

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**TESIS DOCTORAL**

**NUTRIENTES Y TERMOCLINAS EN LA ESTACIÓN  
EUROPEA DE SERIES TEMPORALES OCEÁNICAS  
DE CANARIAS**

**MARÍA ROSA SANTANA PÉREZ**

Las Palmas de Gran Canaria, 1999

**19/1999-00**  
**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**  
**UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO**

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el/a aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el/a Doctorando/a las objeciones formuladas por los señores miembros del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

Las Palmas de Gran Canaria, a 20 de enero de 2000.

El/a Presidente/a: Dr. D. Diego Sales Márquez,

El/a Secretario/a: Dr.D. Juana Magdalena Santana Casiano,

El/a Vocal: Dr.D. Agustín Rodríguez Gutiérrez,

El/a Vocal: Dr.D. Francisco Javier Pérez Marrero,

El/a Vocal: Dr.D. María José Rueda López,

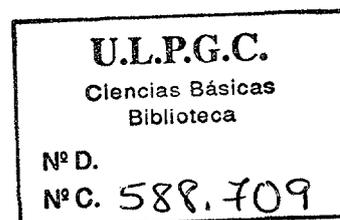
La Doctoranda: D<sup>a</sup>. María Rosa Santana Pérez,

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria  
Facultad de Ciencias del Mar  
Departamento de Química



TESIS DOCTORAL

*"Nutrientes y Termoclinas en la  
Estación Europea de Series Temporales  
Oceánicas de Canarias"*



María Rosa Santana Pérez  
Las Palmas de Gran Canaria, 1999

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria  
Facultad de Ciencias del Mar  
Departamento de Química

TESIS DOCTORAL

*“Nutrientes y Termoclinas en la  
Estación Europea de Series Temporales  
Oceánicas de Canarias”*

Memoria presentada por la Licenciada Dña. María Rosa Santana Pérez, para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar. Dirigida por los Dres. D. Octavio Llinás González y Dña. Esther Pérez Martell.

Los Directores

La Doctoranda

Las Palmas de Gran Canaria, Octubre de 1999

**OCTAVIO LLINÁS GONZÁLEZ**, Profesor Asociado del Departamento de Física de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y Director del Instituto Canario de Ciencias Marinas, y **ESTHER PÉREZ MARTELL**, Profesora Titular de Física Aplicada de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria,

**HACEN CONSTAR:** Que la presente memoria titulada: “**NUTRIENTES Y TERMOCLINAS EN LA ESTACIÓN EUROPEA DE SERIES TEMPORALES OCEÁNICAS DE CANARIAS**”, ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Oceanografía del Instituto Canario de Ciencias Marinas, por la Licenciada Dña. María Rosa Santana Pérez, para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Las Palmas de Gran Canaria, a treinta de Octubre de mil novecientos noventa y nueve,

Fdo.: O. Llinás González

Fdo.: E. Pérez Martell

## ***Agradecimientos***

*El presente trabajo ha sido muy gratamente realizado debido a la buena acogida que desde mi llegada al Centro tuve por parte de todo el personal. Quiero expresar mi sincera gratitud a todos.*

*En primer lugar a los doctores Esther Pérez Martell y Octavio Llinás González, directores de esta Tesis, no solo por el apoyo científico que he recibido en la realización de la misma, sino por su comprensión e inestimable labor de haber enfocado mi carrera profesional dentro de la Oceanografía Química.*

*Gracias al Excmo. Cabildo Insular de Gran Canaria, que en noviembre de 1992, me concedió mi primera beca para trabajar en el Departamento de Oceanografía del entonces llamado Centro de Tecnología Pesquera, ahora Instituto Canario de Ciencias Marinas, donde se ha desarrollado el presente trabajo. A la Dirección General de Universidades e Investigación del Gobierno de Canarias, por haberme concedido una beca de cuatro años de duración, para la realización de esta Tesis.*

*Quiero manifestar mi afecto y gratitud a los compañeros del Departamento, a María José Rueda por su amistad y por todo lo que he aprendido junto a ella. A Antonio Álamo que desde el primer día ha estado a mi lado ayudándome a solucionar los problemas que se iban presentando. A José Betancor por su compañía, ayuda y ánimo. A mi compañera de investigación y embarques, Esther Delgado. A Cristina Rodríguez, Javier Pérez, Adelina González, Jani Godoy, Andrés Cianca, Marimar Villagarcía y Leire Maroto. Así como a Prudencio Calderín, Miguel Medina, Paula Pacheco, P. Carlos González y Elena Mireles, que siempre me han ayudado a resolver los problemas logísticos y administrativos.*

