con los perfiles de T y S presenta características propias de un meddy.

En el corte Norte-Sur, a 18°W , se puede observar claramente el hundimiento de las isolíneas en la zona del frente (Figura 23). En temperatura, se observa como la isolínea de 14°C asciende desde unos 75 metros en la zona más al sur hasta la zona del frente (41°N) donde desaparece en superficie para ser sustituida por aguas más frías. Las isolíneas de 35.8 unidades de salinidad y de 25.9 kg m^{-3} de densidad presentan exactamente el mismo comportamiento que la isolínea de 14°C y definen claramente la zona de subducción. Los perfiles de nitrato, fosfato, $p\text{CO}_2$ y pH también muestran con claridad la presencia de este frente en superficie. El perfil de oxígeno revela que en la zona central de POMME (entre 40°N y 43°N), a la profundidad donde se ubica el mínimo de oxígeno (800-1000 metros), los valores son aproximadamente 10 unidades más bajos que en el resto.

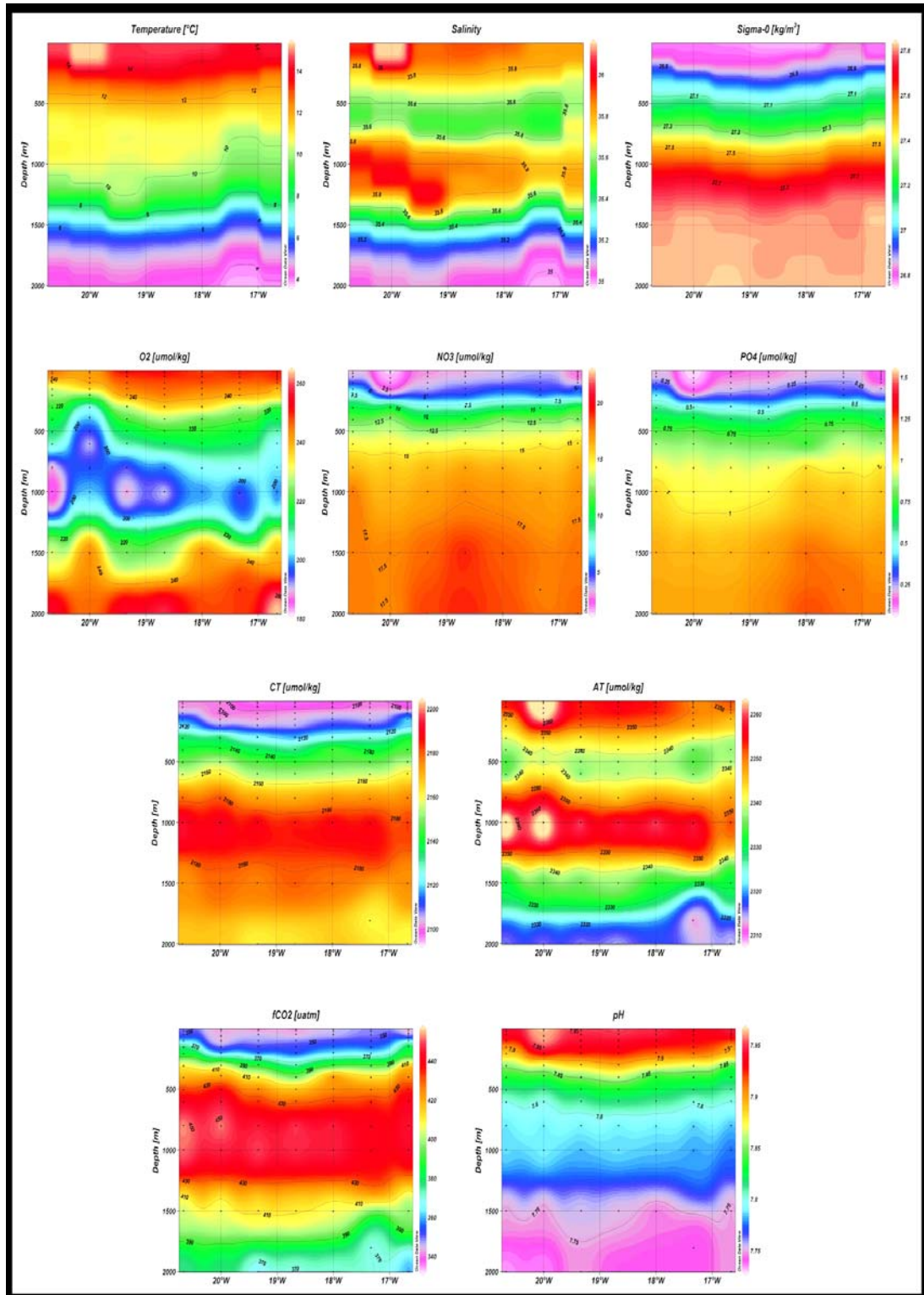


Figura 22.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (μmol/kg), nitrate (μmol/kg), phosphate (μmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 1 a 40°N.

4.2.2.a Descr. quím. invierno

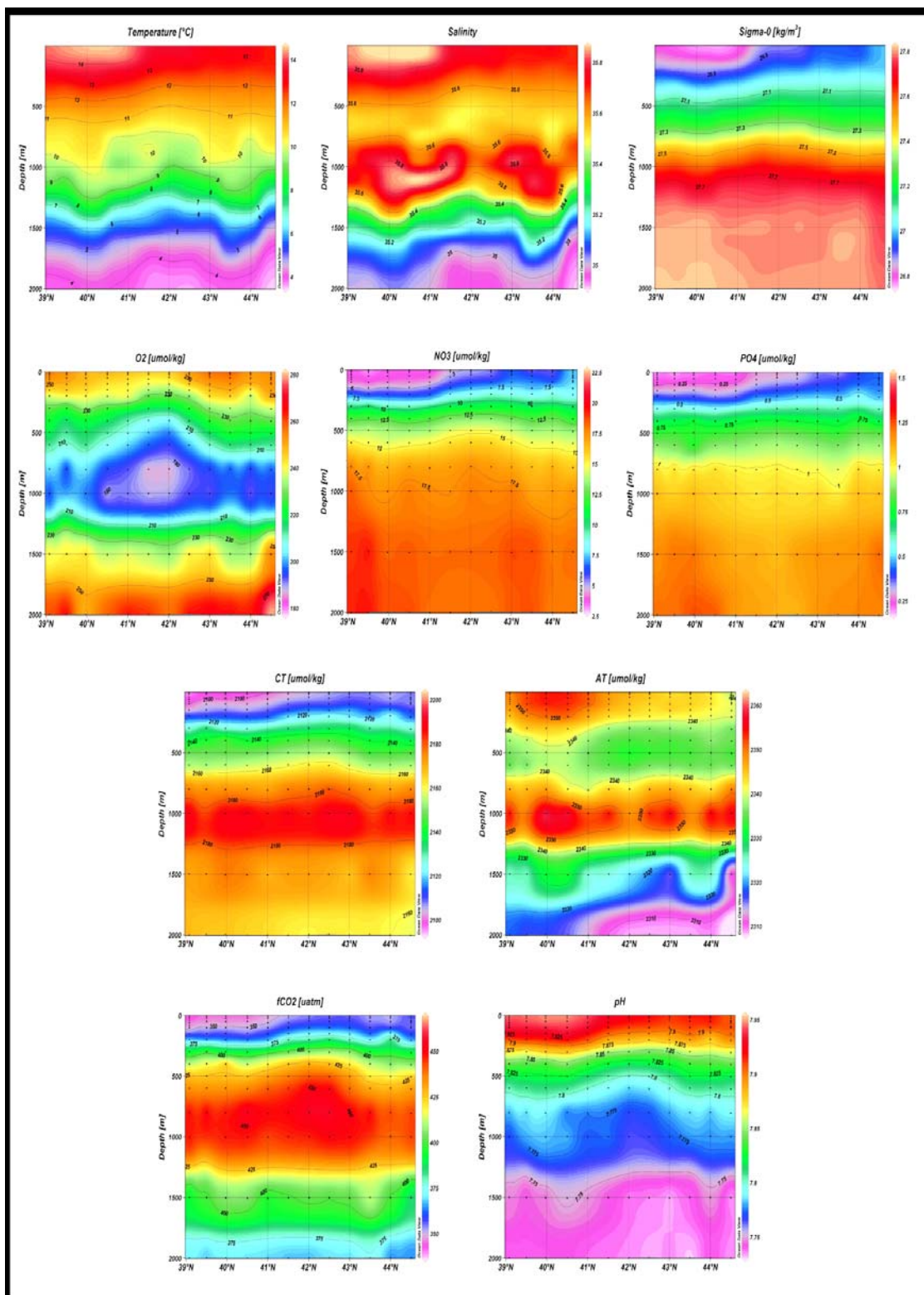


Figura 23.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (μmol/kg), nitrate (μmol/kg), phosphate (μmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 1 at 18°W.

4.2.2.b.- Primavera

En esta campaña se muestrearon los parámetros del sistema de carbono en 49 estaciones, aunque existen datos de temperatura, salinidad y densidad para toda la región, lo que explica las diferencias de cobertura de datos entre las figuras de T, S y σ_θ y el resto.

4.2.2.b.i.- Situación en superficie

La campaña de primavera tuvo lugar en marzo-abril, al inicio del bloom fitoplanctónico, de manera que las condiciones al inicio de la campaña pueden ser diferentes de las observadas al final de la misma, casi un mes después. Las diferencias que se observan pueden no ser debidas a variabilidad espacial sino al hecho de que el muestreo se produjera varios días después.

El frente sigue siendo visible sobre todo en los cortes de temperatura y salinidad (Figura 18), aunque se observa que se ha desplazado aproximadamente un grado de latitud hacia el norte y ahora se ubica aproximadamente en 42°N. Se observa un incremento en las temperaturas superficiales con respecto a la situación invernal fundamentalmente en la región al norte del frente. En este área comprendida entre 42°N y 45°N se observa un incremento promedio de 1°C, mientras que en la zona al sur del frente, el ascenso de temperaturas es algo inferior, de aproximadamente 0.5°C (temperaturas entre 14°C y 16°C). Los valores superficiales de salinidad se mantienen en niveles similares a los de la campaña de invierno. En densidad, los valores disminuyen con respecto a los registrados en invierno, debido al incremento de la temperatura y al inicio de la estratificación en la zona.

4.2.2.c Descr. Quím. verano

Los valores de nutrientes disminuyen respecto a los valores invernales debido al incremento de la actividad fitoplanctónica ($3-7 \mu\text{mol NO}_3 \text{ kg}^{-1}$ frente a $1-5 \mu\text{mol NO}_3 \text{ kg}^{-1}$). En este caso es más difícil hacer una valoración de la variabilidad espacial observada porque estos son los parámetros más afectados por la actividad biológica. En cualquier caso, en la zona sur, que además fue la última en ser muestreada se observa ya que los nutrientes han sido casi totalmente utilizados por el fitoplancton. Esto además coincide con la presencia de altos valores de clorofila en el área (Maixandeau *et al.*, 2005).

El carbono inorgánico total sigue el comportamiento de la salinidad, con valores unas 10 unidades por debajo de los registrados en la campaña de invierno ($2080-2100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en POMME 2 frente a $2095-2110 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en POMME 1). Los valores oscilan entre 2090 y $2100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la zona al norte del frente y 2075 y $2090 \mu\text{mol kg}^{-1}$ al sur del frente. La distribución de la alcalinidad es más heterogénea que la observada en invierno. En la parte norte los valores oscilan entre 2340 y $2345 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y su disposición está afectada por la presencia de los giros ciclónicos C4 y C5B y los anticiclónicos A2 y A1 descritos en la sección 4.1.1 (Figura 18), más que a la presencia del frente de subducción. En la esquina suroeste se mantienen los valores más elevados ($2365 \mu\text{mol kg}^{-1}$), de manera similar a lo que ocurría en invierno. La influencia de las estructuras de meso-escala se aprecia fundamentalmente en los valores de A_T y no tanto en el resto de parámetros del CO_2 . Los valores de pH son superiores a los registrados en invierno debido a los efectos de la temperatura y a la actividad biológica, oscilando entre las 7.94 unidades registradas en la parte norte al inicio de la campaña y las 7.98 registradas al sur, al final de la misma. De manera análoga se produce una disminución en los valores de $p\text{CO}_2$, que siguen la distribución del corte superficial de pH. La disminución promedio es de $15-20 \mu\text{atm}$ en toda la zona, con valores que oscilan entre 345 y $320 \mu\text{atm}$ al norte y al sur del frente respectivamente.

4.2.2.b.ii.- Cortes verticales

El perfil vertical de 43°N (Figura 24) muestra la disminución de la profundidad de la capa de mezcla, que está en torno a 75-100 metros, la mitad de la profundidad que había en invierno. El aumento de la estratificación se observa sobre todo en temperatura y densidad, donde ya se observa el hundimiento de la masa de agua de 27.0 kg m^{-3} . El perfil de salinidad muestra un núcleo de agua mediterránea centrado en 17.5°W, que también se identifica fácilmente en alcalinidad, con un valor de 2350-2355 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. La distribución de los valores de oxígeno es muy similar a la observada en invierno, sin apenas cambios de interés. Los perfiles de nutrientes también muestran una estratificación similar en profundidad, aunque la capa superior presenta valores notablemente más bajos, tal como ya se ha comentado. Los valores de los parámetros del carbono no muestran diferencias apreciables respecto de la situación en invierno.

La estratificación en la zona sur es más visible que en el norte. El perfil de densidad a 39.5°N muestra como la franja de 27.0 kg m^{-3} se ha hundido hasta unos 250 metros (Figura 25), mientras que en el norte aparece varias decenas de metros más arriba. Los valores de nutrientes, tanto nitrato como fosfato presentan un perfil estratificado, con valores muy bajos en superficie debido al consumo biológico, lo que explica también que bajen los valores superficiales de C_T . Los perfiles de alcalinidad y pH muestran una disminución en profundidad aproximadamente en 18.5°W (2310 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y 7.70 respectivamente) que puede explicarse por la entrada de agua del mar de Labrador, que se caracteriza en esta zona por valores de alcalinidad de 2299 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (ver Tabla 12, sección 4.5).

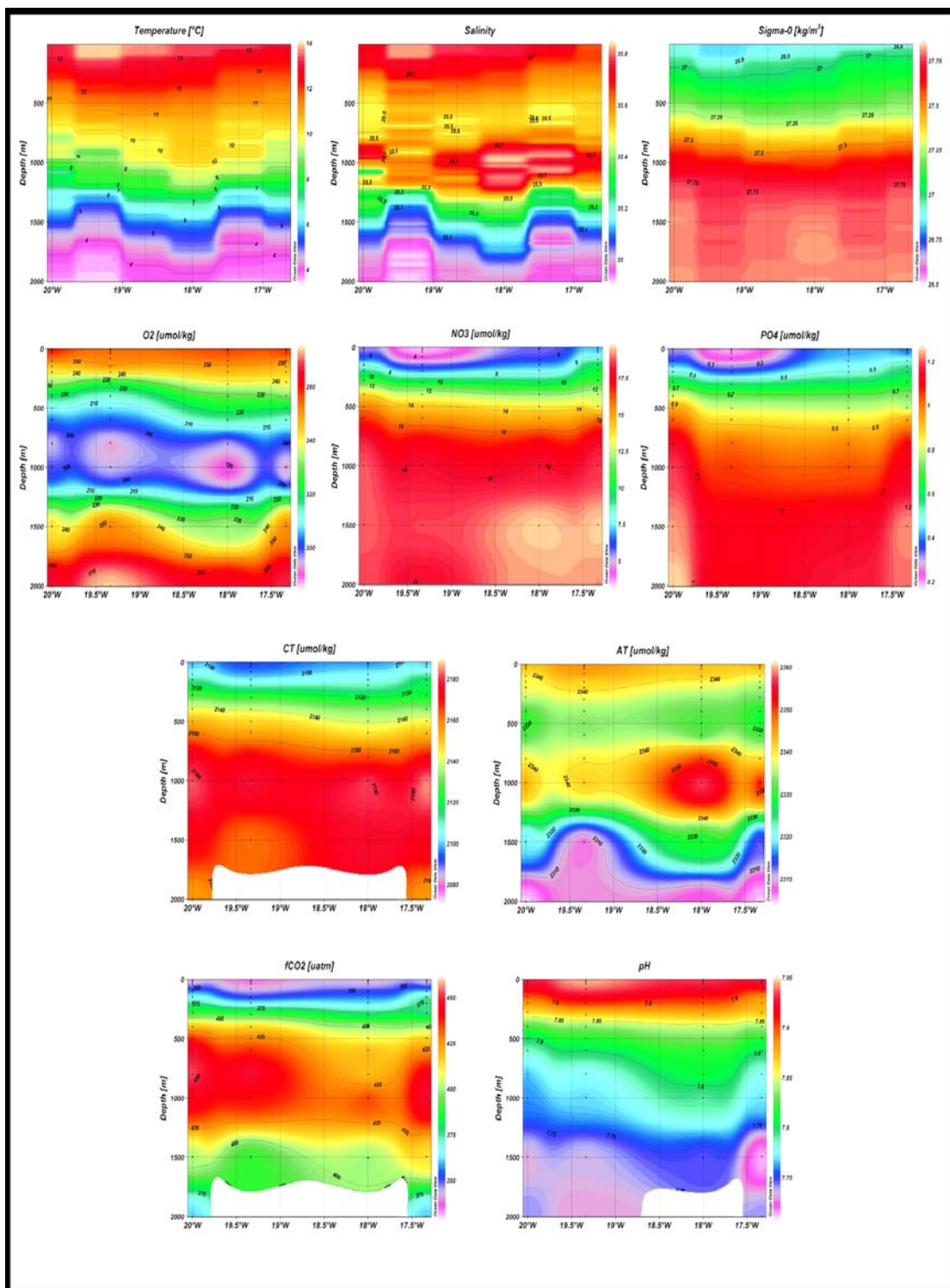


Figura 24.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (µmol/kg), nitrate (µmol/kg), phosphate (µmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 2 at 43°N.

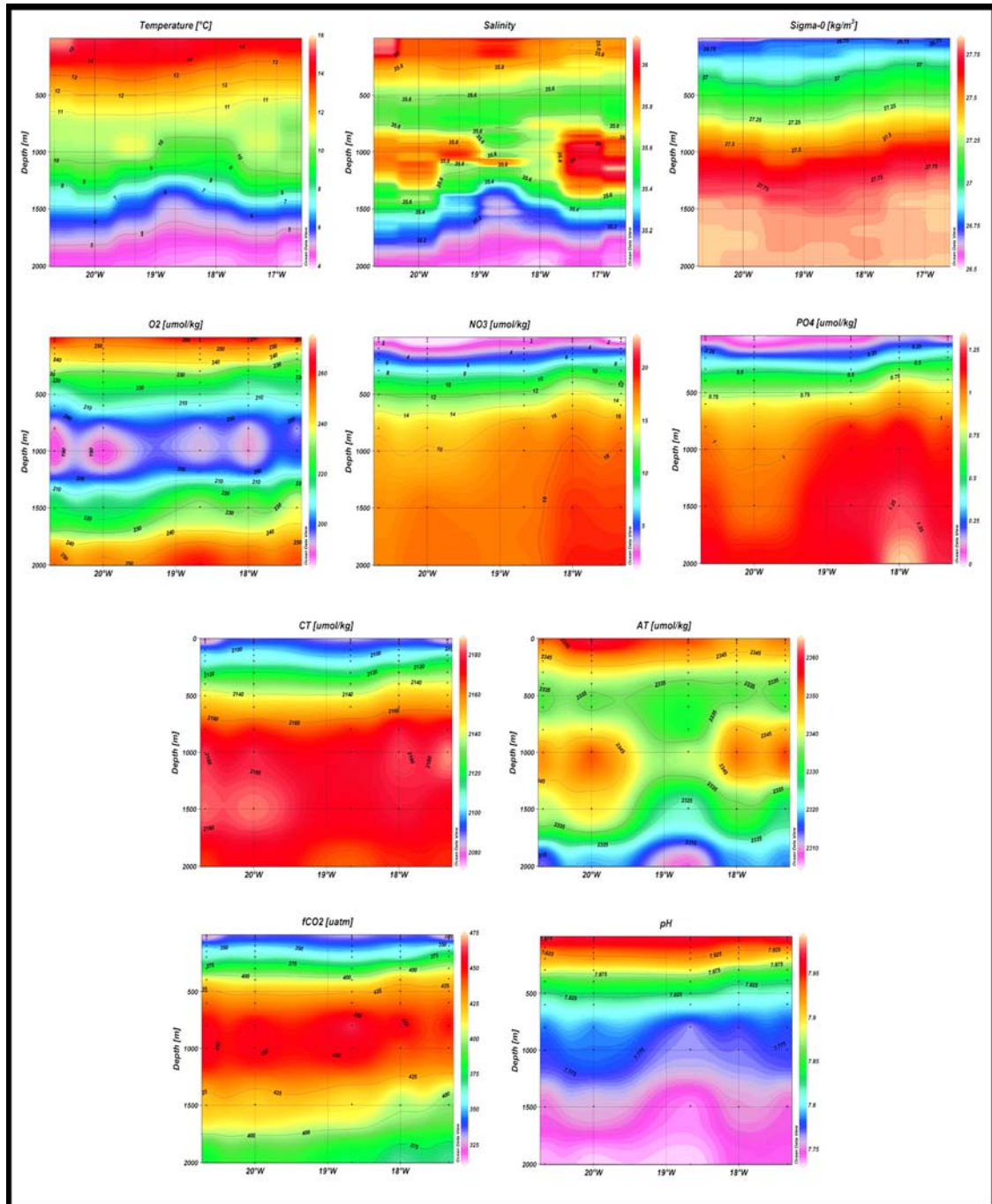


Figura 25.- Profile distribution of Temperature ($^{\circ}\text{C}$), salinity, density (kg/m^3), oxygen ($\mu\text{mol}/\text{kg}$), nitrate ($\mu\text{mol}/\text{kg}$), phosphate ($\mu\text{mol}/\text{kg}$) and carbonate system parameter values for POMME 2 at 39.5°N

El corte Norte-Sur realizado a lo largo de 18°W (Figura 26) permite observar el hundimiento de la masa de agua de 27.0 kg m^{-3} desde los 42°N aproximadamente hacia el sur. Las diferencias entre las regiones al norte y al sur del frente se observan en densidad, salinidad y nutrientes, pero no así en temperatura. Esto se debe a una particularidad de la sección

4.2.2.c Descr. Quím. verano

seleccionada (18°W) ya que en otras secciones sí se observa la presencia del frente (Figura 18). La razón es que la presencia del giro A4, de temperatura superficial igual a la de las aguas circundantes (13.5°C) extiende su influencia a lo largo de 18°W, superponiéndose al efecto del frente. En los perfiles de los parámetros del carbono se aprecia una pequeña disminución en los valores a la altura de 43°N, que coincide con la ubicación del anticiclón A1 (Figura 16).

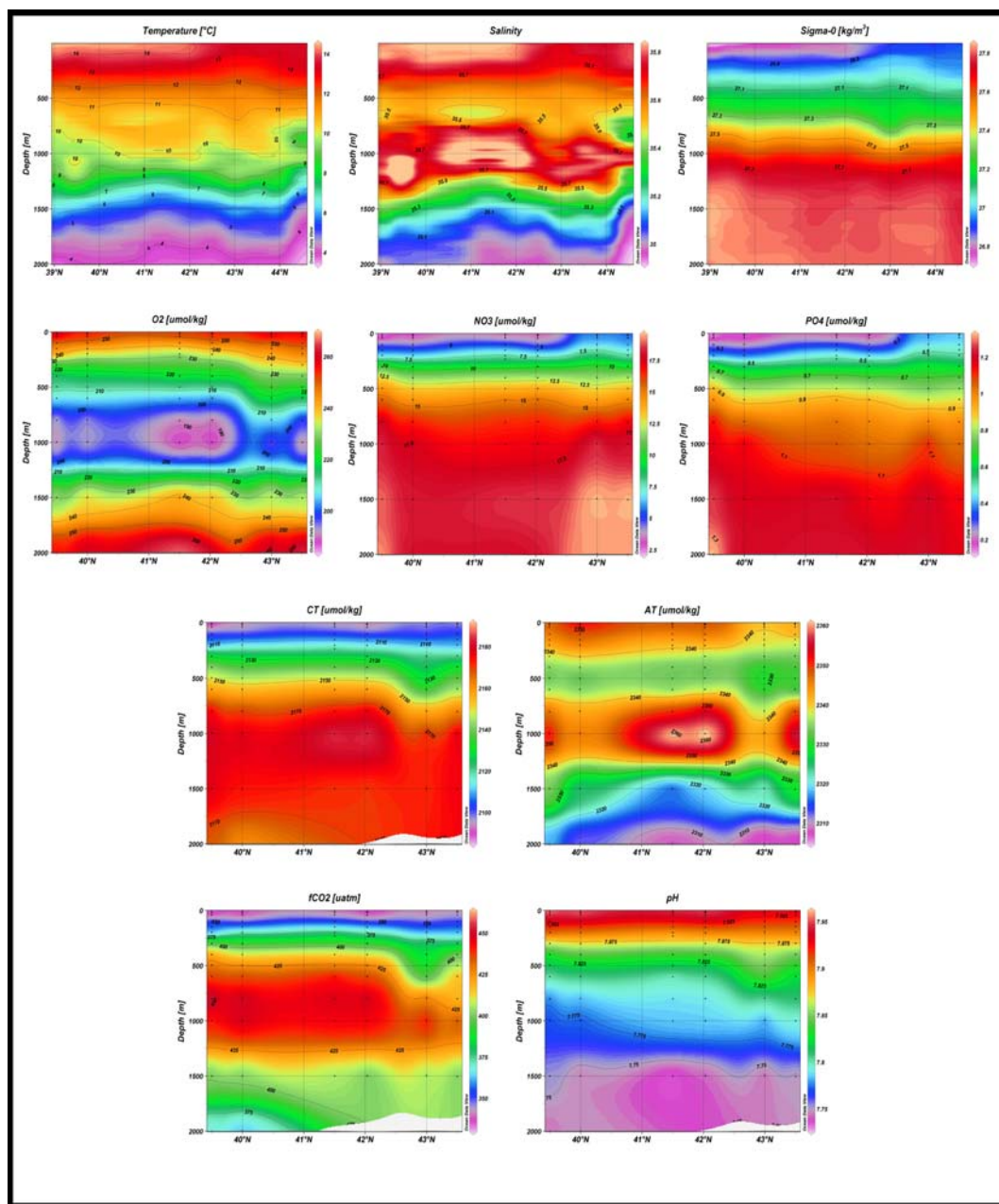


Figura 26.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m^3), oxygen ($\mu\text{mol}/\text{kg}$), nitrate ($\mu\text{mol}/\text{kg}$), phosphate ($\mu\text{mol}/\text{kg}$) and carbonate system parameter values for POMME 2 at 18°W.

4.2.2.c.- Verano

4.2.2.c.i.- Situación en superficie

En la última campaña, realizada a finales de verano, la temperatura superficial del mar registrada oscila entre los 19°C y los 24°C, lo que supone un incremento promedio de 7°C en toda la región (Figura 19). La temperatura en 43°N presenta una variación grande, de 1°C, que se evidencia por las isotermas comprimidas en la zona del frente de subducción, que se ha desplazado hasta 43°N, dejando al norte aguas que oscilan entre los 19°C y los 20.5°C y al sur aguas con valores entre 21°C y 24°C. La gráfica de densidad muestra como han cambiado los valores superficiales. Frente a los 26.95 kg m⁻³ que se observan en la región norte en invierno, en verano se observan valores de 25.2 kg m⁻³; en la zona sur se pasa de valores invernales de 26.75 kg m⁻³ a valores de 24.7 kg m⁻³ en verano. El incremento de temperatura entre primavera (marzo-abril) y finales de verano (septiembre) es de cerca de 8°C al sur de 42-43°N y de entorno a 6°C al norte de 43°N. Este rango expresa la variabilidad estacional en temperatura para el área, independientemente de la alta variabilidad asociada a la actividad mesoescalar en la región POMME.

Los valores de oxígeno son notablemente inferiores a los registrados en primavera: unas 20 unidades menos en la zona norte y hasta 50 en la zona sur. Esto se debe no sólo a efectos biológicos, sino también a que el incremento de la temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno en agua. La zona tiene prácticamente agotados los nutrientes en toda el área (menos de 1 µmol kg⁻¹ de nitratos y menos de 0.1 µmol kg⁻¹ de fosfatos).

Los valores de C_T también han disminuido notablemente debido a la actividad biológica desarrollada en la zona. El mayor descenso se ha producido en la zona norte (unos 45 µmol kg⁻¹ frente a los 15-20 µmol kg⁻¹

4.2.2.c Descr. Quím. verano

en la zona sur), y ahora tiene valores más bajos que la zona sur. Lo mismo se observa en los valores de $p\text{CO}_2$, que han experimentado un incremento de unas 20 μatm en la zona norte y hasta 60 μatm en la parte sur (presentando valores de alrededor de 360 μatm en el norte y unas 400 μatm en el sur). La disminución promedio en alcalinidad es de unos 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Los valores de pH están en torno a 8.01-8.03 en toda la zona, entre 0.4 y 0.8 unidades por encima de los valores obtenidos en primavera. La presencia del giro anticiclónico A31 y del A1 es visible en los valores de nitrato (0.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ frente a valores próximos a 0 alrededor). Sus efectos son visibles también en los valores de C_T (2065 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ frente a 2055 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ a su alrededor) y pH (8.01 frente 8.02 alrededor).

La siguiente tabla muestra las diferencias halladas entre los valores invernales y los estivales para los cuatro parámetros del carbono.

	C_T , ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$p\text{CO}_2$, (μatm)	A_T , ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	pH
Norte del frente	- 50	5	10	0.11
Sur del frente	- 25	45	15	0.07

Tabla 5.- Averaged winter-summer difference for the values of the parameters of the CO_2 system parameters.

Es interesante observar las diferencias que existen en la evolución estacional de las dos regiones. El comportamiento semi-conservativo de la alcalinidad total hace que ésta responda de forma similar en ambas regiones. Los valores aumentan de manera similar entre el invierno y el verano (10 y 15 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en las regiones norte y sur respectivamente). El incremento en los valores superficiales de A_T está ligado al incremento en la salinidad superficial experimentado en la zona debido a la evaporación a causa del incremento de las temperaturas y la estratificación (Figuras 17

y 19). Los valores de $p\text{CO}_2$ en la región norte se mantienen bastante estables entre invierno y verano, observándose sólo un incremento de 5 μatm . El aumento en los valores de $p\text{CO}_2$ debido al incremento de la temperatura se ve compensado por la disminución debida a la actividad biológica en el área y por el intercambio atmósfera-océano. Esto contrasta con la evolución experimentada en la región sur, donde las aguas superficiales se van saturando conforme avanza el año de manera que a finales de verano el $p\text{CO}_2$ en esta zona es superior al valor atmosférico por lo que la región sur actúa en ese momento como una débil fuente de CO_2 (ver sección 4.3). En cambio, tanto en C_T como en pH, es la zona norte la que experimenta un cambio mayor. La actividad biológica y los cambios de temperatura que disminuyen el contenido superficial de C_T son también responsables del incremento que experimentan los valores de pH, que a finales de verano presentan valores homogéneos en toda la zona (8.02). Dado que los valores superficiales de nutrientes en invierno eran mayores en la región norte (Figura 17), la producción primaria ha sido mayor en esa área (Fernández *et al.*, 2005b) por lo que el valor final de pH ha terminado igualándose en ambas zonas. Este mismo proceso es el que explica que la disminución de C_T en la región norte sea de aproximadamente $50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ frente a la disminución de sólo $25 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la región sur.

4.2.2.c.ii.- Cortes verticales

La Figura 27 muestra el hundimiento de la masa de 27.0 kg m^{-3} hasta algo más de 250 metros al oeste y algo menos de 250 metros en el este. La profundidad de la capa de mezcla ha disminuido hasta reducirse a apenas unos metros llegando a desaparecer en algunas zonas. La estratificación es evidente en el perfil de temperatura; la termoclina estacional llega hasta unos 250 m, descendiendo desde los 22.5°C en superficie hasta los 12.5°C en 300 metros. Los valores de nutrientes,

4.2.2.c Descr. Quím. verano

prácticamente agotados en toda la superficie empiezan a incrementarse a partir de unos 50 metros. Estos valores son más bajos que los registrados en primavera en los primeros 250 m aproximadamente (0 a 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en verano frente a 4 a 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en primavera) igualándose a partir de ahí con los registrados en la campaña anterior. El mínimo de oxígeno se sitúa un poco por encima de los 1000 metros, centrado en 900 metros.

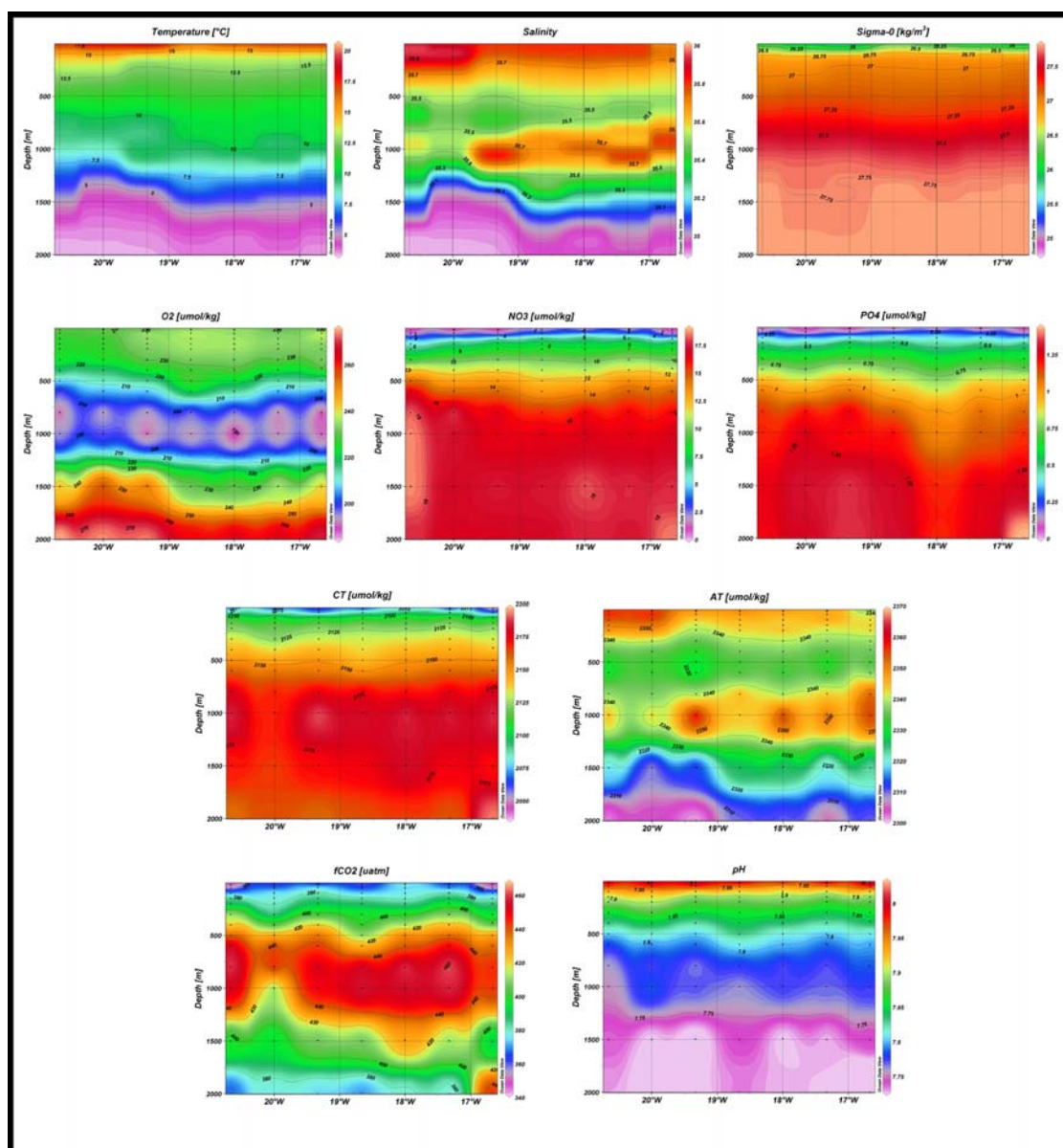


Figura 27.- Profile distribution of Temperature ($^{\circ}\text{C}$), salinity, density (kg/m^3), oxygen ($\mu\text{mol}/\text{kg}$), nitrate ($\mu\text{mol}/\text{kg}$), phosphate ($\mu\text{mol}/\text{kg}$) and carbonate system parameter values for POMME 3 at 43°N .

No se aprecian grandes diferencias entre los valores de los distintos parámetros en la zona norte o en la zona sur (Figura 28). La entrada de agua mediterránea que se aprecia en el corte de salinidad y alcalinidad es más intensa en la zona sur que en la zona norte, de donde se deduce que la entrada se está produciendo desde el sur hacia el norte. La capa de densidad de 27.0 kg m^{-3} se encuentra situada a la misma profundidad que en la zona norte, de forma que el hundimiento es ya homogéneo en toda la zona, tal como se aprecia en la Figura 28, que muestra el corte norte-sur a lo largo de 18°W . La presencia del ciclón C31 se observa por ejemplo en el perfil de alcalinidad de la Figura 29, donde se ve el ascenso de una masa de agua desde unos 250 metros aproximadamente en 43°N . Lo mismo se observa en el corte de salinidad.

4.2.2.c Descr. Quím. verano

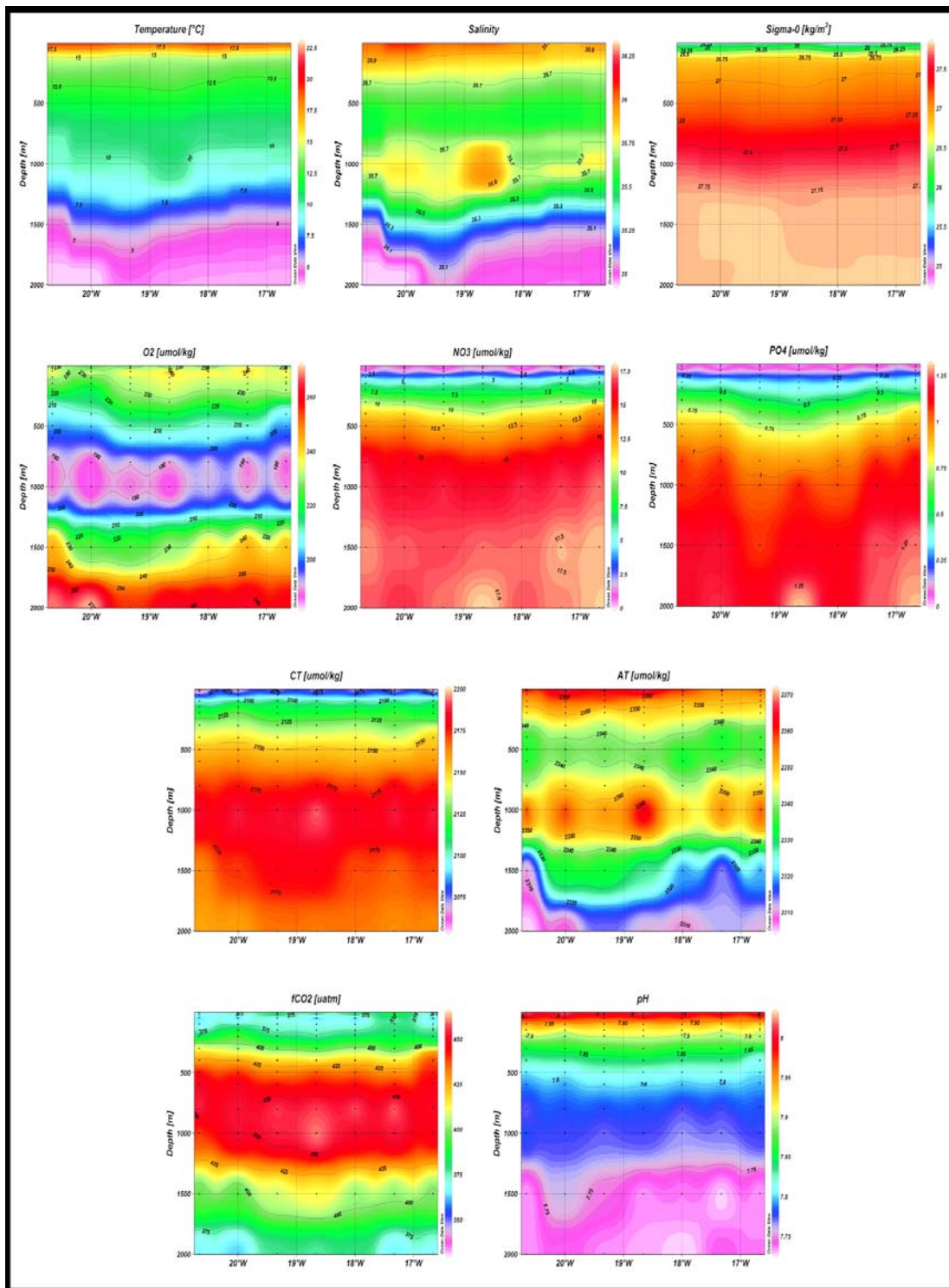


Figura 28.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (μmol/kg), nitrate (μmol/kg), phosphate (μmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 3 at 40°N

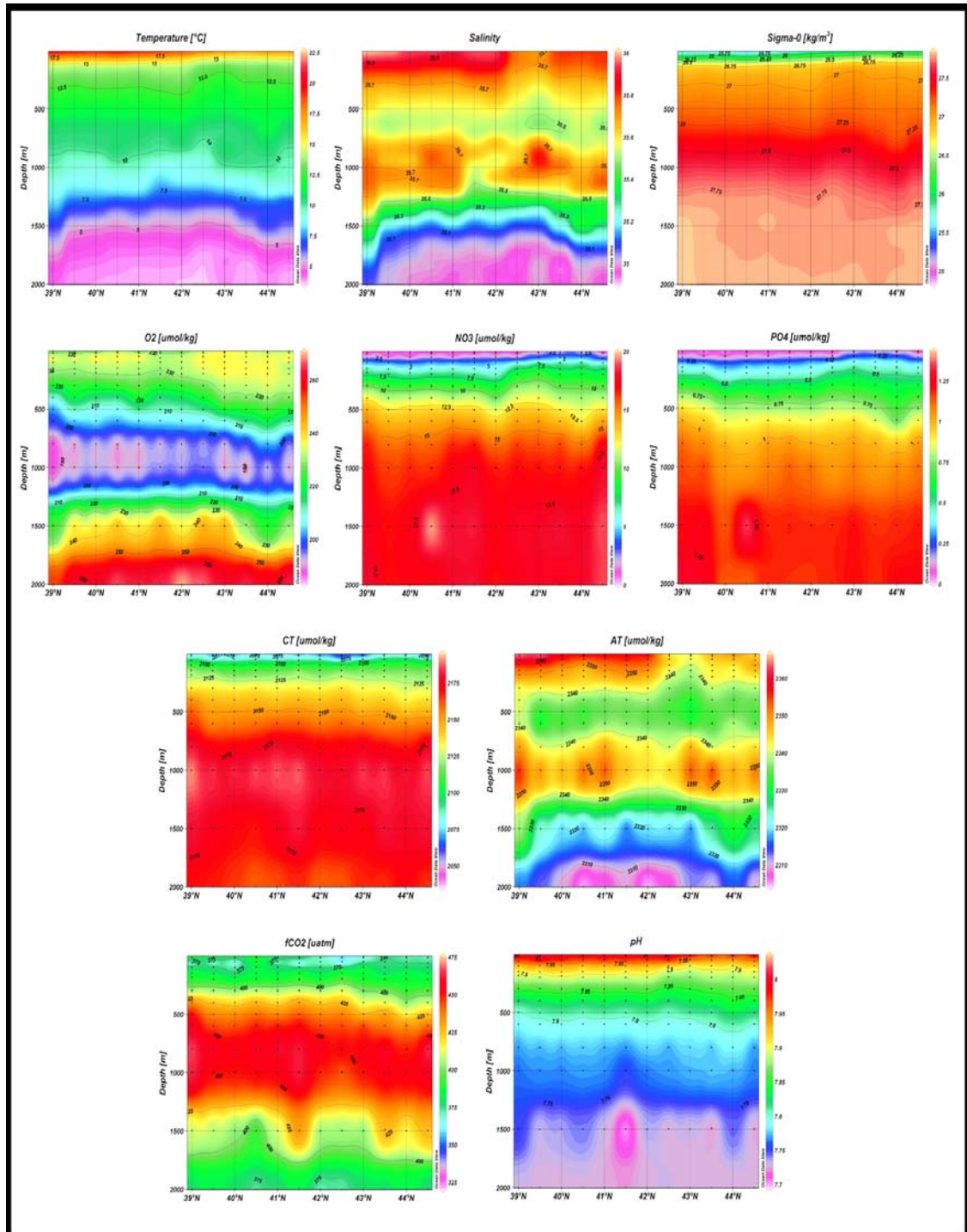


Figura 29.- Profile distribution of Temperature (°C), salinity, density (kg/m³), oxygen (µmol/kg), nitrate (µmol/kg), phosphate (µmol/kg) and carbonate system parameter values for POMME 3 at 18°W

4.2.3.- Relaciones entre el CO₂ y los nutrientes

Las variaciones estacionales de pCO₂, C_T y nutrientes en el agua de mar muestran relaciones sistemáticas entre propiedades (*Takahashi et al., 1993*). La Figura 30 muestra las covarianzas existentes entre la concentración de carbono inorgánico total disuelto y la concentración de nitratos o fosfatos. Para eliminar los efectos de dilución y evaporación se han normalizado los valores de los parámetros a una salinidad de 35. Se muestran los datos recogidos en las tres campañas, ya que las tendencias observadas en cada campaña por separado no muestran desviaciones significativas con respecto al comportamiento global; una regresión lineal para cada una de ellas por separado da como resultado unos cocientes C/N y C/P indistinguibles entre sí. De forma global, se obtiene un cociente C/N = 7.475 ± 0.3 y un cociente C/P = 112.88 ± 5 . Estos valores son comparables a los obtenidos por *Takahashi et al. (1993)* para el océano Atlántico Noreste (7.3 ± 0.7 y 112 ± 9). Los valores obtenidos son consistentes con el coeficiente inicialmente propuesto por Redfield de 6.6 y 106 para la composición promedio del plankton marino (*Redfield et al., 1963*), así como con los valores propuestos por *Takahashi et al. (1985)* para C/N (6.4-8.8) y C/P (103-140) a partir de cambios en las concentraciones a lo largo de capas isopícnas en la termoclina principal del Océano Atlántico. Los resultados obtenidos por nosotros indican además que la concentración de C_T a concentración nula de nitratos es de $2019 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, lo que indicaría el valor de C_T una vez que los nutrientes han sido consumidos, lo que da una idea del efecto que tienen la solubilidad del CO₂ gas y la disolución de CaCO₃.

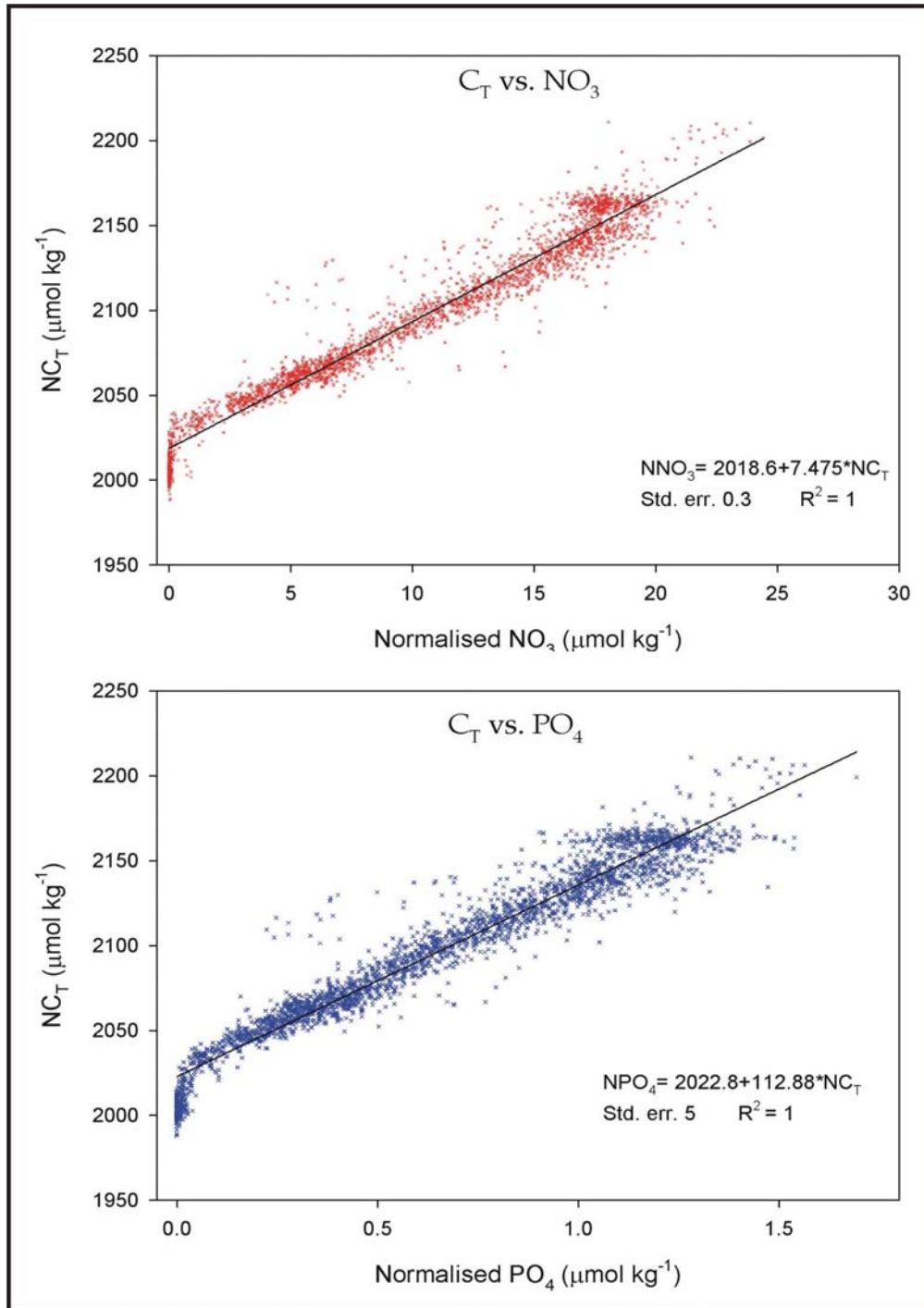


Figura 30.- C_T normalied at 35.0 salinity versus nitrate concentration normalized at $S = 35$ and versus phosphate concentration at $S = 35$.



Capítulo 4.3

**FLUJOS DE CO₂
ATMÓSFERA-OCÉANO**

4.3.- Flujos de CO₂ atmósfera-océano

El Océano Atlántico Norte actúa como un importante sumidero de dióxido de carbono (*Takahashi et al., 1995, 1997, 1999, 2002*). En zonas de transición entre giros subtropicales y giros subpolares (entre 40°N y 60°N y 40°S y 60°S) en particular, se ha detectado la presencia de fuertes sumideros que, de acuerdo con *Takahashi et al. (2002)* pueden llegar a representar un total del 56% del CO₂ absorbido por los océanos. A pesar de la importancia de este dato, no existían antes del proyecto POMME estudios de mesoescala en la parte Este del Océano Atlántico con la suficiente resolución como para permitir la realización de estudios de variabilidad estacional o de la influencia de elementos de meso-escala en los flujos atmósfera océano en la zona.

Tal como se ha comentado en la introducción, el área donde se ubica la región POMME es una zona de transición con una capa de mezcla profunda en las aguas del Norte y relativamente poco profunda en las aguas del Sur durante el invierno (*van Aken, 2001; Mémerly et al., 2005*). El efecto combinado del enfriamiento de las aguas cálidas de la zona junto con la absorción de CO₂ por parte del fitoplancton en las aguas subpolares ricas en nutrientes explican los bajos valores de pCO₂ detectados en la zona en aguas superficiales. Las variaciones estacionales y geográficas en la presión parcial del CO₂ en la superficie oceánica son mucho mayores que las detectadas a nivel atmosférico, de forma que será el pCO₂ del océano quien controle la magnitud y dirección del flujo de transferencia de CO₂ atmósfera-océano. En la capa de mezcla, los cambios estacionales de temperatura, concentración total de dióxido de carbono y alcalinidad afectarán también al pCO₂. La variabilidad del CO₂ en aguas superficiales será pues resultado de diversos elementos: procesos físicos (incluyendo la profundidad de la capa de mezcla), procesos biológicos y procesos químicos, que se ven influenciados por afloramientos de aguas

4.3.1 Flujos

subsuperficiales, ricas en carbono inorgánico disuelto y nutrientes. El tipo de muestreo llevado a cabo dentro del proyecto POMME permite la realización de un estudio del $p\text{CO}_2$ en la zona a lo largo de tres estaciones de un mismo año, separando los efectos biológicos estacionales de los debidos a cambios estacionales de temperatura.

4.3.1.- Cálculo de los flujos de CO_2

El flujo de CO_2 entre la atmósfera y el océano ($\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) se ha calculado utilizando los valores de $p\text{CO}_2$ determinados experimentalmente para la atmósfera y el océano durante las tres campañas oceanográficas tal como se indicó en la sección 3.3.3.a. Este flujo es el producto de la velocidad de transferencia del gas, k (cm h^{-1}), la solubilidad del CO_2 , s ($\text{mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) y la diferencia entre el $p\text{CO}_2$ en el océano y en la atmósfera ($p\text{CO}_{2\text{sw}} - p\text{CO}_{2\text{a}}$ ambos en μatm):

$$F = 0.24 \cdot k \cdot s \cdot (p\text{CO}_{2\text{sw}} - p\text{CO}_{2\text{a}}) \quad (44)$$

La constante 0.24 se utiliza para pasar de valores de cm h^{-1} a valores expresados en m día^{-1} . Se ha utilizado la relación de velocidad de transferencia de *Wanninkhof (1992)* para los cálculos del flujo de CO_2 :

$$k = 0.31 \cdot w_{10}^2 \cdot (Sc / 660)^{-0.5} \quad (45)$$

donde Sc es el número de Schmidt para el CO_2 calculado a partir de su relación con la temperatura de acuerdo con el ajuste polinómico propuesto por *Wanninkhof (1992)*. w_{10} es la velocidad del viento a 10 metros de altura (m s^{-1}). Los datos de viento para calcular los flujos individuales se recogieron a intervalos de 1 minuto en la estación meteorológica del barco de muestreo. La presión atmosférica se obtuvo directamente en nuestro

sistema. El viento puntual recogido por la estación meteorológica instalada a bordo del barco sólo describe la situación en el momento de medida pero no puede extrapolarse a la situación existente durante toda el mes que duró cada campaña, que es lo que interesa para hacer una evaluación de la situación en la región durante cada campaña. Para calcular el coeficiente de transferencia, k (ecuación 45), por tanto, se utilizaron los valores de forzamiento de la superficie del mar (sea surface stress), ECMWF, extraídos por Thierry Ludget (Météo-France, proyecto Mercator) y cedidos por el Dr. Michel Assenbaum (LEGOS, Toulouse). La diferencia entre los valores de viento obtenidos en estaciones con duración superior a 6 horas y los valores de viento ECMWF promedios integrados cada 6 horas está en un margen de $\pm 2 \text{ m s}^{-1}$. Los flujos con signo negativo indican una entrada de CO_2 en el océano (el océano actúa como sumidero), mientras que los signos positivos indican que el océano está actuando como fuente, emitiendo CO_2 a la atmósfera.

Para calcular los flujos en el área POMME, que tiene unas dimensiones de $5.5^\circ \times 4.0^\circ$, se ha considerado un área de $2.03 \cdot 10^{11} \text{ m}^2$.

4.3.2.- Distribución de $p\text{CO}_2$ respecto a las características

hidrológicas presentes

4.3.2.a.- Situación en invierno

La Figura 31 muestra un resumen de la situación en invierno para el carbono inorgánico total normalizado a una salinidad de 35 y promediado para la capa de mezcla (NC_T) y la distribución de la presión parcial del CO_2 en superficie durante la campaña de invierno. En ella se observan las dos zonas descritas en la sección 4.2, con las dos regiones separadas por el frente con propiedades diferenciadas.

4.3.4 Flujo neto

Los valores de NC_T promedio por encima de la capa de mezcla alcanzan los $2065 \mu\text{mol kg}^{-1}$ al norte de 41°N , mientras que al sur se mantienen siempre por debajo de $2050 \mu\text{mol kg}^{-1}$. En la zona próxima a 41°N se observan hasta diez unidades de variabilidad debido a la presencia del frente de subducción (Figura 31). La presencia de una capa de mezcla profunda en invierno en la parte Norte de la región favorece la mezcla con Aguas Centrales del Atlántico Norte, más ricas en carbono inorgánico total, lo que explica los valores más altos observados.

En principio, la presencia de giros ciclónicos descrita en la sección 4.2 debe afectar a la distribución del $p\text{CO}_2$, sin embargo, el $p\text{CO}_2$ en las aguas más frías del norte se ve afectado no sólo por los cambios en temperatura (que reducirían el valor del $p\text{CO}_2$) sino también por el hecho de que las aguas que han aflorado tienen un contenido en carbono inorgánico disuelto total más alto y esto podría contribuir a contrarrestar el efecto debido al cambio de temperatura. Por otro lado la producción nueva y el intercambio atmósfera-océano también afectarán a la distribución final en la superficie. Todas estas contribuciones diferentes hacen que no todos los elementos visibles en la distribución de temperatura de la Figura 32 se observen claramente en la distribución superficial del $p\text{CO}_2$ (Figura 31). El $p\text{CO}_2$ en la superficie del océano durante la campaña de invierno ha sido en promedio de $343 \pm 6 \mu\text{atm}$ para toda el área, aunque presenta una marcada tendencia Norte-Sur, de forma que se encuentran valores de $350 \mu\text{atm}$ en 43°N , $340 \mu\text{atm}$ en 41°N y $330 \mu\text{atm}$ al sur de 41°N (Figura 34).

Ríos et al., (2005) encontró en el área de las Azores al sur de 40°N un valor de $p\text{CO}_2$ promedio de $320 \mu\text{atm}$ en febrero de 1998, lo que concuerda con la tendencia que se ha observado durante POMME. Siguiendo a *Takahashi et al.* (1993), el $p\text{CO}_2$ normalizado a una temperatura constante de 14°C (la SST promedio durante la campaña de invierno), $Np\text{CO}_2$, oscila

entre 365 μatm en 42°N y 325 μatm al sur de 40.5°N. El valor de $p\text{CO}_2$ atmosférico es de $370 \pm 5 \mu\text{atm}$ en promedio ($x\text{CO}_2 = 375 \pm 2 \text{ ppmv}$) en toda la región POMME durante febrero de 2001. Este mismo valor promedio se obtuvo en la estación Global View - CO_2 en la isla de Terceira, en el archipiélago de las Azores ($x\text{CO}_2 = 374.2 \pm 0.2 \text{ ppmv}$) para el mismo periodo del año 2001 (http://ISLSCP2.sesda.com/ISLSCP2_/html_pages/groups/carbon.html).

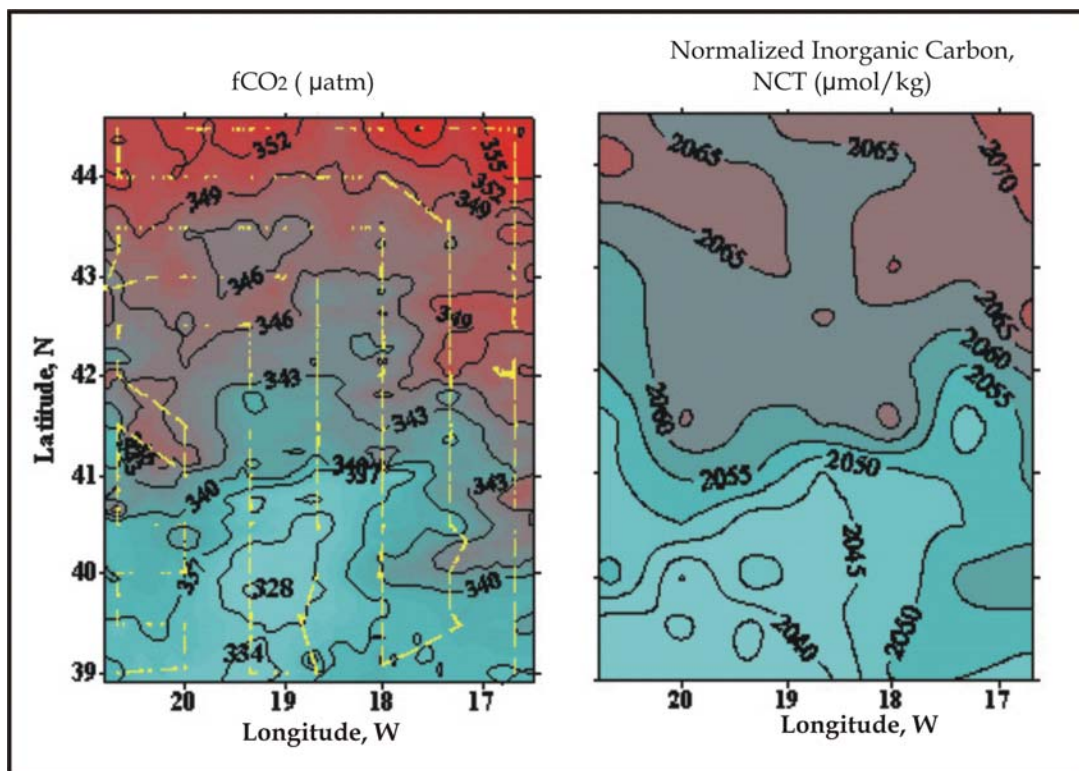


Figura 31.- Seawater surface characteristics during the winter cruise: CO_2 partial pressure (μatm) and C_T normalized to a constant salinity of 35 (NCT, in $\mu\text{mol kg}^{-1}$) averaged for the mixed layer depth. Red indicates higher values while blue reflects lower values in the figures.

4.3.2.b.-Situación en primavera

La distribución general de las variables físico-químicas en la superficie del océano en este periodo es similar a la de la campaña de invierno (Figuras 22 y 32). Al norte de 42°N los valores de NCT promediados para la capa de mezcla son de 2058 y 2050 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en los giros ciclónicos y anticiclónicos, respectivamente, con un valor promedio de 2053 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Figura 32). Los valores al sur son de 2041 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en

4.3.4 Flujo neto

promedio, con valores mínimos observados en el giro anticiclónico A₂ de alrededor de 2025 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Sin embargo, un elemento importante a tener en cuenta al analizar estos datos es el momento de muestreo (finales de marzo a 12 de abril), siendo la sección suroeste de POMME la última parte en ser muestreada. Durante toda la campaña se observan rápidos incrementos en la fluorescencia en distintas zonas de la región POMME debido al inicio del bloom primaveral (Merlivat et al., 2001) por lo que las condiciones no son constantes en toda el área de muestreo de principio a fin de la campaña y esto afecta a la distribución de NC_T .

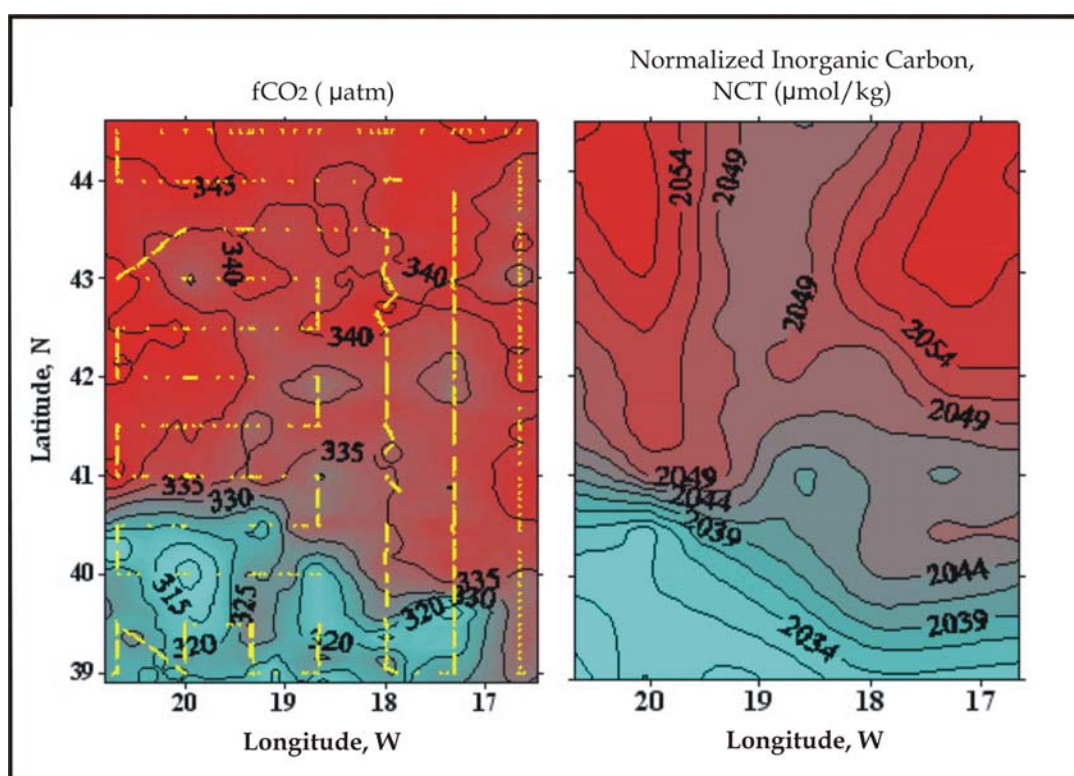


Figura 32.- Seawater surface characteristics during the spring cruise: CO_2 partial pressure (μatm) and C_T normalized to a constant salinity of 35 (NCT , in $\mu\text{mol kg}^{-1}$) averaged for the mixed layer depth. Red indicates higher values while blue reflects lower values in the figures.

De forma similar a lo observado en NC_T , el pCO_2 muestra una tendencia norte sur, con valores que pasan de 342 a 310 μatm (Figura 32). De forma análoga a lo que ocurre en invierno, la presencia de giros ciclónicos no se refleja de forma clara en la distribución de pCO_2 (por ejemplo en 43°N y 42°N a lo largo de 20°W) ya que su efecto neto global es

bajo. Los valores más bajos (de en torno a $300 \mu\text{atm}$) se encuentran en la esquina suroeste de la zona POMME, muestreada ya en condiciones de bloom. Esta tendencia se mantiene después de normalizar a una temperatura constante de 14°C para eliminar cualquier efecto termodinámico en la variabilidad del CO_2 . De hecho, la distribución de NpCO_2 alcanza en la región suroeste su valor más bajo (inferior a $286 \mu\text{atm}$), lo que indica una absorción importante de CO_2 debido a la actividad biológica (bomba biológica). La concentración atmosférica de pCO_2 en promedio es de $372 \pm 2 \mu\text{atm}$ ($x\text{CO}_2 = 376 \pm 1 \text{ ppmv}$) para toda el área POMME, que es un valor similar al valor obtenido en la estación atmosférica de Azores mencionada más arriba ($x\text{CO}_2 = 375.9 \pm 0.3 \text{ ppmv}$).

4.3.2.b.- Situación en verano

Durante la campaña de verano la profundidad de la capa de mezcla se reduce a 20 metros (Figura 20c) y al este de 18°W llega a alcanzar la superficie debido a la presencia de los giros ciclónicos C32 y C31, centrados en $40^\circ\text{N}, 17^\circ\text{W}$ y $43^\circ\text{N}, 17^\circ\text{W}$ respectivamente (Figura 16).

El carbono inorgánico total en la capa de mezcla desciende, de acuerdo con *González-Dávila et al., (2003)* desde los $2104 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la campaña de invierno a los $2059 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la campaña de verano, fundamentalmente debido a la variabilidad en las propiedades físico-químicas (temperatura y salinidad, lo que se conoce como “efecto termodinámico”) y a la actividad biológica. El carbono inorgánico total una vez normalizado, NC_T alcanza valores de $2005 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en verano, lo que supone una diferencia de 50 unidades menos con respecto a los valores obtenidos en la campaña de invierno (Figura 33). Una variabilidad estacional similar ($45 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ año}^{-1}$) se ha observado en el área de Azores utilizando datos de diversas campañas realizadas en distintos años (*Ríos et al., 2005*) y en la estación de series temporales BATS (*Bates, 2001*). Los valores promediados en cada estación se ven afectados por la actividad de

4.3.4 Flujo neto

mesoescala. La presencia de un fuerte giro ciclónico en el área noreste durante el verano, en torno a 43°N, 17°W, con una temperatura y salinidad bajas en los primeros 100 metros hace que los valores tanto de NC_T como de pCO_2 sean mayores que los observados al oeste de 18°W. Al sur de 43°N los valores de pCO_2 en superficie aumentan hasta alcanzar las 400 μatm al sur de 40°N. Valores similares son aportados por *Ríos et al., (2005)* para datos muestreados al sur de 40°N en septiembre de 1998. La presencia de un giro ciclónico cerca de 40°N, 17°W contribuye también a los altos valores observados de pCO_2 y NC_T promediados. Los valores de pCO_2 al norte de 42°N se incrementan en 19 μatm en relación al valor observado en la campaña de primavera. El pCO_2 atmosférico en septiembre de 2001 es de $358 \pm 4 \mu atm$ ($xCO_2 = 366 \pm 2 ppmv$) en este estudio, mientras que en la estación atmosférica de Azores el valor obtenido es de $xCO_2 = 365.7 \pm 0.5 ppmv$, lo que supone 12 μatm menos que los valores observados durante las campañas de invierno y primavera.

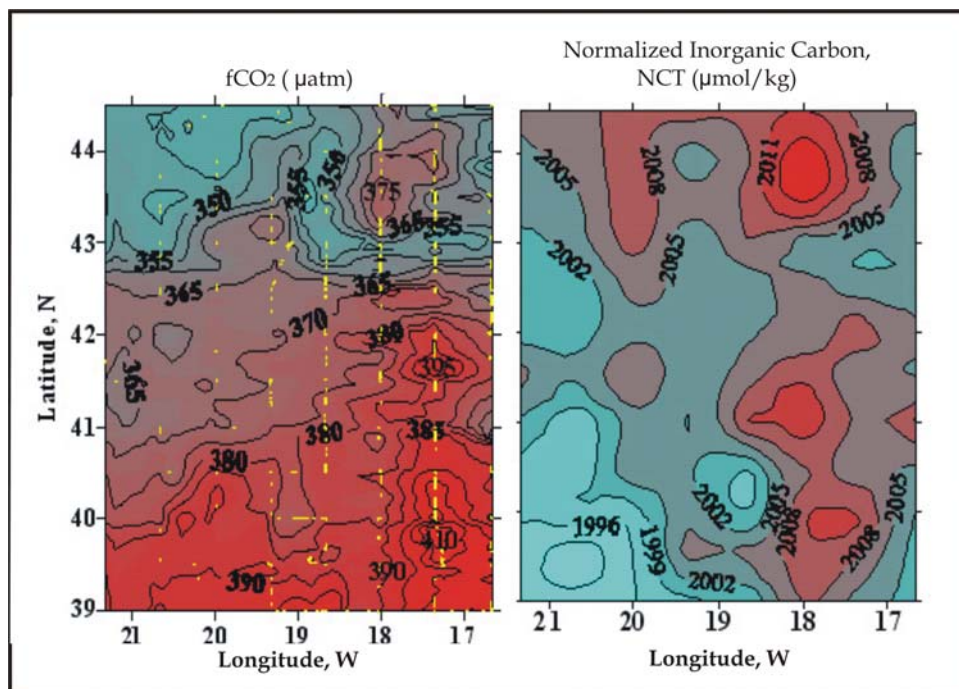


Figura 33.- Seawater surface characteristics during the end of summer cruise: CO₂ partial pressure (μatm) and C_T normalized to a constant salinity of 35 (NC_T , in $\mu mol kg^{-1}$) averaged for the mixed layer depth. Red indicates higher values while blue reflects lower values in the figures.

4.3.3.- Heterogeneidades espaciales y estacionales en la distribución de pCO₂

Para poder analizar las heterogeneidades espaciales que existen entre las tres campañas en el pCO₂ en agua de mar, se ha promediado éste cada 0.5° en latitud, según se refleja en la Figura 34, donde también se han representado los valores atmosféricos promediados de pCO₂.

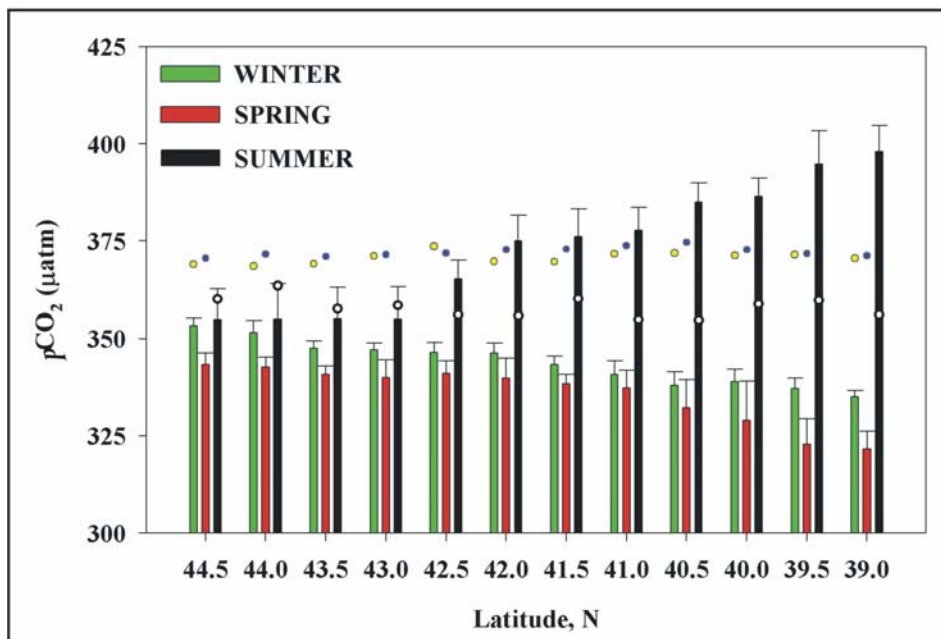


Figura 34.- Bar diagram for averaged continuous underway pCO₂ measurements (µatm) for each season, determined for every 0.5° latitudinal zone. Dotted points are the averaged atmospheric fCO₂ values for each section and season

Tal como se ha descrito más arriba, los valores de pCO₂ en la superficie del océano en invierno son siempre inferiores a los de primavera (5-10 µatm de media), y tanto los valores de invierno como los de primavera son inferiores a los de verano (30-90 µatm de media). Los valores más bajos en invierno y primavera se observan al sur de 41°-42°N; por ejemplo, los valores en 39.5°N presentan diferencias de hasta 20-25 µatm respecto a valores en 42°N. Las diferencias entre estas dos zonas para los valores registrados en la campaña de primavera y los registrados en verano aumentan de 25 µatm hasta 60 µatm.

4.3.4 Flujo neto

Cuando se halla la diferencia entre los valores registrados entre la campaña de abril y la campaña de febrero, los valores de $p\text{CO}_2$ atmosférico son siempre superiores a los valores en el agua de mar, es decir, que el sistema actúa como sumidero. Los gradientes mayores se observan en la zona sur de la región. En verano, sin embargo, la región presenta dos comportamientos diferenciados. Mientras que en la zona al norte de 43°N los valores de $p\text{CO}_2$ atmosférico son superiores a los valores de la superficie del agua de mar, y por tanto la zona actúa como sumidero, la zona al sur presenta gradientes de $p\text{CO}_2$ atmósfera-océano mucho más importantes, observándose diferencias de hasta $35 \mu\text{atm}$ superiores en el océano con respecto a la atmósfera en 39.5°N . Éste área por tanto está actuando como fuente de CO_2 a la atmósfera. Entre las campañas de invierno y primavera no hay ningún momento en que se observe un equilibrio entre el $p\text{CO}_2$ atmosférico y el $p\text{CO}_2$ de la superficie del mar al norte de 42°N , donde se produce la subducción de masas de agua (*Paillet and Arhan, 1996*). Durante la campaña de verano, debido al contenido menor de $p\text{CO}_2$ atmosférico, sí se pueden asumir condiciones de equilibrio al norte de 43°N . En todos los demás casos $\Delta p\text{CO}_2$, definido como $p\text{CO}_{2\text{sw}} - p\text{CO}_{2\text{a}}$, es siempre superior a $15 \mu\text{atm}$ (invierno) o $25 \mu\text{atm}$ (primavera). Las bajas concentraciones de $p\text{CO}_2$ en esta zona pueden atribuirse a la combinación del enfriamiento de aguas cálidas y la absorción biológica de CO_2 en las aguas subpolares, ricas en nutrientes. Los elevados vientos en esta zona de concentraciones de $p\text{CO}_2$ bajas pueden incrementar además la tasa de absorción de CO_2 por parte de las aguas oceánicas.

4.3.4.- Estimación del flujo neto de CO_2 aire-océano

El flujo neto de CO_2 , $F\text{CO}_2$, se ha calculado utilizando la relación de *Wanninkhof (1992)* mencionada más arriba y considerando, o bien la velocidad del viento registrada a bordo del barco oceanográfico, o los vientos ECMWF analizados a 10 metros (datos aportados por el

Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale, LEGOS, Toulouse). Se han utilizado preferentemente los datos de viento ECMWF en lugar de los datos de viento de a bordo debido a las condiciones del viento cambiantes durante los 20-25 días de duración de cada campaña. Se asume que los valores de $p\text{CO}_2$ determinados en cada posición durante las campañas son representativos del valor durante toda la campaña. Tal como se ha mencionado más arriba, los valores determinados al final de la campaña de primavera podrían no ser representativos de la situación al inicio de la campaña. La Figura 35 muestra los valores promedios diarios de FCO_2 en cada campaña para toda la región POMME utilizando cuatro medidas diarias de viento (en intervalos de seis horas) con una resolución de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. Se muestran también los valores promedios obtenidos considerando sólo la zona al norte de 42°N o sólo la zona al sur de 42°N . Los cálculos sugieren que durante la campaña de invierno el océano está incorporando CO_2 con una tasa de $5.55 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, alcanzándose los valores más altos entre el 5 y el 8 de febrero a causa de los fuertes vientos en el área (superiores a 15 m s^{-1}). El flujo medio se reduce a la mitad después del 12 de febrero ($-2.91 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) al producirse un descenso en la velocidad del viento. Las diferencias que se observan entre las zonas localizadas al norte y al sur de 42°N se pueden explicar en función de los valores de $\Delta p\text{CO}_2$ más bajos y no tanto debido a diferencias en la fuerza del viento.

El elevado gradiente de $p\text{CO}_2$ observado en la esquina suroeste de la región durante la campaña de primavera incrementa ligeramente los flujos calculados. Se observa una alta variabilidad en FCO_2 durante los 21 días de campaña debido a la variabilidad del campo de vientos. El flujo de CO_2 varía de -1 a $-16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, con un valor promedio de $-6.73 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para toda la zona. Estas variaciones se deben a cambios en la fuerza del viento. La variabilidad que se observa en los flujos calculados al norte y al sur de 42°N se puede explicar en función de fuertes diferencias en el

4.3.4 Flujo neto

campo de viento; se detectan diferencias de hasta $7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en un mismo día al norte y al sur de 42°N .

Durante la campaña de verano, el área actúa como una fuente débil de CO_2 , emitiendo CO_2 con una tasa media de $1.4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tabla 6). Al norte de 42°N , sin embargo, hay un FCO_2 nulo o débilmente negativo debido a los valores negativos de $\Delta p\text{CO}_2$. Al sur de 42°N , el área actúa como una fuente de CO_2 , con valores medios de $2.9 \pm 2.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ que llegan a alcanzar los $6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gracias a los fuertes vientos (Figura 35 y Tabla 6).

Season/ Cruise	Area	T (°C)	S	Z (m)	$p\text{CO}_2$ (μatm)	C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	FCO_2 ($\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
WINTER	All	13.86	35.806	135	343.1 ± 5.7	2086 ± 5	-5.55 ± 4.4
	North of 42°	13.18	35.709	151	347.9 ± 3.8	2089 ± 3	-4.5 ± 3.9
	South of 42°	14.32	35.873	120	339.8 ± 4.2	2084 ± 3	-6.6 ± 5.2
SPRING	All	14.06	35.781	47	334.2 ± 9.4	2090 ± 4	-6.7 ± 3.3
	North of 42°	13.44	35.727	65	340.9 ± 3.9	2096 ± 6	-6.0 ± 3.2
	South of 42°	14.48	35.819	31	329.4 ± 9.3	2085 ± 3	-7.5 ± 4.1
SUMMER	All	21.87	35.940	28	374.7 ± 8.9	2053 ± 5	1.4 ± 1.0
	North of 42°	20.99	35.772	28	359.9 ± 8.1	2047 ± 7	-0.24 ± 0.16
	South of 42°	22.43	36.048	28	388.4 ± 9.2	2057 ± 4	2.9 ± 2.0

Tabla 6.- Mean temperature (T), salinity (S), mixed layer depth (Z), $p\text{CO}_2$, C_T and air-sea CO_2 flux (FCO_2) values for the three cruises in the whole POMME area and in the regions north and south of 42°N respectively.

Teniendo en cuenta las dimensiones del área POMME ($5.5^\circ \times 4^\circ$) y los 22 días de observaciones de cada campaña se ha estimado que el área está incorporando 0.30 Tg C durante la campaña de invierno, 0.36 Tg C durante la primavera y está emitiendo 0.07 Tg C en verano. Estos valores muestran claramente que el área actúa globalmente como un sumidero de CO_2 atmosférico. Desde finales de abril hasta mediados de mayo, cuando se lleva a cabo la parte 2 de la campaña de primavera (leg 2), la concentración de clorofila aumenta en toda la zona POMME, lo que sugiere un incremento en los valores de $\Delta p\text{CO}_2$ entre el océano y la atmósfera. Las condiciones de viento durante esa segunda parte se mantienen en gran medida similares a las encontradas durante la primera

parte de POMME 2, por lo que los valores de FCO_2 deberían incrementarse.

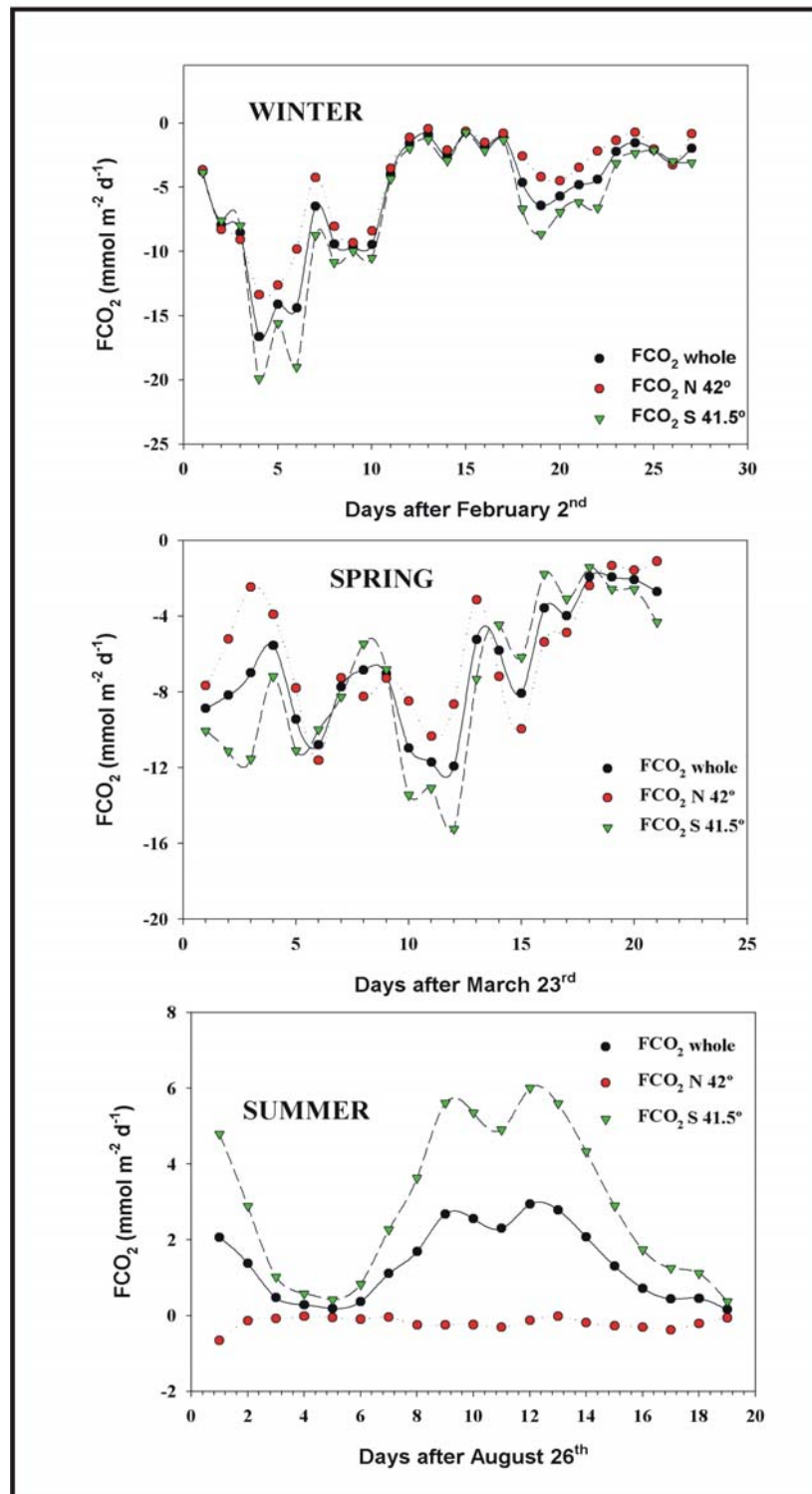


Figura 35.- Temporal evolution of the flux of CO_2 for the three seasons calculated with the appropriate *Wanninkhof (1992)* relationship and considering climatological wind field data (four observations per day in a $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ resolution). For the flux estimates the whole POMME area was divided into two parts: north and south of 42°N .

4.3.4 Flujo neto

Para poder estimar los valores de FCO_2 entre invierno (febrero) y verano (septiembre) se genera una función armónica entre los puntos, forzando un valor mínimo a finales de abril de acuerdo con las determinaciones de las boyas CARIOCA (*Mémery et al., 2005*) (Figura 36). El ajuste se mejora teniendo en cuenta datos de campañas anteriores realizadas en la misma área (proyecto CARINA, <http://www.ifm.uni-kiel.de/fb/fb2/ch/research/carina/>). Para estos datos se asume un incremento similar de pCO_2 de $1.5 \mu\text{atm}$ por año tanto en la atmósfera como en el océano (*Takahashi et al., 2002*) (estos valores corregidos han sido incorporados a los datos utilizados en la Figura 36). Teniendo en cuenta este incremento, nuestros datos y datos de una campaña realizada en septiembre de 1996 (Campaña 74JC9609, Léfèvre-Aiken, CARINA project) difieren en $3.5 \mu\text{atm}$. El coeficiente de velocidad de transferencia para esta campaña de 1996 se ha computado utilizando datos de viento ECMWF integrados para el periodo que el barco pasó en la región POMME (4 días de media). Con todos estos datos, se ha estimado un valor de FCO_2 entre el 1 de febrero y el 15 de septiembre de -0.88 mol m^{-2} , obteniéndose un flujo aire-mar nulo a finales de julio. Este valor promedio corresponde a una absorción de 2.13 Tg C en la región POMME durante 227 días (del 1 de febrero al 15 de septiembre). Asumiendo que el valor en el verano de 2000 es similar al del verano de 2001, utilizando datos de otras campañas y forzando un valor máximo a principios de octubre (teniendo en cuenta valores de temperatura superficial del océano, *González-Dávila et al., 2003*), se estima un valor promedio de absorción de $-1.1 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ (o 2.71 Tg C). El promedio de absorción diario es de $3.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Si se divide nuevamente la zona POMME en dos regiones, una al norte y otra al sur de 42°N , los valores que se obtienen son respectivamente -1.3 y $-1.0 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Según *Takahashi et al., (2002)*, se obtuvo un flujo aire-mar neto anual promedio de $-1 \text{ mol de CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en 1995 en el área POMME.

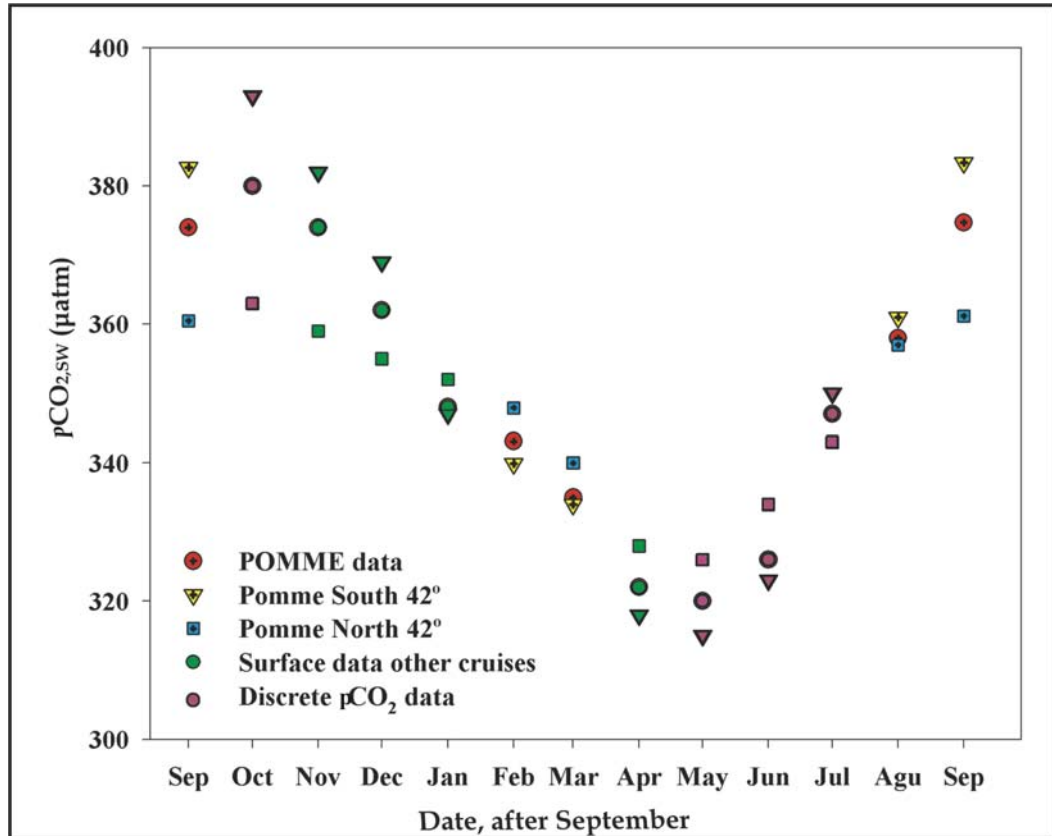


Figura 36.- $p\text{CO}_2$ values used for the annual flux estimates in the POMME region. Open symbols with dots are underway $f\text{CO}_2$ data from POMME cruises, closed symbols correspond with data computed using $f\text{CO}_2$ surface values, and open symbols correspond with data computed using discrete carbon system parameters, both of them from cruises carried out in the area in previous projects (<http://www.ifm.uni-kiel.de/fb/fb2/ch/research/carina>).

4.3.5.- Variaciones temporales de $p\text{CO}_2$

Los cambios temporales que se observan en la capa superficial entre cada campaña en la presión parcial del CO_2 , $\Delta p/\Delta t$, están relacionados con variaciones en los distintos parámetros que afectan a la presión del CO_2 en los océanos. Para estudiar esta variabilidad y los factores que contribuyen a ella (*Poisson et al., 1993*) se ha considerado el efecto de la temperatura superficial del océano en condiciones de química constante ($\delta p/\delta T$) y los cambios en la concentración total de CO_2 en el agua de mar como resultado de los flujos de CO_2 atmósfera-océano manteniéndose el resto de variables constantes ($\delta p/\delta F$). Se añade un término residual, ($\delta p/\delta R$) para incluir los efectos combinados de la actividad biológica, del transporte horizontal y vertical (bombeo de Ekman) y de procesos de mezcla de las

4.3.5 Variaciones temporales de pCO₂

distintas masas de agua que no se explican por cambios en temperatura o por el intercambio atmósfera-océano. Así pues, para calcular este término residual se asumen temperatura e intercambio atmósfera-océano constantes, es decir, que en este término no se consideran las variaciones debidas a la temperatura y al flujo aire-mar, cuyos efectos se cuantifican en los dos términos anteriores. En el caso particular de nuestro estudio, se pueden descartar los procesos de mezcla debido a que la profundidad de la capa de mezcla, Z , siempre disminuye entre cada campaña:

$$\Delta p / \Delta t = (\partial p / \partial T)(\Delta T / \Delta t) + (\partial p / \partial F)(\Delta F / \Delta t) + (\partial p / \partial R)(\Delta R / \Delta t) \quad (46)$$

Las Figuras 31 a 33 demuestran la elevada variabilidad en pCO₂ entre las distintas estaciones, así como la variabilidad espacial en cada estación. Siguiendo un procedimiento análogo al empleado para el tratamiento de los datos de pCO₂, se han considerado los valores promedio de toda el área y los valores de las regiones norte y sur de 42°N. La Tabla 6 resume los valores promedio en la capa de mezcla para cada campaña. La Tabla 7 representa los cambios promediados, observados y determinados para cada parámetro entre campañas. Se calcula el efecto de la temperatura sobre el pCO₂ en condiciones isoquímicas ($\partial \ln pCO_2 / \partial T$) considerando un incremento en función de la temperatura de un 4.23% °C⁻¹ sobre los valores de pCO₂ inicialmente promediados para cada campaña (Takahashi *et al.*, 1993). El cambio diario en el pCO₂ superficial debido el intercambio atmósfera-océano se determina siguiendo el modelo de Bakker *et al.*, (1997) como el producto del flujo promedio de CO₂ para el intercambio atmósfera-océano, F_{av} , el factor tamponante β y el cociente entre el pCO₂ en la superficie del mar y TC_T :

$$(\delta p / \delta F) = F_{av} \cdot \beta \cdot pCO_{2sw} TC_T^{-1} \quad (47)$$

donde β es el factor de Revelle para cada periodo y TC_T (mol m^{-2}) es la cantidad de carbono inorgánico total disuelto en promedio en la capa de mezcla por unidad de área. β se calcula como el cambio relativo de $p\text{CO}_2$ en relación con el cambio relativo de C_T (Poisson *et al.*, 1993):

$$\beta = \partial \ln(p\text{CO}_2) \cdot \partial \ln(C_T)^{-1} \quad (48)$$

TC_T se estima como el producto del C_T promedio en la capa de mezcla, la profundidad de la capa de mezcla y la densidad al inicio de cada periodo, teniendo en cuenta una evolución lineal entre campañas. El flujo atmósfera-océano promedio, F_{av} , se calcula como el promedio de los flujos calculados utilizando la relación de Wanninkhof para el viento medido en cada periodo.

Entre febrero y abril (49 días), el $p\text{CO}_2$ decrece ligeramente, unas $8.9 \pm 6.3 \mu\text{atm}$, con un patrón de descenso similar en toda el área. Además, el incremento en temperatura de 0.2°C así como la entrada de CO_2 incrementan el cambio diario de $p\text{CO}_2$, de forma que se alcanza un valor residual de $-0.38 \mu\text{atm d}^{-1}$ (Tabla 8). Este residuo diario de $p\text{CO}_2$, $(\delta p/\delta R)$, se puede convertir en un cambio diario residual neto de carbono inorgánico disuelto en la profundidad de la capa de mezcla, $R_{p\text{CO}_2}$:

$$R_{p\text{CO}_2} = (\delta p/\delta R) \cdot TC_T \cdot \beta^{-1} \cdot p\text{CO}_{2sw}^{-1} \quad (49)$$

$R_{p\text{CO}_2}$ da un valor de $-19.1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, lo que indica una absorción de 2.3 Tg C en los 49 días en el área POMME ($2.03 \cdot 10^{11} \text{ m}^2$). Este valor es inferior al valor obtenido al norte de 42°N (que suponen el 48% del valor total). Se ha utilizado el cambio residual diario de carbono inorgánico disuelto a partir de $p\text{CO}_2$ debido a la alta resolución de

4.3.5 Variaciones temporales de pCO₂

muestreo en comparación con la baja densidad y los valores de C_T calculados.

Desde finales de marzo hasta septiembre (150 días), el incremento en pCO₂, de hasta 59 μatm al sur de 42°N y de sólo 19 μatm al norte (Tablas 6 y 7) es contrarrestado por un incremento de temperatura de 7.8°C, que supone 0.87 μatm día⁻¹ y por la contribución del intercambio atmósfera-océano. El término residual para toda la zona POMME en este periodo (-2.3 mol m⁻² o -5.66 Tg C) expresado en escala diaria, -15.5 mmol m⁻² d⁻¹, está próximo al valor obtenido en febrero-marzo (-19.1 mmol m⁻² d⁻¹). Sin embargo, la disminución de C_T al norte de 42°N (40 g C m⁻²) duplica a la de la zona sur y representa un 68% de la disminución total.

Para poder conocer mejor los procesos responsables de estos resultados conviene estudiar los cambios residuales en la capa de mezcla que corresponden a los efectos de transporte vertical y horizontal, U+H, y a la actividad biológica (*Bakker et al., 1997*) entre las campañas de invierno y primavera. El largo periodo transcurrido entre la campaña de primavera y la de verano, añadido a los flujos, entradas de agua y condiciones físicas cambiantes en toda la región POMME, hacen que el cálculo de las distintas contribuciones no sea apropiado en este caso.

4.3 FLUJOS ATMÓSFERA-OCÉANO

Season/ Cruise	Area	Δt (d)	Z (m)	ΔT (°C)	$f\text{CO}_2$ (μatm)	$\Delta f\text{CO}_2$ (μatm)	β	C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	ΔC_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	FCO_2 ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	TC_T (mol m^{-2})
WINTER - SPRING	Whole	49	91	0.2 ± 0.3	338.6 ± 7.6	-8.9 ± 6.3	10.7	2088 ± 6	3.9 ± 6.2	-6.2 ± 4.1	196
	North 42°	49	108	0.24 ± 0.3	344.4 ± 3.8	-7.0 ± 3.8	11.0	2094 ± 4	7.0 ± 5.2	-5.2 ± 3.5	232
	South 42°	49	76	0.17 ± 0.4	334.6 ± 6.8	-10.4 ± 7	10.5	2084 ± 5	0.9 ± 5.2	-7.1 ± 4.4	163
SPRING - SUMMER	Whole	150	38	7.8 ± 0.6	354.4 ± 9.9	40.3 ± 21	10.7	2072 ± 9	-37 ± 16	-2.7 ± 4.8	81
	North 42°	150	46	7.6 ± 0.5	350.4 ± 8.9	19 ± 15	10.9	2072 ± 8	-50 ± 9	-3.1 ± 4.8	98
	South 42°	150	30	7.9 ± 0.5	358.9 ± 9.8	59 ± 14	10.5	2071 ± 7	-28 ± 13	-2.2 ± 4	64

Tabla 7.- Changes of surface water properties in between cruises for the POMME area and for the regions north and south of 42°N. For the calculations, the time interval Δt , averaged values between cruises for the mixed layer depth (Z), $p\text{CO}_2$ in seawater, and changes in temperature and in the $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$), the Revelle factor for the experimental conditions, the average air-seawater flux following (FCO_2), and the average amount of total dissolved inorganic carbon in the mixed layer per area unit (TC_T), were used.

4.3.5 Variaciones temporales de pCO₂

	Section	$\Delta p/\Delta t$ ($\mu\text{atm d}^{-1}$)	$(\delta p/\delta t)_T$ ($\mu\text{atm d}^{-1}$)	$(\delta p/\delta t)_F$ ($\mu\text{atm d}^{-1}$)	$(\delta p/\delta t)_R$ ($\mu\text{atm d}^{-1}$)	$R_{p\text{CO}_2}$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	U+H ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	NCP ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	
								Model	Experimental
SPRING - WINTER	All	-0.18	0.059	0.144	-0.38	-19.1	-7.6	27	43 ± 20
	North 42°	-0.14	0.072	0.108	-0.32	-18.2	-10.9	29	60.4
	South 42°	-0.21	0.050	0.192	-0.45	-19.2	-3.3	22	38.4
SUMMER - SPRING	All	0.27	0.87	0.159	-0.76	-15.5			
	North 42°	0.13	0.87	0.152	-0.89	-22.1			
	South 42°	0.39	0.87	0.165	-0.64	-10.4			

Tabla 8.- Observed daily changes of pCO₂ ($\Delta p/\Delta t$) from Table 7 related to the expected changes of the sea surface warming ($\delta f/\delta T$) (pCO₂ data from each cruise extracted from Table 6) together with the air-sea exchange ($\delta f/\delta F$). The residual daily change of pCO₂ ($\delta p/\delta R$) converted to a net residual daily change of dissolved inorganic carbon $R_{p\text{CO}_2}$ corresponds to the effects of horizontal and vertical advection (H+U) and biological activity (expressed as a net community production, NCP). Only the contributions of the spring and winter cruises have been considered.

El campo 2D de corriente de advección horizontal promediado en el tiempo se calcula teniendo en cuenta las componentes zonal y meridional promedio de la corriente en la capa de mezcla (Giordani *et al.*, 2005b). Se tiene en consideración también la velocidad vertical (en metros/día) en la base de la capa de mezcla, incluyendo el bombeo de Ekman (Figura 37). No obstante, la contribución de la velocidad vertical en la escala de toda la zona POMME es despreciable durante los 49 días que transcurren entre las campañas de invierno y primavera. La velocidad vertical produce una profundización de sólo 1 metro en la capa de mezcla, mientras que el decrecimiento de la misma entre las campañas es de más de 80 metros (Tabla 6), de ahí que sea despreciable. El transporte vertical en la base de la capa de mezcla, por otro lado, provoca un desplazamiento en la columna de agua que alcanza desplazamientos máximos de 65 metros. Esto se explica en función de la presencia de los giros en la zona del frente de subducción en 41°N. El transporte horizontal desplaza agua hacia fuera de la zona POMME y también hace que penetre agua de las zonas circundantes. Dado que no existen datos de carbono inorgánico disponibles de fuera de la zona POMME, solo se considerará en el estudio el agua de mar que permanece dentro del área durante los 49 días que transcurren entre las dos campañas. Se calcula la posición de una masa de agua inicial en la campaña de invierno después de los 49 días, teniendo en cuenta la resolución $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ en las corrientes de advección horizontal. Para calcular la tasa de cambio de C_T debida a la advección horizontal, se utiliza la diferencia en la concentración de carbono inorgánico disuelto de esta masa de agua entre las dos posiciones durante el invierno (Tabla 7). De los 120 puntos considerados inicialmente en la malla, sólo 30 de ellos (de los cuales 12 al norte de 42°N) permanecen dentro de la región POMME tras los 49 días. Estos son los puntos que se han utilizado para estimar el término de advección horizontal. El reducido número de datos podría incrementar la incertidumbre en la estimación del transporte, no obstante, si se asume un valor promedio de C_T para los puntos ubicados

4.3.5 Variaciones temporales de pCO₂

fuera de la zona POMME, al norte de 42°N (2094 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, Tabla 7) y al sur de 42°N (2084 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, Tabla 7), sólo se observa un 10% de variabilidad. El término de advección horizontal (Tabla 8) se debe fundamentalmente al alto gradiente de C_T determinado para el agua de mar que estaba originalmente al norte de 42°N y a una velocidad horizontal mayor. Esto explica porqué los valores de la contribución advectiva en la región al norte de 42°N ($-10.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) son considerablemente mayores que los obtenidos para la región al sur de 42°N ($-3.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), mientras que a nivel global para toda la región POMME el valor obtenido es de $-7.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Por tanto el transporte advectivo es responsable de aproximadamente un 34% del cambio temporal estimado para toda la región POMME, suponiendo un 42.7% y un 20.1% en la zona al norte y al sur de 42°N respectivamente.