*A la tripulación de los Buques Oceanográficos y compañeros, a Sergio Ramos y Manuel Zumbado, que con su trabajo a bordo han colaborado a la obtención de todos los datos que aquí se presentan.*

*A los alumnos de Formación Profesional que han realizado prácticas en el Departamento, por la ayuda que me han prestado en los análisis, en especial a Inmaculada Alemán y Regina Morales.*

*A los Ingenieros Técnicos Industriales, Francisco Luzardo, Javier Rocha y Jose Antonio Moreno, por su colaboración y amistad durante la realización de sus proyectos de fin de carrera.*

*A los compañeros del Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, por las facilidades y el apoyo que me han mostrado.*

*A los investigadores de las otras instituciones participantes en el proyecto ESTOC, el Institut für Meereskunde, Kiel, la Universität de Bremen y el Instituto Español de Oceanografía, que conjuntamente con el ICCM hicieron posible la realización de dicho proyecto y con cuya colaboración se han obtenido gran parte de los datos oceanográficos presentados. A los Dres. Tom Müller, Walter Zenk y Michaela Knoll, y al Dr. Gerold Siedler, ahora miembro del ICCM, cuyos amplios conocimientos en oceanografía me ayudaron a concluir el presente trabajo. A la Dra. Susanne Neüer, por las inquietudes compartidas en los Congresos.*

*Y a mi familia, a mi madre ante todo, que día tras día me ha dado el ánimo y entusiasmo que he necesitado para seguir adelante.*

*Muchísimas gracias a todos.*

*A mis padres*

<b>I.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1.- OBSERVACIÓN DE SERIES TEMPORALES OCEÁNICAS. LA ESTACIÓN ESTOC.	1
1.2.- CIRCULACIÓN EN EL ATLÁNTICO CENTRO ORIENTAL.	6
1.2.1.- RECIRCULACIÓN ESTE DEL GIRO SUBTROPICAL.	7
1.2.1.1.- Regiones Frontales.	10
1.2.1.2.- Variabilidad estacional del giro subtropical.	15
1.2.1.3.- Ventilación termoclina.	17
1.2.2.- CIRCULACIÓN TERMOHALINA.	23
1.2.2.1.- El Agua Antártica Intermedia (AAI).	24
1.2.2.2.- El Agua Mediterránea (AM).	26
1.2.2.3.- El Agua Profunda del Atlántico Norte (APAN).	30
 <b>II.- OBJETIVOS</b>	 <b>33</b>
 <b>III.- MATERIAL Y MÉTODOS</b>	 <b>37</b>
3.1.- MUESTREO.	37
3.1.1.- CAMPAÑAS OCEANOGRÁFICAS.	37
3.1.2.- PROCEDIMIENTOS DE MUESTREO Y MÉTODOS ANALÍTICOS.	39
3.1.2.1.- Anclajes de correntímetros y de trampas de sedimentos.	40
3.1.2.2.- Línea de lanzamientos de XBTs Gran Canaria - ESTOC.	42
3.1.2.3.- Determinación de temperatura y salinidad.	43
3.1.2.4.- Determinación de oxígeno disuelto.	44
3.1.2.5.- Determinación de pigmentos fitoplanctónicos	45
3.2.- ANÁLISIS DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS MICRONUTRIENTES.	46
3.2.1.- PROCESOS DE MUESTREO, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO.	46

3.2.2.- ANÁLISIS AUTOMÁTICO DE NUTRIENTES.	48
3.2.2.1.- Descripción de los autoanalizadores de flujo continuo.	52
3.2.2.2.- Condiciones de trabajo y método de operación.	55
3.2.3.- MÉTODOS ANALÍTICOS.	58
3.2.3.1.- Determinación de nitrito.	58
3.2.3.2.- Determinación de nitrato.	60
3.2.3.3.- Determinación de fosfato.	62
3.2.3.4.- Determinación de ácido silícico.	66
3.2.4.- CONTROL DE CALIDAD.	69
3.2.4.1.- Precisión del muestreo.	69
3.2.4.2.- Precisión analítica.	72
3.2.4.3.- Intercalibración.	78
<b>IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>83</b>
4.1.- VARIABILIDAD EN LA COLUMNA DE AGUA.	84
4.2.-VARIABILIDAD TEMPORAL.	92
4.2.1.- VARIABILIDAD ESTACIONAL.	92
4.2.1.1.- Variabilidad estacional de la capa superficial.	92
4.2.1.2.- Variabilidad estacional en profundidad.	107
4.2.1.2.1.- Variabilidad estacional del Agua Central Noratlántica.	109
4.2.1.2.2.- Variabilidad estacional de las aguas intermedias y profundas.	119
4.2.1.2.3.- Cuantificación de la variabilidad estacional.	130
4.2.1.2.4.- Cuantificación de la variabilidad mensual.	137
4.2.2.- VARIABILIDAD INTERANUAL.	141
4.2.2.1.- Cuantificación de la variabilidad interanual en la capa superficial.	142
4.2.2.2.- Cuantificación de la variabilidad interanual en profundidad.	148