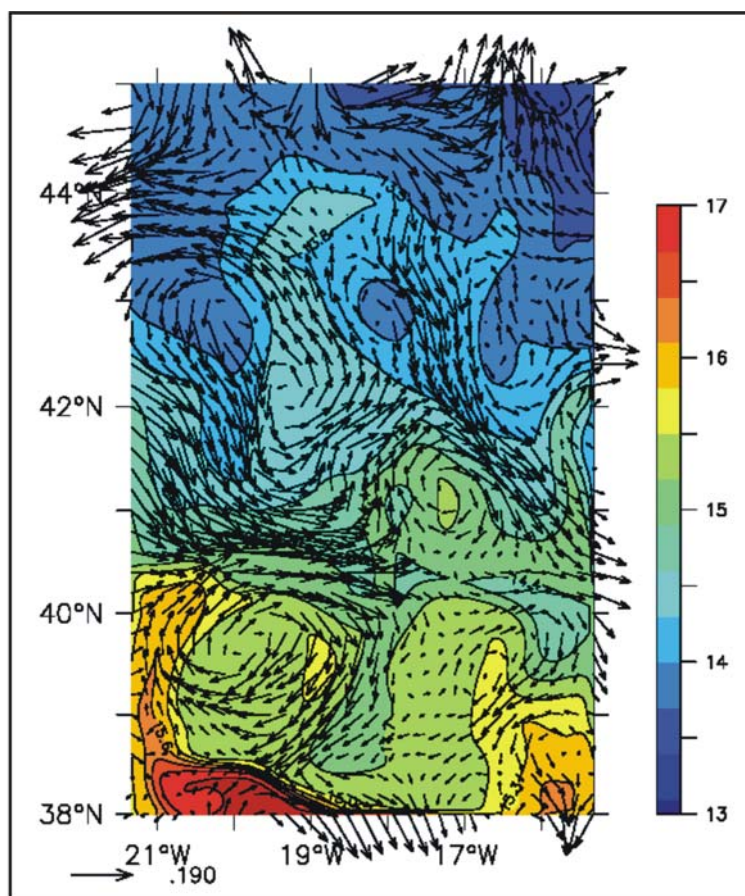


Figura 37.- Sea Surface Temperature and surface current considering vertical diffusion and Ekman advection (*Giordani et al., 2005a*).

4.3.6.- Procesos biológicos y pCO₂

Respecto a la actividad biológica, el consumo de C_T por el fitoplancton en las aguas superficiales explica el residual negativo que se obtiene. Una vez consideradas las contribuciones de las advecciones vertical y horizontal al término residual de la ecuación 46, el valor remanente es debido a los cambios en el contenido en carbono debido a la actividad biológica, es decir, que representa la tasa de producción comunitaria neta (Net Community Production, NCP) en la capa de mezcla de la zona. *Maixandeu et al., (2005)* han determinado la tasa de producción comunitaria neta integrada en los primeros 100 metros durante la parte 2 de cada campaña (leg 2). En esta segunda parte de las campañas se muestrean cuatro estaciones, en el intervalo entre las campañas principales de invierno y primavera. La producción comunitaria bruta (Gross community production GCP) se determina a través de experimentos de incubación con oxígeno (24 horas). Este método da como resultado un valor de $71 \pm 16 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para la zona POMME. La respiración comunitaria en la oscuridad (dark community respiration, DCR) por otro lado, produce un incremento en la concentración de carbono de $31 \pm 14 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ utilizando la relación $R_c = -\Delta O_2 : \Delta C = 1.41$ (*Fraga et al., 1998*). El valor de NCP que hemos determinado para el área durante este periodo es de $43.3 \pm 20 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tabla 8), que está próximo al valor medido a finales de abril (parte 2 de la campaña de primavera): $46 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. No obstante, la GCP aumenta hasta $112 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (*Maixandeu et al., 2005*). *Merlivat et al., (2001)* han demostrado que el florecimiento empezó en toda la zona a finales de marzo, haciéndose mucho menos intenso hacia finales de mayo (excepto en el extremo norte). *Chipman et al., (1993)* describen un valor de NCP durante las horas de luz y sin tener en cuenta el tiempo de respiración de $83 \pm 17 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ durante el proyecto North Atlantic Bloom Experiment en 47°N durante abril-mayo 1989, lo que concuerda con los valores de GCP determinados durante el proyecto POMME. No obstante, *Fernández et al., (2005b)* han

4.3.6 Procesos biológicos

mostrado como los valores de producción primaria integrada determinada a través de experimentos de asimilación de ^{13}C (12 horas de incubación) para estaciones de las campañas de invierno y primavera (parte 1) presentan valores superiores en zonas de interacción entre giros y frentes y dentro de los giros con concentración mayor de nutrientes que estaciones no afectadas por estos fenómenos. Las cuatro estaciones seleccionadas durante la parte 2 de las campañas para la determinación de NCP se ubican en estas áreas, por lo que el valor obtenido ($43 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) debe considerarse como el máximo valor para el área en marzo.

La aplicación del modelo definido por la ecuación 46 para caracterizar la variabilidad del CO_2 en aguas superficiales permite la obtención de tasas de NCP integradas en el tiempo para la capa de mezcla y además sirve de soporte para los cálculos de la contribución de la advección al cambio en las concentraciones de carbono inorgánico disuelto entre campañas. El modelo predice que la NCP hace disminuir el carbono inorgánico en la capa de mezcla en unos $28 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ durante las campañas de invierno y primavera, con reducciones mayores al norte de 42°N que al sur, lo que está relacionado con la variabilidad latitudinal en la producción primaria (*Fernández et al., 2005b*). Este valor concuerda con el valor máximo de NCP determinado ($43 \pm 20 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). El modelo considera que la contribución de la advección utilizando corrientes medias modelizadas sólo es aplicable a masas de agua que se mueven dentro del área en estudio y desprecia el término de velocidad vertical. Estos dos factores pueden explicar también la diferencia observada; no obstante, el modelo predice las distintas contribuciones al contenido observado, incluyendo una NCP promedio de $28 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, lo que la convierte en el factor que más contribuye a la tasa de cambio del pCO_2 en agua de mar en la región POMME entre febrero y abril de 2001.

Paillet and Mercier (1997), Da Costa et al. (2005), Le Cann et al., (2005) y Mémery et al., (2005) han descrito la subducción que tiene lugar en la zona. Estos autores han cuantificado las tasas de subducción anual, S_{ann} , como el flujo de volumen anual promedio por unidad horizontal a través de la base de la capa de mezcla más profunda de invierno, de entre 50 y 100 metros por año en el giro subtropical central, incrementándose a 100-200 m año^{-1} al aproximarse a 45°N , 15°W (donde se ubica la región POMME). Estos valores corresponden también a la región de formación de agua modal subtropical, asociado con el giro hacia el sur de una parte de la corriente del Atlántico Norte, con densidades de salida de 26.9 a 27.1. Según *Da Costa et al., (2005) y Mémery et al., (2005)* la tasa de subducción anual para la zona POMME al norte de 42°N (donde se produce la subducción) es de 0.32 SV (para un área de $1.0 \cdot 10^{11} \text{ m}^2$). La concentración de carbono inorgánico en la capa de mezcla a finales de invierno es de $C_{\text{T,w}} = 2090 \pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$, disminuyendo en la campaña de verano hasta $2060 \pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$. La cantidad de carbono inorgánico subducido en el área a finales de invierno, $C_{\text{T,s}}$, se puede calcular considerando que $C_{\text{T,s}} = C_{\text{T,w}} \cdot \rho \cdot S_{\text{ann}}$, con lo que se obtiene un valor de $0.25 \text{ Pg C año}^{-1}$. Esta cantidad de carbono inorgánico disuelto supone aproximadamente un 10% del sumidero oceánico neto global ($2.2 \pm 0.7 \text{ Pg C año}^{-1}$) descrito por *Takahashi et al., (2002)* para el año 1995. Este valor supone sobre todo una estimación del orden de magnitud y revela que esta área juega un papel importante en el transporte de CO_2 disuelto al interior del océano.



Capítulo 4.4

**VARIABILIDAD DE ALTA
FRECUENCIA EN C_T
SUPERFICIAL**

4.4.- Variabilidad de alta frecuencia en Carbono inorgánico total en superficie -Boyas CARIOCA

La alcalinidad total de las aguas superficiales presenta un comportamiento similar al de la salinidad, tal como se observa en la Figura 38, que muestra la alcalinidad frente a los valores de salinidad superficial medidos durante las campañas de POMME. El comportamiento lineal se explica debido a que el HCO_3^- es uno de los componentes principales del agua de mar, y la relación HCO_3^- -salinidad se mantiene prácticamente constante.

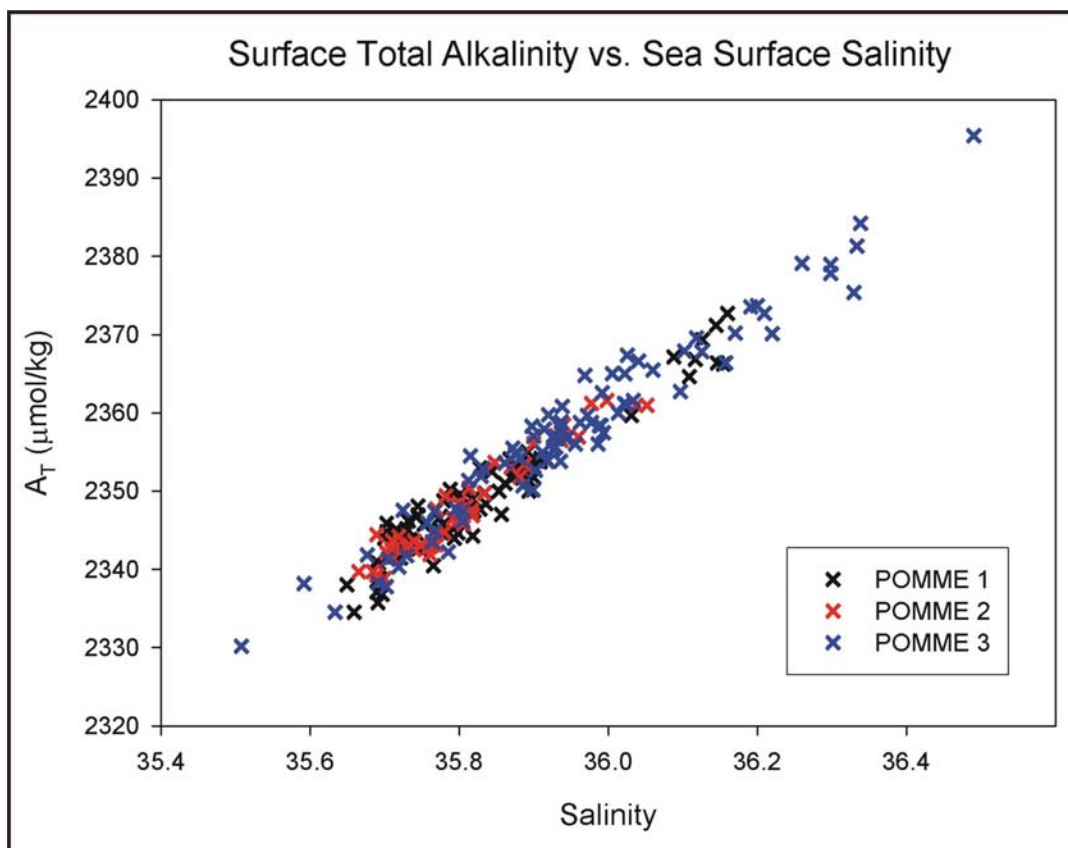


Figura 38.- Surface total alkalinity ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) versus salinity for the values obtained during sampling in each cruise.

4.4.1 Detección de afloramientos

Teniendo en cuenta los resultados reflejados en la Figura 38, es posible establecer una relación experimental entre los valores superficiales (<10 m) de medidas puntuales de salinidad y de alcalinidad total válida para la región POMME durante el tiempo de muestreo (2001):

$$A_T = 107.5 + 62.59 * S \quad (r^2 = 0.92, n = 212, \text{std. error: } \pm 2.25 \mu\text{mol kg}^{-1}) \quad (50)$$

Esta expresión nos permitirá calcular los valores de alcalinidad superficial a partir de valores de salinidad medidos en continuo para las aguas superficiales atravesadas por el buque oceanográfico.

Las boyas de deriva CARIOCA (sección 3.4), cuyo investigador responsable es la Dra. Liliane Merlivat toman medidas de salinidad y de pCO₂ de manera continua. Las medidas realizadas en las estaciones aportan datos puntuales de la situación en el momento de muestreo, pero podrían no ser representativas de la situación durante toda la campaña. Por eso resulta interesante realizar una comparación con medidas de carbono tomadas en un mismo punto pero en distintos momentos y así verificar que los resultados son extensibles a la duración de cada campaña. Por otro lado una colaboración entre el grupo de la Dra. Merlivat y el grupo QUIMA permitió hacer un estudio de la variabilidad de alta frecuencia del carbono inorgánico total en superficie, calculado a partir de los datos de pCO₂ de las boyas CARIOCA y de los datos de salinidad registrados por las mismas transformados en A_T a través de la ecuación 50. Los datos recogidos en los muestreos de las estaciones se utilizan para comprobar la bondad de los datos calculados a partir de medidas de las boyas y como apoyo fundamental para explicar los fenómenos observados. La Tabla 9 muestra los resultados de la comparación entre los valores obtenidos en el barco y los recogidos por las boyas.

	Ship				Buoy			
	1	2	3	4	P1	P2	P3	P4
Date	17/Feb	13/Feb	08/Feb	10/Feb	18/Feb	14/Feb	09/Feb	11/Feb
Hour	20h26	17h47	21h35	17h18	3h00	0h00	4h00	0h00
pCO ₂ (µatm)	333.7	338.7	352.4	347.0	335.0	339.6	351.0	348.7
SST (°C)	14.58	14.75	13.37	12.91	14.15	14.80	13.29	12.87
SSS	35.880	35.895	35.758	35.703	35.857	35.896	35.770	35.700
pCO ₂ (µatm)								
Ship-Buoy	+1.3	+0.9	-1.4	+1.7				

Tabla 9.- pCO₂ values (µatm) measured on board the ship and registered by each of the buoys at the moment of deployment when the ship was in the same location as the buoys and difference between these values

Como parte del proyecto POMME, se lanzaron en la región cuatro boyas CARIOCA. Estas boyas están diseñadas para trabajar como aparatos de deriva lagrangianos y miden la presión parcial de CO₂, salinidad, temperatura superficial del agua de mar y fluorescencia en la superficie del océano, así como el módulo de la velocidad del viento y la temperatura atmosférica. Las medidas se realizan a dos metros de profundidad. Junto con los datos extraídos de estas boyas, en este trabajo se hace uso ocasionalmente de los datos registrados por boyas MARISONDE que se encontraban en las cercanías de las boyas CARIOCA. Las boyas MARISONDE son instrumentos de deriva especialmente diseñados para, entre otras cosas, realizar estudios de profundidad de la capa de mezcla. Las boyas miden la presión atmosférica, la temperatura del aire, la velocidad del viento y la temperatura del mar a 11 niveles diferentes gracias a una cadena de termistores que puede tener una longitud de entre 150 y 200 metros (Figura 39), (Memery *et al.*, 2005, Reverdin *et al.*, 2005)

4.4.1 Detección de afloramientos



Figura 39.- MARISONDE buoy deployed during POMME 1

Las cuatro boyas Carioca (P1, P2, P3, P4) fueron inicialmente lanzadas durante la campaña oceanográfica POMME1 y estuvieron activas durante distintos periodos de tiempo. La localización exacta y la fecha en que cada una fue lanzada se indican en la Tabla 10. Cada boya está identificada a su vez por un localizador de tipo Argos. Por cuestiones de simplicidad, se asigna un color distinto a cada boya y los datos de cada una se representarán de manera sistemática en dicho color. Las boyas P1 y P2 fueron lanzadas en la región sur de la zona POMME, mientras que P3 y P4 se lanzaron en el norte (Figura 40).

La trayectoria total seguida por cada boya puede observarse en la Figura 40. Las cuatro boyas estuvieron activas durante un periodo de tiempo que en todos los casos rebasó el periodo invernal en que fueron lanzadas. Un problema acontecido con la boya P2 hizo que ésta dejara de enviar datos a partir del 30 de marzo (día juliano 89). Tras ser recuperada,

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

la boya fue lanzada de nuevo el 25 de abril, permaneciendo activa hasta finales de agosto.

Buoy number and Argos ID	Colour used for buoy	Latitude	Longitude	Date of deployment
P1-13060	Red	41.08N	18.57W	18/02/2001
P2-03739	Blue	40.49N	18.01W	14/02/2001
P2-03739	Blue	41.60N	19.72W	25/04/2001
P3-03740	Green	44.51N	19.25W	09/02/2001
P4-01110	Black	43.55N	17.32W	11/02/2001

Tabla 10.- Number and Argos ID for each buoy, identifying colour, position and date of deployment

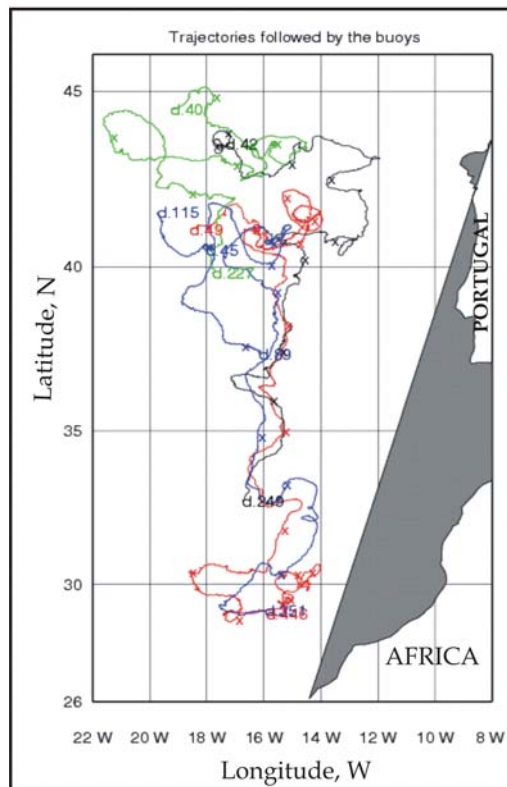


Figura 40.- Trajectories followed by each buoy during the POMME project. Buoy P1 is plotted in red, P2 in blue, P3 in green and P4 in black. The day of deployment is indicated in the plot. Several marks have been added to the trajectories to give an idea of the time scale starting on decimal day 80. The two blue lines for buoy P2 indicate, respectively, the first trajectory followed (the shorter line) and the one followed when the buoy was deployed again on day 115 after being recovered (the longer line)..

4.4.1 Detección de afloramientos

Las medidas de salinidad se transforman en medidas de alcalinidad de acuerdo con la ecuación 50. Para calcular los valores de carbono inorgánico total se utilizan los datos de $p\text{CO}_2$ medidos y los de alcalinidad calculados. En los cálculos se emplean las constantes de disociación del carbonato K_1 y K_2 propuestas por *Lueker et al. (2000)*. Estas constantes se calculan a partir de las constantes de disociación del ácido carbónico en agua de mar propuestas por *Mehrbach et al. (1973)*, que estos autores ajustan para poder utilizarlas a partir de datos de temperatura y salinidad. Para ello, los autores realizaron una serie de experimentos en condiciones de salinidad y temperatura determinada y hallaron las siguientes expresiones para K_1 y K_2 :

$$pK_1 = 3633.86/T - 61.2172 + 9.67770 \ln T - 0.011555 S + 0.0001152 S^2 \quad (51)$$

$$pK_2 = 471.78/T + 25.9290 - 3.16967 \ln T - 0.01781 S + 0.0001122 S^2 \quad (52)$$

A partir de estos valores y del $p\text{CO}_2$ registrado por las boyas se calcula el carbono inorgánico total. La Figura 41 muestra los valores de carbono total obtenidos a lo largo de todo el periodo en que las boyas estuvieron operativas. La boya P4, incorporaba un sensor de pH adicional, que aportó medidas durante todo el periodo en que la boya estuvo activa. Las medidas de pH se transforman más tarde en valores de C_T . El sensor de $p\text{CO}_2$ de la boya P4, sólo estuvo activo durante los primeros 18 días. Por esta razón aparecen dos curvas para la boya P4. La primera, una línea negra continua, representa los valores de carbono total calculados a partir de valores de pH y salinidad; la segunda, una línea discontinua negra más corta, muestra los valores obtenidos a partir del sensor de $p\text{CO}_2$. Siempre que sea posible, se utilizan los valores del sensor de $p\text{CO}_2$ para mantener una mayor coherencia con respecto a los datos del resto de boyas. La diferencia media entre las dos formas de obtener el valor de C_T es de $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

El tipo de datos que suministran estas boyas permite la detección de estructuras de mesoescala, así como la realización de un estudio de la variabilidad de alta frecuencia registrada en los valores de C_T obtenidos durante los periodos de invierno y primavera de 2001 (ya que después, las boyas derivaron muy lejos de la región POMME).

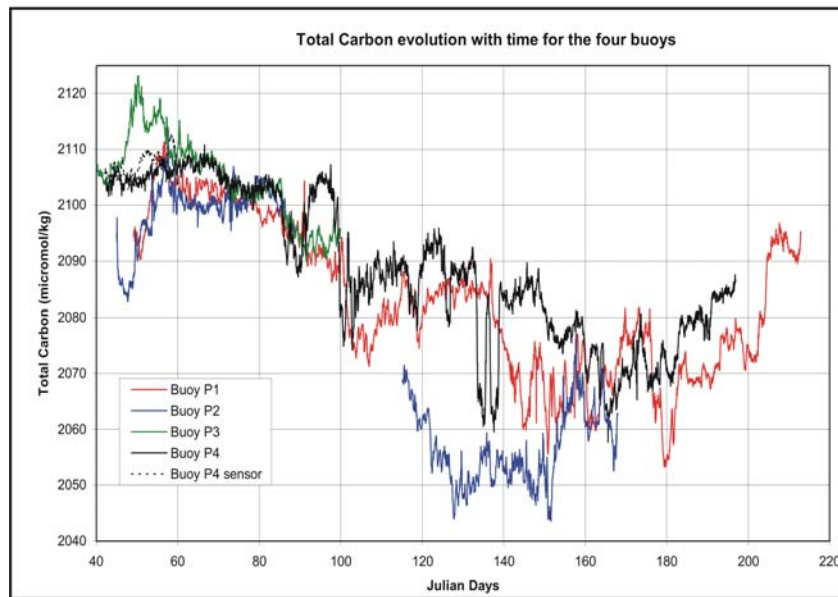


Figura 41.- Evolution of C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) values for the four buoys during the POMME project. Buoy P1 is plotted in red, P2 in blue, P3 in green and P4 in black. The two blue lines indicate the values obtained for buoy P2 for the two periods of time that it was active. There are two black lines for P4 indicating the values obtained through the $p\text{CO}_2$ sensor (dashed line) and calculated from pH (solid line). Both data were later transformed into C_T with the help of the recorded salinity values.

4.4.1.- Detección de afloramientos

Consideraremos que el periodo de invierno llega hasta el día juliano 80 (es decir, hasta el 21 de marzo). La Figura 42a muestra las trayectorias descritas por las boyas durante el periodo de interés. Las posiciones de las estaciones muestreadas por los buques Atalante y d'Entrecasteaux que están próximas a las trayectorias de alguna de las boyas se han indicado también en la figura. La posición de las boyas en determinados días está especificada también para dar una referencia del intervalo de tiempo o para señalar la posición de la boya cuando un evento particular tiene

4.4.1 Detección de afloramientos

lugar. Durante los cerca de 40 días considerados, las cuatro boyas permanecen dentro de los límites del área POMME. En términos generales, asumiremos que la actividad biológica durante este periodo puede considerarse despreciable, ya que su importancia relativa es bastante pequeña (ver sección 4.4.3 para un caso particular).

La Figura 42b muestra los valores de carbono inorgánico total disuelto calculados a partir de los datos de $p\text{CO}_2$ y salinidad para las cuatro boyas durante el periodo de estudio, así como los datos de carbono total obtenidos para la boya P4 a partir de datos de pH y salinidad. Las flechas indican momentos aislados en que se observó una señal relacionada con un cambio en la actividad biológica (sección 4.4.3). El color de las flechas indica la boya en que se observó la señal. En esta figura se aprecia el comportamiento similar que presentan las boyas P1 y P2, ambas lanzadas en la misma zona sur de la región POMME, bien diferenciado del que presentan las boyas P3 y P4, lanzadas en el norte. Es interesante también observar cómo los valores de la boya P4 permanecen casi constantes en todo el periodo considerado. Los valores de las boyas parecen seguir dos tendencias, una para las boyas situadas al norte, y otra para aquellas que están al sur. Las Figuras 42c y d muestran los valores registrados por las boyas en un gráfico temperatura-salinidad y C_T -salinidad, respectivamente, hasta el día juliano 60. P1 y P2, registran valores de carbono inorgánico disuelto total más bajos, frente a valores de salinidad y temperatura altos, y se mueven en la región sur de POMME, mientras que P3 y P4 muestran valores de carbón más altos, se mueven en aguas más frías y menos salinas y están restringidas a la zona norte. Además, la boya P4 muestra un comportamiento relativamente homogéneo, con todos los valores concentrados en un mismo rango. Las boyas P3 y P4 fueron lanzadas al norte del frente de subducción. P1 y P2 fueron lanzadas al sur del frente de subducción, situado aproximadamente en 41°N , si bien P1 está prácticamente sobre el frente y

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

se mueve a lo largo de éste. La boya P2, por otro lado, se movió hacia el sur, alejándose del frente.

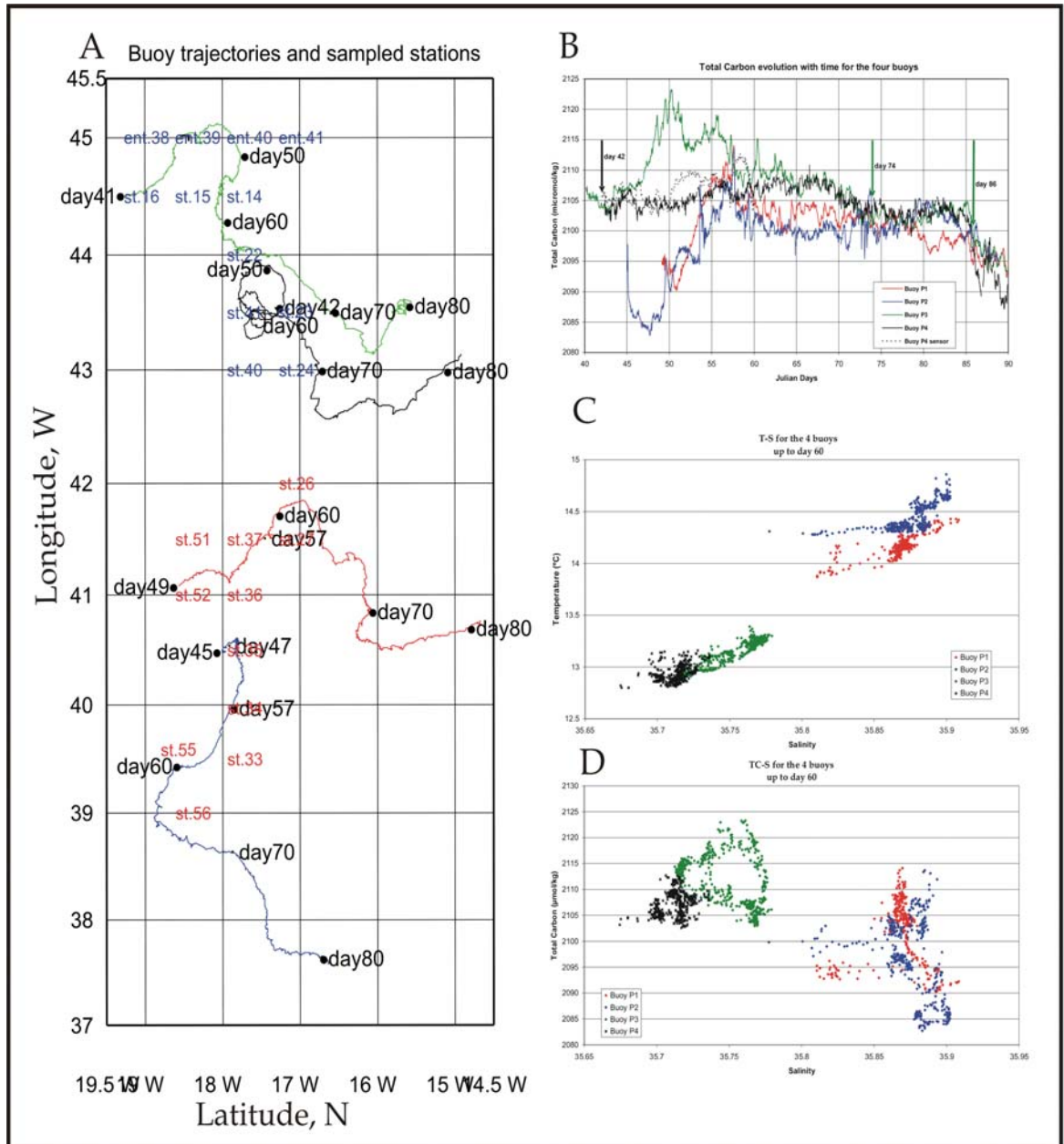


Figura 42.- A) Trajectories followed by the four buoys during the winter period. Buoy P1 is plotted in red, P2 in blue, P3 in green and P4 in black. Days of interest either for events taking place or for scale reference are also marked. Several hydrological stations sampled during leg 1 of POMME1 have been added; those in the north are in blue (colder waters), whereas those in the south are in red (warmer waters). Stations sampled by the l'Atalante ship have been identified as *sta.* followed by the number of the station; stations sampled by the d'Entrecasteaux ship (which only have temperature and salinity data) are identified as *ent.* followed by the number of the station. B) Evolution of C_T values ($\mu\text{mol/kg}$) for the four buoys in the same period. C) Temperature ($^{\circ}\text{C}$)-salinity for the four buoys, until Julian day 60. D) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) - salinity for the same period.

4.4.1 Detección de afloramientos

4.4.1.a.- Casos individuales de las boyas

Antes de entrar en la discusión de las estructuras detectadas en cada boya, es conveniente realizar un estudio previo para validar los datos extraídos de las mismas en relación con los datos de las estaciones muestreadas. Para ello se comparan los valores de C_T calculados a partir de datos registrados por las boyas con datos calculados a partir de mediciones de estaciones próximas a la zona de lanzamiento de cada una, que se muestrearon tras cada lanzamiento (Figura 43). El color de cada perfil identifica la estación muestreada con la boya lanzada. Se han representado sólo las primeras seis horas de datos registrados por cada boya. La figura evidencia la concordancia entre las dos fuentes de datos (particularmente los primeros datos registrados por las boyas, cuando éstas estaban próximas a la posición de muestreo), lo que posibilita recurrir a datos de perfiles cuando sea preciso realizar verificaciones. La mayor deriva en los datos se observa para la boya P2, que fue lanzada en el área del frente y por tanto experimentó una notable variación en el contenido en carbono total registrado en las primeras horas.

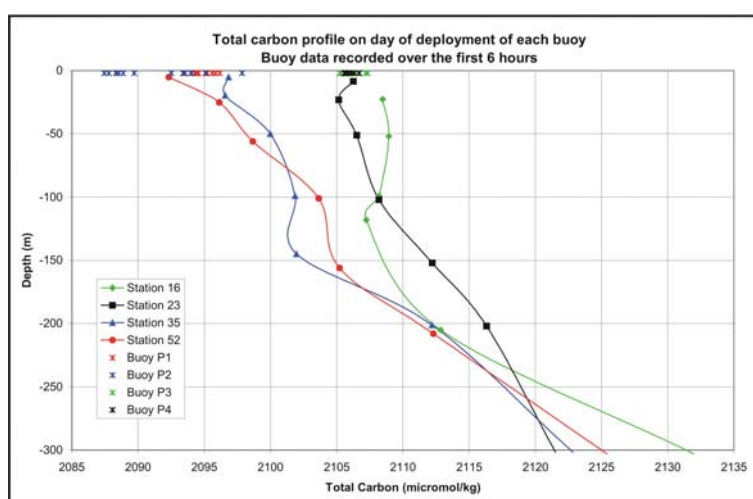


Figura 43.- C_T profile for the stations closest to the buoys on the day of deployment. The colour code indicates which station was closest to each buoy: red for the station closest to P1, blue for the station closest to P2, green for the one closest to P3 and black for the station closest to P4. The data from the buoy are those recorded on the first 6 hours after deployment.

4.4.1.a.- Boya P2

Para poder estudiar las causas de la variabilidad que se detecta utilizamos un modelo diseñado por Guy Caniaux. Este modelo realiza predicciones de valores de temperatura, salinidad y profundidad de la capa de mezcla (MLD) a lo largo de las trayectorias seguidas por las boyas a partir de datos atmosféricos registrados por las mismas y teniendo en cuenta la posición de la boya de forma similar a como se describe en *Caniaux et al., (2005b)*. La Figura 44 muestra una comparación entre los valores de temperatura superficial del océano (SST, °C) y salinidad predichos por el modelo y los valores registrados con la boya. El ciclo diario de temperatura medio presenta una variación de 0.07°C entre los valores medidos por la boya y los predichos por el modelo de manera promedia, aunque hay importantes desviaciones de este valor medio centradas en torno al día 57. Con respecto a la salinidad, el modelo no consigue aportar una predicción ajustada o fiable de la variabilidad en salinidad, debido a que la salinidad no está controlada únicamente por factores atmosféricos, que son los que utiliza el modelo para realizar las predicciones.

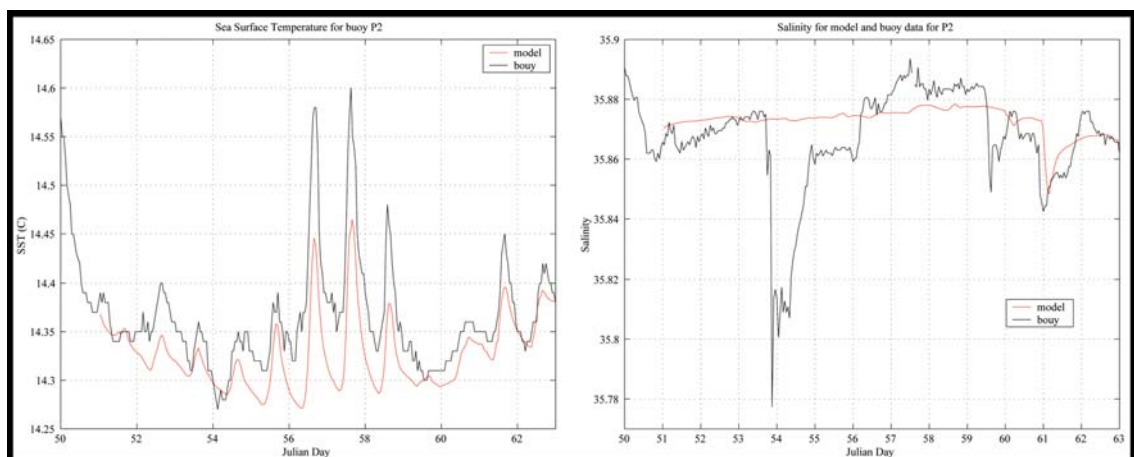


Figura 44.- A). Sea Sea Surface Temperature ($^{\circ}\text{C}$, in black) registered by buoy P2 during the time of validity of the model predictions (in red). B) Salinity data registered by P2 and predicted by the model up to Julian day 63 with the same colour code.

4.4.1 Detección de afloramientos

Los valores de C_T calculados y la temperatura medida por la boya P2 durante el periodo de estudio, así como C_T frente a salinidad se grafican en la Figura 45. El registro de valores de carbono total muestra dos picos alrededor de los días julianos 53 y 57.

El primer pico viene marcado por un descenso tanto en la temperatura superficial como en salinidad. Se observa un ligero retraso en el descenso en salinidad con respecto a la temperatura de cuatro horas. Este efecto produce que en el mismo momento tenga lugar una disminución en densidad (Figura 45). Estos indicios apuntan a la existencia de un afloramiento en la zona. Para confirmar esta hipótesis se puede hacer uso de los datos de los perfiles muestreados en el área en la que se encontraba la boya en el momento en que se observa el pico. La Figura 46 muestra los perfiles de carbono total calculados a partir de datos de pH y alcalinidad obtenidos en los muestreos. La línea roja vertical indica el valor máximo de C_T de los datos registrados por la boya el día 53; la línea verde marca el valor máximo obtenido el día 57. Se observa un fuerte gradiente de carbono evidente incluso en los primeros 250 m. Los valores superficiales de C_T obtenidos en las estaciones más cercanas, no concuerdan con los registrados por el sensor de la boya. De hecho, valores como los registrados por la boya no se encuentran en los perfiles antes de los 100 metros de profundidad, aproximadamente la profundidad de la capa de mezcla. Según se observa en la Figura 46b el valor más alto registrado por la boya (línea discontinua en la figura) se encuentra en una profundidad de 175 metros en las muestras del perfil. La Figura 47 representa la altura dinámica en la región POMME, calculada mediante el modelo SOPRANE. Los giros ciclónicos se muestran en tonos azules y los giros anticiclónicos en rojo. Las trayectorias seguidas por las cuatro boyas durante cada periodo de diez días se han superpuesto a estos mapas. Esta figura confirma el paso de la boya por un giro anticiclónico donde se está produciendo un ascenso de aguas más ricas en C_T en el momento del pico

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

detectado en C_T . Por tanto, los datos de la boya permiten identificar la presencia de afloramientos e incluso hacer una estimación de la profundidad de la que proceden las aguas afloradas, gracias a la combinación de los datos de la boya con datos de los perfiles de CTD.

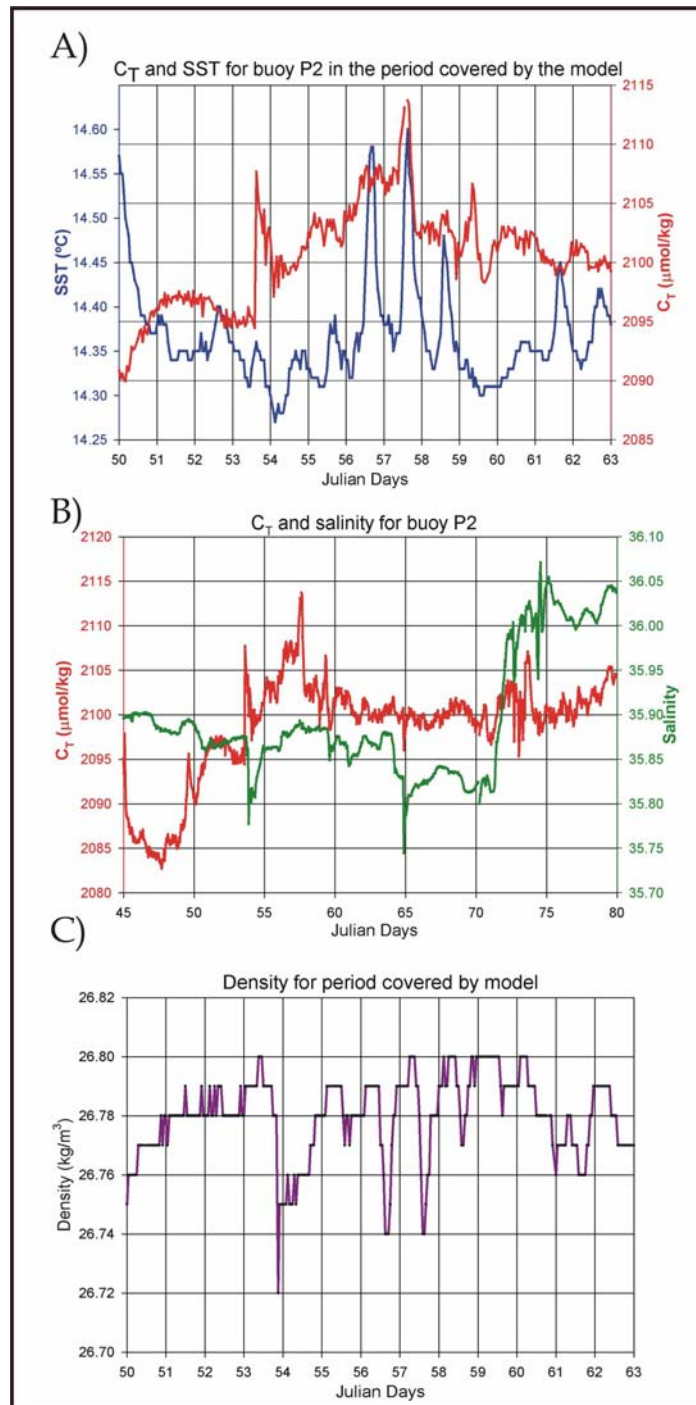


Figura 45.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) values calculated from data registered by P2 (in red) and SST ($^{\circ}\text{C}$, in blue) for the period of validity of the model. B) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) and salinity measured during the winter period. C) Calculated density (kg/m^3) for the same period.

4.4.1 Detección de afloramientos

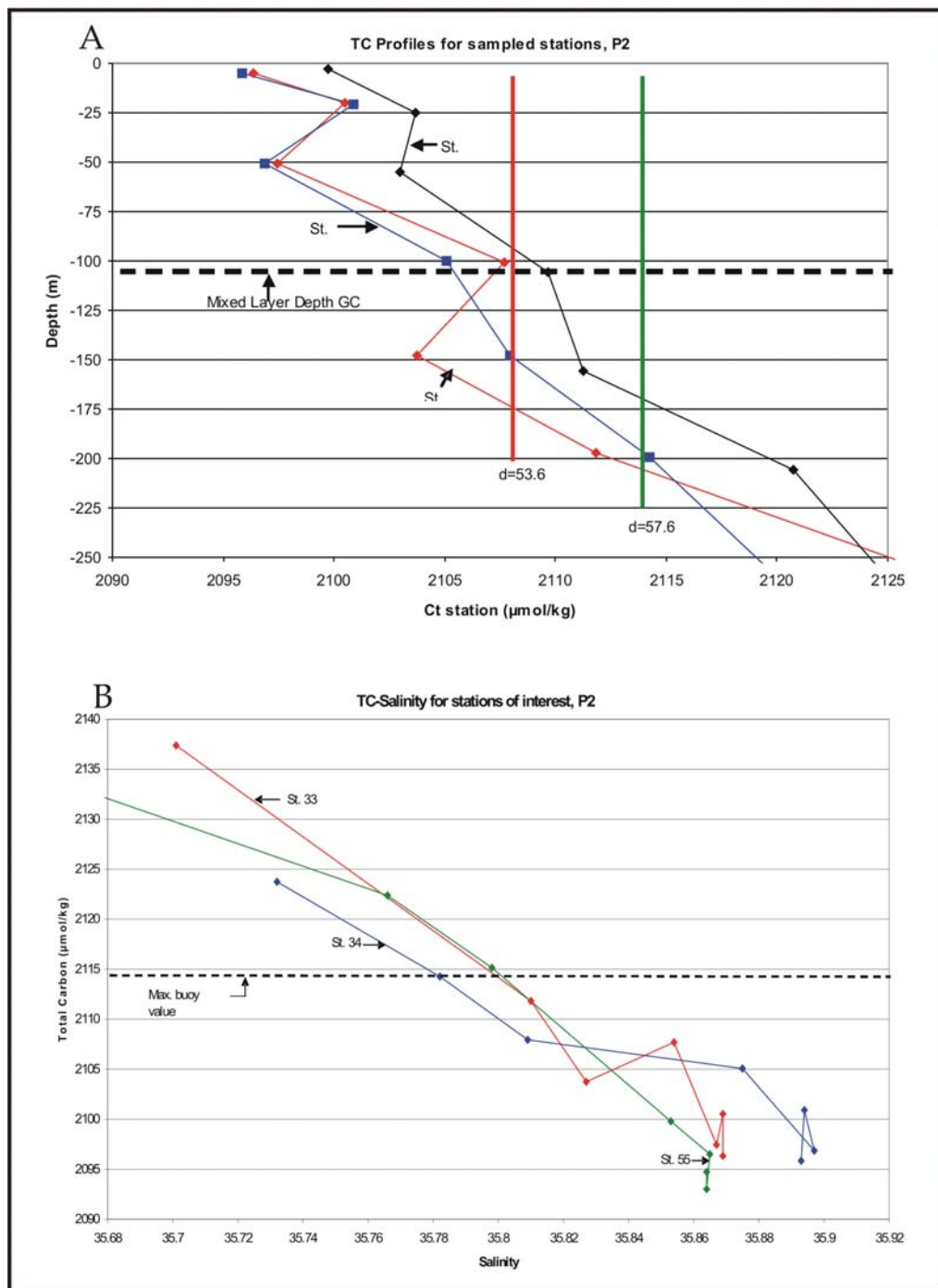


Figura 46.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) profiles calculated from pH and alkalinity data obtained for the stations closest to buoy P2. The Mixed Layer Depth, as calculated via Guy Caniaux' model is indicated through a hyphened line. A red vertical line marks the carbon value registered on day 53, while a green one does the same for day 57. A clear gradient is observed in carbon values. B) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) versus salinity for the stations closest to P2 during the events of interest. The maximum value obtained by P2 for C_T ($\mu\text{mol/kg}$) is also indicated through a hyphened line.

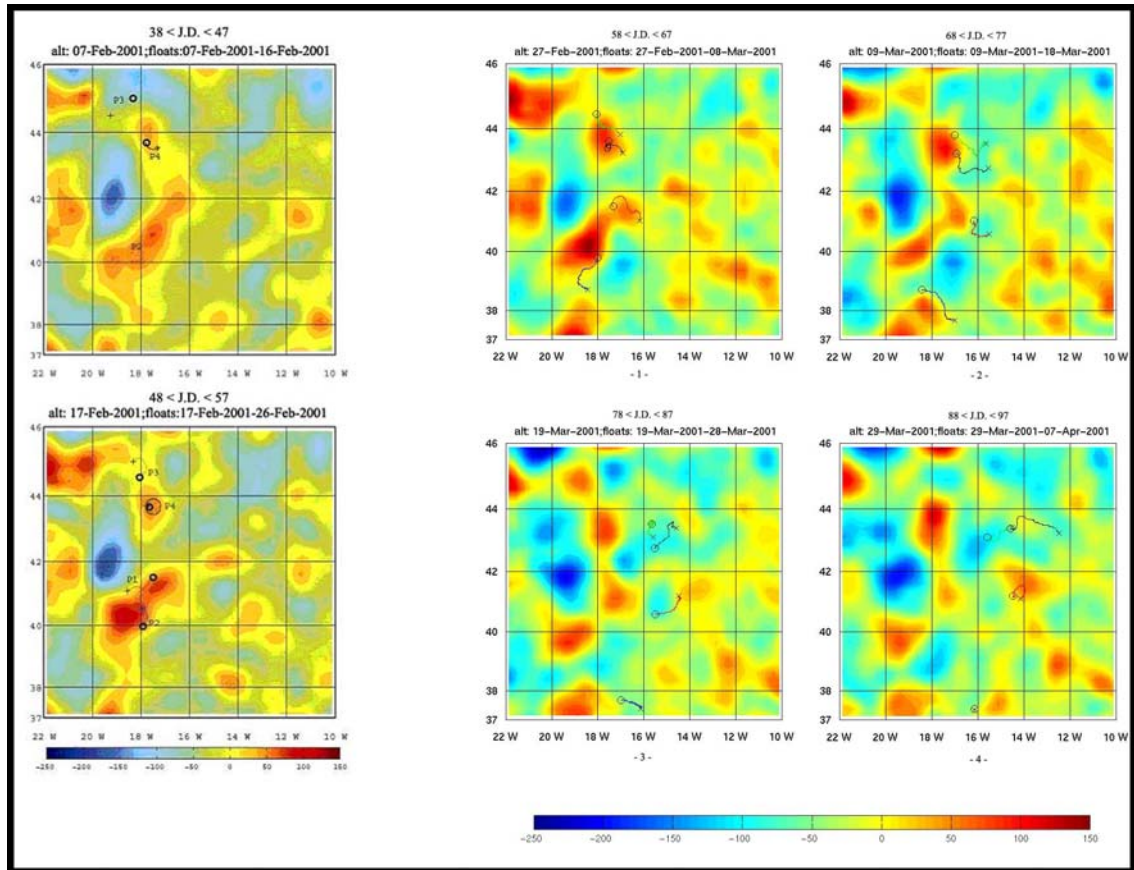


Figura 47.- Dynamic heights in the POMME area. The situation has been averaged over a ten-day period. The exact dates are indicated in the figures, as well as the equivalent Julian day. Cyclonic (anticyclonic) eddies are represented by blue (red) colours. The trajectories described by the 4 buoys in each ten-day period have been plotted over the dynamic heights map. An “O” marks the departing point of the buoy and an “X” marks the end of the trajectory followed for the plotted period. Latitude is in degrees North, longitude in degrees West. In the graphs, ‘alt’ refers to altimetry, and indicates what date the data were taken from, whereas ‘floats’ stands for data used from floats in the period considered.

4.4.1.b.- Boya P1

La boya P1 se lanzó en la zona sur de la región POMME, relativamente cerca de la boya P2. La Figura 48 muestra los valores de C_T calculados y la salinidad registrada por la boya, así como una comparativa de estos valores en relación a los valores C_T -S registrados en las estaciones más próximas. Esta figura muestra nuevamente casos en que la boya registra valores que corresponden con medidas de C_T que, de acuerdo con los valores de los perfiles, corresponden a aguas de origen profundo. Esta boya presenta un comportamiento en algunos aspectos similar a la boya P2, presentando también un pico de C_T en torno al día 58 (Figura 48). Este

4.4.1 Detección de afloramientos

pico se puede explicar de la misma manera que el registrado por P2, ya que P1 se encuentra en ese momento moviéndose a lo largo de la misma estructura anticiclónica que la boya P2 (Figura 47), lo que explica por qué los valores registrados por ambas boyas son tan similares (Figura 42). Los valores de C_T calculados para ese momento, $2114 \mu\text{mol kg}^{-1}$, son los mismos que se encuentran en los perfiles de las estaciones a profundidades de unos 100 metros (Figura 48), lo que nuevamente confirma la suposición de que la boya está pasando por una zona donde existe un afloramiento de aguas.

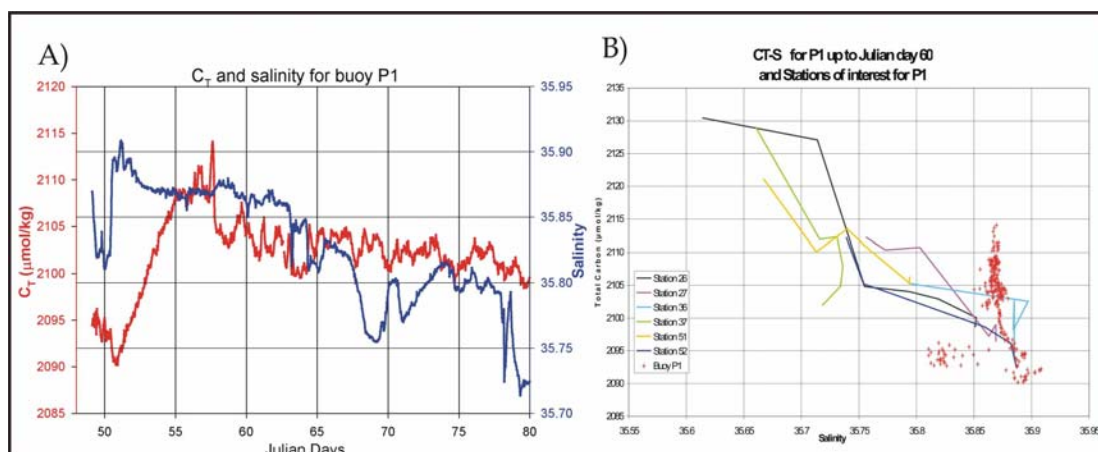


Figura 48.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) for buoy P1 (in red) and measured salinity (in blue) for the winter period. B) C_T ($\mu\text{mol/kg}$) versus salinity for the stations closest to P1 during the events of interest. The red crosses represent data recorded by the buoy up to Julian day 60.

4.4.1.c.- Boya P3

Esta boya se lanzó en la región norte del área POMME, donde las aguas superficiales eran más frías. Se registró un notable incremento en C_T a partir del día juliano 45, aumentando constantemente hasta aproximadamente el día 50 (Figura 49). El hecho de que la boya derive hacia el norte hace que salga de la región cubierta por el buque Atalante, por lo que no hay perfiles de carbono disponibles para la zona en que la boya registró el aumento en carbono. Sin embargo, existen medidas de CTD de estaciones muestreadas por un segundo barco, el d'Entrecasteaux que están cercanas a zonas por donde se mueve P3 (Figura 42a) y que

muestran el desplazamiento hacia aguas menos salinas y más frías (Figura 49). La Figura 47 muestra cómo un giro anticiclónico se mueve hacia el norte, dejando un hueco que es ocupado por un giro ciclónico. La boya se está moviendo entre esos dos giros, de manera que podría haber registrado nuevamente valores correspondientes a aguas afloradas, más ricas en carbono. A partir del día juliano 50, los valores comienzan a disminuir otra vez cuando la boya abandona el área en la que se encuentra el giro ciclónico y se mueve hacia aguas más homogéneas (Figura 47). La Figura 49a y 49d muestran que, si bien los valores de salinidad registrados por la boya son coherentes con los valores de superficie obtenidos en los perfiles cercanos, los valores de carbono total corresponden a los encontrados en profundidades de unos 200 m. Una representación de la velocidad vertical promediada de forma diaria para esa zona (comunicación personal de Guy Caniaux, 2004) indica la existencia de movimientos verticales en el área (Figura 50). Las isolíneas representan las alturas dinámicas calculadas (que aparecen en la Figura 49). Esta velocidad bombea agua hacia la superficie o desde la superficie hacia zonas más profundas, de forma alternativa. Teniendo esto en cuenta, podemos concluir que la boya P3 atraviesa una zona donde agua de origen profundo podría haber ascendido en ese momento.

4.4.1 Detección de afloramientos

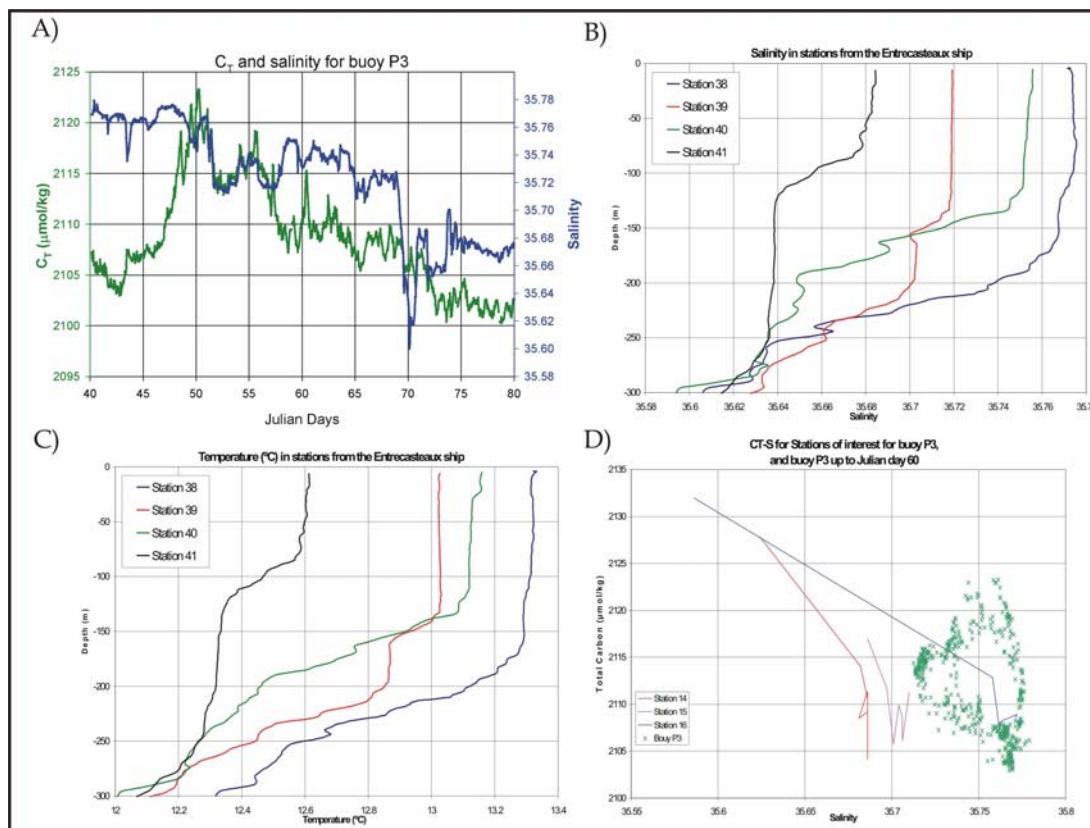


Figura 49.- A) C_T (μmol/kg) for buoy P3 (in green) and measured salinity (in blue) during the winter period. B) Salinity profiles in stations closest to P3. C) Temperature profiles (°C) in the same stations. D) C_T (μmol/kg) versus salinity for the stations closest to P3 during the events of interest. Green crosses represent data recorded by the buoy up to Julian day 60.

En resumen, las boyas son capaces de reflejar bien la situación observada en los perfiles muestreados a bordo del Atalante en cuanto a temperatura y salinidad, así como los valores superficiales medidos en las estaciones (Figura 42). Las boyas P1 y P2 (al sur de frente de subducción) registran valores más bajos en C_T que las boyas P3 y P4 (en la zona norte). En este sentido, tanto los resultados obtenidos a través de las estaciones muestreadas como los obtenidos a través de las boyas son coherentes y concuerdan.

Se presentan varias situaciones en las que los valores de C_T obtenidos a través de las boyas no concuerdan con los valores de superficie obtenidos en los perfiles de las estaciones muestreadas. Por un lado, el muestreo de perfiles se realiza en puntos discretos, siendo los

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

resultados luego extrapolados a toda la región POMME, de forma que las boyas tienen datos específicos de zonas que no han sido muestreadas durante la campaña POMME1. Por otro lado, el acoplamiento temporal no es perfecto, de forma que una estación puede ser muestreada días o incluso semanas antes de que la boya pase por ahí, y en ese periodo de tiempo la dinámica de la zona puede haber cambiado. No obstante, hay varias ocasiones en que las boyas registran datos que denotan valores de C_T que en ningún momento se encuentran en superficie durante la campaña.

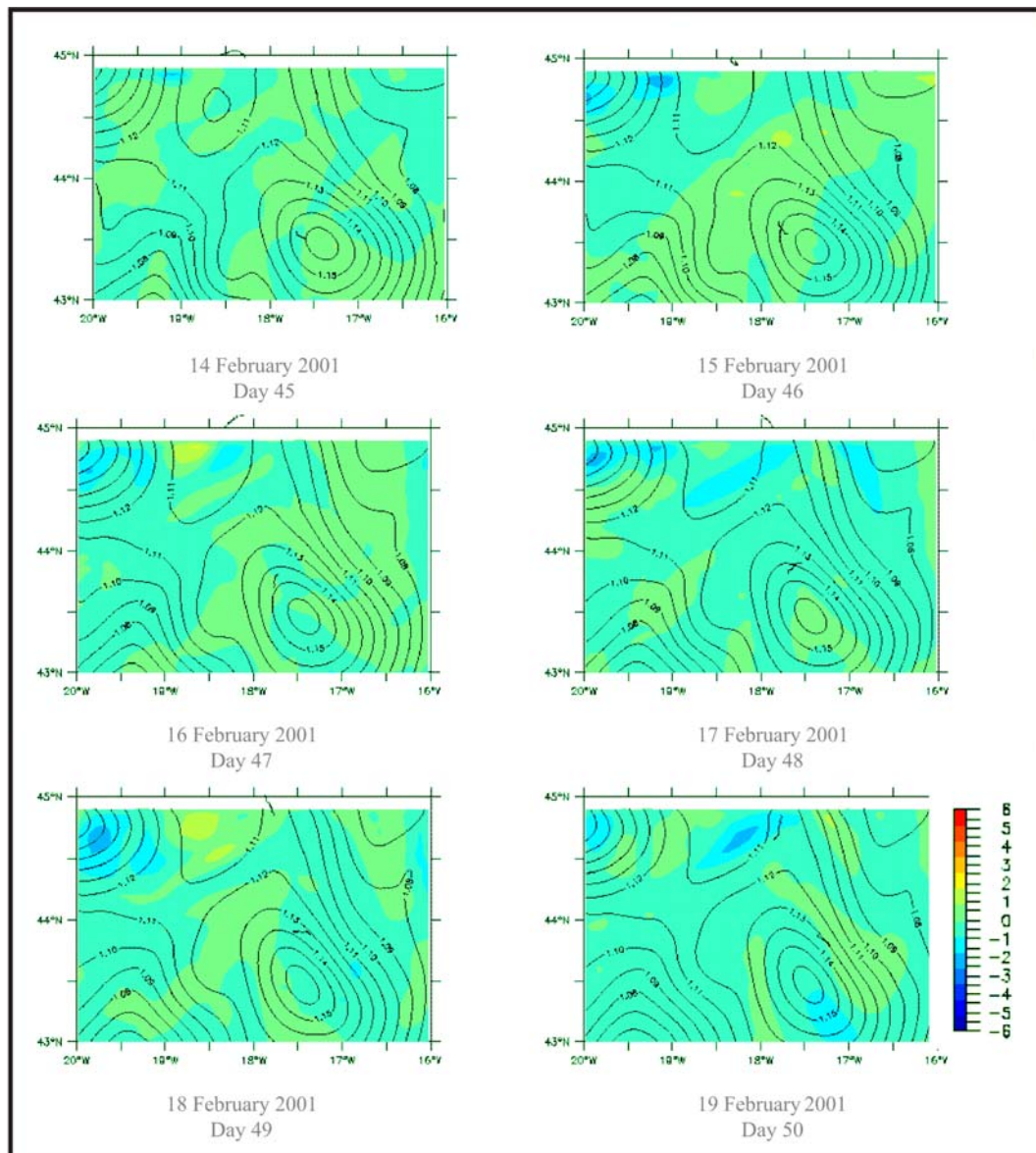


Figura 50.- Vertical velocities averaged per day in the POMME domain on Julian days 45 to 50. The isolines represent dynamic heights. (Figure courtesy of Guy Caniaux).

4.4.2 Cambios a escala diurna

En estos casos, los valores pueden explicarse por el paso de las boyas por el borde de un giro ciclónico donde están aflorando aguas frías, más ricas en carbono o, en el caso de P3, que se encuentra en los límites de la región POMME, descartados los factores atmosféricos, la explicación más plausible es que estos valores se deban a un afloramiento de aguas debido a la existencia de una velocidad vertical bombeando agua de unos 100 metros de profundidad hacia la superficie. Esta explicación estaría además apoyada por el hecho de que la boya P3 esté, en el momento en que se registra el pico de carbono total, moviéndose en los límites de un giro anticiclónico y otro ciclónico que se está desplazando a la zona, y por tanto está expuesta a las velocidades verticales que se encuentran activas en los bordes de los giros (Figura 50).

4.4.2.- Detección de variabilidad de alta frecuencia: cambios en C_T a escala diurna

Tal como se mencionó anteriormente, en principio la actividad biológica se considera despreciable o inexistente durante el invierno, de forma que los cambios observados en los valores de carbono inorgánico total disuelto pueden deberse a causas dinámicas. No obstante, durante el periodo de invierno se dan varios momentos en los que se observa actividad biológica en forma de la aparición de ciclos diarios de variación del contenido en C_T . En estos casos específicos, se observan ciclos diarios claros y es posible cuantificar la disminución en el contenido de C_T , asumiendo que el descenso se debe fundamentalmente a la actividad biológica. Para este estudio se utiliza de nuevo el modelo de Guy Caniaux, aplicándose específicamente al cálculo de valores de temperatura y profundidad de la capa de mezcla para los casos en que se observa un ciclo diario. La siguiente notación distingue los dos grupos de datos extraídos del modelo:

- Modelo de profundidad de la capa de mezcla calculada (Calculated MLD model), Modelo 1: Este modelo se utiliza para predecir la temperatura, salinidad y profundidad de la capa de mezcla considerando las condiciones atmosféricas. El modelo se aplica a lo largo de las trayectorias de las boyas para ajustarse mejor a las condiciones atmosféricas específicas de las áreas por las que se mueven las boyas en cada momento.
- Modelo promediado de ciclo diario (Averaged diel Cycle model), Modelo 2: basado en los resultados obtenidos en el modelo anterior, este modelo utiliza los datos de todos los días en los que se estima que ha existido un ciclo diario, y halla un comportamiento diario medio “tipo” en temperatura y profundidad de la capa de mezcla para estos días. Como norma, se considera que existe un ciclo diario si la profundidad de la capa de mezcla obtenida en el primer grupo de datos presenta una variación a lo largo del día de al menos 20 metros. Los datos de este segundo grupo tienen una resolución de un dato cada hora, tomando como punto de inicio el momento del amanecer, que se considera tiene lugar una hora antes de que el flujo neto solar sea distinto de cero (*Caniaux et al., 2005a; Caniaux et al., 2005b*).

Se escoge a modo de ejemplo el día juliano 90 (1 de abril) y la boya P3. La Figura 51 muestra la temperatura superficial del océano medida por la boya (en verde) y predicha por el modelo de Guy Caniaux cuando considera la existencia de un ciclo diario (en rojo). El incremento en temperatura en ambos casos se da al mismo tiempo y ambas temperaturas presentan una amplitud similar, aunque las escalas son ligeramente diferentes, lo que puede explicarse por el hecho de que los datos del

4.4.2 Cambios a escala diurna

modelo son el resultado promediado para todos los días en que se observó un ciclo diario, y no en particular para este día.

El comportamiento del C_T en relación con el comportamiento de la profundidad de la capa de mezcla presenta una característica interesante ya que tal como se observa en la Figura 51, se da un acoplamiento casi perfecto entre ambas propiedades. El momento inmediatamente anterior al amanecer, cuando la capa de mezcla es más profunda, es también el momento en que el carbono inorgánico disuelto total presente en la superficie del agua (o más precisamente, a 2 m) tiene un valor más elevado. El descenso en el contenido en carbono total tiene lugar al mismo tiempo en que la profundidad de la capa de mezcla disminuye, y ambos alcanzan su mínimo al mismo tiempo. Mientras la capa de mezcla está estratificada y estable, el contenido en carbono total también se mantiene constante. Transcurridas unas nueve horas desde el amanecer, la profundidad de la capa de mezcla comienza a aumentar otra vez y al mismo tiempo, el contenido en carbono total comienza a aumentar también. Además, en la Figura 51 se observa un descenso neto en el contenido en carbono total. Este tipo de fenómeno es el que se ha buscado en las boyas para evaluar la actividad biológica.

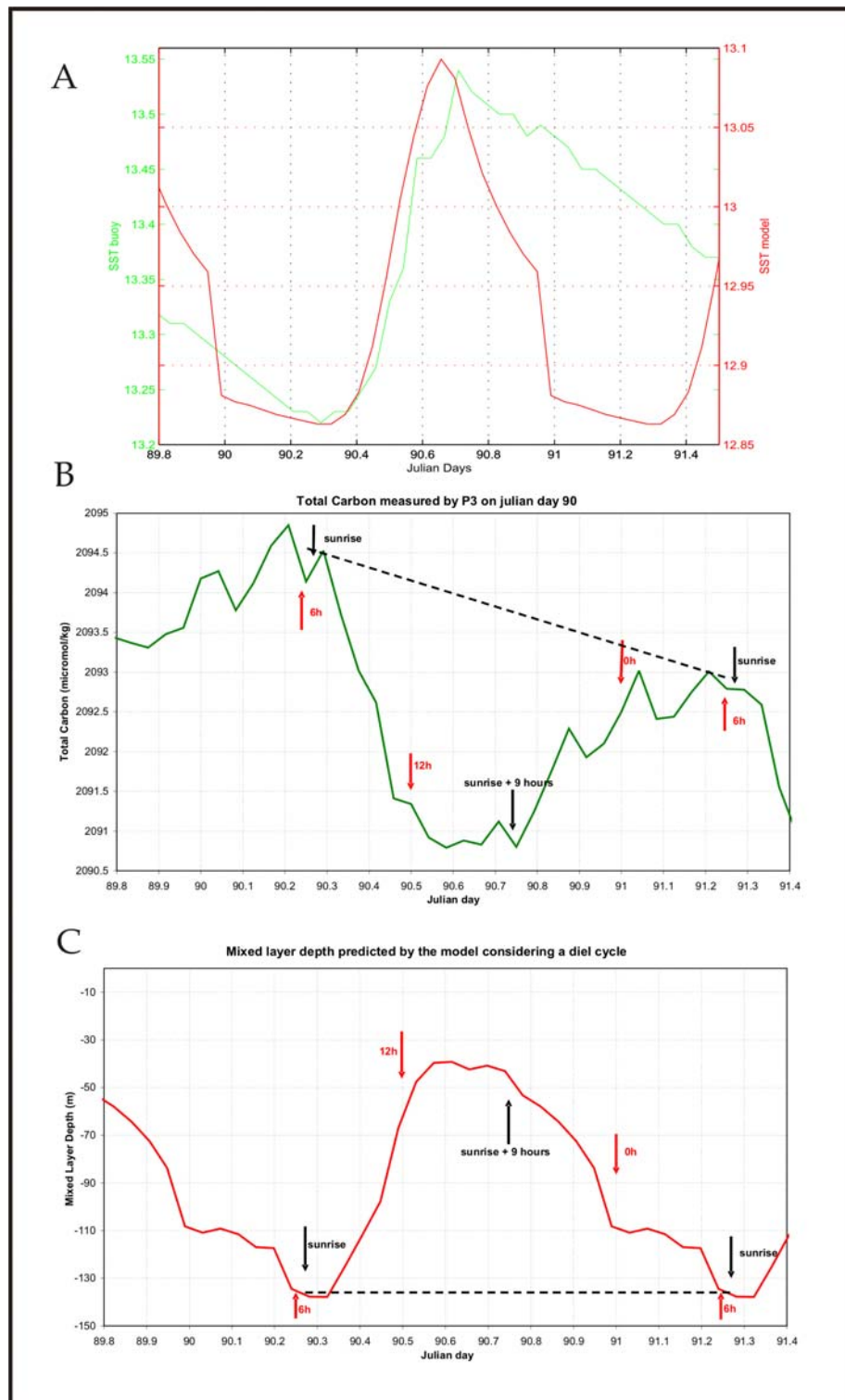
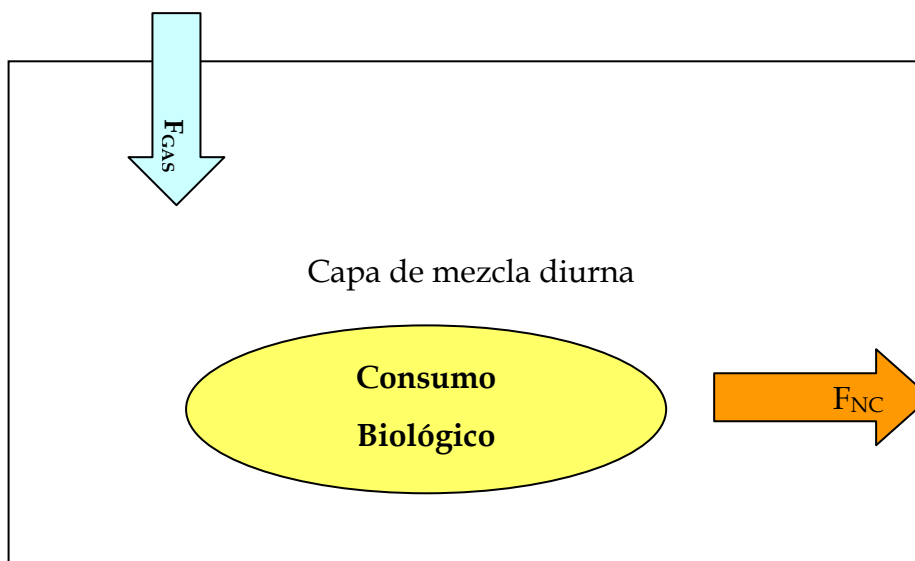


Figura 51.- A) Sea Surface Temperature ($^{\circ}\text{C}$) measured by buoy P3 on Julian day 90 (in green) and predicted by the diel cycle model for the days on which a diurnal cycle is observed (in red). B) C_T ($\mu\text{mol}/\text{kg}$) for P3 on Julian day 90. A dashed line shows the net decrease in C_T content observed throughout the day. C) Mixed layer depth (in metres) predicted by the diel cycle model for any day on which such a cycle is observed, represented for Julian day 90.

4.4.2 Cambios a escala diurna

Para realizar el estudio de esta sección, realizaremos una serie de suposiciones concernientes a los procesos que tienen lugar en el área cubierta por las boyas durante los periodos de tiempo seleccionados. El proceso típico que vamos a estudiar sigue un modelo físico-biogeoquímico simple de capa de mezcla propuesto por *Baehr and DeGrandpre (2004)* y puede resumirse mediante el siguiente cuadro:



Este modelo simple se utiliza para examinar la variabilidad en carbono total dentro de la capa de mezcla diurna teniendo en cuenta el aislamiento de la capa superficial cálida durante el calentamiento diurno (*DeGrandpré et al., 2004*). En los datos de las boyas se observa un mínimo en C_T , acoplado a un máximo en la temperatura superficial del océano, a primera hora de la mañana, cuando la convección nocturna se detiene. Por el contrario, se observa un valor mínimo de C_T y un máximo de temperatura a última hora de la tarde. En el intervalo de tiempo que transcurre entre estas dos situaciones, el balance de carbono total en la capa de mezcla diurna se puede expresar como:

$$H \frac{dC}{dt} = F_{GAS} + F_{NCM} + F_{ENT} + F_{ADV} \quad (53)$$

En la ecuación 53, H representa la profundidad de la capa de mezcla en metros, $\frac{dC}{dt}$ es el cambio en el contenido de carbono durante el periodo del día que se considera. Este elemento se calcula como la diferencia entre el valor del pico y el mínimo de carbono total. La otra mitad de la ecuación representa las contribuciones del intercambio de gas, F_{GAS} , del Metabolismo Neto Comunitario, F_{NCM} , del flujo vertical, F_{ENT} , y la advección de masas de agua, F_{ADV} , en el mismo periodo de tiempo. Tanto el flujo vertical como la advección lateral pueden desprejarse durante el día; el primero se considera nulo porque la capa superficial, cálida, está aislada de la capa de mezcla subyacente como resultado del calentamiento diurno, por lo que no existe transporte vertical. La segunda se despreja porque no se aprecia un cambio significativo en salinidad, de donde se concluye que no se produce un cambio de masa de agua. Si bien los datos de las boyas se registraron a 2 m de profundidad, se asume que estos valores son válidos para toda la capa de mezcla diurna, ya que dicha capa es homogénea. La remineralización y el transporte vertical son responsables del incremento en carbono total que tiene lugar tras el atardecer cada día (Figuras 52 y 54).

El intercambio gaseoso se calcula tal como se ha descrito en la sección 4.3. Se calcula un valor promedio para cada día, y se corrige para el número de horas considerado (en este caso, 9). El metabolismo comunitario neto se evalúa, en las condiciones que se han especificado, a través de la ecuación 53. Se utilizan indistintamente los términos Metabolismo Comunitario Neto, NCM, o Producción Comunitaria Neta, NCP, ya que para los casos estudiados, los valores obtenidos para producción biológica son positivos, y en este caso, los dos términos antes mencionados coinciden. El término $H \frac{dC}{dt}$ se calcula para cada día por separado y después se integra para la profundidad de la capa de mezcla diurna (H). El metabolismo Comunitario Neto se calcula como la suma de

4.4.2 Cambios a escala diurna

las contribuciones del flujo de gas y $H \frac{dC}{dt}$. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Buoy	P4				P3	
Chosen period (julian days)	42-51				74-80	86-92
# diel cycles observed	4				3	5
Decimal days	46	47	48	49	mean	mean
Calendar days	15 Feb.	16 Feb.	17 Feb.	18 Feb.	15-21 March	27 March - 2 April
Mean Latitude	43.74N				43.53N	43.13N
Mean Longitude	17.36W				15.7W	15.39W
H (m)	<i>30</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>40</i>	<i>40</i>
(C _{Min} -C _{Max}) (μmol/kg/"ph")	<i>-3.16</i>	<i>-2.64</i>	<i>-1.22</i>	<i>-1.48</i>	<i>-1.6</i>	<i>-3.85</i>
(C _{Min} -C _{Max}) (mgC/m ³ /"ph")	<i>-37.92</i>	<i>-31.68</i>	<i>-14.64</i>	<i>-17.76</i>	<i>-19.2</i>	<i>-46.2</i>
Flux Gas (mmol/m ² /day)	<i>2.2</i>	<i>7.8</i>	<i>2.0</i>	<i>1.0</i>	<i>3.5</i>	<i>6.6</i>
F _{gas} (mmol/m ² /"ph")	0.825	2.925	0.75	0.375	1.3	2.475
dC _{gas} (μmol/kg/"ph")	0.03	1.46	0.38	0.19	0.03	0.06
dC- dC _{gas} (μmol/kg/"ph")	-3.19	-4.36	-1.60	-1.7	-1.63	-3.91
F _{NCM} (mmol/m ² /"ph")	-95.7	-8.72	-3.2	-3.4	-65.2	-156.4
F _{NCM} (mgC/m ³ /"ph")	<i>-38.28</i>	<i>-52.32</i>	<i>-19.2</i>	<i>-20.4</i>	<i>-19.6</i>	<i>-46.92</i>
F _{gas} /F _{NCM}	0.01	0.34	0.23	0.11	0.02	0.02
IPP (mgC/m ² /"ph")	<i>1148.4</i>	<i>104.64</i>	<i>38.4</i>	<i>40.8</i>	<i>782.4</i>	<i>1878</i>
dC̄ (μmol/kg/"ph")	0				<i>-0.4</i>	<i>-1.21</i>
$r = \left(\frac{d\bar{C}}{C_{Min} - C_{Max}} \right)_{"ph"}$	-				0.25	0.31

Tabla 11.- Calculated Community Production for buoys P4 and P3 for the selected periods going respectively from decimal days 44 to 51, 74 to 80 and 86 to 92. The parameters expressed in mgC m⁻³ d⁻¹ are in italics to better distinguish them from those expressed in μmol/kg. H represents the mixed layer depth (in m). The data that are direct measures and not the result of calculations are printed in blue. "ph" is the photoperiod considered, i.e. the hours of sunlight

4.4.2.a.- Boya P4

La boya P4 permanece asociada a un giro anticiclónico muy estable (A1) durante casi todo el periodo invernal. La estabilidad de este giro, y el hecho de que la boya P4 no atraviese ninguna estructura dinámica particularmente fuerte, permite que la boya registre varios ciclos diarios a mediados de febrero, algo que ninguna de las otras tres boyas puede medir hasta semanas después. La Figura 52 muestra la evolución de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$, en verde) y el C_T en $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (en azul), entre los días julianos 42 y 51. Se calcula que el amanecer tiene lugar a las 7:41 am. Se observan picos diarios para ambas propiedades en todo este periodo. El incremento en el contenido de C_T esta inversamente relacionado con la temperatura, de forma que los valores más altos de carbono se obtienen cuando la temperatura es más baja (justo antes del amanecer). El subsiguiente descenso en C_T tiene lugar prácticamente en el mismo momento en que aumenta la temperatura. Esta relación inversa se ha descrito con anterioridad en estudios de series temporales, tales como BATS y ESTOC (Bates, 2002; González Dávila et al., 2003). Se han seleccionado cuatro días para realizar varios cálculos, en concreto los días julianos 46 a 49 (Tabla 11), aunque se ha llevado a cabo un estudio individual para cada día. Se han seleccionado sólo las horas de luz diaria, para poder descartar los efectos del transporte vertical y de la advección en los cálculos de producción comunitaria neta.

La profundidad de la capa de mezcla puede obtenerse tanto a partir de los datos del Modelo 1 como de los del Modelo 2, pero los resultados del Modelo 1 nos permiten además utilizar los datos de temperatura superficial del océano para comparar con los registrados por la boya y ver el ajuste del modelo (Figura 52b). Dado que el modelo consigue explicar la mayoría de la variabilidad experimentada por la boya, se puede asumir que también podrá realizar una predicción ajustada de la profundidad de

4.4.2 Cambios a escala diurna

la capa de mezcla. Estas profundidades se emplean en el cálculo de los parámetros del Modelo 2.

En los días seleccionados, la temperatura muestra un ciclo considerablemente grande, lo que explica la estratificación que aparece en la capa de mezcla. La Figura 52c muestra como, a pesar de que el Modelo 2 representa la situación promedio de todos los días en que se observa un ciclo diario, el incremento en temperatura comienza en el mismo momento y el máximo se alcanza a la vez. La Figura 52d representa la temperatura registrada por la boya y la profundidad de la capa de mezcla calculada a través del Modelo 1 y muestra cómo la estratificación en la capa de mezcla está ligada a los cambios en temperatura.

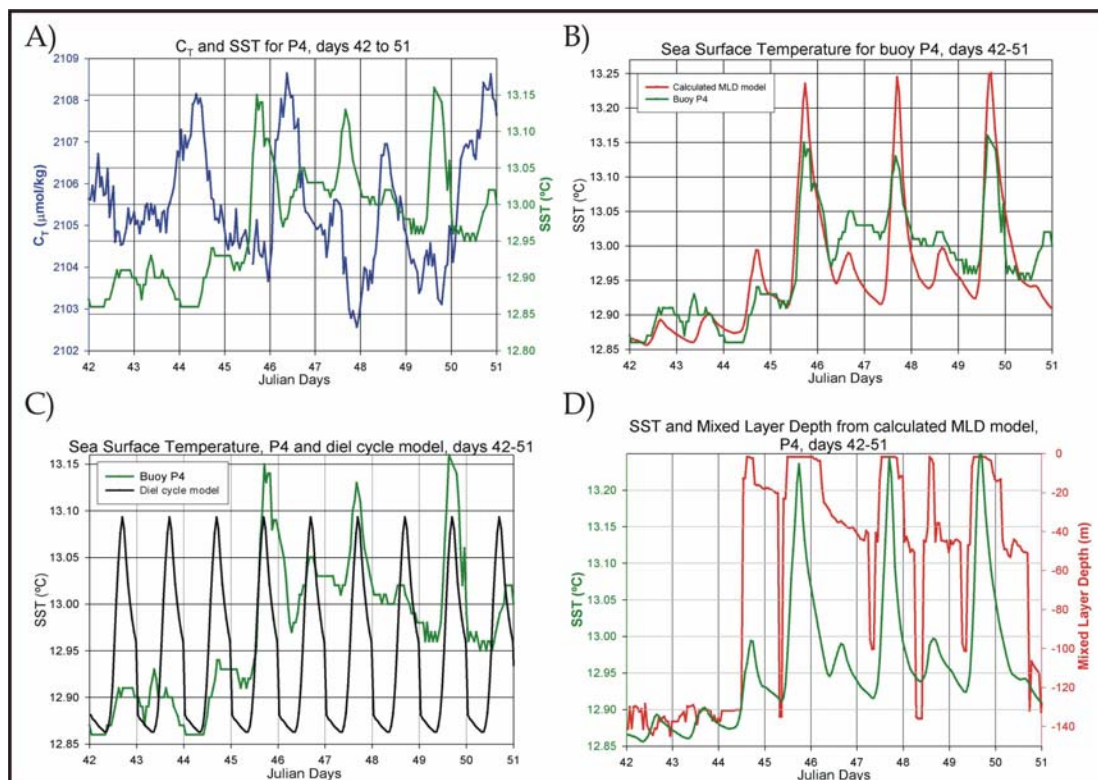


Figura 52.- A) C_T as calculated from pCO_2 data and salinity for buoy P4 from Julian days 45 to 51 (in blue) and SST ($^{\circ}C$, in green) in the same period. B) The same temperature as in A) (in green) and SST predicted by the model based on atmospheric forcing (in red). C) SST (in green) and SST predicted by the model considering the existence of a diel cycle (in black). D) SST (in green) and mixed layer depth predicted by the model based on atmospheric forcing (in red).

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

A la hora de realizar los cálculos de la ecuación 53 es preciso decidirse por uno de los dos modelos de predicción de la capa de mezcla. La Figura 53 muestra los valores de la profundidad de la capa de mezcla obtenidos a partir de los dos modelos. Para los días seleccionados, el Modelo1 predice una capa de mezcla muy estratificada debido a la ausencia de vientos en la zona en ese momento. En particular, se observa una disminución significativa del viento durante las horas diurnas, la franja horaria objeto de estudio. Es la falta de vientos fuertes la que permite la existencia de una estratificación como la observada. Si bien el Modelo 2 describe de manera más precisa el comportamiento local siempre que hay ciclos diurnos, en este caso particular es preferible hacer uso del Modelo 1 porque refleja mejor la estratificación existente.

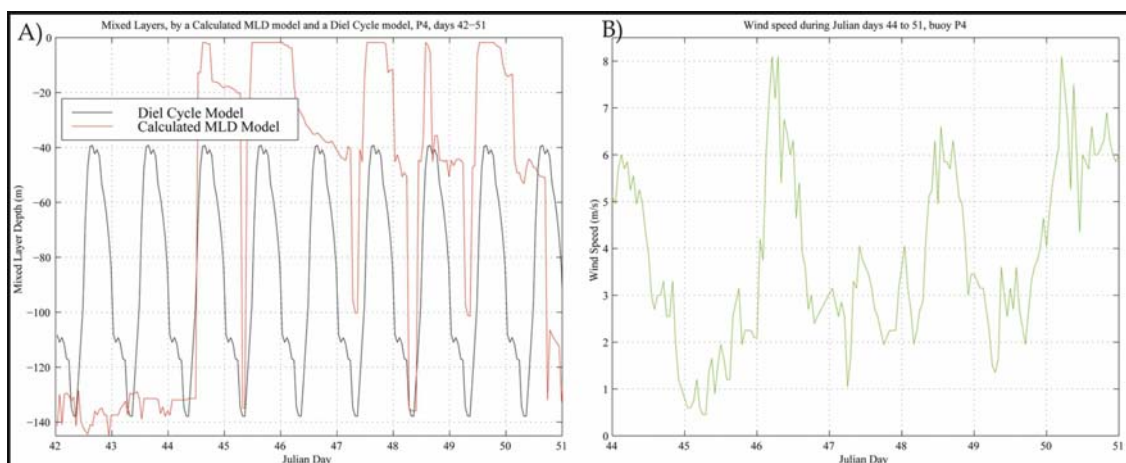


Figura 53.- A) Mixed layer depth for buoy P4 calculated by the model based on atmospheric forcing (in red) and considering the existence of a diel cycle (in black) for Julian days 44 to 51. B) Wind speed (m/s) measured by P4 on Julian days 44 to 51.

Para los días 47, 48 y 49 la profundidad de la capa de mezcla es muy pequeña, de forma que las medidas de la boya Carioca se realizaron justo en el límite de ésta. En la Tabla 11 se refleja también la diferencia entre los valores máximo y mínimo, tanto en $\mu\text{mol kg}^{-1}$ como en mgC m^{-3} "fotoperiodo⁻¹" (ph^{-1}), donde "fotoperiodo" (photoperiod) representa las nueve horas de luz seleccionadas. Los datos que se expresan en gramos aparecen en cursiva para una identificación más rápida. Los datos en azul

4.4.2 Cambios a escala diurna

son observaciones directas de la boya Carioca, mientras que los que aparecen en negro se han calculado a partir de estos primeros en azul. Se ha asumido una densidad aproximada de $\rho = 1$ para realizar los cambios de unidades. $F_{\text{gas}}/F_{\text{NCM}}$ es un término que da una idea de la importancia relativa del intercambio gaseoso en el proceso global.

La intención principal de todos estos cálculos es hallar un valor de la Producción Primaria Integrada, IPP, que se puede interpretar como el carbono eliminado debido a la producción menos el incremento debido a la respiración, (es decir, la producción comunitaria neta) integrado para la profundidad de la capa de mezcla diurna.

4.4.2.b.- Boya P3 (días 74 a 80)

Para la boya P3 se observaron dos periodos con ciclos diarios, comprendidos ambos entre los días 70 y 92. Se calcula que el amanecer se produce a las 6:45 a.m.

La Figura 54 presenta la evolución de la temperatura (en verde) y del C_T , en $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (en azul) para la boya P3 entre los días julianos 74 y 80. La temperatura superficial del océano se ha representado en escala inversa para realzar los ciclos diarios que se producen en ambas propiedades. Los picos de carbono parecen estar relacionados con producción primaria, particularmente porque los valores máximos ocurren inmediatamente después del amanecer, para entonces iniciar un descenso, que es más pronunciado que el ascenso nocturno, y que continúa hasta que se alcanza el mínimo, en torno a las 6 de la tarde. En esta figura se ve claramente que el descenso en C_T se produce de manera paralela al incremento de temperatura, empezando poco después del amanecer. Este periodo del día en que el carbono desciende es también el momento en que los procesos biológicos están activos. La diferencia entre el valor máximo y el mínimo observados para el carbono se transforma en

producción comunitaria neta, F_{NCM} , de manera análoga a como se ha hecho con la boya P4. La Tabla 11 muestra en la tercera columna los resultados obtenidos para la boya P3. Se seleccionan 3 días dentro de este periodo por presentar un ciclo diurno claro; sus resultados se han promediado porque son muy semejantes. La producción comunitaria neta que se obtiene es de $19.6 \text{ mgC m}^{-3} \text{ "ph}^{-1}\text{"}$ (donde "ph" son las horas que transcurren aproximadamente entre las 9 de la mañana y las 6 de la tarde). Durante las horas de noche, el incremento observado en los valores de C_T indica que la capa de mezcla diurna aumenta y se mezcla con la capa de mezcla general debido a convección nocturna.

Para realizar los cálculos que aparecen en la Tabla 11, es preciso seleccionar una capa de mezcla. Como en el caso anterior, podemos hacer uso del Modelo 1 o Modelo 2, pero estos han sido calculados específicamente con datos de la boya P4, de manera que es preferible utilizar una fuente alternativa de profundidad de la capa de mezcla si es posible. La Figura 54 muestra la capa de mezcla calculada a partir de los datos de boyas MARISONDE y la distancia de estas boyas a la boya CARIOCA P3 en el periodo de estudio. Los datos registrados por los termistores de las boyas MARISONDE permiten la realización de cálculos para obtener la profundidad de la capa de mezcla. La temperatura superficial del océano es medida por estas boyas a 0.5 m de la superficie. En el día juliano 77, hubo un cambio en la boya MARISONDE utilizada para seleccionar otra más próxima a la boya CARIOCA. Para verificarlo representamos la temperatura superficial registrada por la boya P3 junto con los datos registrados por las boyas MARISONDE en los días de interés (Figura 54). A pesar de la considerable distancia entre la boya CARIOCA P3 y la boya MARISONDE, la amplitud en la variación de temperatura es parecida, de forma que se puede confiar en los datos de profundidad de la capa de mezcla. Al comparar las profundidades de la capa de mezcla calculadas a través de las boyas MARISONDE en el área y a través del

4.4.2 Cambios a escala diurna

Modelo 2 (Figura 54). Los resultados con ambos métodos son muy similares; el modelo muestra una profundidad de la capa de mezcla constante, de 40 metros todos los días. La profundidad descrita por las boyas MARISONDE también da como promedio un valor de 40 m. La representación de la profundidad de la capa de mezcla según las MARISONDE en relación con la temperatura registrada por la boya P3 entre los días julianos 74 y 80 (Figura 54) indica una consonancia entre los incrementos en temperatura medidos por la boya P3 y el comportamiento de la profundidad de la capa de mezcla de las MARISONDE. De todo esto podemos concluir que se puede asumir una profundidad de la capa de mezcla de 40 m para los días seleccionados.

Se realiza un estudio similar al hecho para la boya P4 con la boya P3 (Tabla 11). Destaca el débil efecto que tiene el intercambio gaseoso en la actividad global (sólo un 2%, tal como se muestra en la fila $|F_{\text{gas}}/F_{\text{NCM}}|$ de la tabla). Tal como se ha mencionado ya, en esta región del océano Atlántico, y para el periodo POMME en particular, la presión parcial de CO_2 es siempre menor que la de la atmósfera, de manera que el flujo es siempre de entrada hacia el océano, de ahí el signo negativo utilizado en los cálculos de la producción primaria integrada. Por esta razón, los valores obtenidos para $\frac{dC}{dt}$ constituirán un mínimo del valor real de la Producción Comunitaria Neta. En este caso, la contribución del flujo de gas al carbono total disponible para su uso por los productores primarios es bastante pequeño (2%). Debido a que en este caso la profundidad de la capa de mezcla es mayor que la existente para la boya P4, la Producción Comunitaria Neta es más alta ($65.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ ph}^{-1}$), y también lo es la producción primaria integrada, IPP ($782.4 \text{ mgC m}^{-2} \text{ ph}^{-1}$).

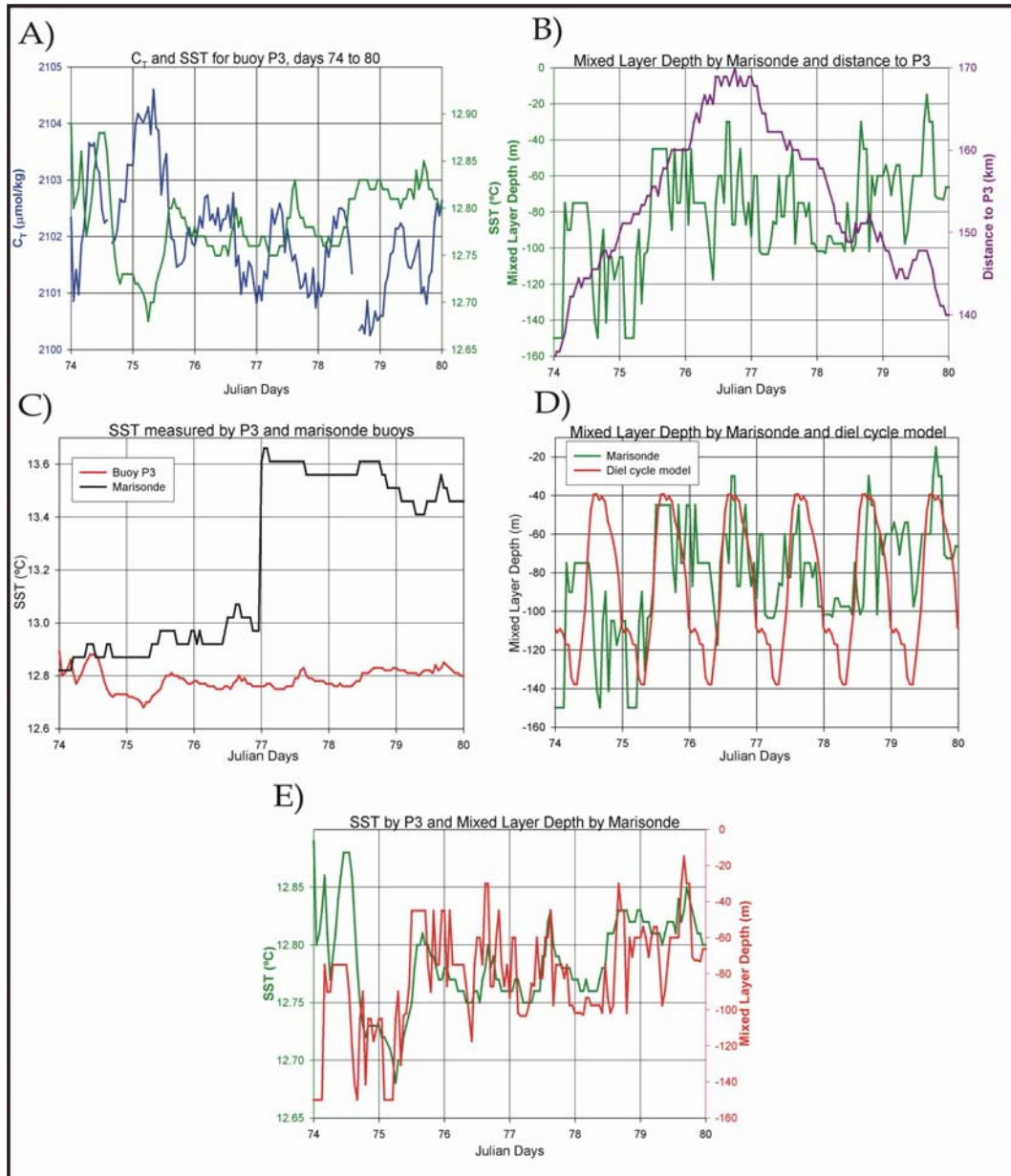


Figura 54.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) and SST ($^{\circ}\text{C}$, in green) obtained for buoy P3 between Julian days 74 and 81. B) Mixed layer depth calculated from MARISONDE data and distance from the closest MARISONDE to P3 for the period considered. C) SST ($^{\circ}\text{C}$) measured by P3 (2 m deep) and by MARISONDE buoys (50 cm deep) between days 74 and 80. D) Mixed layer depth calculated for P3 from MARISONDE data (in green) and by the averaged diel cycle model (in red). E) SST ($^{\circ}\text{C}$, in green) and mixed layer depth from MARISONDE data (in red) for P3.

Además del ciclo diario, existe una disminución global del C_T presente en la superficie del océano a lo largo del periodo considerado (Figura 54), de forma que el contenido al amanecer del primer día es mayor que el contenido al amanecer del último. Esta disminución global también aparece reflejada en la Tabla 11, identificada como $d\bar{C}$, con

4.4.2 Cambios a escala diurna

unidades de $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ph}^{-1}$. Este descenso global que se observa puede atribuirse tanto a la acumulación de biomasa en la capa de mezcla, en forma de Materia Orgánica Disuelta, DOM, como a la exportación de biomasa fuera de la región de estudio (en forma de Materia Orgánica Particulada, POM). Para este periodo y para la boya P3, se observa un descenso global de $0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ph}^{-1}$. La existencia de esta pendiente nos permite calcular el factor r , que puede definirse como el siguiente cociente:

$$r = \frac{M + E}{NCM} = \frac{M + E}{P - R}$$

donde NCM: Metabolismo Comunitario Neto

P: Producción Primaria Bruta

R: Respiración durante el periodo de tiempo estudiado ("ph")

M: Acumulación de biomasa en la capa de mezcla, en forma de Carbono Orgánico Particulado o Disuelto

E: Biomasa exportada

El cociente r puede compararse con el más habitual factor biológico e , que se define como: $e = \frac{M + E}{P}$. Este factor puede interpretarse como la producción exportada hacia aguas más profundas. El cociente e será siempre menor que r porque no toma en consideración la respiración. Los cálculos del factor r son independientes de la profundidad de la capa de mezcla considerada, debido a que es un cociente, y depende sólo de las dos cantidades de C_T observadas, $(C_{\text{Max}} - C_{\text{Min}})$ y $d\bar{C}$. Esto lo convierte en un índice robusto para describir los procesos biológicos que tienen lugar en la capa de mezcla diurna considerada.

En este periodo, la boya P3 estaba muy próxima a la localización en que se muestreaba una estación de larga duración como parte de la segunda etapa de POMME1 (leg 2), identificada como la estación 4 y localizada en 43°16'N, 17°25'W, los días 14 y 15 de marzo de 2001. Entre las propiedades medidas en el barco durante la segunda parte de cada campaña (leg 2) por el grupo de Thierry Moutin, está la producción primaria, evaluada a través de la asimilación de ^{14}C (Fernández *et al.*, 2005b). Los valores obtenidos por este método (Leblanc *et al.*, 2005) indican una producción primaria media de $748 \text{ mgC m}^2 \text{ day}^{-1}$, integrada sobre una capa eufótica de 100 m, y para un periodo de 24 horas. Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos a través de las boyas CARIOCA para ese mismo periodo. El valor de producción primaria integrada en la capa de mezcla diurna obtenido en este trabajo es de $782 \text{ mgC m}^2 \text{ day}^{-1}$. Para que las variaciones en C_T al transformarse en datos de producción primaria estén de acuerdo con los valores fotosintéticos, la capa de mezcla y la capa eufótica también deben estarlo. Esto significa que para que nuestros resultados ($19.2 \text{ mgC m}^3 \text{ "ph"}^{-1}$) sean comparables con los obtenidos por métodos biológicos, es de esperar una profundidad de la capa de mezcla de unos 40 metros, precisamente el valor obtenido a través de las boyas MARISONDE.

Un acercamiento conservativo a la comparación del factor e con el factor r consiste en asumir que la respiración representa aproximadamente la mitad de la producción primaria bruta, PP (Aristegui and Harrison, 2002). Esto significaría que, a partir del valor de r calculado, se obtendría un valor de $e = 0.13$. Este valor es coherente con valores obtenidos en estudios experimentales de producción primaria. Datos para las estaciones BATS y ALOHA dan valores de 0.21 ± 0.02 y 0.14 ± 0.02 para la temporada de invierno-primavera (Brix *et al.*, 2006).

4.4.2 Cambios a escala diurna

4.4.2.c.- Boya P3 (días 86 a 92)

Para la boya P3, se seleccionó un segundo periodo de días. La Figura 55 muestra el carbono total y la temperatura superficial del océano para el nuevo periodo. En ella se observa como el descenso en carbono y el incremento en temperatura son simultáneos. Los ciclos diarios en este periodo son mucho más claros, como también lo es el descenso global de carbono total a lo largo del periodo seleccionado. La Figura 55 muestra la profundidad de la capa de mezcla obtenida a partir de boyas MARISONDE y la obtenida a partir del modelo promediado de ciclo diurno de Guy Caniaux. Análogamente a como se hizo en la sección anterior, se representó la profundidad de la capa de mezcla calculada por la MARISONDE junto con la distancia de la boya MARISONDE a la boya P3, tal como se refleja en la figura. Según se desprende de este gráfico, las boyas MARISONDE estaban bastante próximas a la boya P3, por lo que sus datos pueden ser utilizados para este estudio. También se representan las temperaturas registradas por la boya P3 y por la MARISONDE, para esta franja temporal, y muestran una gran semejanza, por lo que, basándonos en la íntima relación entre temperatura y profundidad de capa de mezcla, podremos utilizar con confianza las profundidades de la capa de mezcla obtenidas por la MARISONDE para la boya P3.