## *Índice*

---

4.3.- COMPARACIÓN CON LA VARIABILIDAD ENCONTRADA EN DATOS HISTÓRICOS.	155
4.4.- VENTILACIÓN TERMOCLINA.	163
4.4.1.- FORMACIÓN DE AGUA MODAL EN ESTOC.	163
4.4.2.- FORMACIÓN Y CIRCULACIÓN DEL AGUA CENTRAL NORATLÁNTICA EN EL ATLÁNTICO CENTRO ORIENTAL.	168
<b>V.- CONCLUSIONES</b>	<b>175</b>
<b>VI.- BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>179</b>
<b>VII.- APÉNDICE</b>	<b>201</b>

# ***INTRODUCCIÓN***

---

## I.- INTRODUCCIÓN

### 1.1.- OBSERVACIÓN DE SERIES TEMPORALES OCEÁNICAS. LA ESTACIÓN ESTOC.

El mantenimiento de observaciones continuadas, durante largos períodos de tiempo en un mismo área, es una estrategia científica y logística de gran interés oceanográfico. El estudio detallado de las series así establecidas, nos permitirá conocer los cambios temporales que tienen lugar tanto en la física, como en la biogeoquímica oceánica, y los procesos que ejercen el control de los mismos. Dentro de esta escala temporal, la base de datos hidrográficos que resulta nos ayudará a establecer los ciclos estacionales y los ciclos interanuales del conjunto de parámetros hidrográficos y geoquímicos medidos.

En consecuencia, las investigaciones “*in situ*” detalladas sobre los ecosistemas marinos constituyen un requisito necesario para, a partir del conocimiento de su estado actual, ser capaces de desarrollar modelos predictivos de la variabilidad medioambiental y de los efectos de las perturbaciones inducidas por la humanidad. Estas investigaciones necesitan de conexiones interdisciplinares y deben ser llevadas a cabo durante décadas para distinguir la variabilidad natural de la inducida por la actividad humana. Sin embargo y a pesar de su reconocida importancia, no es abundante el número de observaciones biogeoquímicas sistemáticas a larga escala temporal.

La combinación del conjunto de mediciones realizadas, durante largos períodos de tiempo en diferentes localizaciones geográficas, permitirá resolver cuestiones de importancia global tales como, en qué grado y forma se está produciendo el cambio climático, y elaborar modelos de circulación general oceánica y de ciclos biogeoquímicos.

La observación de series temporales largas, en una estación fija, contribuye principalmente:

- (i) A entender las variaciones estacionales e interanuales de la física, química y biología oceánica, permitiendo la identificación de cambios en las masas de agua profundas.
- (i) A dilucidar la relación entre las fuerzas físicas externas y los procesos biológicos.
- (ii) A investigar los ciclos biogeoquímicos con el propósito de comprender los procesos que determinan la presión parcial del dióxido de carbono en la superficie del mar, y los procesos que controlan el flujo del carbono y de los elementos asociados en el océano.
- (iii) A indicar tendencias globales de propiedades oceánicas seleccionadas sobre escalas temporales de décadas, aportando información sobre los cambios a larga escala en la estratificación y circulación.
- (iv) Al establecimiento de una base de datos lo suficientemente grande para crear modelos de predicción oceanográficos y meteorológicos, que permitan además chequear la precisión de observaciones desde barcos y/o satélite, ya que las estaciones fijas son puntos naturales de validación de tecnologías remotas y tradicionales.

El Archipiélago Canario está considerado, dada la combinación de procesos de larga escala que se dan, como una zona óptima para estudios de las aguas oceánicas a escala global. Se encuentra rodeado de aguas profundas inmersas en el régimen de recirculación Este de la Corriente del Golfo, constituido por la Corriente de Canarias, influenciado por el afloramiento del Noroeste Africano y por la deposición de partículas eólicas desde el Sahara. Por estas razones, el Institut für Meereskunde de la Universidad de Kiel, el Departamento de Geociencias de la Universidad de Bremen, el Instituto Español de Oceanografía y el Instituto Canario de Ciencias Marinas, pusieron en marcha el proyecto ESTOC (Estación Europea de Series Temporales en el Océano, Islas Canarias) estableciendo la estación fija ESTOC, la primera estación oceánica permanente, situada en Europa, de sus características (*Llinás et al., 1994a; Neuer y*

Rueda, 1997; Siedler y Llinás, 1999). En 1991 comenzó la observación instrumental y en 1994 la ocupación mensual de la estación.

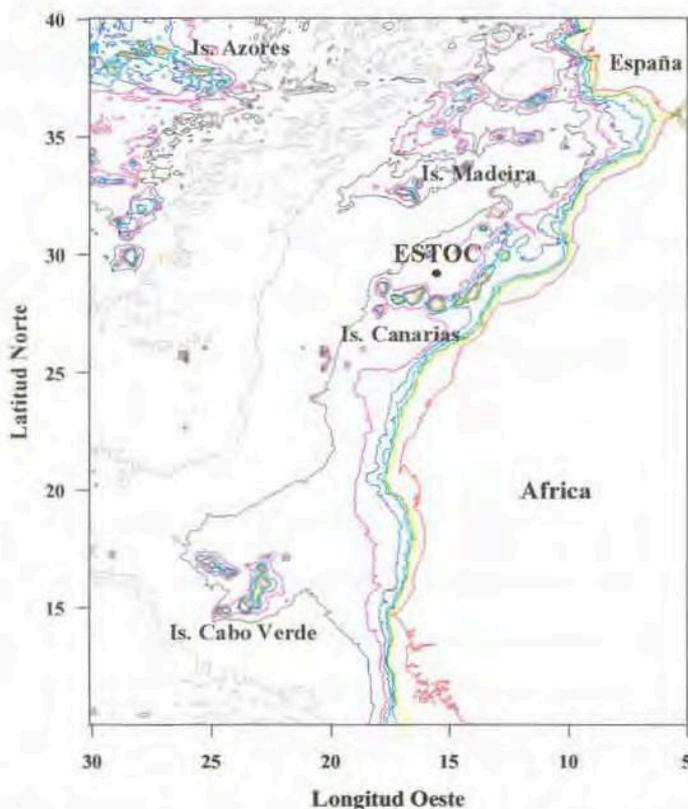


Figura 1-1. Mapa del Atlántico Centro Oriental con la posición de la estación ESTOC

La estación está localizada a 60 millas náuticas al Norte de las islas de Gran Canaria y Tenerife, en la posición nominal  $29^{\circ} 10' N$ ,  $15^{\circ} 30' W$ , con una profundidad de 3600 m (figura 1-1). El propósito es ocupar la estación, al menos, un día de cada mes, con un barco oceanográfico y realizar mediciones "in situ", o la toma de muestras para determinar los principales parámetros oceanográficos en toda la columna de agua (temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, elementos micronutrientes, pigmentos fitoplanctónicos) incrementando con el tiempo el número de éstos (metales, isótopos, dióxido de carbono). La base del programa es el B/O Taliarte del ICCM. Además, se llevan a cabo campañas oceanográficas con el objeto de comprobar la representatividad de los datos obtenidos en el ESTOC respecto a su entorno.

En la localización de la estación fija ESTOC, los investigadores de la Universidad de Bremen fondearon, en 1991, un anclaje con trampas de sedimentos en 1000 m y en 3000 m, y desde 1996, en 700 m de profundidad; se ha recuperado y vuelto a fondear en ocho ocasiones. La Universidad de Kiel colocó un segundo anclaje equipado con siete correntímetros Aanderaa a diferentes niveles de profundidad y un ADCP para registrar las corrientes superficiales en los primeros 200 m; fue colocado por primera vez en septiembre de 1994 y reemplazado cuatro veces. A partir de estos anclajes se obtienen datos de muy alta resolución que muestran el desarrollo de eventos de corta duración poco comunes, permitiendo la obtención de una verdadera serie temporal ya que muestrean más frecuentemente que la escala temporal de la mayor parte de los procesos biogeoquímicos.

Los teledetección por satélite nos permite obtener una cobertura espacial y temporal extensiva de las propiedades oceánicas cercanas a superficie. Aunque es necesario considerar que las medidas realizadas a partir de sensores remotos son indirectas, haciéndose necesaria la utilización de modelos de calibración/validación que permitan la interpretación oceanográfica de las medidas realizadas. Las propiedades de la superficie del mar que pueden medirse desde satélite son, fundamentalmente: emisión infrarroja (IR), rugosidad de la superficie, propiedades ópticas inherentes y altura de la superficie del mar sobre el geode. En el Departamento de Oceanografía del ICCM se dispone de forma regular de imágenes procedentes de los sensores AVHRR (sensor NOAA), SeaWIFS (SeaStar), MOS (IRIS) y según las necesidades del ATSR (ERS).