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

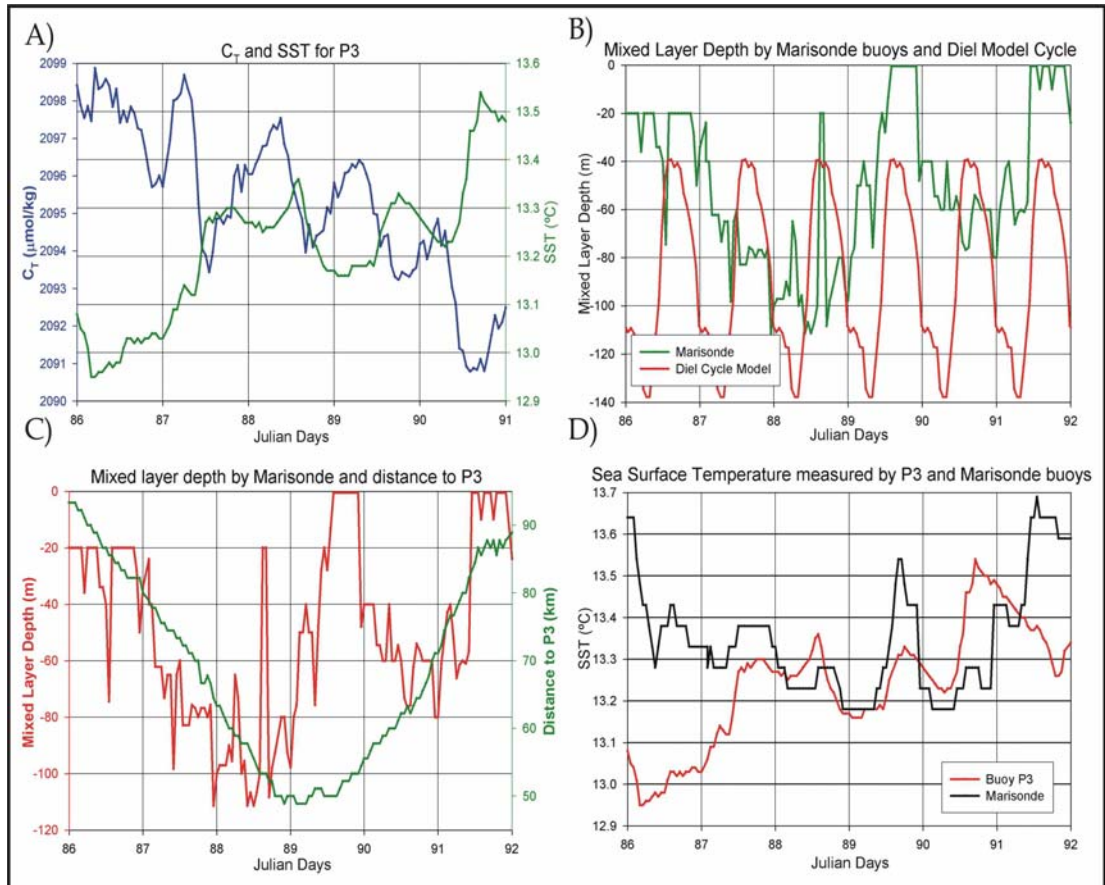


Figura 55.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) and reverse scale SST (in green) for P3 between Julian days 86 and 92. B) Mixed layer depth calculated from MARISONDE data (in green) and from the averaged diel cycle model (in red). C) Mixed layer depth from MARISONDE data (in red) and distance from the closest MARISONDE to P3 (in green). D) SST measured by P3 (in red) and by MARISONDE buoys (in black).

Consideramos una situación promedio para los 5 días seleccionados. Este periodo, a diferencia del tratado en la sección anterior, presenta una mayor variabilidad en términos de profundidad de la capa de mezcla. No obstante, la profundidad de la capa de mezcla promedio para los 5 días es de 40 metros, lo que coincide una vez más con el valor predicho por el modelo de Guy Caniaux. El mismo conjunto de cálculos realizados en la sección anterior se efectuó aquí, y los resultados aparecen reflejados en la Tabla 12. Tal como se observa, los valores que se obtienen son más altos, ya que estos días se encuentran ya dentro del periodo primaveral y se dan mejores condiciones atmosféricas. Una vez más, la importancia del intercambio gaseoso es pequeña (un 2%) debido a la gran capa de mezcla considerada, opuesta a la situación que se daba para la

4.4.2 Cambios a escala diurna

boya P4, que tenía una columna de agua mucho más estratificada. El descenso global en el contenido de carbono es en este caso más considerable, de forma que debe estar dándose una exportación de biomasa mayor.

4.4.3.- Ciclos diarios en primavera

Conforme el año avanza y la actividad biológica aumenta, los procesos dinámicos responsables de las variaciones observadas en el C_T durante el invierno se convierten ahora en elementos secundarios para explicar la variabilidad observada, superados por los efectos de los procesos biológicos activos. Se han seleccionado dos periodos para realizar un estudio detallado; el primero transcurre entre los días julianos 96 y 107 (del 6 al 17 de abril), y el segundo periodo se sitúa entre los días 115 y 130 (del 25 de abril al 10 de mayo).

4.4.3.a.- Días 96 a 107

Las boyas P1 y P4 muestran ciclos diarios durante este periodo y se analizan de forma conjunta. Tras las verificaciones pertinentes, se decide hacer uso de la profundidad de la capa de mezcla calculada a partir de boyas MARISONDE. En la Figura 56 se resumen los valores de C_T , profundidades de la capa de mezcla y de temperatura. Los resultados de los cálculos se resumen en la Tabla 12.

4.4 VARIABILIDAD ALTA FRECUENCIA

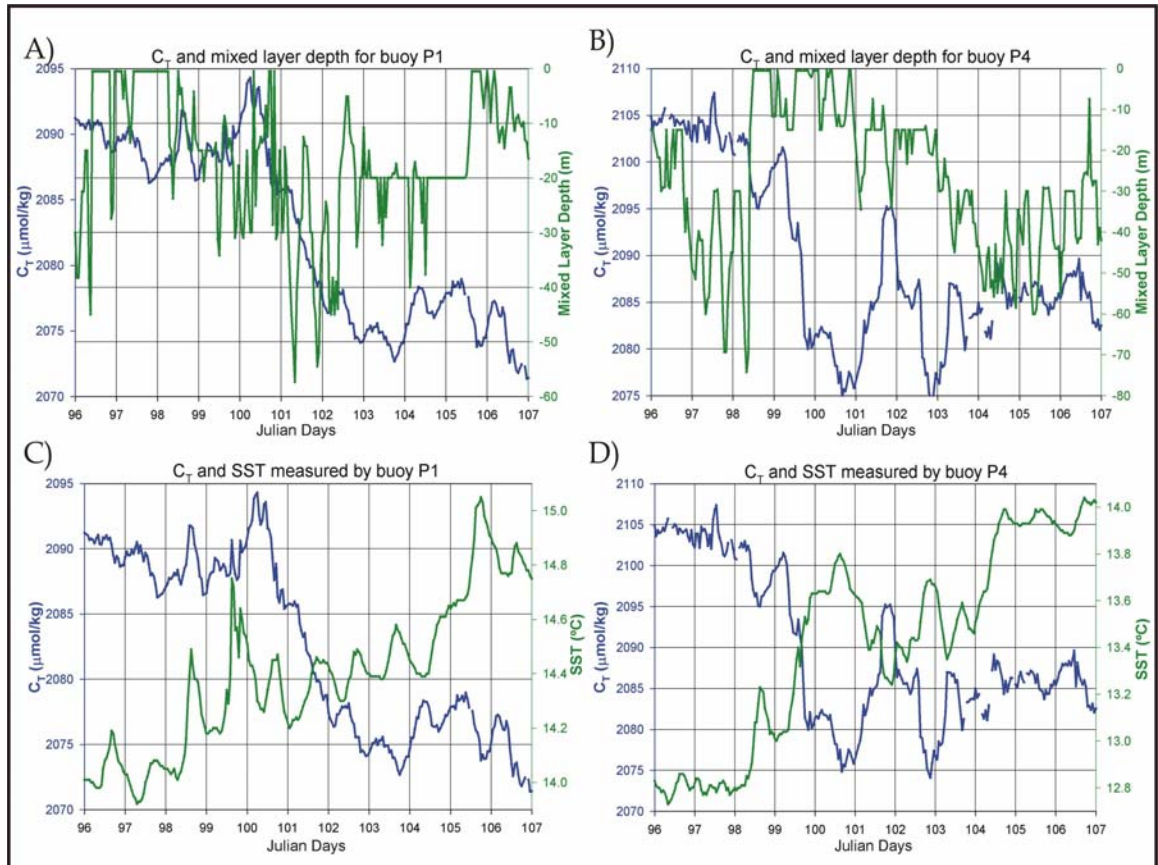


Figura 56.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) calculated for P1 and mixed layer depth calculated from MARISONDE data (in green) between Julian days 96 and 107. B) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) calculated for P4 and mixed layer depth from MARISONDE data (in green) for the same period. C) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) and SST ($^{\circ}\text{C}$, in green) for P1. D) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) and SST (in green) obtained for P4.

4.4.3 Ciclos diurnos en primavera

Buoy	P1						P4				P2			
Chosen period (julian days)	96-107						96-107				115-130			
# diel cycles observed	6						4				4			
Decimal days	98	99	100	101	102	103	98	99	100	101	123	124	126-127	128
Calendar days	6-17 April						8 Apr.	9 Apr.	10 Apr.	11 Apr.	3 May	4 May	6-7 May	8 May
Mean Latitude	41.28N						43.13N				40.94N			
Mean Longitude	14.61W						12.14W				19.39W			
H (m)	8	10	7	14	5	20	2	2	15	13	2	2	5	30
(C _{Min} -C _{Max}) (μmol/kg/"ph")	5.4	3.0	7.6	9.4	4.0	2.8	-7.9	-21.5	-7.5	-21.3	-4.7	-4.2	-	-6.1
(C _{Min} -C _{Max}) (mgC/m ³ /"ph")	64.8	36.0	91.2	112.8	48.0	33.6	-94.8	-258	-90	-255.6	-56.4	-50.4	-	-73.2
Flux Gas (mmol/m ² /day)	-5.64	-5.78	-24.89	-65.63	-88.29	-124.31	3.92	1.17	1.69	3.31	15.73	10.30	6.32	7.12
F _{gas} (mmol/m ² /"ph")	-2.12	-2.17	-9.33	-24.61	-33.11	-46.62	1.47	0.44	0.63	1.24	5.90	3.86	2.37	2.67
dC _{gas} (μmol/kg/"ph")	-0.27	-0.22	-1.33	-1.76	-8.27	-2.33	0.74	0.22	0.04	0.10	2.95	1.93	0.474	0.09
dC- dC _{gas} (μmol/kg/"ph")	-5.67	-3.22	-8.93	-11.16	-12.27	-5.13	-8.64	-21.72	-7.54	-21.40	-7.65	-6.13	-	-6.19
F _{NCM} (mmol/m ² /"ph")	45.36	32.20	62.51	156.24	61.35	102.60	-17.28	-43.44	-113.1	-278.2	-15.3	-12.26	-	-185.7
F _{NCM} (mgC/m ³ /"ph")	68.04	38.64	107.16	133.92	147.24	61.56	-	-	-90.48	-256.8	-91.8	-73.56	-147	-2228.4
F _{gas} /F _{NCM}	0.05	0.07	0.15	0.16	0.54	0.45	0.09	0.01	0.01	0.004	0.39	0.31	0.04	0.01
IPP (mgC/m ² /"ph")	544.32	386.4	750.12	1874.88	736.2	1231.20	207.36	521.28	1357.2	3338.4	183.6	147.12	735	66852
dC̄ (μmol/kg/"ph")	-3.2						-1.96				-1.67			
$r = \left(\frac{d\bar{C}}{C_{Min} - C_{Max}} \right)_{"ph"}$	0.84						0.13				0.33			

Tabla 12.- Calculated Community Production for buoys P1, P4 and P for the selected periods going from decimal days 96 to 107, and 115 to 130. The parameters expressed in mgC m⁻³ day⁻¹ are in italics to better distinguish them from those expressed in μmol/kg. H represents the mixed layer depth (in m). The data that were direct measures and not the result of calculations are printed in blue.

Es interesante el considerable aumento de la Producción Primaria Integrada obtenido para las boyas en este periodo con respecto a los periodos reflejados en la Tabla 11. También se observa un descenso neto en el contenido en C_T , de forma que una exportación de biomasa y/o transporte debe estar teniendo lugar. Ambas boyas experimentan un fenómeno similar aunque con un día de diferencia (Figura 57): el incremento en C_T que debía ocurrir tras el atardecer no sólo no ocurre, sino que la concentración sigue disminuyendo. En estas circunstancias, existen dudas razonables acerca de la viabilidad de seguir utilizando las hipótesis de existencia de una capa de mezcla diurna, por lo que los resultados reflejados en la Tabla 11 para estos días deben valorarse con mucha precaución. En el día en que se produce este fenómeno, el viento disminuye hasta casi detenerse (Figura 57). La falta de viento en la zona podría facilitar la aparición de un florecimiento de actividad biológica, lo que podría en parte explicar la importante disminución en C_T . La fluorescencia presenta un incremento en los valores, que aparece dos días después del fenómeno observado en los datos de C_T . Una posible explicación para lo que observamos podría ser la existencia de advección horizontal, en cuyo caso no podríamos aceptar los valores que aparecen reflejados en la Tabla 11 con total confianza, ya que las hipótesis consideradas para hacer los cálculos ya no serían válidas.

En cualquier caso, la actividad biológica, aún considerando un florecimiento, tampoco es capaz de explicar qué mecanismos permiten al carbono inorgánico seguir decreciendo durante la noche, ya que la actividad biológica se detiene. Así pues, parece que algún mecanismo físico debe estar activo y provocar la desaparición de carbono. En este caso particular, sería recomendable buscar las razones de este descenso en procesos dinámicos, en lugar de centrarnos únicamente en los procesos biológicos.

4.4.3 Ciclos diarios en primavera

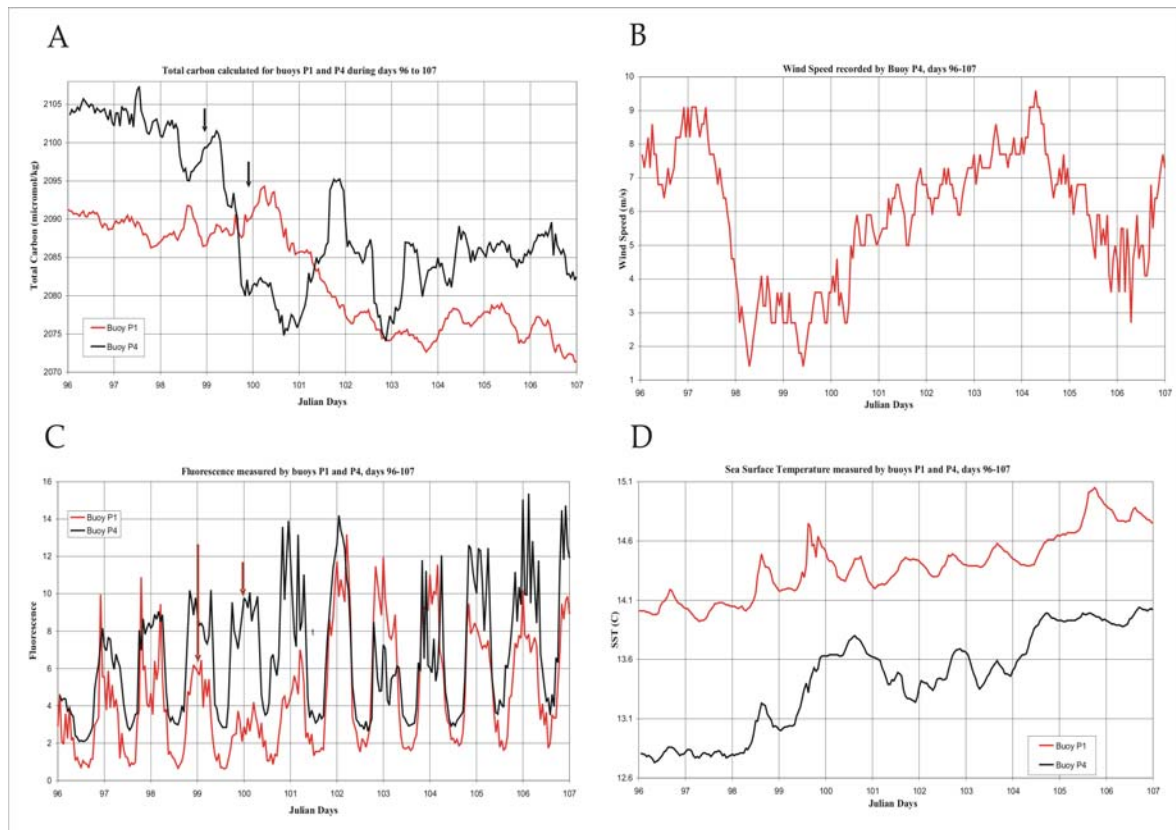


Figura 57.- A) C_T ($\mu\text{mol}/\text{kg}$) for buoys P1 (in red) and P4 (in black) for Julian days 96 to 107. B) Wind speed measured by P4 in the same period. C) Fluorescence measured by P1 (in red) and P4 (in black). The arrows mark days on which a significant decrease in C_T was observed. D) SST measured by P1 (in red) and P4 (in black).

El hecho de que este fenómeno se dé antes para la boya P4 que para la P1 se puede explicar por la diferencia en sus posiciones (Figura 40), de forma que se puede proponer que sea cual sea el mecanismo físico que provoca el descenso, o bien se está desplazando desde la posición de la P4 hacia la P1, o bien ambas boyas pasan por la zona en que se dio el fenómeno, con un día de diferencia. Ambas boyas experimentan un incremento similar en torno al mismo día, y ambas tienen amplitudes similares en lo que a variación de temperatura diaria se refiere. El esperado incremento-descenso de temperatura de un ciclo diario sí tiene lugar para la boya P1 en el día 99-100, si bien la boya P4 registra un incremento continuado todo el día hasta alcanzar una temperatura que se mantiene estable toda la noche (Figura 57). Para desechar la posibilidad de

que este fenómeno sea resultado de la forma de calcular el C_T (utilizando la salinidad), se representa el pCO_2 estandarizado a $12^\circ C$, que es independiente de la salinidad, y se comprueba que presenta el mismo descenso marcado, de manera que se pueden descartar errores debidos al cálculo. Una posible explicación sería que las boyas cambien de masa de agua (lo que explicaría el descenso observado en salinidad), pero eso tampoco consigue explicar cuáles son los mecanismos que permiten al carbono descender durante la noche, a menos que este cambio esté acompañado de un movimiento advectivo.

4.4.3.b.- Días 115 a 130

Conforme nos adentramos en el periodo primaveral, hallamos una nueva situación en que se produjo un descenso considerable de carbono total. Esto ocurrió para la boya P2 inmediatamente después de ser lanzada al agua por segunda vez -después de haber estado inactiva durante varias semanas- el 25 de abril. La Figura 42 muestra como, desde el momento en que se lanzó, los valores de carbono total disminuyeron de manera constante hasta alcanzar un mínimo unos diez días después. Para los primeros 15 días se ha elaborado una figura que presenta los valores de carbono total y de temperatura superficial (Figura 58). A efectos de cuantificar los procesos biológicos activos, volvimos a realizar los mismos cálculos que en las secciones anteriores; los resultados se reflejan en la Tabla 12. Tal como muestra la Figura 58, la mayoría de los días experimentaron un ciclo diario, pero sólo se seleccionaron unos cuantos, por razones de simplicidad. Estos días están especificados en la Tabla 12. Las comprobaciones de rigor referentes a la validez de los resultados de las boyas MARISONDE se reflejan también en la Figura 58, en las que, respectivamente, aparecen la profundidad de la capa de mezcla calculada por las MARISONDE y su distancia a la boya P2, y la temperatura superficial registrada por las dos boyas. En este caso, la distancia de la boya más próxima a la P2 era bastante considerable, aunque en la Figura

4.4.3 Ciclos diarios en primavera

58 se muestra como las diferencias en temperatura no son tan grandes, además de que las amplitudes, en general, coincidían, así que utilizaremos estos datos. Por último, se representa el carbono total junto con la capa de mezcla. De esta figura, seleccionamos los días a usar para los cálculos y tomamos nota del valor de la profundidad de la capa de mezcla en ellos. Un punto interesante es el día 126, en el que nuevamente se da un intenso descenso del carbono total durante la noche del día 126 al 127.

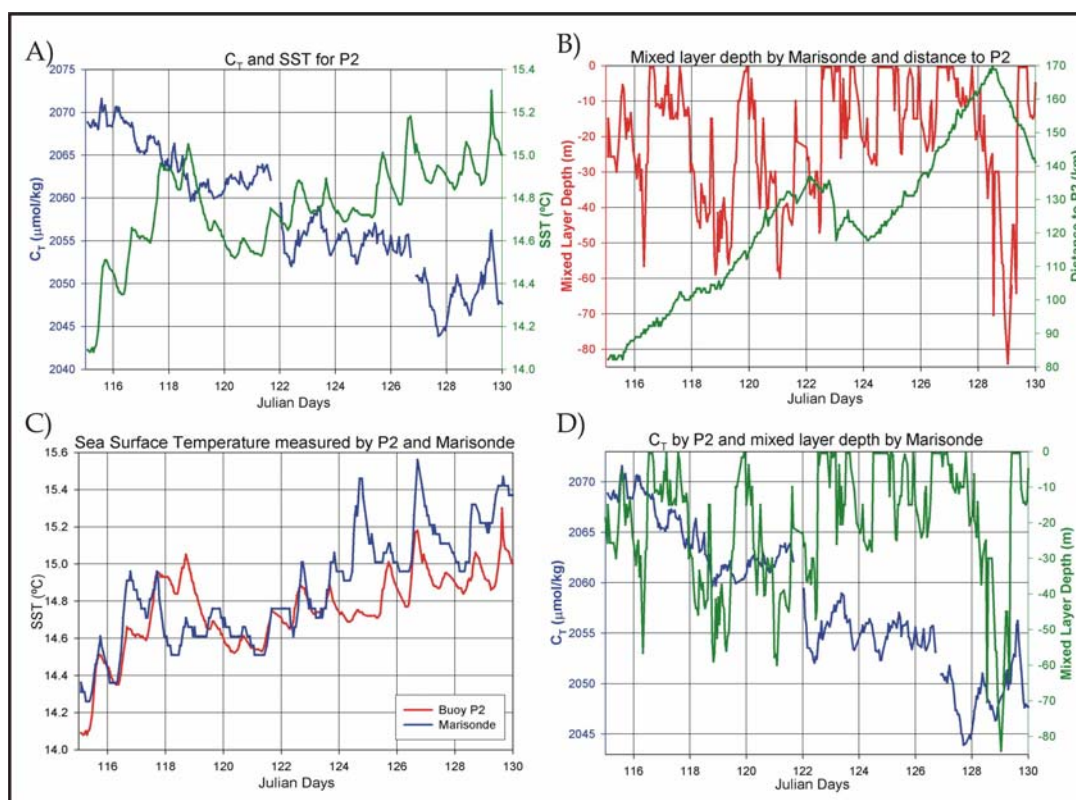


Figura 58.- A) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue) and SST ($^{\circ}\text{C}$, in green) measured by P2 between Julian days 115y 130. B) Mixed layer depth calculated from MARISONDE data (in red) and distance from the closest MARISONDE to P2 (in green). C) SST ($^{\circ}\text{C}$, in red) measured by P2 at 2 m and by MARISONDE buoys at 50 cm (in blue). D) C_T ($\mu\text{mol/kg}$, in blue), calculated for P2 and mixed layer depth from MARISONDE data (in green).

En resumen, por un lado, de acuerdo con los resultados que aparecen en la Tabla 12, existen diferencias significativas dependiendo de la profundidad de la capa de mezcla considerada. Por otro lado, se observa un incremento en la IPP conforme avanza el año, lo que es coherente con el incremento de la actividad biológica que se espera en

primavera. El descenso neto en el contenido en carbono aparece a finales de invierno, debido a exportación de biomasa o a la acumulación en forma de otros tipos de carbono (particulado, incorporado a organismos, etc.).

Con respecto a la Producción Primaria Integrada en particular, se observan importantes variaciones. Para la boya P4, el primer valor es bastante alto, especialmente al compararlo con los resultados obtenidos para los otros 3 días, pero esto se explica por la gran diferencia que existe en las profundidades de las capas de mezcla. Para la boya P3, se dispone de información de 4 estaciones de mayor duración muestreadas durante la parte 2 de POMME1, que tuvo lugar entre el 27 de febrero y el 19 de marzo. Los resultados de estas estaciones para la Producción Primaria Integrada calculada a partir de medidas biológicas están entre 380 y 780 $\text{mgC m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (T. Moutin, 2004, comunicación personal). Estos valores se encuentran en el mismo rango que los nuestros, particularmente el segundo.

Un gráfico resumen aparece en la Figura 59. Los valores obtenidos por T. Moutin para las estaciones muestreadas durante las segundas partes de POMME1 y POMME2 aparecen en malva. Los valores medios de las 4 estaciones muestreadas en cada parte están así mismo indicados en el gráfico. Los valores obtenidos a través de los datos de las boyas CARIOCA se han representado en sus colores identificativos. Se observan grandes variaciones en los datos y es difícil hallar una tendencia clara con respecto a la época del año. No obstante, la misma variabilidad acusada se observa en los resultados de los cálculos por métodos biológicos, incluso aunque las estaciones estuvieran próximas entre sí en el tiempo. Un resultado importante, en cualquier caso, es que nuestros resultados están en el mismo rango que los resultados obtenidos a través de medidas de ^{14}C .

4.4.3 Ciclos diurnos en primavera

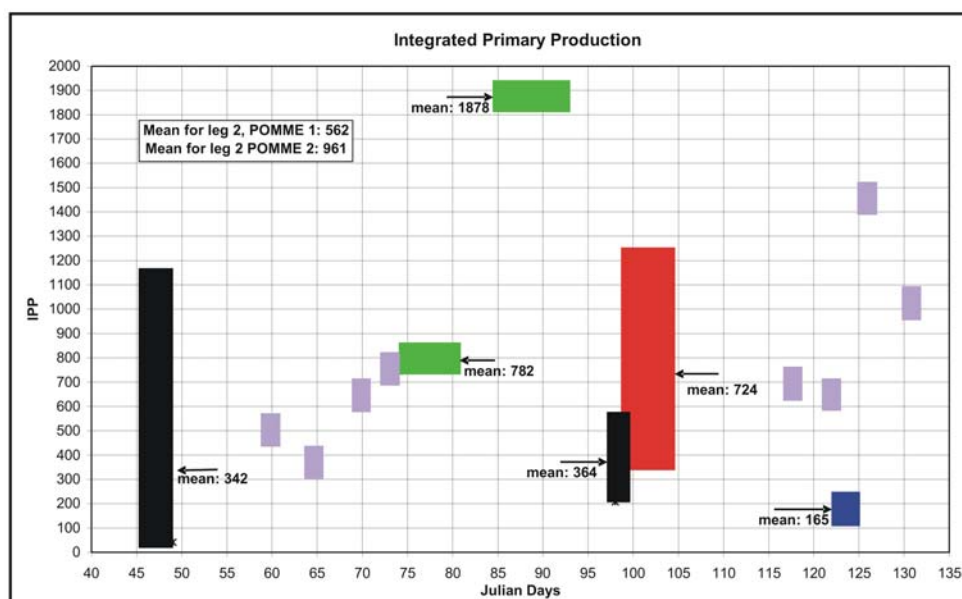
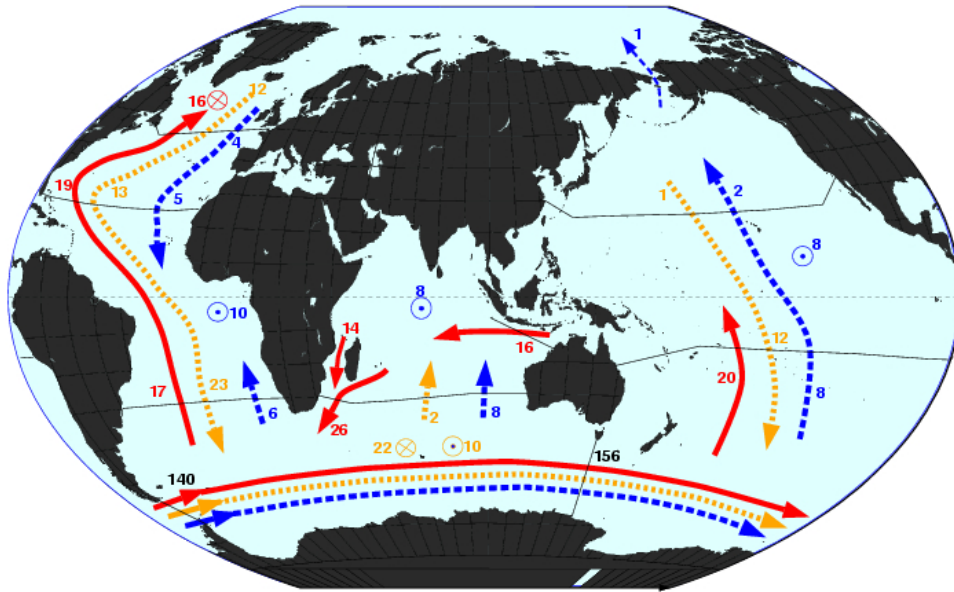


Figura 59.- Integrated Primary Production (mgC/m²/"day") in all the periods studied. The colour of each bar indicates what buoy measured the elements necessary for the calculations leading to the IPP (red for P1, blue for P2, green for P3 and black for P4). The bars in purple indicate the values obtained by T. Moutin for the IPP using an incubation method with ¹⁴C. The mean values obtained for each buoy are indicated, as are the mean values obtained from the stations sampled.

Con respecto al periodo plenamente primaveral, los elementos más destacables son, por un lado, el descenso esperado en el contenido de C_T debido a la actividad biológica. En este sentido los valores de Producción Primaria Integrada son similares a los obtenidos a través de medidas biológicas, con una disminución neta de C_T en los periodos estudiados, posiblemente debido a la bioacumulación o a exportación de carbono fuera del área de estudio considerada (la capa de mezcla diurna). Por otro lado, se encuentran situaciones en que el contenido en C_T sigue decreciendo durante la noche, cuando la actividad biológica se interrumpe, además de que en algunos casos (día 101, boya P4) el proceso parece invertirse por completo, de forma que el incremento en carbono tiene lugar durante el día y el descenso durante la noche posiblemente debido a causas dinámicas. En cualquier caso, las hipótesis de partida para hacer los cálculos de la IPP se invalidan, de forma que los datos que aparecen en la Tabla 12 son sólo una primera estimación de lo que los valores reales pudieron haber sido.



Capítulo 4.5
**MASAS DE AGUA Y
TRANSPORTES
BIOGEOQUÍMICOS**

4.5.- Transporte de masas en la zona POMME

La planificación temporal del proyecto POMME, con campañas oceanográficas en invierno, primavera y verano, así como la intensidad y número de variables muestreadas (en torno a 80 estaciones por campaña), han permitido la realización de un estudio acerca de la evolución estacional de la distribución de las distintas masas de agua presentes en la zona y los cambios estacionales.

Además de obtener datos acerca de la distribución de masas de agua, se realiza un estudio del transporte que tiene lugar en el área. Combinando los valores de distribución de las masas de agua en la columna de agua con los valores de transporte en el área, es posible llevar a cabo una estimación de la contribución de cada masa de agua al transporte en la zona. Para los cálculos del transporte se han escogido las secciones de POMME que constituyen las “paredes” o límites de la región, tomando como punto de partida la esquina suroeste. Así, la primera sección es la sección latitudinal que transcurre desde 39°N a 44.5°N a lo largo de 20.6°W. La siguiente sección parte de 44.5°N-20.6°W y avanza en dirección este hasta 16.6°W. La tercera pared es la constituida por la sección que va desde 44.5°N-16.6°W hasta 39°N-16.6°W. La sección sur, que transcurre desde 16.6°W hasta 20.6°W a lo largo de 39°N cierra la caja que se va a estudiar. Con los datos de que disponemos, podemos hacer una evaluación de los cambios estacionales en el flujo de parámetros químicos tales como carbono, oxígeno y nitrato, tanto en intensidad como en dirección en esta zona de transición y describir las tendencias observadas a nivel estacional.

4.5.1 Masas de agua en la zona

4.5.1.- Masas de agua presentes en la zona

La región POMME, como se ha mostrado a lo largo de este trabajo, se encuentra en una zona de transición (Figuras 8 y 16), separada en dos sub-regiones por un frente que se desplaza hacia el norte a lo largo del año. La zona se ve afectada por la gran presencia de giros y de estructuras de meso-escala que van a influir en la distribución y propiedades fisicoquímicas de las masas de agua de la zona.

Dado que durante las tres campañas oceanográficas, se muestreó en general hasta una profundidad de 2000 metros, se ha restringido el estudio de distribución de masas de agua a los 2000 primeros metros de profundidad. Se ha realizado un estudio de cada campaña por separado, para poder estudiar la situación en invierno, primavera y a finales de verano, y también de todos los datos a nivel global, para obtener distribución promedio para el año 2001. Puesto que los valores superficiales están sujetos a variabilidad debida al intercambio atmósfera-oceano, no es posible realizar un estudio fiable de las masas de agua a esa profundidad y por tanto, los datos de muestras por encima de la capa de mezcla no se han incluido en el estudio.

Para poder aplicar el análisis OMP (Optimum MultiParameter, ver descripción en el apartado 4.5.2) correctamente, es necesario decidir cuáles son las masas de agua presentes en la región y definir sus características físicas y biogeoquímicas. La Figura 60 muestra los diagramas θ -S para los datos de cada una de las campañas y de todas ellas en conjunto. En las figuras se han indicado las características θ -S de las masas de agua utilizadas en este estudio.

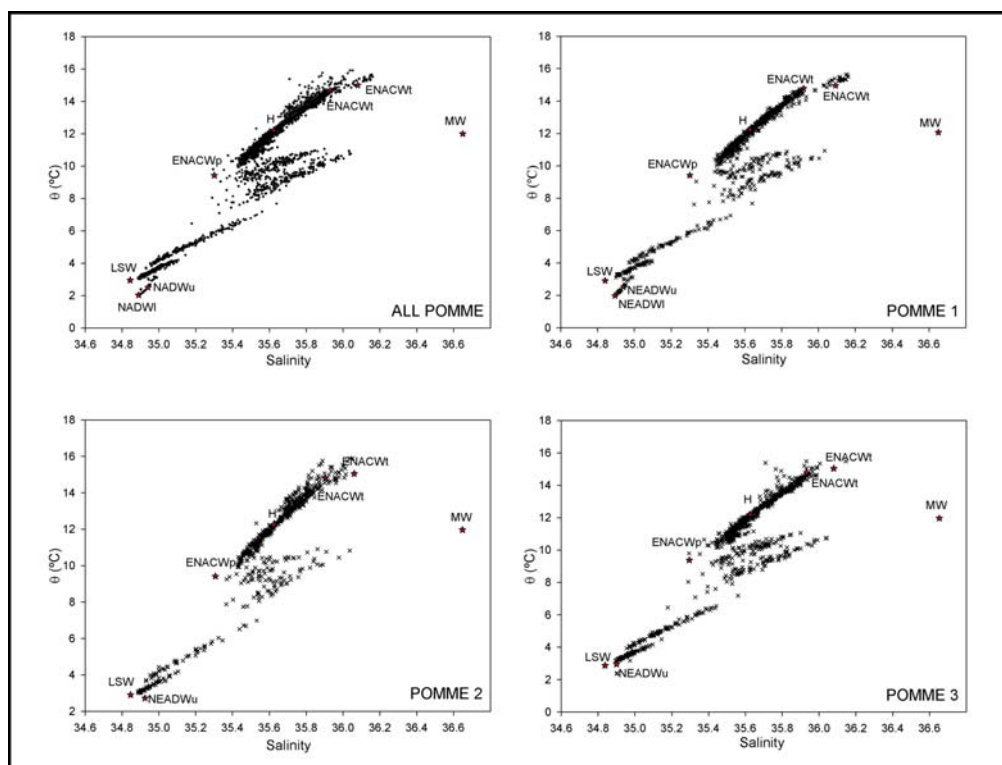


Figura 60.- Theta-Salinity diagram for the POMME region, for all the data together and in each cruise separately. The stars show the location of the water types defined for the area.

Respecto a la distribución de los parámetros físicos y bioquímicos aplicables al modelo (Figura 61 y sección 4.2), la mayor variabilidad en términos generales se observa en los primeros 1000-1500 metros de la columna de agua. En salinidad se observa un máximo en torno a 900-1000 m, indicando la presencia en la región de agua del Mediterráneo (MW), mientras que se aprecia la presencia de un débil mínimo en torno a 2000 m, resultado de la presencia de agua del Labrador (LSW), hecho que también se observa en los perfiles de temperatura y pH. La región central de la columna de agua, entre la termoclina estacional y la permanente, es el dominio de las aguas centrales del Atlántico Norte Este (ENAC) (Pollard *et al.*, 1996). La distribución del oxígeno y el carbono inorgánico total es análoga a la de salinidad. El oxígeno presenta un máximo relativo que indica la presencia de MW.

4.5.1 Masas de agua en la zona

En la esquina noreste de la caja POMME se observa la presencia de un giro, lo que se refleja en las figuras de salinidad y temperatura, así como por la presencia de un mínimo en el contenido de C_T . La entrada de agua del Labrador a partir de aproximadamente 1600 metros se aprecia en todas las figuras, por el efecto de su baja salinidad y temperatura. Esto queda confirmado por los resultados del análisis OMP.

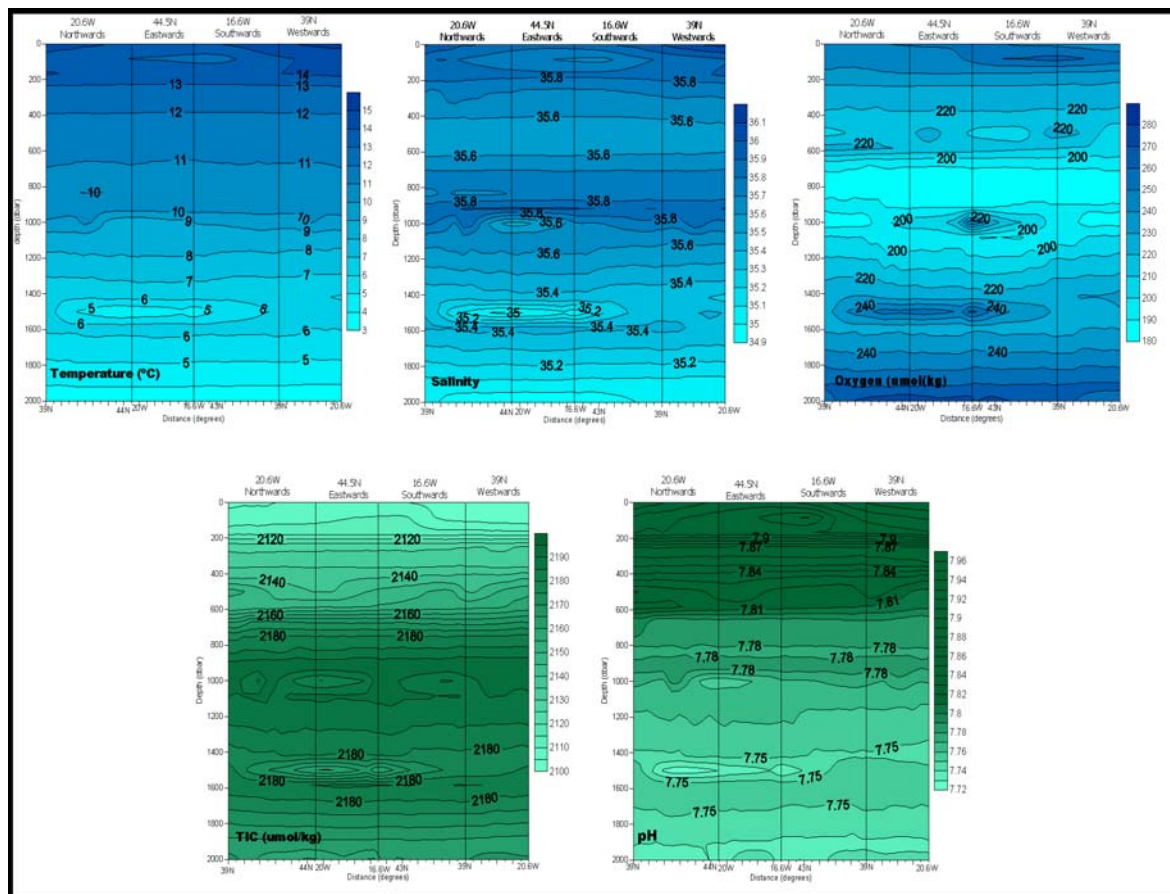


Figura 61.- Vertical profile of temperature ($^{\circ}\text{C}$), salinity, oxygen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) and pH along the four border walls of the POMME region during the winter cruise.

4.5.1.a.- Aguas superficiales

Los primeros 1000 metros de profundidad de esta región del Atlántico Norte están ocupados fundamentalmente por aguas modales formadas debido a una convección invernal profunda que resulta de la pérdida de calor en la superficie del océano (McCartney and Talley, 1982). En la zona POMME en particular, se encuentra Agua Central del Este del

Atlántico Norte (ENACW en inglés), tal como se describe en (Harvey, 1982; Ríos et al., 1992; Pollard et al., 1996) y que se puede apreciar en la Figura 60 como un conjunto de puntos situados a lo largo de la línea que va entre 9.5 y 15°C y 35.9 y 36.1°C. ENACW presenta dos sub-tipos de agua diferenciados, según su lugar de origen (Ríos et al., 1992): una variedad subpolar, más fría, que se mueve hacia el sur desde la costa noroeste de la Península Ibérica (ENACWp) y una variedad subtropical, más cálida (ENACWt), que se mueve hacia el norte en forma de una cuña salina entre el archipiélago de las Azores y Portugal, justo a través de la región POMME (Ríos et al., 1992; Tsuchiya et al., 1992). La primera se forma al este de 20°W y norte de 42°N, con temperaturas por debajo de 12.2°C (Fraga et al., 1982; Harvey, 1982; Pollard et al., 1996); la segunda se forma en el área de la corriente de Azores y presenta temperaturas mayores, por encima de 13°C (Fraga et al., 1982; Pollard and Pu, 1985; Ríos et al., 1992).

Las Aguas Centrales en la región POMME parecen divergir algo de los valores que aparecen descritos en la literatura, presentando valores de salinidad más bajos de lo esperado, más próximos a los valores de Agua Central del Oeste del Atlántico Norte. Los valores son más bajos que los descritos por Fiúza and Halpern (1982) y más parecidos a los valores observados en 1991 por Castro et al., (1998) durante una campaña oceanográfica realizada a lo largo del paralelo 42°N. Estas discrepancias se pueden explicar como resultado de la variabilidad interanual (Reverdin et al., 2005). Las propiedades θ -S en la sección norte de la zona POMME podrían reiniciarse cada invierno, al formarse nueva agua, lo que explicaría las diferencias en el perfil de temperatura que se observan entre nuestros datos y los datos reflejados por van Aken (2001). Las diferencias son resultado de la gran variabilidad interanual que se observa en las características de las aguas centrales, tal como se puede observar en modelos de simulación de alta resolución (Da Costa et al., 2005) o en series de datos disponibles (Pollard and Pu, 1985; Perez et al., 1993), lo que se ha

4.5.1 Masas de agua en la zona

asociado a la variabilidad climática de larga escala de la Oscilación del Atlántico Norte, NAO (*Marshall et al., 2001*).

Para tener en cuenta esta particularidad, se han definido dos tipos de ENACWt (Tablas 13 a 16); el primer tipo corresponde a la ENACWt “tradicional”, ENACWt₁ (15.00°C, salinidad de 36.08) y el segundo tipo, con valores más fríos y menos salinos, es específico para esta región, ENACWt₂ (14.68°C y salinidad de 35.93). La primera aparece sobre todo en la zona sur-oeste de la región POMME, en una profundidad aproximada de 200-300 m, mientras que el segundo tipo aparece distribuido homogéneamente en toda la región en los primeros 200-300 metros.

Para estos dos subtipos de ENACWt se ha escogido como límite inferior el límite superior de la ENACW definido por *Harvey (1982)* y propuesto por *Pollard and Pu (1985)* (12.2°C y salinidad de 35.66). Siguiendo a *Pérez et al., (2001)* se ha designado a este extremo como H (12.22°C, salinidad de 35.62) en honor a Harvey. H también actúa a modo de límite superior de ENACW, entre H y su límite inferior, ENACWp (9.42°C y salinidad de 35.3). Las Tablas 13 a 16 muestran las características resultantes del modelo en cada campaña para las masas de agua escogidas. La Figura 62 muestra la distribución de las masas de agua a lo largo de las cuatro secciones escogidas, en invierno y a finales de verano a modo de comparación.

4.5.1.b.- Aguas Intermedias

Entre los 1000 y 2000 metros se encuentran dos tipos de masa de agua: Agua del Mediterráneo (MW) y Agua del Mar del Labrador (LSW). La masa de agua del Mediterráneo se identifica a través de un máximo en salinidad en torno a los 1000 metros, que se aprecia especialmente en la parte sur de la región POMME, al sur del frente de subducción, y que se

caracteriza también por un máximo en temperatura (Figura 61). Se ha utilizado 11.99°C y salinidad de 36.65 como extremo para la MW, que son valores representativos de las características termohalinas de esta masa de agua una vez se ha hundido y estabilizado en torno a los 1000 m en el océano Atlántico (*Castro et al., 1998; Harvey, 1982; Arhan et al., 1994; Zenk, 1975; Wüst and Defant, 1936; Ambar and Howe, 1979 y Alvarez et al., 2004*).

El agua del Labrador puede seguirse por medio de su baja vorticidad potencial, por un mínimo de salinidad (34.84), una temperatura aproximada de 2.95 y elevado contenido de oxígeno y alcalinidad (*McCartney and Talley, 1982; Tsuchiya et al., 1992; Harvey and Arhan, 1988; Arhan et al., 1994; Cunningham and Haine, 1995*). En nuestra zona, aparece a profundidades por debajo de 1500-1800 metros (Figura 62). *McCartney and Talley, (1982)*, describen como el LSW formada se transporta fuera del Mar del Labrador en tres direcciones, una de las cuales se mueve hacia el sureste a través del Atlántico a lo largo de los 50°N aproximadamente, alcanzando la región de estudio. La interacción entre la masa LSW y la MW (con altos valores de θ y S) en la cuenca del Atlántico este modifica los valores iniciales de LSW (Tablas 13 a 16 y referencias indicadas en *Alvarez et al., 2004*).

4.5.1.c.- Aguas profundas

Las aguas profundas aparecen de forma muy escasa debido a la limitación establecida por la profundidad de muestreo, que hace que, de hecho, sólo aparezcan en la primera campaña, como resultado de la inclusión en el análisis OMP de estaciones con profundidades de muestreo superiores a 2000 m.

El agua modal presente en la región es el Agua Profunda del Atlántico Noreste (NEADW), que es agua del fondo del Antártico (Antarctic Bottom Water) que se calienta y penetra en el este del Atlántico Norte a través de la Zona de la Fractura de Vema y la Fosa Romanche (*Saunders, 1987; McCartney et al., 1992; Tsuchiya et al., 1992; Dickson and*

4.5.1 Masas de agua en la zona

Brown, 1994). La NEADW se caracteriza por una considerable homogeneidad en los perfiles de temperatura y salinidad y por altos niveles de nutrientes, como resultado de su origen en el océano sur (*Tsuchiya et al., 1992; Arhan et al., 1994*). *Wüst and Defant (1936)* definieron tres componentes principales de NEADW: NEADW superior, media e inferior. No obstante, en este trabajo se han considerado sólo dos tipos: NEADW superior, NEADWu (2.51°C y salinidad de 34.94), que comprende las propiedades de la ENDW superior y media tradicionales y NEADW inferior, NEADWI (2.03°C y salinidad de 34.98). La NEADWu presenta un máximo de salinidad debido a la contribución de MW, mientras que la NEADWI puede seguirse debido a la presencia de un pequeño máximo de oxígeno. No obstante, y tal como se ha mencionado antes, estas masas de agua sólo aparecen reflejadas en la campaña de invierno, y parece poco apropiado hacer una extrapolación a toda la región a partir de valores obtenidos de un pequeño porcentaje del número total de estaciones muestreadas. NEADWu, en cualquier caso, aparece sólo en los últimos metros muestreados (en torno a los 2000 m) y nunca en proporciones superiores al 5-7%, por lo que parece que los 2000 metros son en realidad el inicio de su área de influencia, que se extiende más allá del límite inferior de muestreo de POMME.

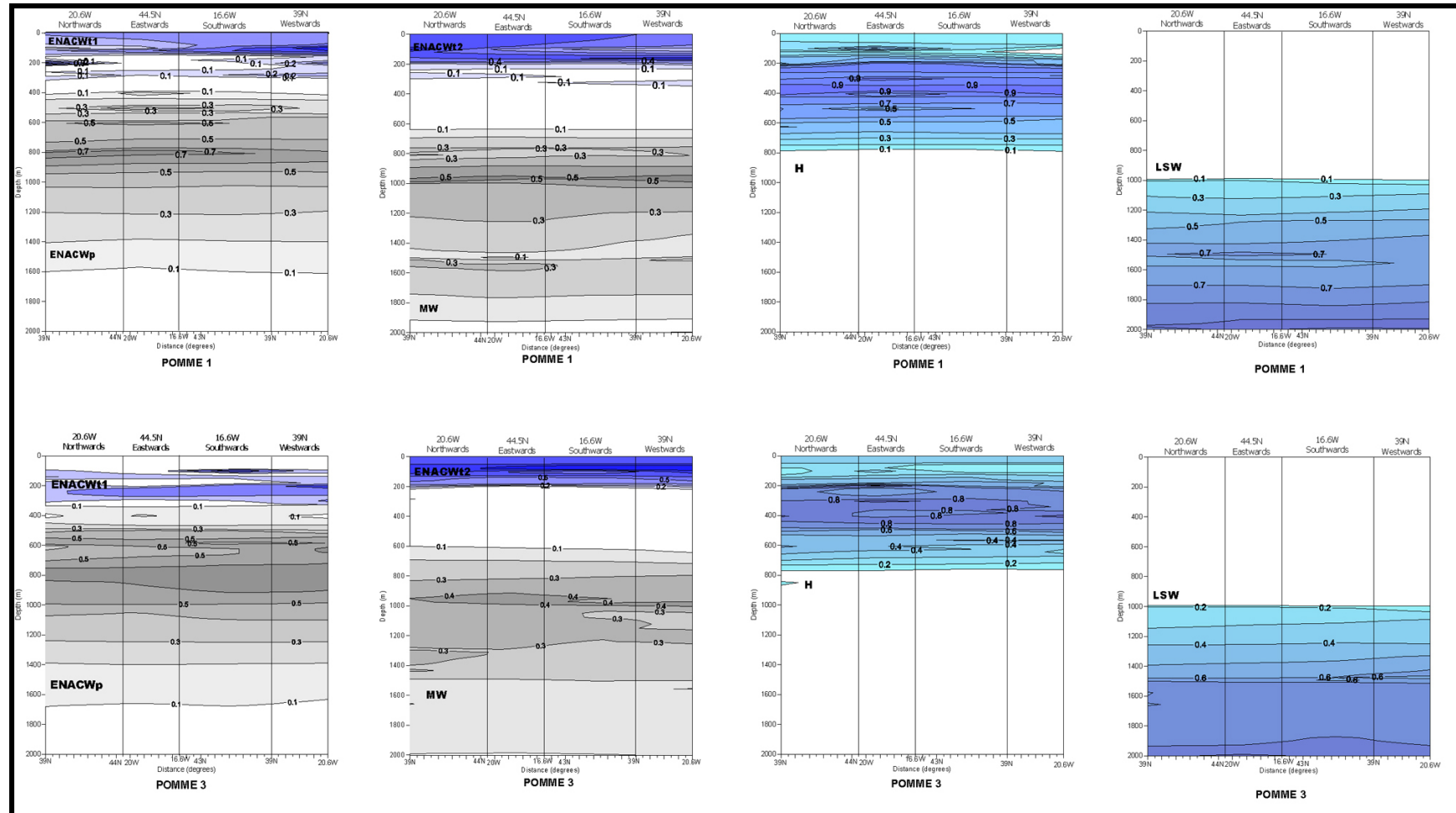


Figura 62.- Water mass contributions in the four walls that delimit the POMME region in winter (above) and summer (below). 1) Subtropical Eastern North Atlantic Central Water type 1 (ENACW_{t1}) and Subpolar Eastern North Atlantic Central Water (ENACW_p). 2) Subtropical Eastern North Atlantic Central Water type 2 (ENACW_{t2}) and Mediterranean Water (MW), 3) Lower ENACW_t limit and upper ENACW_p limit, H, and 4) Labrador Sea Water (LSW).