El programa ESTOC supone una contribución a los proyectos internacionales y multidisciplinarios WOCE (World Ocean Circulation Experiment) y JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study) que pretenden resolver el problema científico que supone la escasez de información sobre lo que está ocurriendo en los océanos a escala global. El JGOFS se inicia en 1987 como el componente esencial del proyecto IGBP (International Geosphere-Biosphere Programme), que nació en respuesta a las escasas observaciones biogeoquímicas a largo plazo que existían, a pesar de su reconocida importancia, al crecimiento del interés en conocer el papel del océano en el clima y en el cambio global,

y a la necesidad de medidas de series temporales. El Scientific Council on Ocean Research describe el objetivo del JGOFS como: *"Determinar y entender los flujos variables en el tiempo del carbono y elementos biogénicos asociados en el océano y evaluar los cambios relacionados con la atmósfera, suelo oceánico y límites continentales"*. El programa WOCE se desarrolla al mismo tiempo como un esfuerzo científico independiente para obtener un mejor entendimiento de la circulación general del océano mundial, modelar su estado presente y predecir su evolución con relación a las fuerzas atmosféricas y variabilidad climática. El WOCE también establece la importancia de las observaciones oceánicas, dado que aportan el conocimiento científico necesario para el diseño y eventual desarrollo del sistema de observación oceánica a larga escala. Entre septiembre de 1996 y de 1999 ha estado coordinada con el proyecto del EU-MAST III, CANIGO (Canary Islands Azores Gibraltar Observations), cuyos objetivos generales son el mejorar el conocimiento de los procesos que controlan el giro subtropical y la circulación de mesoescala a través de observaciones y modelos de circulación, estudiar el ciclo del carbono, cuantificar la influencia del afloramiento costero y el polvo sahariano sobre los flujos de partículas en la región de Canarias y cuantificar, entender y modelar el sistema de cambio a través del Estrecho de Gibraltar, los procesos de formación, evolución y circulación del flujo de Agua Mediterránea y medir los flujos biogeoquímicos que acompañan la mezcla de las aguas.

Sólo existen estaciones JGOFS de iguales características en los archipiélagos de Hawaii (HOTS), Bermudas (BATS), Kerguelen (KERFIX) y una estación Germano-chilena en el Este del Océano Pacífico Sur, frente a la costa de Chile. Los proyectos BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study) y HOTS (Hawaii Ocean Time-Series Station), fueron iniciados en octubre de 1988 como parte del programa U.S. JGOFS, desde entonces se ha mantenido la estación ALOHA a unos 100 Km al Norte de la isla de Oahu en el Archipiélago de Hawai, a 22° 45'N y 158°W, y la estación hidrográfica BATS, localizada en la parte occidental del giro subtropical del Atlántico Norte, en las Islas Bermudas, a 31° 50'N y 64° 10'W. La estación KERFIX es un esfuerzo francés en las Islas Kerguelen en el Sur del Océano Indico. Existen esfuerzos adicionales de series temporales oceánicas fuera del contexto de los programas IGBP-JGOFS y WOCE.

Colectivamente, los estudios de series temporales oceánicas están aportando una visión sin precedentes de la variabilidad oceánica sobre una variedad de escalas temporales de días a décadas. La estación ESTOC pretende, además de los objetivos específicos propios, contribuir al estudio de la variabilidad del sistema de circulación del Atlántico Norte en combinación con la estación de Bermudas ya que está localizada en la parte oriental del mismo giro del Atlántico Norte (figura 1-2).

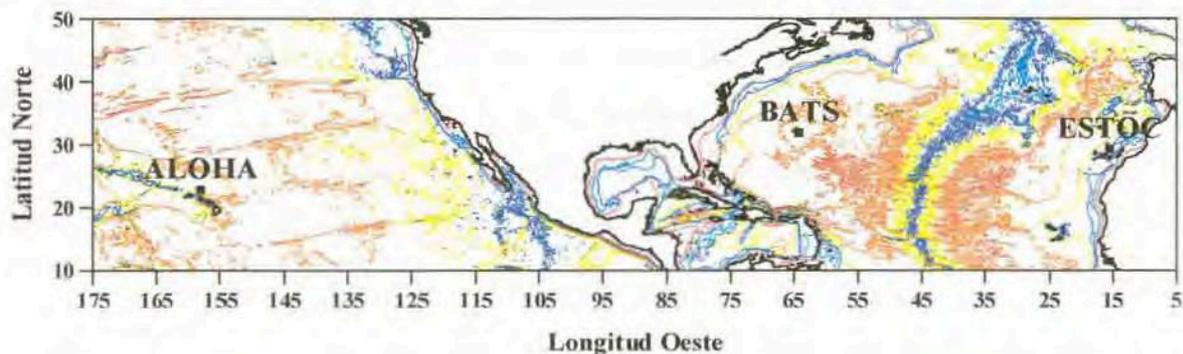


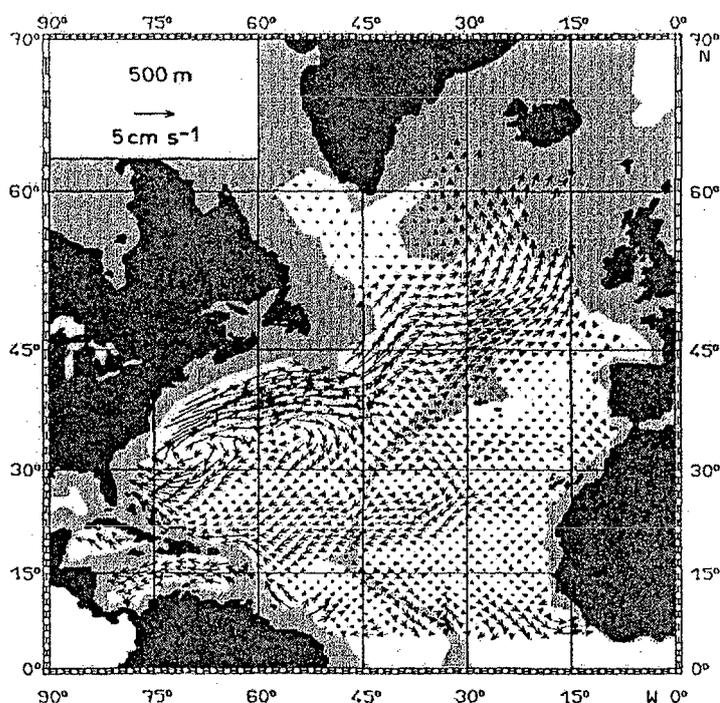
Figura 1-2. Localización de las estaciones fijas ALOHA, BATS y ESTOC.

## 1.2.- CIRCULACIÓN EN EL ATLÁNTICO CENTRO ORIENTAL.

El amplio estudio de la circulación del Océano Atlántico Norte estuvo centrado en el pasado en las regiones de la intensa Corriente del Golfo y de la Corriente Noratlántica, siendo mucho menores las investigaciones y estudios en la región oriental del Atlántico Norte subtropical. De los primeros estudios se había concluido que era una región simple y reposada, dónde no existían corrientes obvias y el agua se movía hacia el Sur por difusión (Sverdrup *et al.*, 1942). En 1981, la Universidad de Kiel promovió el programa “Warm Water Sphere of the Atlantic Ocean”, y se realizó un considerable esfuerzo para investigar la circulación termoclina en la Cuenca de Canarias (Woods, 1984), obteniéndose en pocos años un número significativo de resultados relevantes como son, la existencia de una acusada Corriente de las Azores, una importante actividad de mesoescala y la observación de Agua Modal Subtropical, con lo que fue demostrada la complejidad y actividad de esta región.

### 1.2.1.- RECIRCULACIÓN ESTE DEL GIRO SUBTROPICAL.

El giro subtropical, del ancho oceánico, domina el transporte medio en la esfera de agua cálida a latitudes medias en el Atlántico Norte (figura 1-3). El giro comienza con la Corriente Norecuatorial (CNE) conducida por los vientos alisios del Noreste. Se une con la Corriente Surecuatorial y llega a ser la Corriente de las Antillas frente a las Indias Occidentales. La Corriente de Florida llega desde aguas que van a través del Yucatán y el Golfo de México y escapa entre Florida y Cuba al Atlántico. La Corriente del Golfo es la extensión Norte de la Corriente de Florida que se une con la Corriente de las Antillas.



*Figura 1-3. Velocidad horizontal a 500 m de profundidad según el modelo de Olbers et al. (1985). Profundidades menores a 3000 m aparecen sombreadas.*