4.5.2.- Análisis de la distribución de masas de agua

La estructura de distribución de las masas de agua presentes en la zona POMME se resolvió con la ayuda de un programa informático desarrollado específicamente para este tipo de estudios: el análisis Optimo Multiparamétrico Extendido, OMP (Extended Optimum Multiparameter analysis) (Karstensen and Tomczak, 1998; Poole and Tomczak, 1999; Brea et al., 2004; Álvarez et al., 2004, 2005), que permite emplear variables tanto conservativas como no conservativas. Se utilizó el programa OMP original ([http://www.ldeo.columbia.edu/~jkarsten /omp_std/](http://www.ldeo.columbia.edu/~jkarsten/omp_std/)) con modificaciones llevadas a cabo por la Dra. Marta Álvarez. El OMP es una técnica de modelización inversa que cuantifica de manera objetiva las contribuciones relativas de un grupo predefinido de masas de agua tipo (SWT, Source Water Types) en una parcela de agua determinada. La mezcla se resuelve minimizando los residuales de un grupo de ecuaciones lineales de mezcla definidas para variables tanto conservativas como no conservativas, con un método de mínimos cuadrados no negativos (Non Negative Least Squares, NNLS) (Mackas et al., 1987). Para poder resolver el conjunto de ecuaciones que se proponen, OMP establece dos limitaciones de tipo físico: la conservación de la masa y la no existencia de contribuciones negativas de las distintas masas de agua (aportes sólo positivos). El sistema de ecuaciones resultante se expresa en notación matricial de la siguiente manera:

$$X \cdot A = D + R \quad (54)$$

donde A es la matriz de las características de las masas de agua

D: vector de datos observados

R: vector de residuos del ajuste

X: vector solución de la contribución de masas de agua que queremos determinar

En este análisis se han considerado los siguientes parámetros conservativos: temperatura potencial (θ) y salinidad (S), y se ha asumido que la alcalinidad total, A_T se comporta como parámetro conservativo, aunque se sabe que la alcalinidad varía ligeramente a causa de procesos biológicos (calcificación y remineralización). Los parámetros no conservativos utilizados han sido nitrato (NO_3), fosfato (PO_4), oxígeno (O_2) y carbono inorgánico total (C_T). Se ha corregido la remineralización biológica en los tres primeros. Para corregir las variables no conservativas, se ha utilizado como variable clave el oxígeno, convirtiéndose los valores de consumo de oxígeno de las condiciones iniciales próximas a saturación de cada tipo de masa de agua en unidades de nitrato y fosfato a través de la relación de Redfield de *Fraga et al., (1998)*, ($-\text{O}_2:\text{C}:\text{N}:\text{P} = 149:106:16:1$). Los valores superficiales no han sido considerados en el estudio porque las interacciones aire-atmósfera no permiten la cuantificación de las contribuciones relativas de masas de agua. Las ecuaciones utilizadas se detallan a continuación:

$$\theta = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \theta_i \quad (55)$$

$$S = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot S_i \quad (56)$$

$$\text{NO}_3 = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \text{NO}_{3i} - \Delta\text{O}_2 / 9.31 \quad (57)$$

$$\text{PO}_4 = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \text{PO}_{4i} - \Delta\text{O}_2 / 149 \quad (58)$$

$$\text{O}_2 = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \text{O}_{2i} + \Delta\text{O}_2 \quad (59)$$

$$\text{C}_T = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \text{C}_{Ti} - \Delta\text{O}_2 / 1.41 \quad (60)$$

$$\text{TA} = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \text{TA}_i \quad (61)$$

4.5.2 Análisis OMP

$$\mathbf{C}_T \mathbf{Cor} = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \mathbf{C}_T \mathbf{Cor}_i - \Delta \mathbf{O}_2 / 1.41 \quad (62)$$

$$1 = \sum_{i=1}^8 x_i \quad (63)$$

$\Delta \mathbf{O}_2$ representa el oxígeno consumido desde que se formó la masa de agua en condiciones de saturación, y por tanto es siempre positivo y con valores próximos a la Utilización Aparente de Oxígeno (AOU). $\mathbf{C}_T \mathbf{Cor}$ representa los valores de \mathbf{C}_T una vez se eliminan los valores de carbono antropogénico, \mathbf{C}^{ant} , calculados siguiendo a *Pérez et al., (2002)*, tal como se detalla en la sección 4.6. A cada ecuación se le ha asignado un peso según el siguiente criterio: las variables conservativas tendrán un peso mayor que las no conservativas, y entre éstas últimas, a los parámetros que hayan sido determinados con una precisión mayor, tendrán un peso mayor que el resto. Así, la alcalinidad total tendrá un peso inferior a la temperatura y la salinidad, y el \mathbf{TICCor} tendrá menos todavía porque la determinación del \mathbf{C}^{ant} lleva también un error asociado.

El peso se ha calculado dividiendo la desviación estándar de cada trazador en la matriz de masas de agua por la suma del error analítico y el error máximo adscrito a la estimación del trazador. Se ha asignado un peso de 100 a la ecuación de conservación de la masa para garantizar que se conserve completamente. Sin embargo, asumir la conservación de masa en un área en la que hay presentes estructuras tipo giro puede inducir un error en el transporte global que, de acuerdo con *Ganachaud, (2003)*, puede ser de hasta ± 6 Sv en el transporte en la capa superficial de una cuenca, como resultado del muestreo dentro o fuera de los giros, así como a consecuencia de la compensación que debe existir con el transporte en las capas profundas, que no estamos considerando en este estudio (*Bryden et al., 2005*). Por último, se ha asumido que no existe covarianza entre los parámetros utilizados.

El número total de incógnitas es nueve: ocho contribuciones de masas de agua (descritas en el apartado anterior) más la contribución biológica, que se introduce en función del oxígeno. Para que OMP pueda resolver el sistema de ecuaciones, es necesario disponer de al menos $n-1$ trazadores. Se han establecido una serie de constricciones y el análisis se resuelve siguiendo la misma mezcla vertical que proponen *Castro et al. (1998)*. Se han llevado a cabo cinco análisis con las siguientes mezclas de masas de agua:

- ENACW_{t1}, ENACW_{t2} y H
- H, ENACW_p y MW
- ENACW_p, MW y LSW
- LSW, MW y NEADW_u
- NEADW_u y NEADW_l

Las características termohalinas iniciales de cada masa de agua se han tomado de valores existentes en la literatura; los parámetros de las variables bioquímicas, por otro lado, no son valores predefinidos sino que están calculados a través de un proceso iterativo dentro de OMP, obteniéndose los valores tipo que mejor se ajustan a los datos de las campañas. Las Tablas 13 a 16 muestran los valores obtenidos para cada una de las campañas y para todos los datos en conjunto. Los valores de oxígeno, nitrato, fosfato y C_T representan las características preformadas, es decir los valores teóricos de las masas de agua en el momento en que se formaron, antes de llegar a la zona en estudio, lo que explica que los valores de oxígeno estén próximos al nivel de saturación mientras que los valores de nutrientes son bajos. Cada trazador tiene una estimación del error obtenida siguiendo a *Poole and Tomczak (1999)*.

El OMP incluye entre sus resultados una serie de valores que se utilizan para comprobar la robustez del modelo. El método NNLS devuelve el mayor valor individual elevado al cuadrado del grupo que

4.5.2 Análisis OMP

resulta del conjunto de ecuaciones lineales. Este valor carece de dimensiones y su magnitud no tiene sentido, ya que depende de los pesos asignados a cada ecuación; no obstante, su distribución y magnitud da una idea del ajuste del modelo a los datos iniciales. En este caso, el residuo total obtenido para el conjunto de parámetros considerados presenta una desviación estándar media de 0.22 ± 0.24 .

El coeficiente de correlación (R^2) entre los valores medidos y los esperados para los trazadores introducidos y el error estándar (Std. Err.) de sus correspondientes residuos proporcionan una estimación de la fiabilidad del modelo de mezcla propuesto. En el caso de los trazadores que se han introducido en el modelo, los valores de R^2 resultan en todo caso superiores a 0.97, mientras que el error estándar correspondiente permanece bajo: 0.05°C , 0.009, 0.5, 0.06, 2, 5, 2 y $3 \mu\text{mol kg}^{-1}$, para la temperatura potencial, salinidad, nitrato, fosfato, oxígeno, carbono inorgánico total, alcalinidad total y carbono inorgánico total corregido con el carbono antropogénico, respectivamente. Estos valores son ligeramente superiores al error de medida correspondiente (Tablas 13 a 16). Estos resultados demuestran la fiabilidad del modelo y su capacidad para reproducir con confianza la variabilidad termohalina y química de la región en estudio.

SWT POMME1	$\theta, ^\circ\text{C}$	Salinity psu	$\text{NO}_3,$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{PO}_4,$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{O}_2,$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T,$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{A}_T,$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T\text{Cor},$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$
ENACW _{t1}	14.95	36.09	0.6	0.02	246	2095	2363	2052
ENACW _{t2}	14.77	35.92	2.9	0.16	248	2097	2356	2048
H	12.23	35.63	7.0	0.39	261	2108	2337	2057
ENACW _p	9.42	35.30	9.7	0.56	278	2109	2319	2069
MW	12.06	36.65	4.7	0.24	263	2150	2431	2131
LSW	2.91	34.84	13.0	0.85	325	2121	2299	2105
NEADW _u	2.52	34.94	13.0	0.86	327	2131	2332	2130
NEADW _l	1.98	34.90	13.4	0.95	330	2144	2358	2144
W	10	9	3	1	3	1	2	0.5
R^2	0.9998	0.9996	0.9917	0.9788	0.9898	0.9856	0.9783	0.9944
Std. Err.	0.05	0.006	0.4	0.04	3	3	2	3

Tabla 13.- Source Water Types (SWT) considered for POMME 1: characteristics, weights (W) and errors (R^2)

4.5 TRANSPORTE DE MASAS

SWT POMME2	$\theta, ^\circ\text{C}$	Salinity psu	$\text{NO}_3, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{PO}_4, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{O}_2, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{A}_T, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T\text{Cor}, \mu\text{mol kg}^{-1}$
ENACW _{t1}	15.05	36.06	0.0	0.0	253	2100	2366	2045
ENACW _{t2}	14.81	35.90	2.4	0.14	249	2093	2352	2044
H	12.24	35.63	7.0	0.41	260	2105	2335	2056
ENACW _p	9.41	35.31	10.0	0.57	280	2104	2319	2068
MW	11.97	36.65	3.9	0.25	257	2151	2428	2134
LSW	2.90	34.85	13.1	0.85	325	2119	2296	2102
NEADW _u	2.73	34.93	13.6	0.81	331	2137	2338	2134
NEADW _i	0.00	0.00	0.0	0.00	0	0	0	0
W	10	9	3	1	3	1	2	0.5
R ²	0.9998	0.9989	0.9947	0.9844	0.9907	0.9862	0.9700	0.9949
Std. Err.	0.05	0.009	0.4	0.04	2	3	2	3

Tabla 14.- Source Water Types (SWT) considered for POMME 2: characteristics, weights (W) and errors (R²)

SWT POMME3	$\theta, ^\circ\text{C}$	Salinity psu	$\text{NO}_3, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{PO}_4, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{O}_2, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{A}_T, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T\text{Cor}, \mu\text{mol kg}^{-1}$
ENACW _{t1}	15.04	36.08	0.3	0.08	246	2098	2367	2055
ENACW _{t2}	14.77	35.93	3.2	0.18	250	2097	2354	2045
H	12.20	35.63	6.7	0.43	260	2109	2336	2058
ENACW _p	9.38	35.30	9.0	0.69	276	2109	2320	2072
MW	11.96	36.65	4.0	0.22	259	2152	2428	2133
LSW	2.87	34.84	12.3	0.96	322	2123	2299	2107
NEADW _u	2.95	34.90	13.0	0.98	332	2151	2344	2134
NEADW _i	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0
W	10	9	3	1	3	1	2	0.5
R ²	0.9998	0.9990	0.9931	0.9778	0.9925	0.9804	0.9704	0.9945
Std. Err.	0.05	0.009	0.4	0.05	2	3	2	3

Tabla 15.- Source Water Types (SWT) considered for POMME 3: characteristics, weights (W) and errors (R²)

SWT ALL POMME	$\theta, ^\circ\text{C}$	Salinity psu	$\text{NO}_3, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{PO}_4, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{O}_2, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{A}_T, \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{C}_T\text{Cor}, \mu\text{mol kg}^{-1}$
ENACW _{t1}	15.00	36.08	0.64	0.06	247	2092	2362	2053
ENACW _{t2}	14.68	35.93	2.85	0.17	248	2098	2355	2045
H	12.22	35.62	6.92	0.42	261	2107	2335	2055
ENACW _p	9.42	35.30	9.47	0.60	278	2108	2319	2069
MW	11.99	36.65	4.15	0.24	260	2151	2429	2133
LSW	2.95	34.84	12.69	0.90	322	2121	2298	2104
NEADW _u	2.51	34.94	12.94	0.85	327	2132	2329	2130
NEADW _i	2.03	34.89	13.54	0.95	331	2142	2359	2144
W	10	9	3	1	3	1	2	0.5
R ²	0.9997	0.9990	0.9907	0.9705	0.9897	0.9818	0.9700	0.9937
Std. Err.	0.05	0.009	0.5	0.06	2	4	2	3

Tabla 16.- Source Water Types (SWT) considered for the year 2001: characteristics, weights (W) and errors (R²)

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

Según se observa en estas tablas, los valores presentan variaciones muy ligeras entre estaciones, observándose valores algo más altos en temperatura para las aguas superficiales (por ejemplo en ENACW_{t1} aparece un incremento de 0.1°C entre invierno y verano). Esto es lógico, teniendo en cuenta que estas aguas están expuestas al calentamiento solar. Las diferencias observadas para las aguas intermedias, en cambio, son mucho más pequeñas (por ejemplo, en LSW las diferencias son de 0.04°C). No obstante, se han utilizado los valores específicos obtenidos en cada campaña a la hora de hacer la estimación de la distribución de las masas de agua.

La robustez y estabilidad del modelo se pone a prueba a través de experimentos de perturbación numérica (*Álvarez et al., 2005*). Brevemente, la matriz de tipos de masas de agua se modifica de la siguiente manera: se multiplica una serie de números aleatorios distribuidos normalmente por el error asignado a cada trazador y tipo de masa de agua (Tablas 13 a 16). Estos números se añaden a la matriz de tipos de masa de agua y se resuelve nuevamente el sistema. Se computa un total de 100 perturbaciones y se calcula la media y la desviación estándar (STD) de la matriz solución. Ésta desviación estándar es indicativa de la estabilidad del sistema. La Tabla 17 muestra los valores de dicha STD para cada masa de agua. Los resultados apuntan que el modelo de mezcla es estable porque los valores de STD son bajos.

SWT	Mean	STD
ENAW _{t1}	0.8	1.8
ENACW _{t2}	1.2	2.4
H	0.9	0.8
ENACW _p	0.6	0.5
MW	0.2	0.2
LSW	0.3	0.5
NEADW _u	0.1	0.5
NEADW _l	0	0.1

Tabla 17.- Average values of the standard deviations of the SWT considered.

4.5.3- Distribución de las masas de agua

En las Figuras 61 y 62 aparecen representadas las paredes de la caja que hemos considerado para este estudio para tener una visión general de la situación. También se han llevado a cabo estudios para secciones Norte-Sur y Este-Oeste (al norte y al sur del frente de subducción) dentro de la caja, con distribuciones similares a las que aparecen en la Figura 62. La zona norte tiene aguas más frías y menos salinas, con densidades y contenido en oxígeno mayores que las aguas al sur del frente.

La Figura 62 muestra las contribuciones promedio de cada masa de agua considerada en las cuatro paredes de la región POMME. El agua central Noratlántica, ENACW, controla los primeros 1000 metros de profundidad, en los que se percibe el efecto del frente y, por tanto, donde se van a observar diferencias Norte-Sur. En términos generales, ENACW_{t1} aparece en forma de una cuña de agua de pequeñas proporciones, con contribuciones al agua muestreada que en ningún caso superan el 30%. En invierno, esta SWT aparece sobre todo en la región suroeste, en torno a 200 m, justo bajo la profundidad de la capa de mezcla (que es a partir de donde se han utilizado los datos para el análisis OMP). A finales de verano (POMME3), ENACW_{t1} se encuentra en toda la región POMME, de norte a sur, entre los 200 y 300 metros de profundidad, aunque la contribución total a la parcela de agua es pequeña, particularmente en comparación con ENACW_{t2}, definida específicamente para este conjunto de datos. El modelo muestra que esta segunda masa de agua predomina en los primeros 200 metros y presenta una distribución bastante homogénea a lo largo de las tres campañas. El límite entre las aguas centrales subtropicales y las subpolares está marcado por el máximo de H. Dicho máximo es más somero en invierno y parece hundirse a lo largo del año, de forma que para finales de verano se ha desplazado unos 100 metros en profundidad, apareciendo aproximadamente a 400 m.

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

El agua central subpolar, ENACWp, aparece por debajo de su rama subtropical, con máximos en torno a 800 m a lo largo de todo el año, si bien en invierno en particular, presenta una contribución elevada en un rango amplio de profundidad. En verano, aunque los máximos continúan centrados en 800 metros, la contribución máxima (60% o más) se restringe a una franja de unos pocos metros, mientras que en invierno esta área de máxima influencia se extendía a lo largo de una franja de unos 200 metros de ancho, sobre todo en la zona sureste de la región. *Leffanue and Tomkzac (2004)* han sugerido que la presencia de giros fríos o cálidos en el área podría explicar también parte de la variabilidad observada para una masa modal dada, dentro de un mismo periodo de muestreo. Las contribuciones máximas de ENACWp se encuentran justo por encima del área de influencia del agua mediterránea, que se centra en torno a los 1000 metros de profundidad (Figura 62). La señal de MW es más intensa a finales de verano, momento en que las contribuciones pueden alcanzar valores del 50% de la composición del agua de la zona de 1000-1100 m. En invierno y primavera, la contribución de esta SWT es ligeramente inferior y se sitúa unos 100 metros más arriba que a finales de verano, es decir, que se produce un hundimiento para este tipo de agua, lo que corrobora lo indicado por *Mazé et al. (1997)* y *Arhan and King (1995)*. La presencia de MW en esta área es resultado de los efectos combinados de meddies que se desprenden de las costas portuguesas y del flujo que se expande desde el Estrecho de Gibraltar (*Zenk and Armi, 1990; Peliz et al., 2005*). La presencia de un meddy en la esquina suroeste de la caja, tal como se había observado en los perfiles de salinidad y temperatura, es evidente con el análisis OMP y la distribución de agua mediterránea (Figura 62). A finales de verano la influencia de MW es mayor, con contribuciones a la composición de la parcela de agua que pueden superar el 50%.

La sección inferior de la región en estudio está ocupada mayoritariamente por agua del Labrador, que está homogéneamente

distribuida a lo largo de todo el año, tanto en profundidad como en distribución meridional. Entre 1000 y 1500 m, la LSW interacciona con MW, lo que explica el mínimo relativo de salinidad que se observa en torno a 1500 metros. La contribución en profundidades de 1800-2000 metros es muy alta, alcanzando un 80-90%, lo que corrobora los resultados de *Pingree (1973)*, quien describió como la LSW podía alcanzar la cuenca este del Atlántico Norte en proporciones altas.

El agua modal NEADW aparece brevemente en la campaña de invierno como consecuencia del muestreo a profundidades mayores de 2000 metros en algunas estaciones, pero su área de influencia queda más allá de la caja que se está considerando y no se pueden extraer conclusiones fiables.

4.5.4.- Velocidad y transporte de masas

Se ha realizado un estudio de las velocidades geostróficas existentes en las secciones que delimitan la región POMME con objeto de llevar a cabo un análisis de los transportes de masas que tienen lugar en la zona a lo largo del año en estudio. La velocidad geostrófica se ha calculado utilizando el software Ocean Data View desarrollado por *Schlitzer (2006)* (<http://odv.awi-bremerhaven.de/documentation.html>). Antes de calcular las velocidades, se llevó a cabo un estudio previo de los valores de temperatura y salinidad recogidos en las tres campañas. Los valores sospechosos fueron marcados y se eliminan de cara a los cálculos. Se asume un nivel de referencia de no movimiento de 2000 metros, ya que ese es el nivel más profundo común a todas las estaciones y las tres campañas, asumiendo que no existen flujos geostróficos por debajo de este nivel aunque se está cometiendo un cierto error al hacer esto. Las velocidades geostróficas se derivan a partir de las diferencias en las alturas dinámicas entre dos estaciones vecinas. El criterio de signos es el de considerar

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

positivas las velocidades que van hacia el norte en las secciones este-oeste (hacia el este en las secciones norte-sur) y negativas las que vayan en dirección sur (oeste).

Los valores de velocidad geostrofica apuntan que el flujo principal a través de la región se da en dirección norte-sur (Figura 63). Las velocidades meridionales indican un movimiento general hacia el norte, aunque en invierno las velocidades muestran un pequeño flujo hacia el sur. Los mayores valores de velocidad obtenidos en invierno oscilan entre -2.3 y 3.3 cm/s en la zona sur de POMME y entre -6 y 5 cm/s en la zona norte. Las velocidades en primavera son altas en los primeros 500 metros, de hasta 15 cm/s yendo hacia el sur en la parte este de la región y próximas a 8 cm/s en dirección norte en la zona de 19°W. Esto parece estar asociado al movimiento del giro identificado como A1 (*Le Cann et al., 2005*), localizado en las proximidades de 44.5°N. En verano, existe una velocidad dirigida hacia el norte generalizada en todas las profundidades que, aunque no es muy alta en promedio, presenta picos de casi 16 cm/s en torno a 19°W, en los primeros 600 m. Esta velocidad está asociada a la confluencia en esa región del giro A1 con un giro ciclónico. Las elevadas velocidades observadas corresponden al movimiento en dirección norte de las aguas que se encuentran en la zona entre estos dos giros (Figuras 16 y 63).

Las velocidades en dirección este-oeste son mayores en las capas superficiales (con valores máximos que oscilan entre -10 cm/s y 13 cm/s), mientras que por debajo de 1000 metros se obtienen valores muy bajos (entre -1 cm/s y 1 cm/s). En invierno las corrientes se concentran en torno a 42°N, en la zona donde se ubicaba el frente de subducción, mientras que el resto presenta velocidades bajas (del orden de 5 cm/s como máximo). La mayor parte de la variabilidad observada en las paredes de la caja en primavera y verano se puede explicar a través de la actividad de giros

(Figura 16), sobre todo en la campaña de finales de verano, en que la dirección de la corriente a través de las paredes de 16.6°W y 20.6°W cambiaba alternativamente de dirección este a oeste, en concordancia con el sentido de giro de los giros presentes, descritos en detalle en la sección 4.1.1 y por *Le Cann et al. (2005)*.

A partir de estos valores de velocidad geostrófica, se calcularon los valores de transporte de masa para las secciones de las paredes de la caja POMME, así como para secciones dentro de la propia caja, al norte y al sur del frente. Se integraron los valores para el área comprendida entre cada par de estaciones, a las profundidades estimadas por ODV. Las tres campañas oceanográficas llevadas a cabo como parte del proyecto POMME, permiten la realización de un estudio de la variabilidad anual del flujo. Los resultados indican que los flujos varían considerablemente a lo largo del año, tal como se aprecia en la Figura 64, que muestra, a modo de ejemplo, el transporte a través de la pared sur de la caja (39°N).

La variabilidad estacional es evidente en los cambios en la dirección y magnitud del flujo de una estación a otra, particularmente entre invierno y verano, cuando se produce un cambio neto en la dirección. En invierno, el flujo a través de la sección 39°N es muy bajo, con valores individuales de transporte que oscilan entre -0.04 y 0.09 Sv, y una débil corriente hacia el norte en la región oeste que se compensa por un movimiento mayor hacia el sur en la esquina este. En primavera, el flujo se incrementa drásticamente, con valores individuales que oscilan entre -0.12 y 0.14 Sv, y la dirección de éste es mayoritariamente hacia el sur (Figura 64). A finales de verano, en la última campaña, la dirección del flujo ha cambiado totalmente y existe un intenso transporte que se dirige hacia el norte, con apenas un pequeño flujo minoritario hacia el sur.

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

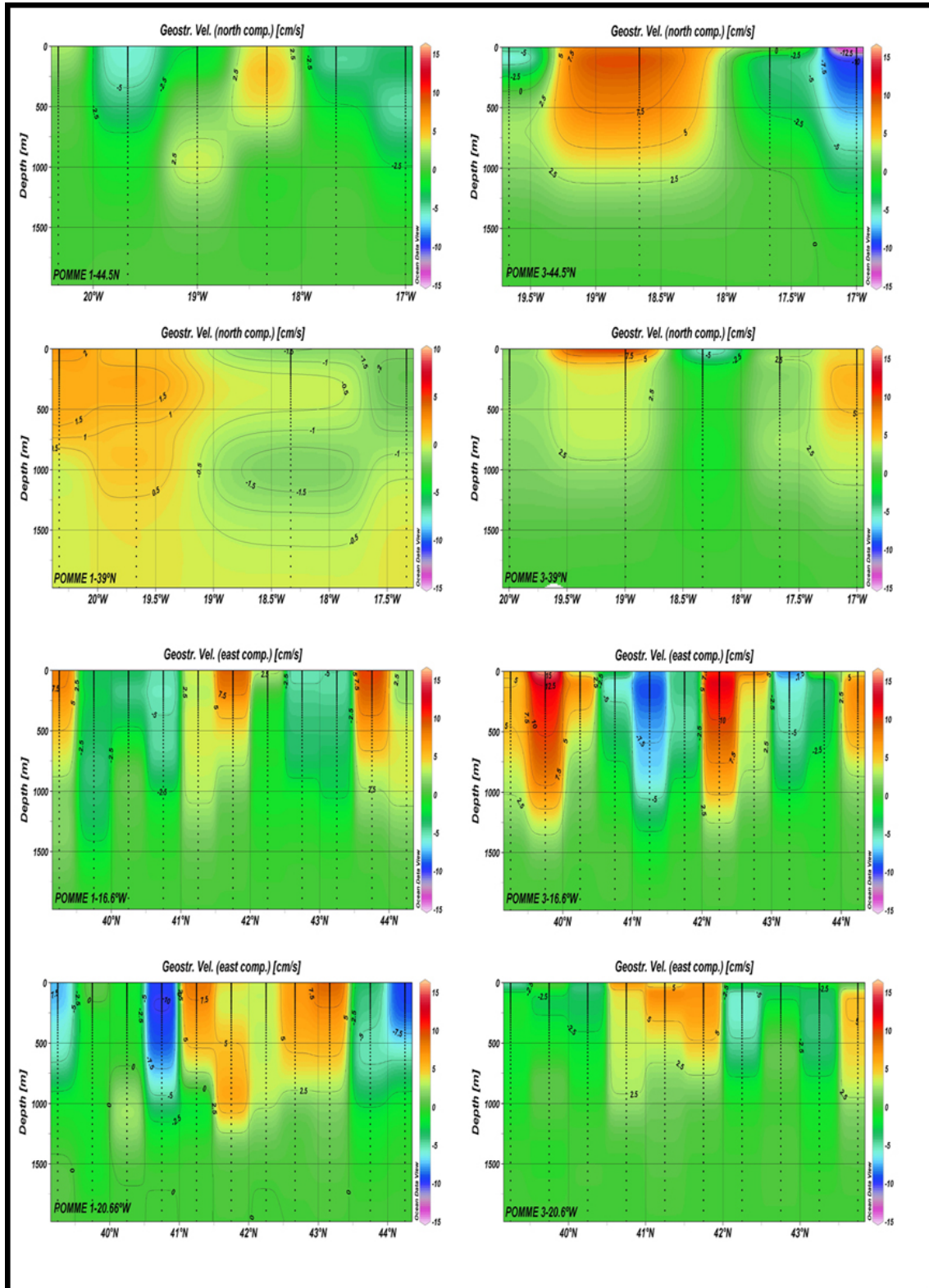


Figura 63.- Geostrophic velocities (cm/s) computed by ODV in the four walls considered for the winter and summer cruises.

La Figura 65 muestra un resumen de los transportes calculados para cada una de las paredes estudiadas en cada campaña. Los valores de transporte se han calculado en todos los casos como el valor total de toda la sección a cada profundidad. Esta figura nos da una idea visual de la dirección e intensidad global del transporte, con valores positivos que indican movimiento hacia el norte (o este) y negativos que indican movimiento hacia el sur (u oeste) para los transectos 39°N y 44,5°N (o 20.6W y 16.6°W).

En invierno (Figura 65a), las tasas de transporte en toda la caja son bajas y dirigidas fundamentalmente hacia el sureste. El mayor flujo (integrado para toda una pared) se da en la sección 44.5°N, con un flujo promedio hacia el sur de 3.5 Sv. Los transportes superficiales y en profundidad presentan tendencias opuestas en las paredes sur y oeste, lo que es indicativo de las diferentes direcciones en que se desplazan las masas de agua (detallado más abajo). En este momento del año, la circulación termohalina (que supone una entrada de agua superficial e intermedia en la región), es baja, con un valor integrado estimado para toda el área de 3.0 Sv. El transporte hacia el sur que se observa en este momento concuerda con lo propuesto por *Saunders (1982)*, quien calculó 2.5 Sv fluyendo hacia el sur a través del paralelo 41.5°N, por *Paillet and Mercier (1997)*, quienes obtienen ramas de transporte de la corriente noratlántica (NAC) dirigidos hacia el sur de hasta 17 Sv de superficie a fondo en 40°N (si bien ellos obtienen un flujo global hacia el norte), y con *Álvarez et al. (2005)*, quienes estiman que la circulación meridional es de aproximadamente 3 Sv en su área de estudio (de 24 a 41°N y desde el estrecho de Gibraltar hasta 22°W). La magnitud y dirección concuerdan también con los resultados obtenidos por *Lavín et al. (2003)* para la cuenca canaria este (25°W-16°W) en el paralelo 24.5°N.

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

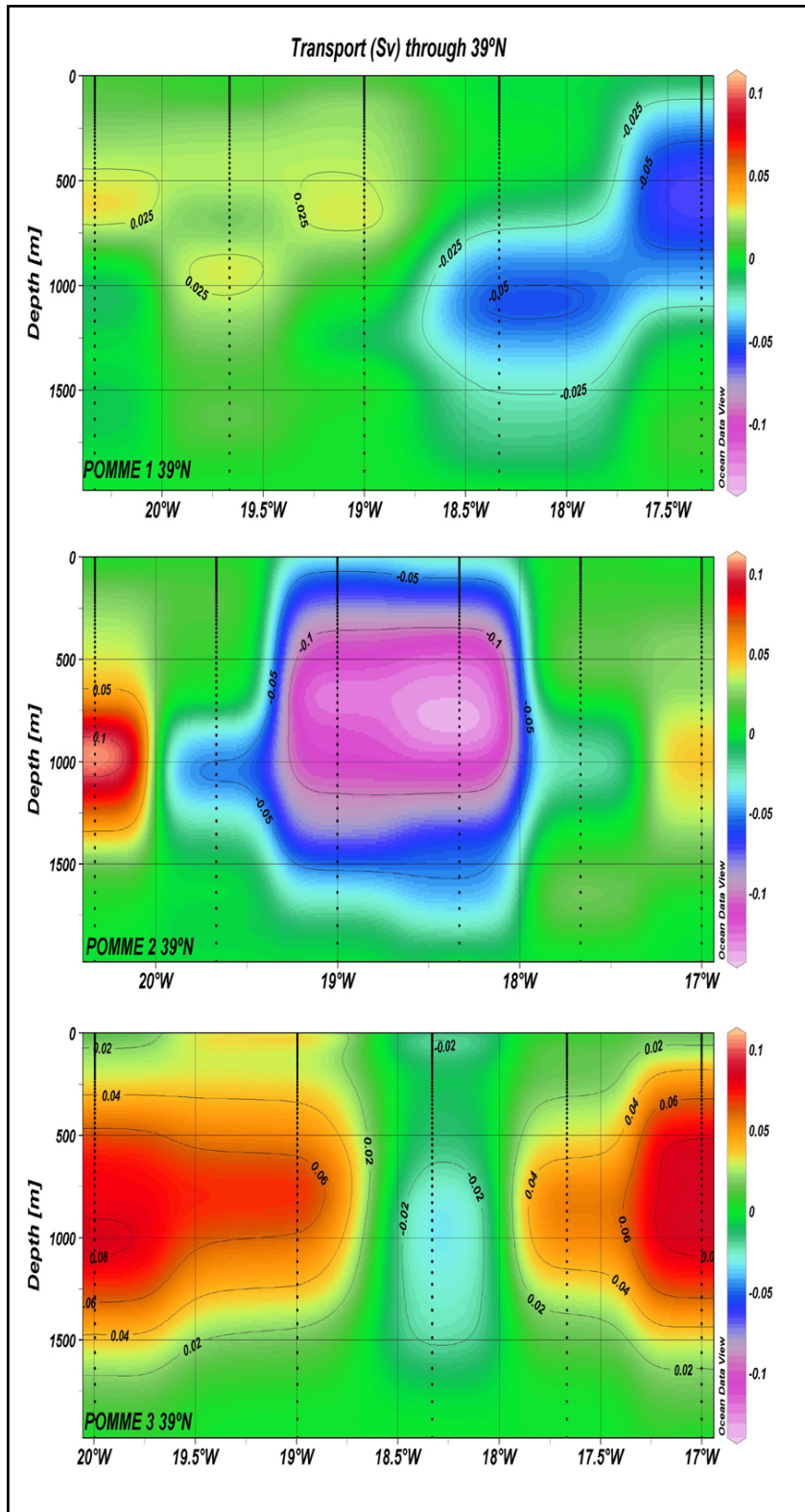


Figura 64.- Computed transports (Sv) through the southern wall of the POMME box (39°N). Positive (negative) values indicate a northwards (southwards) flux.

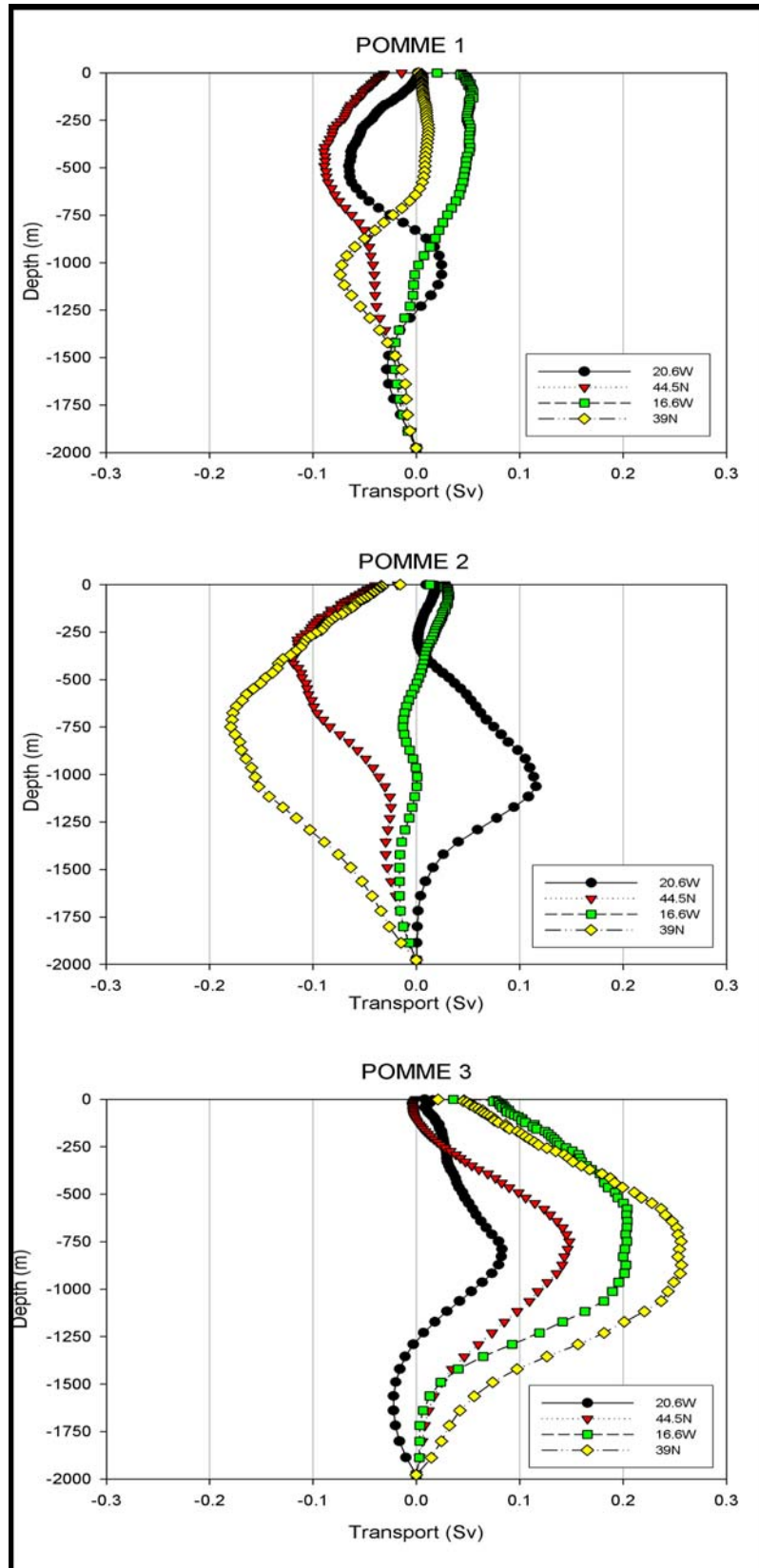


Figura 65.- Mass transport profiles for the four walls considered in winter, spring and late summer. Positive values indicate a northwards flow (for sections 39°N and 44.5°N) or eastwards flow (for 20.6°W and 16.6°W). Negative values indicate a southwards or westwards flow, respectively.

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

En primavera, la velocidad y las tasas de transporte se han incrementado respecto a los valores de invierno (Figura 65). Esta época corresponde a un periodo de transición entre las situaciones de invierno y de verano. El transporte hacia el sur se ha intensificado y hay un transporte de 6.3 Sv que sale de la caja a través de la frontera sur (comparado con menos de 1 Sv en invierno). Las Figuras 64 y 65 revelan también que el transporte de masas hacia el sur se produce fundamentalmente a unos 800 m de profundidad, en el dominio de la ENACWp. El agua que fluye hacia el este puede interpretarse también como ENACWp que ha subducido en la región.

Como ya se ha mencionado, la campaña de verano presenta un patrón totalmente diferente. La dirección del movimiento ha cambiado y el flujo principal se dirige hacia el noreste (NE). El agua entra en la caja a través de la frontera sur (8.8 Sv) pero se mueve en dirección NE desde ahí, de forma que sólo 3.2 Sv salen de la caja por la cara norte, mientras que 8.3 Sv lo hacen por la cara este. Esto coincide con el patrón de circulación general descrito por *Paillet and Mercier (1997)* para la Corriente del Atlántico Norte (NAC). Sin embargo, no se encuentra una evidencia clara de la existencia de un flujo en dirección oeste (a excepción de un pequeño flujo a través de la pared de 20.6°W en invierno) en contraste con el patrón de circulación propuesto por *Pollard and Pu (1985)* y *Pollard et al. (1996)*.

Las diferencias entre las campañas de invierno y verano son una evidencia clara de la variabilidad estacional que existe en el área y puede explicarse como resultado de los efectos combinados de la actividad meso-escalar y de cambios a gran escala en la circulación meridional, MOC, y en la ubicación del frente de las Azores y de los giros subtropical y subpolar (*Käse and Siedler, 1982; Curry and McCartney, 2001; Marshall et al., 2001; Siedler et al., 2005*). Las Figuras 64 y 65 muestran como el mayor transporte de masas se produce a una profundidad de 1000 m, lo que puede

explicarse en función de una fuerte entrada de agua mediterránea en la caja, agua que puede entrar además en forma de meddies (Siedler *et al.*, 2005).

Combinando los cálculos de transporte de masas con la distribución de tipos de masas de agua del análisis OMP, es posible determinar la contribución relativa de cada tipo de masa de agua al flujo geostrófico para cualquier estación y profundidad dada. La Figura 66 muestra un resumen de las distribuciones del transporte de masas en función del tipo de masa de agua y rango de profundidad para cada pared de la caja.

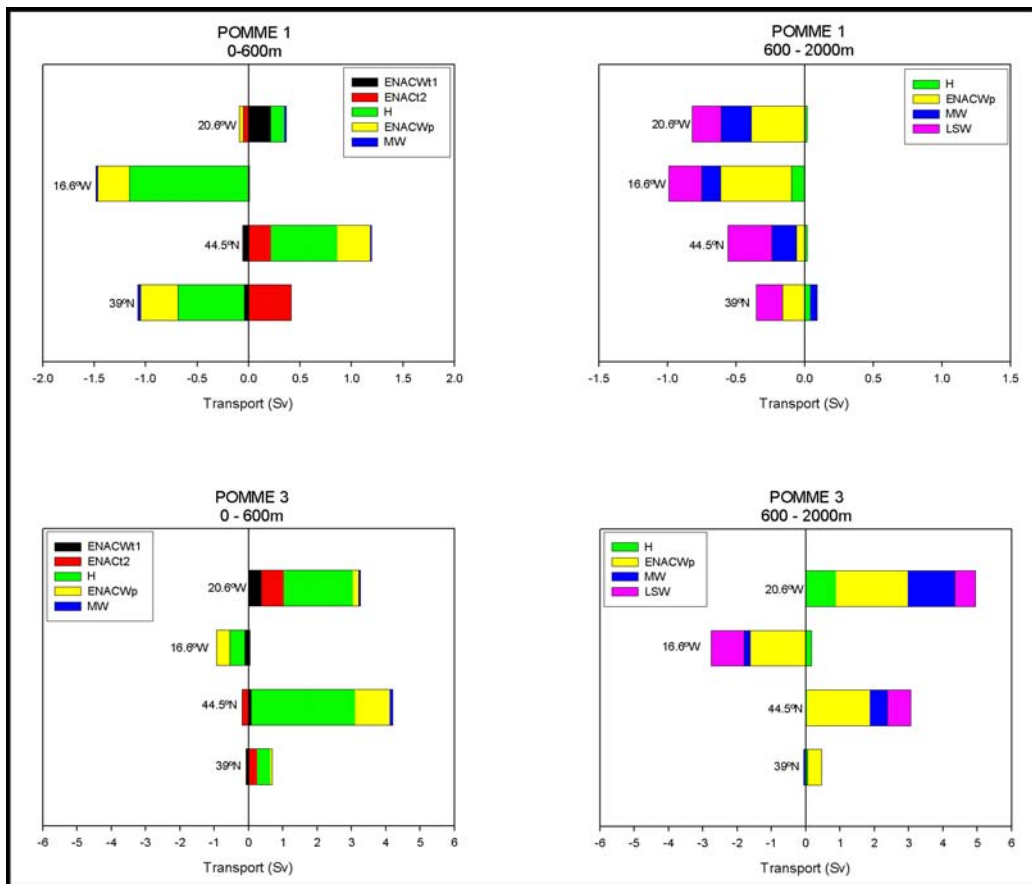


Figura 66.- Source Water Type contributions to the transport across the POMME border sections in winter and late summer periods, in the first 600 m and at intermediate depths, between 600 and 2000 m. Positive values indicate a northwards (eastwards) flow; negative values indicate southwards (westwards) flow.

Dado que OMP sólo da la distribución de las masas de agua definidas para la zona para las profundidades de muestreo, y que éstas no

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

coinciden con las profundidades a las que ODV calcula las velocidades geostróficas, se ha llevado a cabo una doble interpolación lineal para calcular, por un lado, el porcentaje de cada SWT presente en el punto intermedio entre cada par de estaciones (donde ODV da sus resultados), y por otro, el porcentaje a las profundidades a las que ODV calcula las velocidades. Una vez hecho esto, al multiplicar el porcentaje de contribución de cada SWT por el transporte en esa posición y profundidad, se obtiene la contribución relativa de cada tipo de masa de agua al transporte total. Los resultados se reflejan en la Figura 66. Los resultados asumen valores positivos para flujos hacia el este o hacia el norte. Se ha analizado por separado el transporte que se produce en las capas superficial e intermedia, y se comparan los resultados obtenidos. Puesto que en esta zona las aguas centrales ENACW extienden su área fundamental de influencia hasta los 600 m, se ha considerado esta profundidad como el límite entre las capas superior e intermedia.

El transporte en los primeros 600 m se da fundamentalmente hacia el sur en la capa superficial en invierno y en dirección noreste en verano y es resultado casi fundamentalmente de la actividad de las ENACW (variedades subtropical y subpolar) (Figuras 65 y 66). La ENACW₂ presenta una influencia mucho mayor en invierno que en verano, cuando su contribución global supone como máximo un 10% del transporte total (0.58 Sv hacia el este). Esto se debe a que esta masa de agua se está formando en el área en invierno, pero para finales del verano prácticamente toda la masa de agua se ha desplazado fuera de la región POMME y por tanto su influencia ya no es tan importante.

La capa intermedia, de 600 a 2000 m (Figura 66), muestra la existencia de transportes del agua Mediterránea y del Mar del Labrador. ENACW_p todavía aparece en las capas superiores de esta capa, transportando agua hacia el oeste en invierno y hacia el noreste en verano

(con 0.85 Sv), por lo que en este caso se observa también el cambio estacional en la tendencia de los transportes. Durante invierno, la MW, LSW y ENACWp contribuyen al transporte total, las dos primeras con un 40% cada una mientras que ENACWp contribuye con un 20% (1.13 Sv) en dirección suroeste. LSW y MW fluyen en la misma dirección que ENACWp tanto en invierno como en verano, pero es notable el incremento en el flujo de agua mediterránea que entra hacia el norte a través de la pared sur, mientras que en invierno no se observaba dicha entrada. De hecho, la contribución de la MW al transporte de masas en verano es bastante más alta que la de la LSW (1.63 Sv y 0.32 Sv respectivamente), aunque esta situación tal vez sería distinta de haber dispuesto de datos por debajo de 2000 metros, donde las contribuciones de la LSW deben ser apreciables. La importancia relativa de la LSW es mayor en invierno, cuando transporta 0.97 Sv, en comparación con 0.32 Sv en verano, tal como es de esperar en un agua invernal. Esta diferencia es aún mayor cuando se considera cuanto mayor son los valores de transporte en verano respecto a los de invierno. En cualquier caso la LSW es responsable de una parte considerable del transporte que tiene lugar entre 600 y 2000 m, particularmente si se tiene en cuenta que el área de influencia de esta masa empieza en la zona baja de la región de muestreo y continúa más abajo. El transporte hacia el norte en torno a los 1000 metros hallado por *Saunders (1982)* y *Paillet and Mercier (1997)* aparece aquí en verano pero no en invierno o primavera. Al nivel de la LSW, por otro lado, se observa un flujo hacia el suroeste en invierno y primavera, en consonancia con *Speer et al. (1999)*, pero la situación no es clara en verano.

Los resultados, por tanto, corroboran y confirman la mayoría de los estudios previos de otros autores pero sin embargo sólo están de acuerdo con esos resultados teniendo en cuenta la existencia de una variabilidad estacional tanto en la determinación del flujo como en la dirección promedio del flujo, confirmando la importancia de realizar estudios de

4.5.4 Velocidad y transporte de masas

variabilidad estacional para poder describir correctamente el comportamiento general del área.

4.5.5.- Cálculos del transporte de carbono y nutrientes

La concentración de carbono, nitrato y oxígeno transportado por cada masa de agua se ha determinado y utilizado para evaluar las entradas y salidas de dichos parámetros biogeoquímicos de la región POMME en las distintas campañas estacionales consideradas. Los valores se han obtenido a partir de las medidas experimentales de concentración combinadas con los valores de transporte calculados a partir de la velocidad geostrofica y de la densidad en cada una de las paredes que delimitan la región POMME de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$F = \rho cT \quad (64)$$

donde ρ es la densidad del agua de mar (kg m^{-3}), c es la concentración de la variable química considerada ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y T es el transporte integrado para la franja de área considerada en cada profundidad (en Sverdrups). La magnitud y dirección del transporte de C_T , NO_3 y O_2 se detallan en la Tabla 18, en la que el transporte se expresa en unidades de kmol s^{-1} para las cuatro secciones consideradas (20.6°W , 44.5°N , 16.6°W y 39°N) en las tres campañas. Al calcular los transportes finales, si el flujo hacia fuera de la caja se da a través de más de una pared, la contribución total se ha calculado como la suma vectorial de cada componente.

4.5.5.a.- Transporte de carbono

Dado que la región seleccionada para el proyecto POMME es un área de transición entre una región sumidero y una región fuente de CO_2 , donde se están formando masas de agua y donde la actividad de meso-escala es muy significativa, la magnitud y dirección de los flujos de carbono varía en gran medida a lo largo del año, así como de lado a lado

de la caja. Dado que existen varios giros activos en el área durante el año (*Le Cann et al, 2005; Assenbaum and Reverdin, 2005*), aquellos que se encontraban en los límites de la zona de muestreo tendrán un efecto considerable en los transportes calculados, lo que en ocasiones dará lugar a tasas de transporte inusualmente altas. No obstante, tal como se ha detallado en la sección 4.1, muchos de los giros observados en el área demostraron tener una elevada persistencia, pudiendo ser detectados al menos en dos de las tres campañas. Por tanto, los datos que nosotros obtenemos teniendo en cuenta la presencia de los giros pueden considerarse representativos de la situación en la zona en estudio. El transporte a través de la sección 16.6°W durante el verano, por ejemplo, estaba totalmente afectado por una serie consecutiva de giros, de forma que es muy difícil separar los efectos de los giros (Figura 16) del transporte real. No obstante, se hará un estudio concentrándose en los datos experimentales sin tratar de hacer extrapolaciones de los resultados más allá del área de muestreo.

Durante el invierno, el C_T que se transporta meridionalmente oscila entre los 1068 kmol s⁻¹ en 39°N y los 7637 kmol s⁻¹ en 44.5°N. Teniendo en cuenta el flujo hacia el este a través de las paredes de 16.6°W y 20.6°W, el transporte global es de 1100 kmol s⁻¹ en dirección sureste. Las Aguas Centrales son responsables del transporte de C_T en la capa superficial; ENACWt en particular es responsable de la mayor parte del transporte en dirección este. En la pared de 16.6°W esta masa de agua contribuye con 0.22 Sv al transporte de C_T en dirección este (es decir, 964.6 kmol s⁻¹), si bien el transporte hacia el sur es en todo momento más importante. En profundidades intermedias (600-2000 m), la cantidad de carbono transportado es menos importante, pero se dirige de manera más homogénea hacia el sur. Se detecta un cierto transporte de carbono hacia el oeste gracias a la acción combinada de la LSW y la MW, pero el flujo principal se dirige hacia el sur, con 1.8 Sv de agua fundamentalmente del

4.5.5 Transporte de carbono y nutrientes

Labrador pero también del Mediterráneo y ENACWp que transportan 1794 kmol s^{-1} a través de la frontera sur de la caja. La situación es similar en primavera, si bien el flujo hacia el sur se ha intensificado tanto en las capas superiores como en las intermedias, siendo transportados a través de la sección 39°N , 8588 y 8048 kmol s^{-1} , respectivamente (Tabla 18).

Durante el verano, el cambio en la dirección del flujo de las masas de agua afecta al transporte de C_T . En contraposición a la situación del resto del año, la dirección del flujo es hacia el noreste (Figuras 65 y 67). Las Aguas Centrales en las capas superficiales y la ENACWp en la capa intermedia fluyen hacia el noreste, transportando respectivamente 11507 y 8274 kmol s^{-1} en dirección este-noreste. El agua del Mediterráneo contribuye a este transporte de carbono con 1.6 Sv (2282 kmol s^{-1}). El agua del Labrador, por otro lado tiene una contribución menor al transporte, fluyendo en dirección sureste con 0.3 Sv , lo que supone que transporta $456.5 \text{ kmol s}^{-1}$ (comparados con 1 Sv en invierno, que supone una contribución relativa del 37% al transporte, transportando $680.5 \text{ kmol s}^{-1}$ de C_T en dirección suroeste).

Teniendo en cuenta el carbono transportado a través de todas las paredes de la caja en las tres campañas, se ha hallado una función armónica que describe el flujo de carbono en el área a lo largo de 2001 (Figura 67):

$$T = T_0 + a \cdot \sin\left(2\pi \frac{x}{b} + c\right) \quad (65)$$

donde T representa la concentración de C_T transportado en un momento dado (kmol s^{-1}), x es el mes (de 1 a 12) y T_0 , a , b y c son constantes empíricas específicas para el transporte a través de cada pared que da el modelo a partir de los valores experimentales. Esta función se ha aplicado también al cálculo del transporte de nitrato y oxígeno a través de cada pared.

4.5 TRANSPORTE DE MASAS

Cruise	POMME 1				POMME 2				POMME 3			
	20.6W	44.5N	16.6W	39N	20.6W	44.5N	16.6W	39N	20.6W	44.5N	16.6W	39N
C_T	-2984	-7637	4048	1068	4566	-15410	2331	-16636	3839	7136	134238	19427
$C_T(0-600m)$	-2525	-5434	4283	727	1279	-10814	2396	-8588	2207	2493	11234	9956
$C_T(600-2000m)$	-423	-2202	-235	-1794	3287	-4596	-64	-8048	1632	4642	6849	9471
NO_3	52	-41	16	-12	39	-53	-2	-77	24	54	728	113
$NO_3(0-600m)$	55	-24	19	3	3	-30	3	-30	10	16	49	43
$NO_3(600-2000m)$	-3	-17	-3	-15	36	-23	-4	-47	14	39	51	79
O_2	-283	-821	452	-122	414	-1652	315	-1657	378	712	12961	1841
$O_2(0-600m)$	-240	-602	467	55	102	-1200	320	-917	230	269	1151	1004
$O_2(600-2000m)$	-43	-219	-14	-177	312	-452	-5	-740	148	444	590	837

Tabla 18.- Biogeochemical transports through the sections delimiting the POMME region ($kmol\ s^{-1}$)

4.5.5 Transporte de carbono y nutrientes

La Tabla 19 muestra a modo de ejemplo los valores obtenidos para los coeficientes de la ecuación 65 aplicada a la sección longitudinal 39°N.

39°N	C	N	O
a	27330.29	127.51	2536.94
b	12.00	12.00	12.00
c	2.44	2.61	2.49
T ₀	10247.50	50.70	859.80
R ²	1	1	1

Tabla 19.- Experimental coefficients obtained for the model used for calculating the annual transport of carbon, nitrate and oxygen through 39°N.

Se ha empleado la ecuación 65 para calcular el flujo anual a través de cada una de las paredes de la caja, calculándose después la magnitud y dirección global del transporte durante el periodo de muestreo. Se ha asumido que los valores registrados en invierno de 2001 son similares a los que se habrían encontrado en invierno de 2002. Estudios preliminares realizados en el área previo a las tres campañas y denominados POMMIER y POMME0 (*Mémery et al., 2005; Assenbaum and Reverdin, 2005*) confirman que esta suposición es coherente. Si bien durante gran parte del año el transporte se realiza en dirección sureste, la dirección a escala anual es noreste, como resultado de los fuertes transportes que tienen lugar durante el verano y posiblemente parte del otoño. El mismo resultado de un flujo anual en dirección noreste se obtiene si consideramos sólo los primeros 600 metros. La cantidad final de carbono transportado en el área durante 2001 en los primeros 2000 metros de acuerdo con los cálculos detallados arriba es de 2.1 Gt de carbono. Este resultado es inferior a los valores calculados por otros autores para el Atlántico Norte, que oscilan entre 0.38 Pg C/año y 1.59 PgC/año (*Brewer et al., 1989; Rosón et al., 2003; Álvarez et al., 2003; MacDonald et al., 2003*). Sin embargo, es complicado hacer una comparación realista teniendo en cuenta que los valores

referenciados están calculados para todo el giro subtropical del Atlántico Norte (Álvarez *et al.*, 2003) y para la sección 24.5°N (el resto).

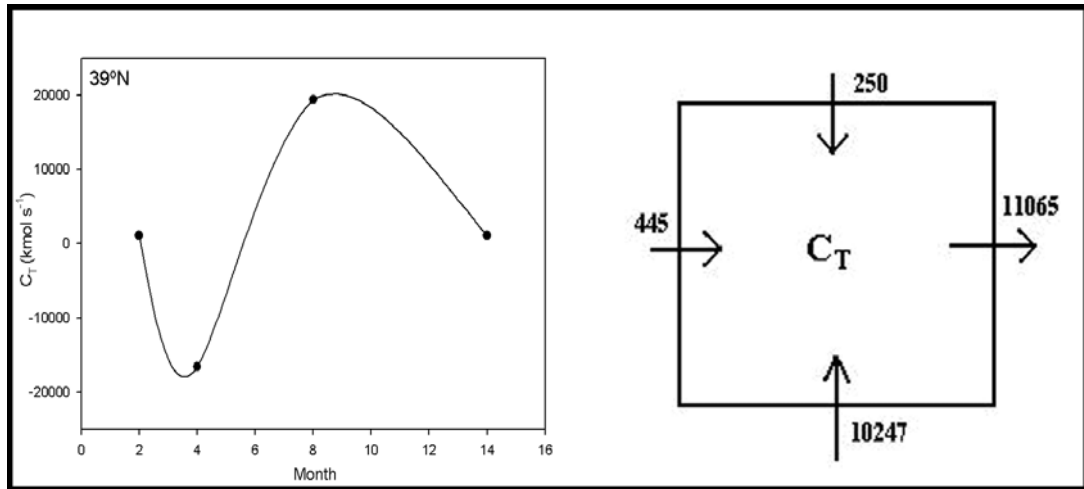


Figura 67.- a) Harmonic function describing the annual transport (kmol s^{-1}) through 39°N on a monthly scale. b) Annual C_T transport (kmol s^{-1}) and transport direction through the walls of the POMME region.

4.5.5.b.- Transporte de nitrato y oxígeno

La distribución de nitratos está condicionada por los procesos biológicos que tienen lugar en la zona, tal como se ha descrito en la sección 4.2. y por Fernández *et al.* (2005b) hacen también una discusión en profundidad de los nutrientes en el área. Las concentraciones de nitrato muestran un fuerte gradiente meridional dentro de la región POMME, con valores al norte de la sección que pueden ser hasta un 40% mayores que en la zona sur. La actividad de los giros también afecta a las concentraciones de nitrato, ya que estos transportan aguas ricas en nutrientes desde profundidades intermedias a los niveles superiores, donde en caso contrario las aguas serían muy pobres en nutrientes (caso de la sección 16.6°W en la campaña de verano, descrito más abajo, Figuras 16 y 64). En el caso del oxígeno, la fotosíntesis y remineralización conllevan cambios en el contenido de oxígeno pero con signo contrario, por lo que no se han considerado estos como factores determinantes en la concentración de oxígeno. Por otro lado, el oxígeno en áreas superficiales, a diferencia del nitrato, se verá afectado por las interacciones atmósfera-oceano, pero dado

4.5.5 Transporte de carbono y nutrientes

que se han descartado los valores superficiales en el estudio de masas de agua por esa misma razón, esto no afectará a los resultados de transporte de oxígeno.

Los transportes de nitrato y oxígeno en la zona POMME siguen la misma dirección general descrita para el carbono. Durante el invierno, son transportados hacia el sureste con tasas de 20 kmol s⁻¹ y 745 kmol s⁻¹, respectivamente (Tabla 20). En el caso del nitrato, y de acuerdo con el perfil de distribución descrito por *Fernández et al. (2005b)*, se produce una entrada desde el noroeste de 66 kmol s⁻¹, pero solo 20 kmol s⁻¹ abandonan la caja en dirección sureste. Esto indica que el nitrato está acumulándose y siendo utilizado en el interior de la zona, acumulación que se ve favorecida por los procesos de subducción que tienen lugar en el frente en torno a 41.5°N (*Da Costa et al, 2005; Mémerly et al., 2005*).

	WINTER		SPRING		SUMMER		ANNUAL
	inflow	outflow	Inflow	outflow	inflow	outflow	global flux
C_T	8705	6996	16072	16799	19803	19439	11065
NO₃	66	20	67	77	116	114	58
O₂	821	745	1703	1687	1879	1881	1097

Tabla 20.- Total C_T, NO₃ and O₂ transport inflows and outflows (kmol s⁻¹) in each season and throughout 2001.

Como en el caso del carbono, la mayor parte del oxígeno y nitrato transportado se da en la capa superficial. Las Aguas Centrales son responsables de más del 85% del O₂ y NO₃ transportado hacia el este en toda la columna de agua considerada. El transporte hacia el sur se realiza por parte de las Aguas Centrales en la capa superior y por parte de la ENACWp (y la LSW en menor grado) por debajo de los 600 metros (Figura 65). En primavera, aunque los flujos son mayores que en invierno (Figura 65), las tasas de transporte del nitrato se mantuvieron dentro del mismo

orden que las de invierno (Tabla 20). No obstante, y a diferencia de lo ocurrido en invierno, la cantidad de NO_3 que sale del área es mayor que la que entra (67 kmol s^{-1} frente a 77 kmol s^{-1}), al tiempo que la cantidad de oxígeno disminuye (entran 1703 kmol s^{-1} y salen 1687 kmol s^{-1}). Esto se debe a la remineralización que está teniendo lugar en el área, que conlleva la utilización de oxígeno, y la subsiguiente regeneración de nitrato. Por otro lado, el proceso de subducción se hace menos intenso, por lo que las diferencias entre las aguas del norte y del sur son menores, aunque la subducción sigue contribuyendo a la eliminación del nitrato dentro del área. El transporte de oxígeno, en cambio, sí se incrementa notablemente con respecto a los valores de invierno, tanto de entrada como de salida.

A finales de verano, cuando los procesos biológicos y de subducción son poco intensos, los flujos de transporte son altos, especialmente en el caso de las secciones 16.6°W y 39°N (Tabla 18). La sección 16.6°W , tal como ya se ha comentado, presenta una serie de giros ciclónicos y anticiclónicos alternados. Un anticiclón particularmente intenso en la esquina sureste (*Assenbaum and Reverdin, 2005*) influye en ambas secciones y es la explicación más plausible para justificar los transportes inusualmente altos que se obtienen dadas las dimensiones del área en estudio. El afloramiento debido a los giros dentro de la caja, explica por qué, de los 80 kmol s^{-1} que son transportados al interior de la caja por la ENACWp y la MW, sólo 46 kmol s^{-1} son transportados por estas mismas aguas fuera de la caja, mientras que el resto pasa a ser transportado en las capas superiores. El oxígeno sigue la tendencia descrita para el C_T , siendo transportado en dirección este-noreste por las Aguas Centrales en las capas superiores con una tasa estimada de 1182 kmol s^{-1} . Los flujos anuales de nitrato y oxígeno calculados por medio de la ecuación 65 (Figura 67) se muestran en la Tabla 20. La Tabla 21 muestra nuestros resultados en comparación con los propuestos por otros autores para diferentes regiones y secciones del océano Atlántico. Nuestros valores

4.5.5 Transporte de carbono y nutrientes

son considerablemente más bajos, aunque al tener en cuenta los tamaños de las áreas comparadas, la proporción del transporte debido a la región POMME es similar a las áreas utilizadas en cada estudio. Lo que sí varía de manera notable, es la dirección del flujo, que para nuestra área presenta una dirección anual promedio noreste y no sur aunque la dirección predominante en invierno y primavera sí lo fuera. Por otro lado, nuestros datos presentan la ventaja adicional de ser un promedio de valores recogidos a lo largo del año, por lo que pueden reflejar la variabilidad estacional real de la zona, en lugar de ser resultado de la consideración de que los valores registrados en un momento del año son representativos de la situación en todo ese año, que es la condición asumida en los valores apuntados por otros autores.

Author	Area	O ₂	NO ₃
Rintoul and Wunsch (1991)	24-36°N	-2900 ±180	0*
Ganachaud and Wunsch (1992)	24.5°N	-2070 ± 600	-50 ± 50*
Schlitzer (2002)	Southern ocean	-	3500**
Álvarez et al. (2002)	4x	-1992 ± 440	-50 ± 19
Lavín et al. (2003)	24.5°N	-2621 ± 705	-130 ± 95
Our work	39-45°N	1097	58

Tabla 21.- Oxygen and nutrient transport values computed by different authors (kmol s⁻¹) * NO₂ + NO₃ **exported N



Capítulo 4.6
CARBONO
ANTROPOGÉNICO

4.6.- Distribución de carbono antropogénico

El dióxido de carbono de origen antropogénico no puede a día de hoy medirse de manera experimental. Existen actualmente tres tipos de modelos para separar la señal antropogénica del resto de carbono inorgánico:

1.- modelos de circulación oceánica acoplados a modelos que describen la química y biología marina (*Sarmiento et al., 1995; Stocker et al., 1994*).

2.- diferencia simple en las concentraciones de carbono inorgánico total (*Peng et al., 1998*).

3.- modelos que utilizan técnicas de cálculo inverso (*Brewer, 1978; Chen and Millero, 1979; Gruber et al., 1996; Goyet et al., 1999; Pérez et al., 2002; Touratier and Goyet; 2004b*).

Este último tipo de modelo es el que proporciona una estimación más precisa de la distribución de CO₂ de origen antropogénico. De entre estos, cabe destacar los modelos “históricos” como el propuesto por *Brewer (1978)* y *Chen and Millero (1979)* en el que se calcula el carbono inorgánico disuelto preformado (C⁰), es decir, la concentración que tenía la muestra de agua de mar cuando se encontró en superficie por última vez antes de hundirse. Cuando el cuerpo de agua se hunde y pierde el contacto con la atmósfera, los cambios que se produzcan en C_T han de ser debidos a la descomposición de la materia orgánica particulada (POM), la disolución de carbonato particulado y la mezcla con masas de agua con diferentes valores preformados. Conociendo las contribuciones de estos procesos es posible calcular los valores históricos preformados de C_T, lo que es factible estudiando los cambios en A_T, Utilización Aparente de Oxígeno (AOU), salinidad y temperatura potencial. El método se basa en dos suposiciones: la región donde se origina la muestra de agua permanece en un grado fijo

4.6.1 Método de Gruber

de saturación respecto de la concentración de CO₂ atmosférico (no tiene por qué estar en equilibrio necesariamente), y la alcalinidad del agua de mar superficial permanece constante a lo largo del tiempo, es decir, que la invasión de CO₂ antropogénico no afecta a la alcalinidad superficial. El método ha sido descrito más en detalle por *Brewer (1978)*, *Chen and Millero (1979)*, *Körtzinger et al. (1998)* etc. Este método está sujeto a una serie de incertidumbres derivadas de los coeficientes de Redfield (*Redfield et al., 1963*) utilizados en el cálculo de la AOU, para los que algunos autores proponen modificaciones (*Broecker et al., 1985*). Se asume además una saturación de oxígeno del 100% para el cálculo de la AOU, lo que raramente ocurre en el medio natural (se han descrito desviaciones típicas de un 1-3%, con valores máximos de hasta un 10%). La resolución de la mezcla de aguas es otra fuente de incertidumbre en la estimación. Además, es prácticamente imposible identificar una única región origen del Agua Nor-Atlántica Profunda (NADW). Esta masa de agua se produce mediante una serie de complejos procesos que tienen lugar en parte en áreas de convección profunda en el mar de Noruega al norte de Islandia y en parte debido a convección profunda en los mares del Labrador y de Irminger (*Schmitz and McCartney, 1993; Dickson and Brown, 1994*). Este modelo se puede resumir en la siguiente ecuación:

$$C^{\text{ant}} = C_T - C^{\text{bio}} - C^{0,\text{PI}} \quad (66)$$

donde C^{bio} es la contribución biológica y $C^{0,\text{PI}}$ es el carbono inorgánico total preformado en la era pre-industrial (lo que se denomina componente “natural”).

4.6.1.- Método de Gruber

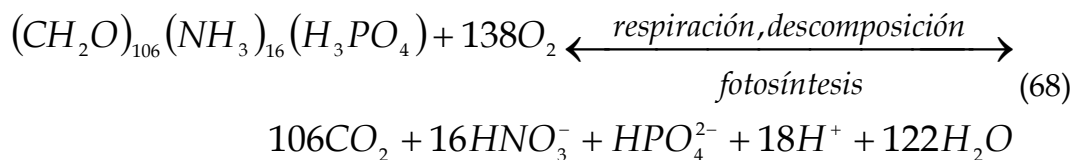
Otro modelo de cálculo inverso del carbono antropogénico es el propuesto por *Gruber et al. (1996)*. Este método, que se conoce como ΔC^* , propone el cálculo del carbono de origen antropogénico a partir de la

misma ecuación que el modelo anterior (ecuación 66). La concentración de carbono inorgánico total disuelto está controlada por el intercambio atmósfera-océano, lo que incluye la aportación de carbono antropogénico (bomba de solubilidad), por procesos biológicos de fotosíntesis, respiración, mineralización etc (bomba biológica) y por la formación y disolución de partículas de carbonato (bomba de carbonatos), de forma que deben cuantificarse estos procesos para calcular la aportación antropogénica.

La contribución biológica se calcula utilizando como indicador la concentración de oxígeno (a través de la utilización aparente de oxígeno, AOU). Cada átomo de carbono que se añade a través de la remineralización será directamente proporcional al oxígeno consumido:

$$AOU = O_{2,sat(S,T)} - O_{2,medido} \quad (67)$$

De acuerdo con el modelo de Redfield, la descomposición o formación de materia orgánica se produce de acuerdo a la siguiente relación estequiométrica:



Se asume que la bomba biológica de los tejidos blandos afecta al contenido de carbono y de oxígeno en una relación constante, $R_C = -\Delta O_2 / \Delta C$

Para calcular el efecto de la contribución de los carbonatos se utiliza la alcalinidad corregida por el ciclo del nitrato, teniendo en cuenta que la bomba de carbonatos cambia la alcalinidad el doble de lo que cambia el contenido en carbono.

4.6.1 Método de Gruber

Asumimos por último que el flujo de protones durante los procesos de fotosíntesis, respiración y remineralización es proporcional al cambio en la concentración de nitratos, que a su vez es proporcional al cambio en la concentración de oxígeno, lo que se expresa a través del coeficiente estequiométrico $R_N = -\Delta O_2 / \Delta N$.

A partir de estas consideraciones se puede calcular el parámetro conservativo C^* :

$$C^* = C_T + O_2 / R_C - \frac{1}{2}(A_T + O_2 / R_N) \quad (69)$$

El término C^* presenta tendencias debidas a variaciones en salinidad superficial y al efecto que tiene la temperatura en la solubilidad del oxígeno (es decir, que se ve afectado por las propiedades de la masa de agua). Por ello, C^* se corrige teniendo en cuenta las concentraciones preformadas de oxígeno, la alcalinidad superficial y la concentración preindustrial de C_T . El valor preindustrial de C^* se expresa como:

$$C^{*0} = C_T^0 + O_2^0 / R_C - \frac{1}{2}(A_T^0 + O_2^0 / R_N) \quad (70)$$

donde el superíndice 0 indica que son valores de concentración preformada (preindustrial).

A partir de las ecuaciones 69 y 70 se puede definir el parámetro cuasi-conservativo ΔC^* , que refleja la asimilación de carbono antropogénico y el desequilibrio aire-mar en el momento en que el agua perdió el contacto con la atmósfera.

$$\Delta C^* = C^* - C^{*0} \quad (71)$$

ΔC^* también se puede expresar como:

$$\Delta C^* = C^{ant} + \Delta C^{dis} \quad (72)$$

donde C^{ant} es el carbono antropogénico y ΔC^{dis} representa el desequilibrio de CO_2 entre el aire y el mar. Se asume que ΔC^{dis} es más o menos constante en la región de formación de una masa de agua determinada y que las masas de agua son transportadas a lo largo de superficies isopícnas en un océano en estado estacionario, de forma que ΔC^{dis} es constante a lo largo de esas superficies isopícnas.

El carbono de origen antropogénico, por tanto, se podrá expresar como:

$$C^{ant} = \Delta C^* - \Delta C^{dis} \quad (73)$$

y

$$\Delta C^* = C_T - C^{bio} - C^{eq,PI} \quad (74)$$

Así pues, ΔC^* podrá calcularse como la diferencia entre el carbono total y las contribuciones biológicas y del carbono inorgánico en equilibrio con la atmósfera en condiciones pre-industriales ($C^{eq,PI}$), estimado en función de la salinidad, temperatura, alcalinidad y CO_2 atmosférico (se estima un valor preindustrial de 280 ppm). Teniendo en cuenta las ecuaciones 69, 70 y 72:

$$\Delta C^* = C_T - AOU / R_C - \frac{1}{2}(\Delta A_T + AOU / R_N) - C^{eq,PI} \quad (75)$$

y

$$C^{ant} = C_T - AOU / R_C - \frac{1}{2}(\Delta A_T + AOU / R_N) - C^{eq,PI} - \Delta C^{dis} \quad (76)$$

El método de Gruber (*Gruber et al., 1996*) en resumen, implica asumir las siguientes condiciones:

- Que la alcalinidad total no se ve afectada de manera significativa por incrementos de CO_2 en la atmósfera.

4.6.1 Método de Gruber

- Que el desequilibrio efectivo del CO₂ entre la atmósfera y el océano permanece constante en la región de generación de una cierta masa de agua.
- Que el transporte de las masas de agua se produce fundamentalmente a lo largo de superficies isopícnas.

Las mayores fuentes de error de este modelo derivan del método de cálculo de los valores iniciales de oxígeno y alcalinidad total, de los coeficientes estequiométricos a utilizar y de la incertidumbre de los datos.

Pérez et al. (2002) proponen una serie de modificaciones al método de Gruber que mejoran la precisión en el cálculo de los valores de alcalinidad total inicial y $C_{eq,PI}$. Estos autores muestran que el método propuesto por *Gruber et al. (1996)* para el cálculo de la alcalinidad preformada incurre en contradicciones con respecto a la disolución del carbonato cálcico en los océanos y proponen utilizar el método seguido por *Wanninkhof et al. (1999)*, que utiliza datos de invierno de A_T , salinidad superficial, temperatura potencial y los coeficientes NO y PO de la capa homogénea que queda por debajo de la termoclina estacional. Estos datos no se ven afectados por la estacionalidad que afectaba a los valores utilizados por *Gruber et al. (1996)*. Los autores argumentan además, que los valores del término de desequilibrio ΔC^{dis} están sobre-estimados y se plantean que este parámetro sea realmente significativo o sea más bien un valor artificial que se genera debido a imprecisiones en la estimación de la alcalinidad total preformada, del valor de C_T pre-industrial en equilibrio y de la edad real de las masas de agua. Las mejoras propuestas por estos autores, no obstante, no impiden que sigan existiendo ciertas incertidumbres en la determinación de los valores de carbono antropogénico, fundamentalmente la verificación de los valores preformados de oxígeno, alcalinidad, pCO_2 y nutrientes en la capa de mezcla invernal (*Pérez et al., 2002*).

4.6.2.- Método TrOCA

El Trazador que combina Oxígeno, Carbono inorgánico y Alcalinidad total, TrOCA (*Touratier and Goyet, 2004a*), supone un nuevo método para la estimación del carbono antropogénico. Este trazador se calcula de forma análoga a como se calculan los trazadores NO o PO definidos por *Broecker (1974)*. Se utilizan las relaciones de Redfield modificadas por *Fraga et al. (1998)* y *Körtzinger (2001)* de forma que cualquier cambio en el carbono inorgánico disuelto o en la alcalinidad total inducido por procesos biológicos se compense con un cambio en la concentración. Este trazador se define así mediante la siguiente relación:

$$TrOCA = O_2 + \frac{C_T - 0.5A_T}{r_{C/O} + 0.5r_{N/O}} \quad (77)$$

TrOCA es un trazador conservativo excepto en las capas superficiales donde se produce intercambio gaseoso con la atmósfera, de manera similar a otros trazadores tales como salinidad, temperatura, NO o PO (*Lo Monaco et al., 2005*). Además TrOCA presenta la ventaja de variar con el tiempo. Sus valores muestran desviaciones del comportamiento conservativo en aguas contaminadas por carbono antropogénico (*Touratier and Goyet, 2004a, b*), incrementándose conforme se incrementa éste, de forma que puede utilizarse, además de para identificar masas de agua, para detectar una señal de carbono antropogénico en una muestra de agua.

Si se asume que tanto el oxígeno como la alcalinidad total no se ven afectados de manera significativa por la entrada de carbono y que el océano actúa como un sistema en estado estacionario, el incremento que se observe en TrOCA estará directamente relacionado con la acumulación de carbono antropogénico en el océano. *Touratier and Goyet (2004a)* mostraron

4.6.2 Método TrOCA

que la distribución de TrOCA en el océano se correlaciona bien con la temperatura potencial y propusieron entonces deducir el valor de TrOCA en condiciones pre-industriales, $TrOCA^0$ a partir de una relación simple con la temperatura. Estos autores proponen utilizar las relaciones de Redfield actualizadas por *Fraga et al. (1998)* y *Körtzinger (2001)*:

$$C/O_2 = 123/165$$

$$N/O_2 = 17/123$$

Teniendo estos valores en cuenta y sustituyendo en la ecuación 77:

$$TrOCA = O_2 + 1.2C_T - 0.6A_T \quad (78)$$

El trazador “conservativo” $TrOCA^0$, entendido como el trazador TrOCA sin ninguna contribución antropogénica (*Touratier and Goyet, 2004a, b*) se define entonces como:

$$TrOCA^0 = O_2^0 + 1.2C_T^0 - 0.6A_T^0 \quad (79)$$

Si se asume que la relación observada entre el trazador TrOCA y la temperatura ha permanecido constante durante la época pre-industrial, se pueden utilizar aguas formadas hace más de 200 años como referencia para deducir el TrOCA preindustrial ($TrOCA^0$), (*Lo Monaco et al., 2005*). *Touratier and Goyet (2004b)* mostraron que, para temperaturas potenciales (θ) entre -2°C y 30°C , se puede utilizar una relación teórica en forma de función exponencial del tipo $A \exp(-\theta/B)$ para expresar $TrOCA^0$. Estos autores utilizaron datos de aguas profundas y de fondo ($\theta < 2.5^\circ\text{C}$) del océano Atlántico Sur (20°S a 40°S), que están disponibles en la base de datos de medidas de dióxido de carbono CARINA (<http://www.ifm.uni-kiel.de/fb/fb2/ch/research/carina>) y hallaron las siguientes expresiones para los parámetros A y B del modelo:

$$A = 1505.04 \pm 0.46$$

$$B = 89.04 \pm 1.50$$

de donde:

$$TrOCA^0 = (1505.04 \pm 0.46) \cdot \exp\left(\frac{-\theta}{89.04 \pm 1.50}\right) \quad (80)$$

Lo Monaco et al. (2005) han realizado una revisión de los parámetros A y B del modelo utilizando datos de aguas profundas y del fondo del océano Índico Norte ($\theta < 7^\circ\text{C}$) obtenidos a lo largo de la línea 11 de WOCE. Los valores obtenidos para A y B son muy similares a los obtenidos por *Touratier and Goyet (2004b)* pero presentan una precisión mejor:

$$A = 1500 \pm 0.28$$

$$B = 81.1 \pm 0.34$$

Estos nuevos parámetros dan como resultado valores de $TrOCA^0$ similares en aguas frías pero ligeramente inferiores en aguas cálidas (menos de $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ más bajos para $\theta < 3^\circ\text{C}$). Esta parametrización también da como resultado una mayor coherencia a nivel mundial, verificada por los autores utilizando el conjunto de datos Glodap (<http://cdiac.ornl.gov/oceans/glodap>). $TrOCA^0$ se expresa entonces como:

$$TrOCA^0 = 1500 \cdot \exp\left(\frac{-\theta}{81.1}\right) \quad (81)$$

El estudio del error asociado al cálculo de $TrOCA^0$ de acuerdo con *Lo Monaco et al. (2005)* indica que los valores de error son muy bajos para aguas frías (menos de $0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para $\theta < 7^\circ\text{C}$), incrementándose ligeramente en aguas cálidas (hasta $1.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para $\theta = 30^\circ\text{C}$).

4.6.2 Método TrOCA

Si se asume que $O_2^0 = O_2$ y que $A_T^0 = A_T$, tal como justifican *Touratier and Goyet (2004b)*, el carbono de origen antropogénico puede estimarse como:

$$C_{ant} = \frac{TrOCA - TrOCA^0}{1.2} \quad (82)$$

Al igual que los métodos descritos anteriormente, el método TrOCA asume que la dinámica y la actividad biológica del océano así como las interacciones atmósfera-océano permanecen invariables en escalas de tiempo de décadas a siglos, aunque hay estudios que evidencian que el océano no ha permanecido en estado estacionario (*Wong et al., 1999; Matear et al., 2000; Gille, 2002*). No obstante, los errores debidos a esta suposición podrían no ser significativos si sólo se han producido cambios pequeños respecto al estado estacionario en los últimos siglos. Este método TrOCA, además, también asume que el oxígeno y la alcalinidad total no se ven afectados por entradas de origen antropogénico o por cambios climáticos.

Las ventajas que aporta este método con respecto a otros como el de *Gruber et al. (1996)* son, por un lado, la simplicidad de los cálculos (no es preciso, por ejemplo, hacer ajustes regionales) y el menor número de parámetros necesarios para el cómputo de TrOCA (sólo O_2 , C_T , A_T y θ , sin necesidad de datos de CFC) lo que hace que se pueda emplear en todas las bases de datos de carbono disponibles, y por otro lado, el menor número de valores negativos obtenidos, lo que hace que se disponga de hasta un 25% más de datos de C_{ant} que con el método de *Gruber et al. (1996)* con las modificaciones de *Pérez et al. (2002)*.

4.6.3.- Distribución de carbono antropogénico en la regiónPOMME

Se ha realizado un cálculo del carbono antropogénico en la zona utilizando el método ΔC^* de Gruber *et al.* (1996) con las mejoras propuestas por Pérez *et al.*, (2002) y el método TrOCA propuesto por Touratier and Goyet (2004). Las tendencias observadas son las mismas, pero el método TrOCA da unos valores superiores a los obtenidos por el método ΔC^* . Las diferencias oscilan entre los 5-10 $\mu\text{mol/kg}$ en profundidades superiores a 1000 metros hasta los 25 $\mu\text{mol/kg}$ más en valores poco profundos. En la Figura 68 se muestran los resultados de los valores de carbono antropogénico calculados por los dos métodos para la campaña de invierno. Dada la mayor simplicidad que implica el uso del método TrOCA, el menor número de resultados negativos y la mayor disponibilidad de datos (ΔC^* no se puede emplear cuando la AOU es negativa), optamos por este método como el preferente para la discusión de la distribución de carbono antropogénico en la zona.

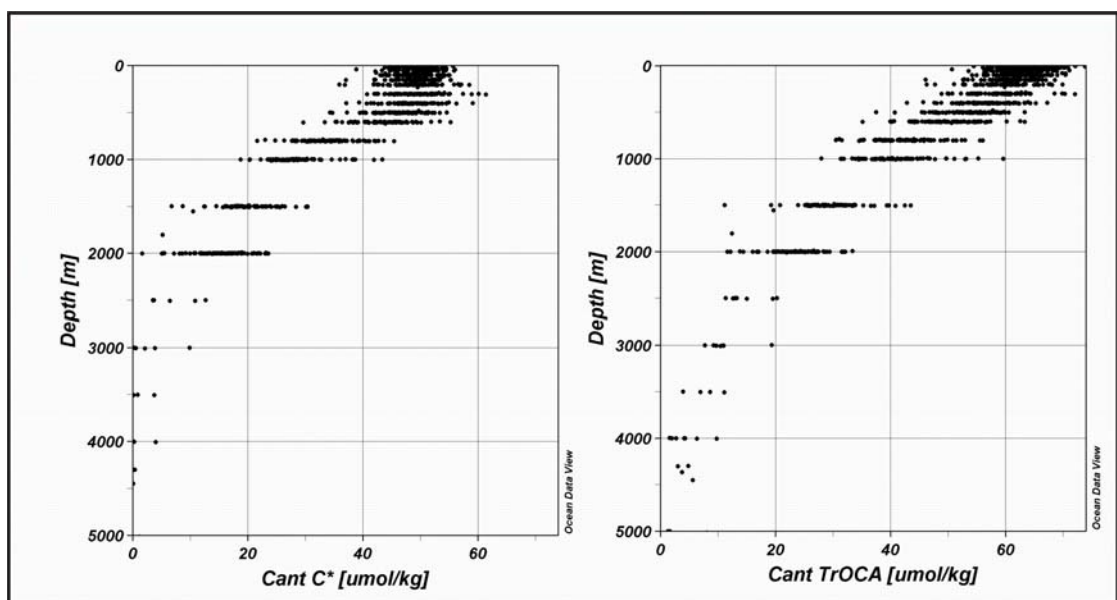


Figura 68.- Anthropogenic carbon concentration values ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) calculated for all the stations sampled during the winter cruise. The figure on the left shows the results obtained through the method proposed by Gruber and modified by Pérez *et al.* (2002), ΔC^* and the figure on the right shows the results with the TrOCA method.

4.6.3 Distribución de C^{ant}

Tal como era de esperar, los valores de carbono antropogénico son similares en las tres campañas llevadas a cabo, si bien en verano se detectan valores ligeramente mayores, superiores a $70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en las capas menos profundas fundamentalmente en la región sur de la zona POMME. En el resto de los casos, no obstante, las diferencias encontradas son del orden del error de estimación, el cual, de acuerdo con *Touratier and Goyet (2004)*, oscila entre 3 y $5.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

La Figura 69 muestra la distribución de C^{ant} en la zona durante la campaña de invierno en un corte norte-sur en 18°W , hasta 2000 metros de profundidad. Los valores superficiales oscilan entre 60 y $70 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Las aguas menos profundas, hasta unos 500 metros, lo que corresponde con el área de influencia de Agua Central del Atlántico Noreste subtropical se caracterizan por altas concentraciones de carbono antropogénico, con valores superiores a $55 \mu\text{mol kg}^{-1}$ excepto en la región del frente, donde se observa una ligera disminución de $5 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Es de esperar que estas aguas tengan elevados valores, ya que son las que están en contacto con la atmósfera, que contiene elevadas concentraciones de C^{ant} . Los valores van disminuyendo ligeramente en la zona de las Aguas Centrales del Atlántico Noreste subpolar con valores de unos $50 \mu\text{mol kg}^{-1}$. En profundidades próximas a los 1800 metros, en la región ocupada por Agua del Mar de Labrador, los valores descienden hasta $25 \mu\text{mol kg}^{-1}$. La penetración de C^{ant} en la zona es profunda, ya que se encuentran valores elevados a profundidades de hasta 1000 metros. El Atlántico Norte es el único lugar donde se encuentran concentraciones relativamente altas de C^{ant} en profundidades superiores a los 1500 metros debido a la influencia de Agua del Mar de Labrador y, a profundidades superiores a 2000 metros, por la presencia de Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW) (*Sabine et al., 2004*). Nuestros valores son coherentes con los valores encontrados por diversos autores para esta zona, teniendo en cuenta las diferencias entre

los métodos empleados en el cálculo del C^{ant} (Touratier and Goyet, 2004b; Körtzinger et al., 1998; Rios et al., 2001; Sabine et al., 2004).

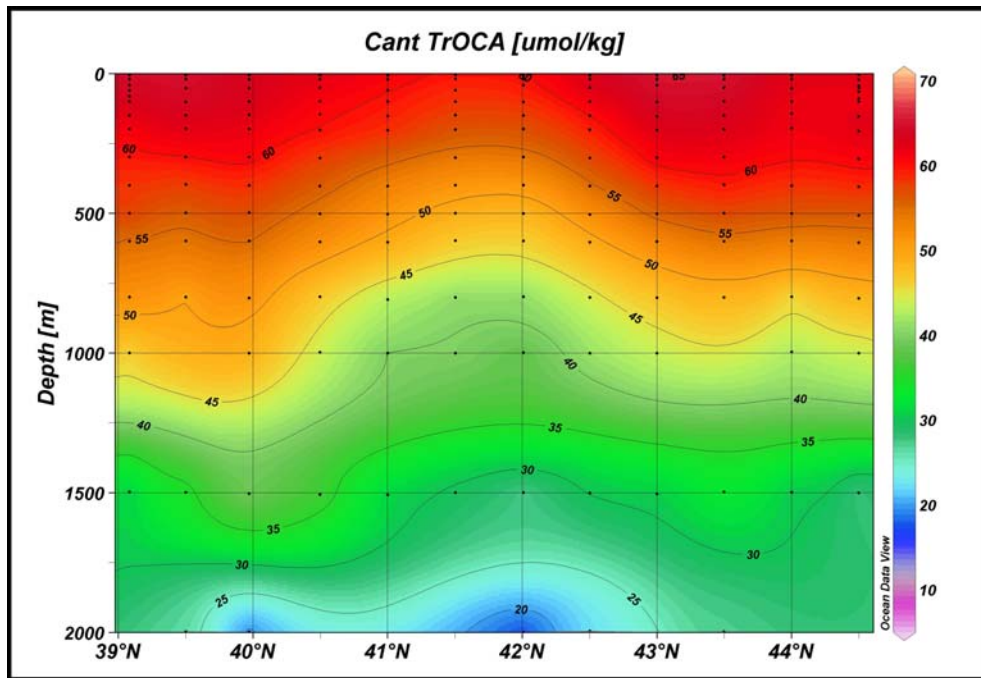


Figura 69.- Anthropogenic carbon distribution during the winter cruise in section 18°W calculated with the TrOCA method.

4.6.4.- Inventario de carbono antropogénico

La cantidad de carbono antropogénico se ha calculado para cada estación integrando las concentraciones de C^{ant} desde la superficie hasta los 2000 metros, realizando un inventario por columnas.

Debe tenerse en cuenta que ninguno de los métodos empleados para el cálculo del C^{ant} es fiable en el cálculo de los valores superficiales. Sin embargo, es de esperar que los valores sean relativamente homogéneos en la capa de mezcla, al menos durante el invierno. Por tanto se ha asumido un valor de C^{ant} constante en la capa de mezcla. Se ha tomado en consideración la profundidad de la capa de mezcla calculada para cada estación y se ha utilizado el valor calculado en el límite inferior de la capa de mezcla como valor representativo en la misma hasta la superficie. Esto puede introducir un error en la estimación que no debería superar los 10 $\mu\text{mol/kg}$. Al integrar este error para el espesor de la capa de

4.6.4 Inventario de C^{ant}

mezcla, la incertidumbre resultante es relativamente pequeña, de 2 a 5 mol m^{-2} (Lo Monaco *et al.*, 2005).

La Figura 70 muestra el inventario de C^{ant} obtenido para la campaña de invierno. Los valores obtenidos en primavera y verano son similares a los de invierno, teniendo en cuenta las variaciones debidas a los cambios en las contribuciones de las distintas masas de agua en la zona. Los valores del inventario obtenidos por el método ΔC^* son unos 25 molC m^{-2} más bajos que los obtenidos por el método TrOCA, resultados similares a los obtenidos por Lo Monaco *et al.* (2005) y Touratier and Goyet (2004b). Orr *et al.* (2001) llevaron a cabo simulaciones de C^{ant} para cuatro modelos de océano global. Los inventarios obtenidos para el océano Atlántico revelan que las mayores discrepancias entre modelos se sitúan en zonas de formación de masas de agua tales como la región POMME. Los valores están en torno a los 85 molC m^{-2} de manera prácticamente uniforme. Estos valores son ligeramente superiores a los obtenidos por Gruber *et al.* (1996) para la zona con datos de los años 80, pero entran dentro del margen de error predicho por los autores (un 20%).

La cantidad total de C^{ant} almacenado en la zona POMME en los 2000 primeros metros de profundidad asciende a 0.37 Pg C, lo que supone un 0.36% del CO_2 antropogénico acumulado en toda la región oceánica global calculado por Sabine *et al.* (2004) (118 ± 19 Pg C) concentrado en una región que ocupa un 0.1% del océano total, es decir, que la región acumula 3 veces más de lo que le correspondería proporcionalmente. El hecho de que la campaña POMME se realizara mayoritariamente con muestreos hasta 2000 metros introduce un error en el cómputo global de C^{ant} . Las 4 estaciones muestreadas hasta el fondo durante la campaña de invierno (Figura 68) nos permiten hacer una estimación del C^{ant} que se está desestimando, que oscila entre los 5 y los 20 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Esto se traduce en

una cantidad máxima de 0.13 Pg de C, lo que supone un error en la estimación de hasta un 35% menos del valor real.

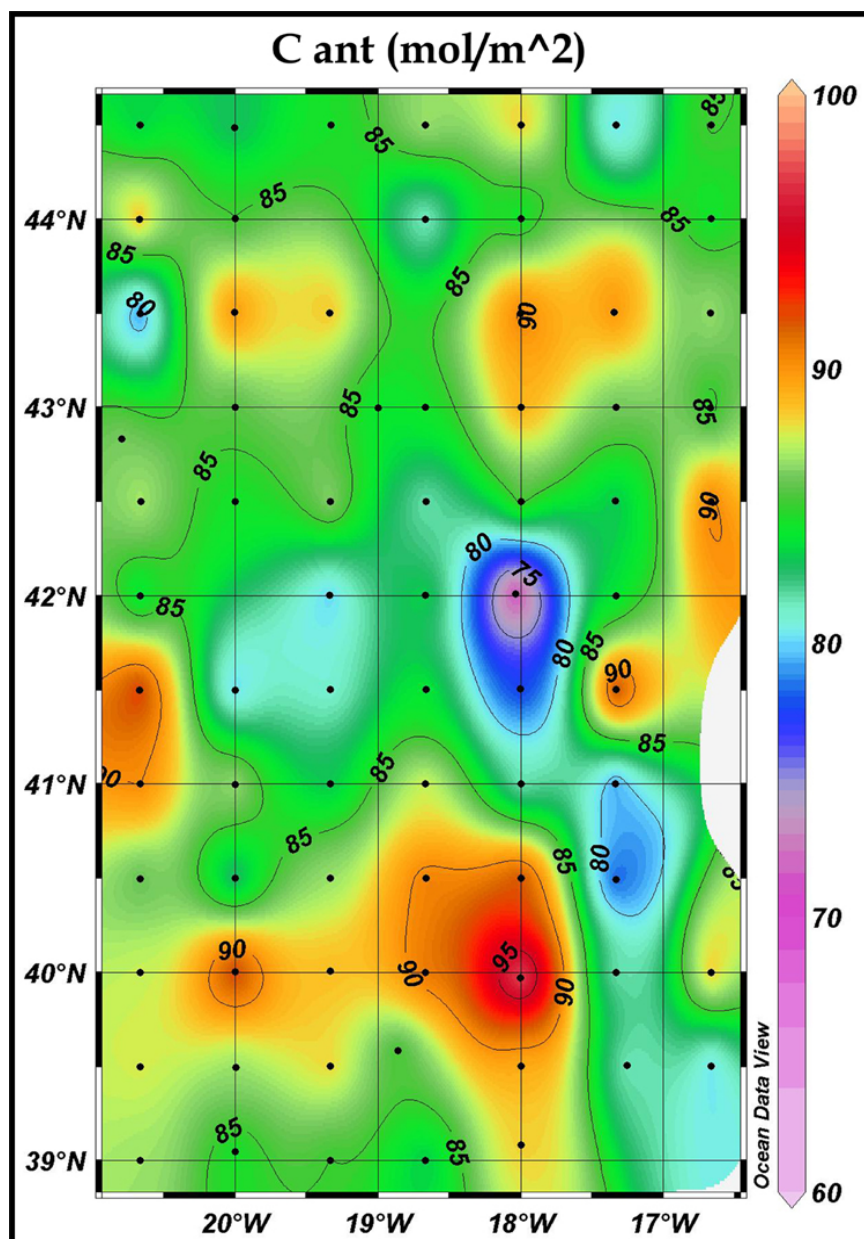


Figura 70.- Inventory of anthropogenic carbon in the POMME region calculated with the TrOCA method and integrated for the depth of the sampled stations (2000 m, mol m⁻²) during the winter cruise.

Por otro lado, teniendo en cuenta la subducción que tiene lugar en la zona (según se ha descrito en la sección 4.3), es posible realizar una estimación del carbono antropogénico que subduce en la zona. Siguiendo el método TrOCA, el efecto antropogénico en el contenido de CO₂ en aguas superficiales es de $65 \pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$, que es un valor similar al

4.6.4 Inventario de C^{ant}

propuesto por *Pérez et al. (2002)* para esta misma región, teniendo en cuenta las diferencias derivadas del método utilizado. Se calcula que la cantidad de carbono antropogénico que subduce en la región POMME es $4.6 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ o $5.4 \text{ Tg C año}^{-1}$, es decir, aproximadamente un 0.25% del sumidero anual neto global oceánico.



Capítulo 5
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio global del sistema del dióxido del carbono en el Este del océano Atlántico Norte, en 39°N-45°N, 16°W-22°W. Se ha analizado la variabilidad en la zona, así como la evolución estacional y la influencia de los fenómenos de meso-escala en los parámetros del sistema del carbono. Se ha evaluado la actividad de la zona como fuente-sumidero de CO₂ y se ha cuantificado el carbono de origen antropogénico almacenado en la región. Se ha llevado a cabo también un estudio de las masas de agua presentes en la zona y del transporte de las mismas a lo largo del año, así como del transporte de carbono y nutrientes a través del área.

Los resultados de este trabajo pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

♣ Con respecto a la hidrología, la mezcla invernal muestra un gradiente norte-sur bien definido, con profundidades de la capa de mezcla de hasta 240 metros en la región al norte de 41°N y valores máximos de 160 m en la región al sur. La profundidad de la capa de mezcla evoluciona en su ciclo anual, alcanzándose valores superficiales en la campaña de Septiembre. A partir de la primavera, a medida que el frente de subducción va haciéndose menos intenso, la profundidad se hace más homogénea en las dos regiones del dominio POMME. A finales de verano, la columna de agua está muy estratificada y las profundidades de la capa de mezcla oscilan en torno a los 25-50 m, aunque hay zonas donde la capa de mezcla desaparece totalmente. El frente de subducción se desplaza hacia el norte en la última campaña, hasta unos 43°N, observándose una disminución de la señal del mismo.

Conclusiones

♣ La presencia de estructuras de meso-escala en la zona queda demostrada mediante la identificación de varios giros, fundamentalmente de tipo anticiclónico, que permanece casi estacionarios en la zona durante al menos dos campañas. El giro A1 en particular puede identificarse al menos hasta finales de la última campaña. La actividad de meso-escala influye en la distribución de las variables biogeoquímicas, en las velocidades observadas y en el transporte en el área.

♣ Los parámetros del sistema del CO₂ muestran un gradiente superficial norte-sur en invierno. El C_T presenta valores más altos al norte (2105 μmol kg⁻¹, frente a 2090 μmol kg⁻¹ al sur), aunque el valor promediado para toda la capa de mezcla se mantiene relativamente constante en toda el área (2104 ± 4 μmol kg⁻¹). Lo mismo le ocurre al pCO₂ (350-360 μatm frente a 340-350 μatm respectivamente). La A_T presenta una variabilidad menor, oscilando entre 2345 μmol kg⁻¹ en la región norte y 2355 μmol kg⁻¹ en la región sur. El pH varía entre 7.91 de la sección más al norte y 7.96 en la esquina suroeste.

♣ En primavera, los valores de C_T han disminuido en toda la zona unas 10 unidades con respecto a los valores invernales. El pH también registra cambios, aumentando en 0.03 unidades en promedio debido a la actividad biológica y al incremento de las temperaturas. Las mismas causas explican la disminución de hasta 20 μatm registrada en pCO₂. Los valores de alcalinidad son los menos afectados, tal como era de esperar de un parámetro de comportamiento semi-conservativo.

♣ A finales de verano, el aumento de temperatura y la actividad biológica en la zona ha provocado una intensa disminución en los valores de C_T respecto de la concentración invernal, de hasta 50

$\mu\text{mol kg}^{-1}$ en la zona norte debido a la mayor concentración inicial de nutrientes en la capa de mezcla en esa zona (frente a una disminución de 15-20 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en la zona sur). El pCO_2 experimenta incrementos de entre 20 y 60 μatm respecto a los valores primaverales. No obstante, este incremento es menor del esperado si sólo se considerara el incremento debido a la temperatura, siendo contrarrestado por efecto de la producción primaria en el área. Los valores de pH, relativamente homogéneos en toda la zona se encuentran entre 8.01 y 8.03, 0.4-0.8 unidades por encima de los valores registrados en primavera. La disminución en alcalinidad es de 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

♣ Los valores superficiales de pCO_2 determinados a lo largo de las tres campañas están fuertemente condicionados por los efectos combinados de la temperatura, de la entrada de masas de agua y de la actividad biológica. Se ha llevado a cabo un estudio de la variabilidad temporal aplicando un modelo que analiza las contribuciones de la variación de temperatura, de los flujos atmósfera-océano, del transporte vertical y advectivo y de la actividad biológica al cambio total experimentado. Los resultados indican que entre las campañas de invierno y primavera la región experimenta una variación en el pCO_2 de $-0.18 \mu\text{atm d}^{-1}$ mientras que entre primavera y verano el cambio calculado es de $0.27 \mu\text{atm d}^{-1}$ (González-Dávila *et al.*, 2005).

♣ La zona actúa a escala anual como un sumidero de CO_2 absorbiendo $1.1 \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Sólo en verano, la región al sur se convierte en una débil fuente de CO_2 , emitiendo 0.07 Tg C , mientras que la zona norte está en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico. A escala anual, las tasas de entrada de CO_2 durante el resto del año hacen despreciable las fuentes observadas en verano (González-Dávila *et al.*, 2005).

Conclusiones

♣ Se comprueba la complementariedad de los datos de perfiles hidrológicos con respecto a los datos de superficie obtenidos por las boyas de deriva CARIOCA. El ajuste entre los valores obtenidos por ambos equipos muestra una diferencia en las medidas de menos de dos unidades.

♣ La variabilidad de alta frecuencia de C_T durante el periodo invernal está dominada fundamentalmente por procesos de tipo dinámico, en general movimientos verticales de masas de agua, así como la presencia de frentes. Estos fenómenos explican la práctica totalidad de los fenómenos observados en el contenido de carbono inorgánico total en superficie.

♣ En casos aislados es posible detectar la presencia de actividad biológica en pleno invierno (caso de la boya P4 en los días julianos 42-50) gracias a la estabilidad dinámica aportada por la presencia de un giro anticiclónico muy estable que restringe el desplazamiento de la boya.

♣ Durante la primavera, comienza a observarse de manera mucho más clara y generalizada la presencia de actividad biológica y es posible realizar estudios de variabilidad a escala diurna a través del análisis de los ciclos diurnos observados. Si bien los procesos dinámicos siguen activos durante este periodo, es claro que la actividad biológica es responsable en mayor medida de la variabilidad observada. Conforme progresa el año, esta actividad se incrementa y comienza a aparecer también un descenso neto en el C_T superficial. Esta pérdida puede explicarse por una exportación de biomasa fuera de la zona de estudio considerada.

♣ Los cálculos realizados a partir de los datos de C_T disponibles permiten obtener valores de IPP comparables con los obtenidos por otros investigadores dentro de este mismo proyecto. En este sentido, nuestros resultados se encuentran dentro del mismo rango de variabilidad que los obtenidos por métodos experimentales directos, y suponen una interesante alternativa al estudio de la actividad biológica por métodos tradicionales.

♣ Las masas de agua presentes en la zona corresponden a las variables subtropical y subpolar de Agua Central del Este del Atlántico Norte, agua Mediterránea y agua del Labrador en los primeros 2000 m. Su distribución es relativamente homogénea a lo largo del año.