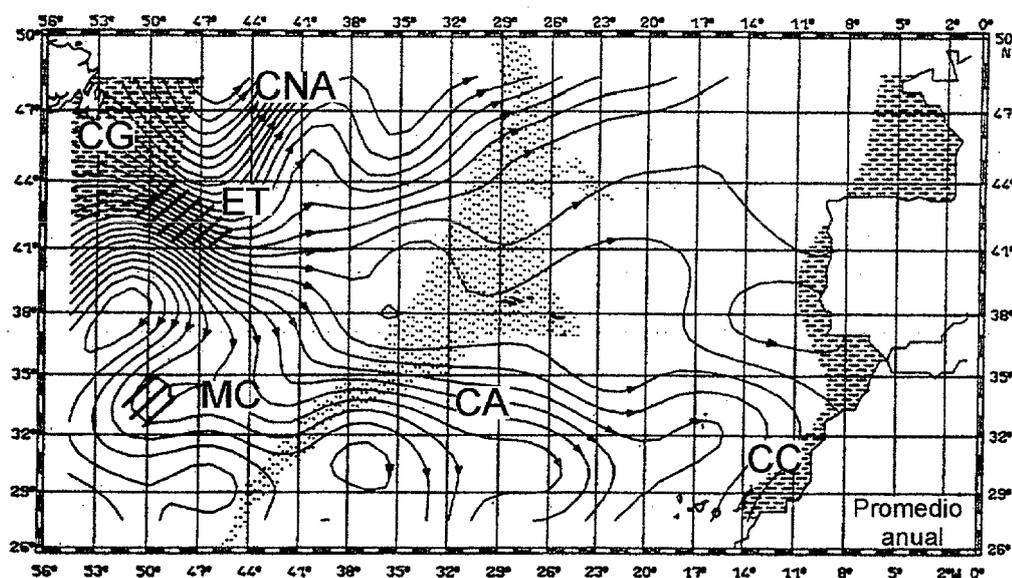
La Corriente Noratlántica (CNA), de gran complejidad, alimenta el océano Noratlántico con agua cálida originada en la Corriente del Golfo, llevando más de 20 Sv, presentando el máximo transporte en la vecindad del Frente Subártico (Maillard y Käse, 1989). Fue descrita por Dietrich (1969) cruzando el océano en diferentes brazos sobre la Dorsal Centroatlántica, mientras que Worthington (1972,1976) la había descrito como

recirculando casi completamente al Oeste de la dorsal, en un giro anticiclónico al Norte, en la Cuenca de Terranova. Numerosos experimentos lagrangianos en la región de la Corriente del Golfo (*Richardson, 1983*) y en la Cuenca de Terranova (*Krauss y Meincke, 1982; Krauss y Käse, 1984; Krauss, 1986; Krauss y Böning., 1987*) sugirieron tanto recirculación Oeste como circulación a través de la dorsal y en todos pudo apreciarse la alta variabilidad de mesoescala asociada con meandros y remolinos de la CNA. *Sy et al. (1992)*, la define cruzando la Dorsal al Norte de las Azores, entre 45°N y la zona de Fractura de Gibbs, alrededor de 52°N, en brazos de corriente de un ancho inferior a 100 Km y un volumen de transporte entre 4 y 16 Sv. Las aguas de la Corriente del Labrador fluyen al Sur del Mar del Labrador, esta agua fría y de baja salinidad se mezcla con el agua cálida de la Corriente del Golfo causando un complicado régimen de mezcla. Parte de la Corriente Noratlántica continúa hacia el Ártico y llega a ser la Corriente de Noruega. El remanente va al Sur para completar el giro.

La recirculación tiene lugar principalmente en el Atlántico occidental a partir de la Corriente del Golfo y cercana a ella (*Worthington, 1976; Schmitz y McCartney, 1993; Bower y Hogg, 1996*). Sin embargo, en el Atlántico Este tiene lugar un flujo que lleva una considerable cantidad de masa de agua recirculando que entra a la Cuenca Este a través de la Dorsal Centroatlántica, el grueso del transporte está concentrado por la Corriente de las Azores (CAZ) que lleva unos 10 Sv a la Cuenca Este (*Stramma, 1984b*) entre 32 y 37°N, relacionado con el Frente de las Azores (*Käse y Siedler, 1982*) y continúa hacia el Este, hacia la región de Madeira (*Käse et al., 1986*).

Según *Stramma (1984)* y *Klein y Siedler (1989)* siguiendo las corrientes zonales del Frente de las Azores se observa que el flujo anticiclónico, que gira hacia el Sur en la Cuenca de Canarias, parece estar organizado en tres bandas de corriente (figura 1-4). La primera muy cercana al flanco Este de la Dorsal Centroatlántica, la segunda en la Cuenca Central de Canarias y la tercera, la Corriente de Canarias (CC), cercana a la costa africana. La estructura de la Corriente de Canarias está fuertemente influenciada por la variación estacional de los vientos alisios y el resultante régimen de afloramiento del Noroeste de África (*Krauss y Wuebbler, 1982; Hagen y Schemainda, 1989*). Mientras

que los dos brazos más occidentales giran hacia el Oeste al Norte de 22°N, la Corriente de Canarias se mueve paralela a la costa africana para girar al Suroeste en la Corriente Norecuatorial, formando entonces el límite dinámico Sur del giro subtropical y transportando Agua Central Noratlántica casi pura hacia el Suroeste, al Oeste de las Islas de Cabo Verde, este límite se corresponde con una región de separación entre las masas de agua centrales del Norte y el Sur, y es descrito como la Zona Frontal de Cabo Verde (ZFCV) (Zenk *et al.*, 1991).