♣ Existe una elevada variabilidad estacional en el transporte en la zona, tanto en dirección como en magnitud, lo que demuestra la importancia de estudios a escala estacional para poder determinar con precisión la magnitud y dirección de los transportes a escala anual. Las diferencias observadas en la dirección del transporte por diversos autores en la región POMME pueden explicarse en función del momento en que se basan sus resultados.

♣ El cálculo del carbono inorgánico disuelto total transportado en el área se realiza por medio de una función armónica que se ajusta a la variabilidad estacional observada y que da como resultado un flujo en dirección noreste de 2.1 Gt C durante el año 2001.

♣ El carbono antropogénico se ha estimado por medio del modelo de Gruber con las modificaciones de Pérez *et al.* (2002) y a través del nuevo modelo TrOCA. Los valores obtenidos con este último muestran unos valores superficiales que oscilan entre 50 y 70

Conclusiones

$\mu\text{mol kg}^{-1}$, disminuyendo hasta valores inferiores a $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$ a 2000 metros.

♣ Un inventario del CO_2 de origen antropogénico acumulado en el área da como resultado valores que oscilan entre 80 y 95 mol C m^{-2} , lo que se traduce en una cantidad acumulada en el área de 0.13 Pg C en los primeros 2000 m de profundidad. La inclusión de los valores hasta el fondo incrementa la cantidad acumulada hasta en un 35%.

♣ Los valores estimados de carbono inorgánico total disuelto que subduce en el área son de $0.25 \text{ Pg C año}^{-1}$, lo que supone hasta un 10% del sumidero neto global oceánico. Esto se traduce en una subducción de carbono antropogénico en el área del orden de $5.4 \text{ Tg C año}^{-1}$.



Capítulo 6

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez, M., A.F. Rios, F.F. Pérez et al., (2003). Transports and budgets of total inorganic carbon in the subpolar and temperate North Atlantic. *Global Biogeochem. Cycles* 17 (1). Art. 1002.
- Alvarez, M., F.F. Perez, D.R. Shoosmith and H. Bryden, (2005). Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *J. Geophys. Res. Oceans* 110 (C9). C09S03.
- Alvarez, M., F.F. Perez, H. Bryden and A.F. Rios, (2004). Physical and biogeochemical transports structure in the North Atlantic subpolar gyre. *J. Geophys. Res. Oceans* 109 (C3). C03027.
- Ambar, I., and Howe, M.R., (1979). Observations of the Mediterranean outflow-I: mixing in the Mediterranean outflow. *Deep-Sea Res., Part A*, 26, 535-554.
- Arhan, M., A.C. and King, B.A., (1995). Lateral mixing of the Mediterranean water in the eastern North-Atlantic. *J. Mar. Res.*, 53 (6), 865-895.
- Arhan, M., A.C. Deverdiere and L. Mémery, (1994). The Eastern Boundary of the Subtropical North-Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.* 24 (6): 1295-1316.
- Aristegui, J. and W. Harrison, (2002). The coupling of primary production and community respiration in the ocean: implications for regional carbon studies. *Aquat. Microb. Ecol.*, Vol. 29, 199-209.
- Armi L. and W. Zenk, (1984). Large lenses of highly saline Mediterranean water. *J. Phys. Oceanogr.* 14 (10): 1560-1576.
- Assenbaum, M. and G. Reverdin, (2005). Near real-time analyses of the mesoscale circulation during the POMME experiment. *Deep-Sea Res. I*, 52(8): 1345-1373.
- Baehr, M.M. and M.D. DeGrandpre, (2004). In situ pCO₂ and O₂ measurements in a lake during turnover and stratification: Observations and modeling. *Limnol. Oceanog.*, 49 (2): 330-340.

Bibliografia

- Bakker, D.C.E., H.J.W. De Baar, and U.V. Bathmann (1997). Changes of carbon dioxide in surface waters during spring in the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. II*, 44, 91- 127.
- Bakker, D.C.E., J. Etcheto, J. Boutin and L. Merlivat, (2001). Variability of surface water $f\text{CO}_2$ during seasonal upwelling in the equatorial Atlantic Ocean as observed by a drifting buoy. *J. Geophys. Res. Oceans* 106 (C5), 9241-9253.
- Barlow R.G., R.F.C. Mantoura, M.A. Gough and T.W. Fileman, (1993). Pigment signatures of the phytoplankton composition in the northeastern Atlantic during the 1990 spring bloom. *Deep Sea Res. II*. 40, 459-477.
- Bates, N.R., (2001). Interannual variability of oceanic CO_2 and biogeochemical properties in the Western North Atlantic subtropical gyre. *Deep-Sea Res. II*, 48, 1507-1528.
- Bates, N.R., (2002). Seasonal variability of the effect of coral reefs on seawater CO_2 and air-sea CO_2 exchange. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 47 (1), 43-52.
- Bates, N.R., L. Merlivat and L. Beaumont, (2000). Intercomparison of shipboard and moored CARIOCA buoy seawater measurements in the Sargasso Sea. *Mar. Chem.*, 72, 239-255.
- Bates, R.G. and Culberson, C.H., 1977. Hydrogen ions and the thermodynamic state of marine systems. In: N.R. Anderson and A. Malahoff (Editors), *The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans*. Plenum, New York.
- Bates, R.G., (1973). *Determination of pH. Theory and Practice*. Wiley, New York, NY, 479pp.
- Beckman, A., C.W. Böning, C. Röberle, and J. Willebrand, (1994). Effects of increased horizontal resolution in a simulation of the North Atlantic Ocean, *J. Phys. Oceanogr.*, 24, 326 - 344.
- Bellerby, R.G.J., D.R. Turner, G.E. Millward and P.J. Worsfold, (1995). Shipboard flow-injection determination of sea-water pH with

- spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta* 309 (1-3): 259-270.
- Bouruet-Aubertot, P., H. Mercier, F. Gaillard, and P. Lherminier, (2005). Evidence of strong inertia-gravity wave activity during the POMME experiment, *J. Geophys. Res.*, 110, C07S06, doi:10.1029/2004JC002747.
- Boutin J., J. Etcheto, L. Merlivat and Y. Rangama, (2002). Influence of gas exchange coefficient parameterisation on seasonal and regional variability of CO₂ air-sea fluxes. *Geophys. Res. Letters* 29 (8), Art. No. 1182.
- Brea, S., X.A. Alvarez-Salgado, M. Alvarez et al., (2004). Nutrient mineralization rates and ratios in the eastern South Atlantic. *J. Geophys. Res., Oceans* 109 (C5) C05030.
- Brewer, P.G., (1978). Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophys. Res. Lett.*, 5, 997-1000.
- Brewer, P.G., C. Goyet and D. Dryssen, (1989). Carbon dioxide transport by ocean currents at 25°N latitude in the Atlantic Ocean. *Science* 246, pp. 477-479.
- Brix, H., N. Gruber, D.M. Karl and N.R. Bates, (2006). On the relationships between primary, net community, and export production in subtropical gyres, *Deep-Sea Res. II*, 53, 5-7, 698-717.
- Broecker, W.S., (1991). Global change and oceanography programs. *Science* 254 (5038), 1566-1566.
- Broecker, W.S. and T.H. Peng, (1982). *Tracers in the sea*. Eldigio Press, Palisades, New York, 660 pp.
- Broecker, W.S., (1974). "NO" a conservative water-mass tracer. *Earth Planet Sci. Lett.*, 23, 100-107.
- Broecker, W.S., T. Takahashi and T.H. Peng, (1985). Reconstruction of past atmospheric CO₂ contents from the chemistry of the contemporary ocean: An evaluation. Tech. Rep. DOE/OR-857, 79pp. U.S. Dept. of energy, Washington.

Bibliografia

- Broström, G., (2004). The dynamics of the North Atlantic carbon cycle and its relation to the temperature of the winter mixed layer. *Tellus*, 56B, 72-84.
- Brown C.W. and J.A. Yoder, (1994). Coccolithophorid blooms in the global ocean: Ocean color from space: a coastal zone color scanner retrospective. *J. Geophys. Res. Oceans* 99: 7467-7482.
- Brügge, B. (1995). Near-surface mean circulation and kinetic energy in the central North Atlantic from drifter data, *J. Geophys. Res.*, 100, 20543-20554.
- Brundage W.L. and J.P. Dugan, (1986). Observations of an anticyclonic eddy of 18°W water in the Sargasso Sea, *J. Phys. Oceanogr.* 16: 717-727.
- Bryden, H.L., H.R. Longworth, and S.A. Cunningham, (2005). Slowing of the Atlantic meridional overturning circulation at 25°N. *Nature* vol 4381. Doi: 10.1038/nature04385.
- Byrne, R.H. and J.A. Breland, (1989). High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red. *Deep-Sea Res.* 36, 803-810.
- Caniaux, G. and S. Planton, (1998). A three-dimensional ocean mesoscale simulation using data from the SEMAPHORE experiment: Mixed layer heat budget. *J. Geophys. Res. Oceans*, 103, C11, 25,081-25,099.
- Caniaux, G., A. Brut, D. Bourras, et al., (2005a). A 1 year sea surface heat budget in the northeastern Atlantic basin during the POMME experiment: 1. Flux estimates. *J. Geophys. Res.*, 110, C07S02, doi:10.1029/2004JC002596.
- Caniaux, G., S. Belamari, H. Giordani, et al., (2005b). A 1 year sea surface heat budget in the northeastern Atlantic basin during the POMME experiment: 2. Flux optimization, *J. Geophys. Res.*, 110, C07S03, doi:10.1029/2004JC002695.

- Castro, C.G., F.F. Perez, S.E. Holley and A.F. Rios, (1998). Chemical characterisation and modelling of water masses in the Northeast Atlantic. *Prog. in Oceanogr.* 41 (3): 249-279.
- Chen, C.T.A. and F.J. Millero, (1979). Gradual increase of oceanic CO₂. *Nature*, 277, 205-206.
- Chipman, D.W., J. Marra, and T. Takahashi, (1993). Primary production at 47°N and 20°W in the North Atlantic Ocean: A comparison between the ¹⁴C incubation method and the mixed layer carbon budget, *Deep-Sea Res., II*, 40, 151-160.
- Clayton, T.D. and R.H. Byrne, (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements - total hydrogen-ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res. I*, 40(10): 2115-2129.
- Clayton, T.D., R.H. Byrne, J.A. Breland, et al., (1995). The role of pH measurements in modern oceanic CO₂-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Res. II*, 42, 411-429.
- Copin-Montegut, C., M. Begovic and L. Merlivat, (2004). Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 85 (3-4): 169-189.
- Cooper, D.J., A.J. Watson and R.D. Ling, (1998). Variation of pCO₂ along a North Atlantic shipping route (U.K. to the Caribbean): A year of automated observations. *Mar. Chem.*, 60 (1-2), 147-164.
- Cubasch, U., K. Hasselmann, H. Hock, et al., (1992). Time-dependent greenhouse warming computations with a coupled ocean-atmosphere model. *Climate Dynamics*, 8 (2), 55-69.
- Culberson, C.H., (1981). Direct potentiometry. In: *Marine electrochemistry: a practical introduction*. Whitfield, M. and Jagner, D. Eds. Wiley, New York, pp. 187-261.

Bibliografia

- Cunningham, S.A. and T.W.N. Haine, (1995). Labrador sea water in the Eastern North Atlantic. Part I: A synoptic circulation inferred from a minimum in potential vorticity. *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 649-665.
- Curry R.G. and M.S. McCartney, (2001). Ocean gyre circulation changes associated with the North Atlantic Oscillation. *J. Phys. Oceanogr.*, 31 (12), 3374-3400.
- Da Costa, M.V., H. Mercier and A.M. Treguier, (2005). Effects of the mixed layer time variability on kinematic subduction rate diagnostics. *J. Phys. Oceanogr.*, 35(4): 427-443.
- de Boyer-Montégut, C., G. Madec, A. S. Fischer et al., (2004). Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology, *J. Geophys. Res.*, 109, C12003, doi:10.1029/2004JC002378.
- DeGrandpre M.D., R. Wanninkhof, W.R. McGillis and P.G. Strutton (2004). A Lagrangian study of surface pCO₂ dynamics in the eastern equatorial Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 109 (C8): Art. No. C08S07.
- Dickson, A.G. and F.J. Millero, (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res. part A*, 34(10): 1733-1743.
- Dickson, A.G. and J.P. Riley, (1979). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I. The ionic product of water (K_w). *Mar. Chem.*, 7, 89-99.
- Dickson, A.G., D.J. Wesolowski, D.A. Palmer and R.E. Mesmer, (1990). Dissociation constant of bisulfate ion in aqueous sodium-chloride solutions to 250 degrees C. *J. Phys. Chem.* 94 (20): 7978-7985.
- 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 Res.*, 28, 609-623.

- Dickson, A.G., (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2299-2308.
- Dickson, A.G., (1993). pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Res.*, 40, 107-118.
- Dickson, R.R. and J. Brown, (1994). The production of North Atlantic Deep Water: Sources, rates and pathways. *J. Geophys. Res.*, 99, 12319-12341.
- Dietrich, G., K. Kalle, W. Krauss, and G. Siedler (1980). *General Oceanography* (English translation), Wiley, Chichester, UK.
- DOE, (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), Rep. ORNL/CDIAC-74, 180 pp., Dep. of Energy, Washington, D. C.
- Donelan, M.A., R. Wanninkhof, (2002). Gas Transfer at Water Surfaces-- Concepts and Issues. *Gas Transfer at Water Surfaces*. pp. 1-10. Geophysical Monograph. Vol. 127.
- Doney, S.C. and W.J. Jenkins, (1988). The effect of boundary conditions on tracer estimates of thermocline ventilation rates, *J. Mar. Res.*, 46, 947-965.
- Doney, S.C., (1997). The ocean's productive deserts, *Nature*, 389, 905-906.
- Ducklow, H.W. and R.P. Harris, (1993). Introduction to the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment, *Deep-Sea Res.*, 40, 1-8, 1993.
- Erickson, D.J. (1993). A stability dependent theory for air-sea gas exchange. *J. Geophys. Res. Oceans* 98 (C5), 8471-8488.
- Falkowski, P., R.J. Scholes, E. Boyle, et al., (2000). The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290 (5490): 291-296.
- Fasham, M.J.R., T. Platt, B. Irwin and K. Jones, (1985). Factors affecting the spatial pattern of the deep chlorophyll maximum in the region of the Azores front, *Prog. Oceanog.*, 14, 129-165.

Bibliografía

- Fernández, C. (2005). Nitrogen cycle and primary production in the Northeast Atlantic Ocean: Seasonal survey and mesoscale influence. Doctoral thesis. Centre d'Océanologie de Marseille, France.
- Fernández, C., P. Raimbault, G. Caniaux et al., (2005a). Influence of mesoscale eddies on nitrate distribution during the POMME program in the northeast Atlantic Ocean. *J. Mar. Systems* 55 (3-4), 155-175.
- Fernández, C., P. Raimbault, N. Garcia et al. (2005b). An estimation of annual new production and carbon fluxes in the northeast Atlantic Ocean during 2001. *J. Geophys. Res.*, 110, C07S13, doi:10.1029/2004JC002616.
- Figuerola, H.A., (1994). Eddy resolution versus eddy diffusion in a double gyre GCM. Part II: Mixing of passive tracers, *J. Phys. Oceanog.*, 24, 387-402.
- Fiúza, A.F.G. and D. Halpern (1982). Hydrographic observations of the Canary current between 21°N and 25.5°N in March/April 1974. *Rapport et procès-verbaux des Réunions. Conseil Internationale pour l'Exploration de la Mer*, 180, 58-64.
- Follows, M.J., R.G. Williams and C. Marshall, (1996). The solubility pump of carbon in the subtropical gyre of the North Atlantic, *J. Mar. Res.*, 54, 605-630.
- Fraga, F., A.F. Rios, F.F. Pérez and F.G. Figueiras, (1998). Theoretical limits of oxygen:carbon and oxygen:nitrogen ratios during photosynthesis and mineralisation of organic matter in the sea. *Scien. Mar.*, 62 (1-2), 161-168.
- Fraga, F., C. Mouriño and M. Manríquez, (1982). Las masas de agua en las costas de Galicia: junio-octubre, *Result. Exped. Cien.*, 10, 51-77.
- Fratantoni, D.M., (2001). North Atlantic surface circulation during the 1990's observed with satellite-tracked drifters, *J. Geophys. Res.*, 106, 22067-22093.

- Frazel, D.W., and G. Berberian, (1990). Distribution of chlorophyll and primary productivity in relation to water column structure in the North Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 241 - 251.
- Frew, N.M., R.K. Nelson, W.R. McGillis, et al. (2002), Spatial variations in surface microlayer surfactants and their role in modulating air-sea exchange. In: *Gas Transfer at Water Surfaces*, 153-159. Geophysical Monograph. Vol. 127.
- Friedlingstein P., J.L. Dufresne, P.M. Cox, et al., (2003). How positive is the feedback between climate change and the carbon cycle? *Tellus, B*, 55, (2), 692-700.
- Gaillard, F., H. Mercier and C. Kermabon, (2005). A synthesis of the POMME physical data set: One year monitoring of the upper layer, *J. Geophys. Res.*, 110, C07S07, doi:10.1029/2004JC002764.
- Ganachaud, A., (2003). Error budget of inverse box models: The North Atlantic. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 20, 1641-1655.
- Garçon V., A. Oschlies, S.C. Doney et al., (2001). The role of mesoscale variability on plankton dynamics in the North Atlantic. *Deep-Sea Res. II*. 48, 2199-2226.
- Gille, S., (2002). Warming of the Southern Ocean since the 1950s. *Science*, 295, 1275-1277.
- Giordani, H., G. Caniaux, and L. Prieur (2005a). A simplified 3D oceanic model assimilating geostrophic currents: Application to the POMME experiment, *J. Phys. Oceanogr.*, 35, 628- 644.
- Giordani, H., G. Caniaux, L. Prieur et al., (2005b). A 1 year mesoscale simulation of the Northeast Atlantic: Mixed layer heat and mass budgets during the POMME experiment. *J. Geophys. Res. Oceans*, Vol. 110, C7.
- Gonzalez-Davila, M., J.M. Santana-Casiano, L. Merlivat, L. Barbero-Muñoz and E. Dafner, (2005). Fluxes of CO₂ between the atmosphere and the ocean during the POMME project in the northeast Atlantic

Bibliografía

- Ocean during 2001. *J. Geophys. Res. Oceans*, Vol. 110, C07S11, doi:10.1029/2004JC002763.
- González-Dávila, M., J.M. Santana-Casiano, M.J. Rueda, et al., (2003). Seasonal and interannual variability of sea surface carbon dioxide species at the European Station for Time Series in the Ocean at the Canary Islands (ESTOC) between 1996 and 2000, *Global Biogeochem. Cycles*, 17 (3), 1076, doi:10.1029/2002GB001993.
- Gordon, A. L., (1986). Inter-ocean exchange of thermocline water, *J. Geophys. Res.*, 91, 5037-5046.
- Goyet, C., C. Coatanoan, G. Eiseid, et al., (1999). Spatial variation of total alkalinity in the northern Indian Ocean: a novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater. *J. Mar. Res.*, 57, 135-163.
- Grasshoff, K., K. Kremling and M. Ehrhardt, (1999). In: *Methods of Seawater Analysis*. Third, completely revised and extended edition. Wiley-VCH. Weinheim, Germany.
- Gruber, N., C.D. Keeling and N.R. Bates, (2002). Interannual variability in the North Atlantic Ocean carbon sink. *Science*, 298, 2374-2378.
- Gruber, N., J.L. Sarmiento and T.F. Stocker, (1996). An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans. *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 809-837.
- Hanawa, K. and L.D. Talley, (2001). Mode Waters. In: *Ocean Circulation and Climate*. Siedler, G., J. Church and J. Gould (eds.) Academic Press, London U.K.
- Hansson, I., (1973). A new set of pH-scales and standard buffers for sea water. *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.*, 20 (5), 479-491.
- Harrison, W.G., E.J.H. Head, E.P.W. Horne et al., (1993). The western North Atlantic Bloom Experiment, *Deep Sea Res.*, 40 (1-2), 279 - 305.
- Harvey, J. (1982). Theta-S relationships and water masses in the Eastern North-Atlantic. *Deep-Sea Res. Part A*, 29 (8), 1021-1033.

- Harvey, J. and M. Arhan, (1988). The water masses of the central North Atlantic in 1983-84. *J. Phys. Oceanogr.*, 18, 1855-1875.
- Hazeleger, W. and S.S. Drijfhout, (2000). Eddy subduction in a model of the subtropical gyre. *J. Phys. Oceanogr.* 30 (4): 677-695.
- Hood, E.M. and L. Merlivat, (2001). Annual to interannual variations of $f\text{CO}_2$ in the northwestern Mediterranean Sea: Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys, 1995-1997. *J. Mar. Res.*, 59 (1): 113-131.
- Jahne B., K.O. Munnich KO, R. Bosinger R, et al., (1987). On the parameters influencing air-water gas-exchange. *J. Geophys. Res. Oceans* 92 (C2), 1937-1949.
- Jenkins W.J., (1980). Tritium and ^3He in the Sargasso Sea. *J. Mar. Res.* 38: 533-569.
- Jenkins W.J., (1988a). Nitrate flux into the euphotic zone near Bermuda. *Nature.* 331, 521-523.
- Jenkins W.J., (1988b). The use of anthropogenic tritium and helium-3 to study subtropical gyre ventilation and circulation. *Phil. Trans. Royal. Soc. London A.* 325: 43-61. 9-22.
- Jickells, T.D., P.P. Newton, P. King, et al., (1996). A comparison of sediment trap records of particle fluxes from 19 to 48 degrees N in the northeast Atlantic and their relation to surface water productivity. *Deep-Sea Res. I*, 43 (7), 971-986, 1996.
- Joos F., I.C. Prentice, S. Sitch, et al., (2001). Global warming feedbacks on terrestrial carbon uptake under the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) emission scenarios. *Global Biogeochem. Cycles* 15 (4): 891-907.
- Joos, F., G.K. Plattner, T.F. Stocker, et al., (1999). Global warming and marine carbon cycle feedbacks in future atmospheric CO_2 . *Science*, 284 (5413), 464-467.

Bibliografia

- Joyce, T.M., J.R. Luyten, A. Kubryakov et al., (1998). Meso- to large-scale structure of subducting water in the subtropical gyre of the eastern North Atlantic ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 28, 40-61.
- Karrasch, B., H.G. Hoppe, S. Ullrich, and S. Podewski, (1996). The role of mesoscale hydrography on microbial dynamics in the northeast Atlantic: Results of a spring bloom experiment, *J. Mar. Res.*, 54, 99-122.
- Karstensen, J. and M. Tomczak (1998). Age determination of mixed water masses using CFC and oxygen data. *J. Geophys. Res. Oceans* 103 (C9), 18599-18609.
- Käse, R.H., and G. Siedler, (1982). Meandering of the sub-tropical front southeast of the Azores. *Nature*, 300 (5889): 245-246.
- Keeling, C.D. and T.P. Whorf, (2004). Atmospheric CO₂ concentrations derived from flask air samples at sites in the SIO network. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.*
- Keeling, C.D., T.P. Whorf, M. Wahlen and J. Van Der Plicht, (1995). Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, 375, 666-670.
- Keir, R.S., G. Rehder and M. Frankignoulle, (2001). Partial pressure and air-sea flux of CO₂ in the Northeast Atlantic during September 1995. *Deep-Sea Res. II*, 48, 3179-3189.
- Khoo, K.H., R.W. Ramette, C.H. Culberson and R.G. Bates, (1977). Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40 degree C: Standard potentials at salinities from 20 to 45 promille. *Anal. Chem.* Vol. 49, 1, 29-34.
- Körtzinger, A., (2001). Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO₂. *Limnol. Oceanogr.*, 46, 964-970.

- Körtzinger, A., L. Mintrop and J. C. Duinker, (1998). On the penetration of anthropogenic CO₂ into the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 103, C9, 18681-18689.
- Körtzinger, A., W. Koeve, P. Kähler and L. Mintrop, (2001). C:N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. I*, 48, 661-688.
- Lavín A.M., H.L. Bryden and G. Parrilla, (2003). Mechanisms of heat, freshwater, oxygen and nutrient transports and budgets at 24.5°N in the subtropical North Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, 50 (9), 1099-1128.
- Le Cann, B., M. Assenbaum, J.C. Gascard, and G. Reverdin, (2005). Observed mean and mesoscale upper ocean circulation in the midlatitude northeast Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 110, C07S05, doi:10.1029/2004JC002768.
- Le Groupe Tourbillon, (1983). The tourbillon experiment: A study of a mesoscale eddy in the Eastern North Atlantic, *Deep-Sea Res. I*, 30: 475-511.
- Leblanc, K., A. Leynaert, C. Fernandez, et al., (2005). A seasonal study of diatom dynamics in the North Atlantic during the POMME experiment (2001): Evidence for Si limitation of the spring bloom, *J. Geophys. Res.*, 110, C07S14, doi:10.1029/2004JC002621.
- Lee, K., F.J. Millero and R. Wanninkhof, (1997). The carbon dioxide system in the Atlantic ocean. *J. Geophys. Res.*, vol. 102, (c7), 15693-15707.
- Lee, K., F.J. Millero, R.H. Byrne et al., (2000). The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater. *Geophys. Res. Letters* 27, 229-232.
- Lee, K., L.T. Tong, F.J. Millero, et al., (2006). Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Geophys. Res. Letters*, Vol. 33, L19605, doi: 10.1029/2006GL027207.
- Lefevre, N., J.P. Ciabrini, G. Michard, et al., (1993). A new optical sensor for pCO₂ measurement. *Mar. Chem.*, 42, 189-198.

Bibliografia

- Leffanue, H and M. Tomczak, (2004). Using OMP analysis to observe temporal variability in water mass distribution. *J. Mar.Sys.* (1-4) 3-14.
- Lévy, M., Y. Lehahn, J.-M. André, et al., (2005). Production regimes in the northeast Atlantic: A study based on Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) chlorophyll and ocean general circulation model mixed layer depth. *J. Geophys. Res.*, 110, C07S10, doi:10.1029/2004JC002771.
- Liss, P.S and L. Merlivat, (1986). Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: P. Buat-Menard (Editor), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Reidel, Boston, pp. 113-129.
- Lo Monaco, C., C. Goyet, N. Metzl et al., (2005). Distribution and inventory of anthropogenic CO₂ in the southern ocean: comparison of three data-based methods. *J. Geophys. Res.*, 110, C09S02, doi: 10.1029/2004JC002571.
- Lochte K., H.W. Ducklow, M.J.R. Fasham and C. Stienens, (1993). Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the Joint Global Ocean Flux Study North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res.* 40 (1-2): 91-114.
- Lochte, K. and O. Pfannkuche, (1987). Cyclonic cold-core eddy in the eastern North Atlantic. II. Nutrients, phytoplankton and bacterioplankton, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 39, 153-164.
- Louanchi, F. and R.G. Najjar, (2001). Annual cycles of nutrients and oxygen in the upper layers of the North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. II*, 48 (10), 2155-2171.
- Lueker T.J., A.G. Dickson and 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. *Mar. Chem.* 70, (1-3), 105-119.
- Luyten, J.L., and H. Stommel, (1986). Gyres driven by combined wind and buoyancy flux. *J. Phys. Oceanog.*, 16, 1551-1560.

- Luyten, J.L., J. Pedlovsky and H. Stommel, (1983). The ventilated thermocline, *J. Phys. Oceanog.*, 13, 292-309.
- Macdonald A.M., M.O. Baringer, R. Wanninkhof et al., (2003). A 1998-1992 comparison of inorganic carbon and its transport across 24.5 degrees N in the Atlantic. *Deep-Sea Res. II*, 50 (22-26), 3041-3064.
- Mackas, D.L., K.L. Denman and A.F. Bennett, (1987). Least-Squares Multiple Tracer Analysis of Water Mass Composition. *J. Geophys. Res. Oceans* 92 (C3), 2907-2918.
- Maixandeau, A., D. Lefevre, H. Karayanni et al., (2005). Microbial community production, respiration, and structure of the microbial food web of an ecosystem in the northeastern Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2004JC002694.
- Marshall, D., and J.C. Marshall, (1995). On the thermodynamics of subduction, *J. Phys. Oceanog.*, 25, 138-151.
- Marshall, J., Y. Kushnir, D. Battisti et al., (2001). North Atlantic climate variability: Phenomena, impacts and mechanisms. *Int. J. Climatol.*, 21 (15), 1863-1898.
- Marshall, J.C., A.J.G. Nurser and R.G. Williams, (1993). Inferring the subduction rate and period over the North-Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.* 23 (7), 1315-1329.
- Martin J.H., K.J. Richards and M. Fasham, (2000). The productivity and community structure of a planktonic ecosystem in an unstable frontal region. *J. Mar. Sys.* 28(1- 2), 65-89.
- Matear, R.J., A.C. Hirst and B.I. McNeil, (2000). Changes in dissolved oxygen in the Southern Ocean with climate change. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 1, doi: 10.1029/2000GC000086.
- Maze J.P., M. Arhan and H. Mercier, (1997). Volume budget of the eastern boundary layer off the Iberian Peninsula. *Deep-Sea Res. I* 44 (9-10), 1543-1574.
- McCartney, M.S. and L.D. Talley, (1982). The Sub-Polar Mode Water of the North-Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 12 (11): 1169-1188.

Bibliografía

- McCartney, M.S., (1982). The subtropical recirculation of mode waters. *J. Mar. Res.*, 40, 427-464.
- McCartney, M.S., (1992). Recirculating components of the deep boundary current of the northern North Atlantic. *Prog. Oceanogr.*, 29, 283-293.
- McGillicuddy D.J., A.R. Robinson, and J.J. McCarthy, (1995). Coupled physical and biological modeling of the spring bloom in the North Atlantic II: Three dimensional bloom and post-bloom processes, *Deep-Sea Res.I.* 42, 359-1398.
- McGillicuddy D.J., and A.R. Robinson, (1997). Eddy-induced supply and new production in the Sargasso Sea, *Deep-Sea Res. I.* 44 (8), 1427-1450.
- McGillicuddy, D.J.Jr., R. Johnson, D.A. Siegel, et al., (1999). Mesoscale variations in biogeochemical properties in the Sargasso Sea. *J.Geophys. Res.*, 104, C6, 13381-13394.
- McWilliams J.C. and G.R. Flier, (1979). On the evolution of isolated, non linear vortices. *J. Phys. Oceanogr.* 9, 1155-1182.
- Meehl G.A., W.M. Washington, D.J. Erickson, et al., (1996). Climate change from increased CO₂ and direct and indirect effects of sulfate aerosols. *Geophys. Res. Letters* 23 (25), 3755-3758.
- Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley, et al., (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, *Limnol. Oceanogr.*, 18, 897- 907.
- Mémery, L., G. Reverdin, J. Paillet, et al., (2005). Introduction to the POMME special section: Thermocline ventilation and biogeochemical tracer distribution in the northeast Atlantic Ocean and impact of mesoscale dynamics, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2005JC002976.
- Merlivat, L., M. González Dávila, J.M. Santana-Casiano et al., (2001). Mesoscale variability of pCO₂ at the sea surface in the northeast Atlantic Ocean as measured by Carioca drifters. In: *Proceedings of*

- the 6th International Carbon Dioxide Conference, pp. 695- 698, Sendai, Japan.
- Michaels, A.F., N.R. Bates, K.O. Buesseler, et al., (1994). Carbon-cycle imbalances in the Sargasso Sea, *Nature*, 372, 537-540.
- Millero, F.J. and A. Poisson, (1981). International one-atmosphere equation of state for sea water. *Deep-Sea Res.*, 28, 625-629.
- Millero, F.J., (1986). The pH of estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 31, 839-847.
- Millero, F.J., (2001). In: *Physical Chemistry of Natural Waters*. Wiley-Interscience, NY.
- Millero, F.J., J.Z. Zhang, K. Lee et al., (1993). Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.*, 44, 153-165.
- Mintrop, L., F.F. Pérez, M. González Dávila et al., (2000). Alkalinity determination by potentiometry: Intercalibration using three different methods, *Scien. Mar.*, 26 (1), 23-37.
- New, A.L., R. Bleck, Y. Jia, et al., (1995). An isopycnic model study of the North Atlantic. Part I : model experiment, *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 2667-2699.
- Newton, P.P., R.S. Lampitt, T.D. Jickells, et al., (1994). Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS Northeast Atlantic process studies at 47° N 20° W, *Deep-Sea Res.*, 41, 1617-1642.
- Nurser, A.J.G. and J.W. Zhang, (2000). Eddy-induced mixed layer shallowing and mixed layer/thermocline exchange. *J. Geophys. Res. Oceans* 105(C9): 21851-21868.
- Onken, R., (1992). Mesoscale upwelling and density fine structure in the seasonal thermocline- a dynamical model, *J. Phys. Oceanogr.* 22, 1257-1273.
- Orr, J.C., E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, et al., (2001). Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 43-60.

Bibliografia

- Oschlies, A. and V. Garçon, (1998). Eddy-induced enhancement of primary production in a coupled ecosystem-circulation model of the North Atlantic Ocean, *Nature*, 394, 266-269, 1998.
- Oschlies, A. and V. Garçon, (1999). An eddy-resolving coupled physical-biological model of the North Atlantic. Part I: sensitivity to advection numerics and mixed layer physics, *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 135-160.
- Paci A., G. Caniaux, M. Gavart, et al., (2005). A high-resolution simulation of the ocean during the POMME experiment: Simulation results and comparison with observations. *J. Geophys. Res.*, Vol. 110, C07S09.
- Paillet J. and M. Arhan, (1996a). Oceanic ventilation in the Eastern North Atlantic, *J. Phys. Oceanogr.* 26 (10), 2036-2052.
- Paillet J. and M. Arhan, (1996b). Shallow pycnoclines and mode water subduction in the Eastern North Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.* 26, 96-114.
- Paillet, J. and H. Mercier, (1997). An inverse model of the eastern North Atlantic general circulation and thermocline ventilation. *Deep-Sea Res. I* 44 (8), 1293-1328.
- Paillet, J., (1999). Central water vortices of the eastern North Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.* 29 (10), 2487-2503.
- Parker, D.E., P.D. Jones, C.K. Folland and A. Bevan, (1994). Interdecadal changes of surface-temperature since the late-19th-century. *J. Geophys. Res.* 99 (D7), 14373-14399.
- Péliz, A., J. Dubert, Santos A.M.P. et al., (2005). Winter upper ocean circulation in the western Iberian Basin- fronts, eddies and poleward flows : an overview. *Deep-Sea Res. I*, 52, 621-646.
- Peng, T.H., R. Wanninkhof, J.L. Bullister, et al., (1998). Quantification of decadal anthropogenic CO₂ uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements. *Nature* 38, 560-563.

- Perez, F.F., C. Mourino, F. Fraga and A.F. Rios, (1993). Displacement of water masses and remineralization rates off the Iberian Peninsula by nutrient anomalies. *J. Mar. Res.*, 51 (4), 869-892.
- Pérez, F.F., C.G. Castro, A.F. Ríos and F. Fraga, (2005). Chemical properties of the deep winter mixed layer in the Northeast Atlantic (40-47°N). *J. Mar. Sys.*, 54, 115-125.
- Pérez, F.F., M. Alvarez, and A.F. Ríos (2002). Improvements of the backcalculation technique for estimating anthropogenic CO₂, *Deep-Sea Res., Part I*, 49, 859-875.
- Pingree R.D. and B. Le Cann, (1992). Three anticyclonic Slope Water Oceanic Eddies (SWODDIES) in the Southern Bay of Biscay in 1990, *Deep-Sea Res.* 39 (7-8), 1147-1175.
- Pingree, R.D. (1973). Component of Labrador sea-water in Bay-of-Biscay. *Limnol. and Oceanogr.*, 18 (5), 711-718.
- Pingree, R.D., (1993). Flow of surface waters to the west of the British Isles and in the Bay of Biscay, *Deep-Sea Res. II*, 40, (1-2), 369-388.
- Poisson, A., N. Metzl, C. Brunet, et al., (1993). Variability of sources and sinks of CO₂ in the western Indian and Southern Oceans during the year 1991, *J. Geophys. Res.*, 98, 22,759- 22,778.
- Pollard, R.T. and S. Pu, (1985). Structure and Circulation of the Upper Atlantic Ocean Northeast of the Azores. *Prog. in Oceanogr.* 14 (1-4): 443-462.
- Pollard, R.T., and L. Regier, (1990). Large variations in potential vorticity at small spatial scales in the upper ocean, *Nature*, 348, 227-229.
- Pollard, R.T., M.J. Griffiths, S.A. Cunningham, et al., (1996). Vivaldi 1991- A study of the formation, circulation and ventilation of Eastern North Atlantic Central Water, *Prog. Oceanogr.*, 37, 167-192.
- Poole, R. and M. Tomczak, (1999). Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. *Deep-Sea Res. I* 46 (11), 1895-1921.

Bibliografia

- Post, W.M., T.H. Peng, W.R. Emanuel et al., (1990). The global carbon cycle. *American Scientist* 78 (4), 310-326.
- Prieur, L. and A. Sournia, (1994). "Almofront-1" (April-May 1991): an interdisciplinary study of the Almeria-Oran geostrophic front, SW Mediterranean Sea, *J. Mar. Syst.*, 5, 187-203.
- Qiu, B. and R.H., Huang, (1995). Ventilation of the North Atlantic and North Pacific: subduction versus obduction, *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 2374-2390.
- Quay P.D., B. Tilbrook and C.S. Wong, (1992). Oceanic uptake of fossil-fuel CO₂ - C¹³ evidence. *Science* 256 (5053), 74-79.
- Raimbault, P., B. Coste, M. Bouhadid and B. Boudjellal, (1992). Origin of high phytoplankton concentration deep chlorophyll maximum (DCM) in a frontal region of the southwestern Mediterranean Sea, *Deep-Sea Res.*, 40, 791-804.
- Ramette R.W., C.H. Culberson and R.G. Bates, (1977). Acid-base properties of tris(hydroxymethyl)aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40 degrees C. *Anal. Chem.* 49 (6), 867-870.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum and F.A. Richards, (1963). The influence of organisms on the composition of seawater, in "The Sea", vol. 2, M.N Hill (Ed.), Wiley-Interscience, New York.
- Reverdin, G., M. Assenbaum, and L. Prieur, (2005). Eastern North Atlantic Mode Waters during POMME (September 2000 - 2001), *J. Geophys. Res.*, 110, C07S04, doi:10.1029/2004JC002613.
- Richardson, P.L., (1983a). Eddy kinetic energy in the North Atlantic from surface drifters, *J. Geophys. Res.*, 88, 4355-4367.
- Richardson P.L., (1983b). Gulf Stream rings. In A.R. Robinson ed. *Eddies in Marine Science*. Springer-Verlag, pp. 19-45.
- Rintoul, S.R. and C. Wunsch, (1991). Mass, heat, oxygen and nutrient fluxes and budgets in the north-Atlantic ocean. *Deep-Sea Res. Part A* 38: 355-377 suppl. 1.

- Rios, A.F., F.F. Perez and F. Fraga, (1992). Water Masses in the Upper and Middle North-Atlantic Ocean East of the Azores. *Deep-Sea Res. Part A* 39 (3-4), 645-658.
- Rios, A.F., F.F. Perez and F. Fraga, (2001). Long term (1977-1997) measurements of carbon dioxide in the Eastern North Atlantic: evaluation of anthropogenic input. *Deep-Sea Res. II*, 48, 2227-2239.
- Rios, A.F., F.F. Perez, M. Alvarez et al., (2005). Seasonal sea-surface carbon dioxide in the Azores area. *Mar. Chem*, 96 (1-2), 35-51.
- Rios, A.F., T.R. Anderson and F.F. Pérez, (1995). The carbonic system distribution and fluxes in the NE Atlantic during Spring 1991. *Prog. Oceanog.*, 35, 295-314.
- Robinson, M.K., R.A. Bauer and E.H. Schroeder, (1979). Atlas of the North Atlantic-Indian Ocean monthly mean temperatures and mean salinities of the surface layer. Naval Oceanographic Office Reference Public 18, Dept. of the Navy, Washington D.C.
- Rosón, G., A.F. Ríos, F.F. Pérez et al., (2003). Carbon distribution, fluxes and budgets in the subtropical North Atlantic Ocean (24.4°N). *J. Geophys. Res.*, 108, (C5), 31-44. doi:10.1029/1999JC000047.
- Rudnick, D.L. and J.R. Luyten, (1996). Intensive surveys of the Azores Front. 1. Tracers and dynamics, *J. Geophys. Res.*, 101, 923-939.
- Sabine, C.L., R.A. Feely, N. Gruber et al., (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, 305, 367-371.
- Santana-Casiano, J.M., M. González-Dávila, M. Rueda et al. (2006, in press). The interannual variability of oceanic CO₂ parameters in the North East Atlantic subtropical gyre at the ESTOC site. *Global Biogeochem. Cycles*.
- Sarmiento, J.L., C.G.H. Rooth and W. Roether, (1982). The North Atlantic tritium distribution in 1972. *J. Geophys. Res.* 87, 8047-8056.
- Sarmiento, J.L., R. Murnane and C. Le Quéré, (1995). Air-sea CO₂ transfer and the carbon budget of the North Atlantic, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 211-219, 348.

Bibliografía

- Sarmiento, J.L., R.D. Slater, M.J.R. Fasham, et al., (1993). A seasonal three-dimensional ecosystem model of nitrogen cycling in the North Atlantic euphotic zone, *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 417-450.
- Saunders, P.M., (1982). Circulation in the eastern North Atlantic, *J. Mar. Res.*, 40, suppl, 641-657.
- Saunders, P.M., (1987). Flow through Discovery Gap. *J. Phys. Oceanogr.*, 17, 631-643.
- Schimel, D. et al., (1996). CO₂ and the carbon cycle. In: *Climate Change 1995: The science of climate change: Contribution of WG I to the second assessment report of the IPCC*. Edited by J.T. Houghton et al., 65-83. Cambridge Univ. Press, New York.
- Schlitzer, R., (2006). Ocean Data View, <http://odv.awi-bremerhaven.de>.
- Schmitz, W.J. Jr. and M.S. McCartney, (1993). On the North Atlantic circulation. *Rev. Geophys.*, 31, 29-49.
- Schneider, N., A.J. Miller, M.A. Alexander and C. Deser, (1999). Subduction of decadal North Pacific temperature anomalies: Observations and dynamics. *J. Phys. Oceanogr.* 29 (5), 1056-1070.
- Siedler, G., L. Armi and T.J. Muller, (2005). Meddies and decadal changes at the Azores Front from 1980 to 2000. *Deep-Sea Res. II* 52 (3-4), 583-604.
- Siegel, D.A., R.R. Iturriaga, R.C. Smith et al., (1990). Meridional variations of the springtime phytoplankton community in the Sargasso Sea, *J. Mar. Res.*, 48, 379- 412.
- Siegenthaler U. and J.L. Sarmiento, (1993). Atmospheric carbon-dioxide and the ocean. *Nature* 365 (6442), 119-125.
- Sohrin, R. and R. Sempere, (2005). Seasonal variation in total organic carbon in the northeast Atlantic in 2000-2001. *J. Geophys. Res.-Oceans*, 110, (C10): Art. No. C10S90.
- Spall S.A. and K.J. Richards, (2000). A numerical model of mesoscale frontal instabilities and plankton dynamics. I. Model formulation and initial experiments. *Deep-Sea Res. I.* 47: 1261-301.

- Spall, M.A., (1995). Frontogenesis, subduction, and cross-front exchange at upper ocean fronts, *J. Geophys. Res.*, 100, 2543-2557.
- Spall, M.A., R.A. Weller and P.W. Furey, (2000). Modeling the three-dimensional upper ocean heat budget and subduction rate during the Subduction Experiment. *J. Geophys. Res. Oceans* 105 (C11): 26151-26166.
- Speer, K.G., J. Gould and J. Lacasce, (1999). Year-long float trajectories in the Labrador Sea Water of the eastern North Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res. II*, 46, 165-197.
- Stammer D. and C. Wunsch, (1999). Temporal changes in eddy energy of the oceans. *Deep-Sea Res. II*. 46(1-2), 77-108.
- Stammer D., H.H. Hinrichsen and R.H. Käse, (1991). Can meddies be detected by satellite altimetry? *J. Geophys. Res.* 96, 7005-7014.
- Stocker, T.F., W.S. Broecker and D.G. Wright, (1994). Carbon uptake experiments with a zonally averaged global circulation model. *Tellus B*, 46, 103-122.
- Stommel H., (1979). Determination of water mass properties of water pumped down from the Ekman layer to the geostrophic flow below. *Proc. Natl. Acad.Sci.U.S.A.* 76: 3051-3055.
- Stouffer, R.J., S. Manabe and K.Y. Vinnikov, (1994). Model assessment of the role of natural variability in recent global warming. *Nature*, 367 (6464): 634-636.
- Sundquist, E.T., (1993). The global carbon-dioxide budget. *Science*, 259, (5097), 934-941.
- Sweeney, E.N., D.J. McGillicuddy, Jr. and K.O. Buesseler, (2003). Biogeochemical impacts due to mesoscale eddy activity in the Sargasso Sea as measured at the Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS). *Deep-Sea Res. II*, 50 (22-26), 3017-3039.
- Takahashi, T. (1989). The carbon-dioxide puzzle. *Oceanus* 32 (2), 22-29.

Bibliografia

- Takahashi, T., (1989). Only half as much CO₂ as expected from industrial emissions is accumulating in the atmosphere. Could the oceans be the storehouse for the missing gas? *Oceanus*, 32, 22-29.
- Takahashi, T., (2004). The fate of industrial carbon dioxide. *Science*, 305, 352-353.
- Takahashi, T., C.S. Sutherland, C. Sweeney et al., (2002). Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂ and seasonal biological and temperature effects, *Deep-Sea Res II.*, 49, 1601-1622.
- Takahashi, T., J. Olafsson, J.G. Goddard et al., (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, 7 (4), 843-878.
- Takahashi, T., R.A. Feely, R.F. Weiss et al., (1997). Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea-air pCO₂ difference. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 94 (16), 8292-8299.
- Takahashi, T., R.H. Wanninkhof, R.A. Feely et al., (1999). Net sea-air CO₂ flux over the global oceans: An improved estimate based on the sea-air pCO₂ difference, in *Proceedings of the Second International Symposium: CO₂ in the Oceans*, edited by Y. Nojiri, pp. 9 -14, Cent. for Global Environ. Res. Natl. Inst. For Environ. Stud., Tsukuba, Japan.
- Takahashi, T., T.T. Takahashi and S.C. Sutherland, (1995). An assessment of the role of the North Atlantic as a CO₂ sink. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 348 (1324), 143-151.
- Takahashi, T., W.S. Broecker and S. Langer, (1985). Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *J. Geophys. Res.*, 90, 6902-6924.
- Talley, L.D., (1999). Some aspects of ocean heat transport by the shallow, intermediate and deep overturning circulations. In: *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*. Clark, Webb and

- Keigwin (eds.), American Geophysical Union, Washington, DC. Geophys. Mono. Ser. 112, 1-22.
- Tans P.P., I.Y. Fung and T. Takahashi, (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science* 247 (4949), 1431-1438.
- Taylor, A.H., A.J. Watson, and J.E. Robertson, (1992). The influence of the spring phytoplankton bloom on carbon dioxide and oxygen concentrations in the surface waters of the northeast Atlantic during 1989, *Deep-Sea Res.*, 39, 137-152.
- Thiele, G. and J.L. Sarmiento, (1990). Tracer dating and ocean ventilation, *J. Geophys. Res.*, 95, 9377-9391.
- Tokos, K.L.S., H.H. Hinrichsen and W. Zenk, (1994). Merging and migration of two meddies. *J. Phys. Oceanogr.* 24 (10): 2129- 2141.
- Touratier, F. and C. Goyet, (2004a). Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer "TrOCA". *J. Mar. Sys.*, 46, 169-179.
- Touratier, F. and C. Goyet, (2004b). Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Sys.*, 46, 181-197.
- Tréguer, P. and P. LeCorre, (1975). Manuel d'analyses des sels nutritifs dans l'eau de mer: Utilisation de l'Autoanalyser II Technicon. Univ. of Bretagne Occidentale, Lab. de Chim. Mar., Brest, France.
- Tsuchiya, M., L.D. Talley and M.S. McCartney, (1992). An Eastern Atlantic section from Iceland southward across the Equator. *Deep-Sea Res. Part A*, 39 (11-12): 1885-1917.
- van Aken, H.M., (2001). The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean, part III: The subducted thermocline water mass, *Deep-Sea Res. I*, 48, 237-267.
- Wanninkhof, R. and K. Thoning, (1993). Measurement of fugacity of CO₂ in surface water using continuous and discrete sampling methods. *Mar. Chem.* 44, 189-204.

Bibliografia

- Wanninkhof, R., (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 7373-7382.
- Wanninkhof, R., E. Lewis, R.A. Feely and F.J. Millero, (1999). The optimal carbonate dissociation constants for determining surface water pCO₂ from alkalinity and total inorganic carbon. *Mar. Chem.*, 65, 291-301.
- Wanninkhof, R., S.C. Doney, T.H. Peng et al., (1999). Comparison of methods to determine the anthropogenic CO₂ invasion into the Atlantic Ocean. *Tellus, Ser. B*, 51, 511-530.
- Watson, A.J., C. Robinson, J.E. Robinson, et al., (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic, *Nature*, 350, 50-53.
- Weiss, R.F., (1974). Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2, 203-215.
- Williams, P.J.L. and N.W. Jenkinson, (1982). A transportable microprocessor-controlled precise winkler titration suitable for field station and shipboard use. *Limnol. and Oceanogr.* 27 (3), 576-584.
- Williams, R.G., and M.J. Follows, (1998). The Ekman transfer of nutrients and maintenance of new production over the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, 45, 461-489.
- Williams, R.G., M.A. Spall and J.C. Marshall, (1995). Does Stommel's mixed layer "Demon" work?, *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 3089-3102.
- Wong, A.P.S., N.L. Bindoff and J.A. Church, (1999). Large-scale freshening of intermediate waters in the Pacific and Indian Oceans. *Nature*, 400, 440-443.
- Woods J.D., (1988). Mesoscale upwelling and primary production. In Rothschild B.J. ed. *Toward a theory on biological-physical interactions in the world ocean*. NATO ASI series. Kluwer Academic press. Dordrecht, 7-38.
- Woods, J.D. and W. Barkmann, (1986). A Lagrangian mixed layer model of Atlantic 18°C water formation, *Nature*, 319, 574-576.

- Woods, J.D., (1985). The physics of the thermocline ventilation, Coupled Ocean-Atmosphere Models, Elsevier, 543-590.
- Worthington L.V., (1959). The 18°C Water in the Sargasso Sea, Deep-Sea Res. 5: 297- 305.
- Wroblewski, J.S., J.L. Sarmiento and G.R. Flierl, (1998). An ocean basin scale model of plankton dynamics in the North Atlantic: 1. Solutions for the climatological oceanographic conditions in May, Global Biogeochem. Cycles, 2, 199-218.
- Wüst, G. and A. Defant, (1936). Atlas zur Schichtung und Zirculation des Atlantischen Ozeans. Schnitte und Karten von temperatur, salzgehalt und dichte. Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutscher Atlantischer Expedition auf der Forschungs und Vermessungsschiff "Meteor" 1925-1927, 6 Atlas, 103 plates.
- Yoder, J.A., J. Aiken, R.N. Swift, et al., (1993). Spatial variability in near-surface chlorophyll-a fluorescence measured by the Airborne Oceanographic Lidar (AOL), Deep-Sea Res., 40, 37-53.
- Zenk, W. and L. Armi, (1990). The complex spreading pattern of Mediterranean water off the Portuguese continental slope. Deep-Sea Res, vol 37 (12), 1805-1823.
- Zenk, W., (1975). On the mediterranean outflow west of Gibraltar. Meteor Forschungsergeb., Reihe A, 16, 23-24.
- Zhang, H. and R.H. Byrne, (1996). Spectrophotometric pH measurements of surface seawater at in-situ conditions: absorbance and protonation behavior of thymol blue. Mar. Chem. 52 (1), 17-25.

ANEXO

ARTÍCULOS PUBLICADOS O EN PREPARACIÓN