**Figura 1-4.** Transporte medio anual entre 0-800 m. Los incrementos entre las líneas de flujo representan 1.5 Sv. Errores estimados superiores a 1.0 Sv se representan mediante líneas a trazos. La región punteada indica la posición de la Dorsal Centro-Atlántica, y las líneas gruesas la Elevación submarina de Terranova (ET) y las Montañas submarinas "Corner" (Klein y Siedler, 1989).

Los núcleos de las corrientes en la región occidental del Atlántico Norte, particularmente la Corriente del Golfo, están mejor definidos que las corrientes de la parte oriental. Esta señal se observa en los fuertes gradientes horizontales de temperatura en la superficie, que facilitan la localización de la Corriente del Golfo desde imágenes infrarrojas de satélite (Cornillon, 1986). La Cuenca oriental está, a escala sinóptica, poblada de remolinos, que aunque son mucho menos energéticos que los de su contraparte Oeste, dominan al flujo medio en cualquier lugar de la Cuenca (Dickson, 1983; Le Traon, 1991; Müller y Siedler, 1992; Fiekas *et al.*, 1992; Hagen y Zahn,

1992; Le Traon y De Mey, 1994). Su principal fuente de energía puede ser encontrada en la formación de meandros y en las inestabilidades resultantes de la Corriente de las Azores, la Corriente de Canarias y la Corriente Norecuatorial en la Zona Frontal de Cabo Verde y posiblemente en la intensificación topográfica cerca de las Azores y la Dorsal Centroatlántica (Käse y Siedler, 1982; Siedler, 1985; Onken y Klein, 1991; Siedler y Onken, 1996).

La Corriente Norecuatorial presenta gradientes termohalinos horizontales relativamente débiles, en comparación a los presentados por la Corriente de las Azores, o al fuerte gradiente entre el Agua Central Noratlántica y Suratlántica, localizado hacia el Sur de aquella. Es necesario por tanto disponer de perfiles verticales de temperatura y salinidad para su adecuada identificación. Aunque la amplitud meridional de los meandros es menor, respecto a la Corriente de Azores, en la Corriente Norecuatorial pueden encontrarse bastantes remolinos, de hasta 40 Km de diámetro (Maillard y Käse, 1989). La velocidad de la CNE parece ser principalmente ageostrófica, y la velocidad superficial dirigida por el viento es unos 15° a la derecha del campo medio de vientos (McNally y White, 1985). Ambas corrientes presentan un transporte en los 800 m superficiales del océano, de magnitud similar, 8 Sv cerca de 27°W, con las mayores velocidades en los 400 m superficiales (Stramma y Müller, 1989).

#### 1.2.1.1.- REGIONES FRONTALES.

La célula de recirculación principal en el Atlántico Centro Oriental está rodeada por tres sistemas frontales principales localizados en sus bordes: los frentes de afloramiento del Noroeste de África al Noreste, el Frente de las Azores al Norte y la Zona Frontal de Cabo Verde en el Sur-Sureste. El Frente de las Azores y la Zona Frontal de Cabo Verde son procesos permanentes de la circulación a larga escala, el afloramiento del Noroeste de África es básicamente intermitente en la mayor parte de la región dónde tiene lugar dependiendo de la fuerza del viento local (salvo entre 20 y 23°N, dónde es prácticamente constante).

## **AFLORAMIENTO DEL NOROESTE AFRICANO**

En la región Este del giro subtropical, las masas de agua son modificadas por procesos de afloramiento (*Mittelstaedt, 1983, 1991*). Las zonas de afloramiento costero ocupan una mínima parte de las zonas costeras globales, sin embargo concentran un número significativo de la actividad pesquera a escala mundial. La producción fitoplanctónica en el área es alta, y de ahí se potencia la productividad en los niveles altos de la cadena trófica.

La costa Noroccidental de África está sometida a la influencia de los vientos alisios de dirección Norte-Noreste, paralelos a la costa. El balance que se produce entre la fuerza de fricción del viento y la fuerza de Coriolis da como resultante, a través de la capa de penetración energética del viento, un transporte de masa de agua superficial hacia fuera de la costa. Este transporte se ve compensado por aguas frías y ricas en nutrientes que suben a la superficie, sobre la plataforma y en la pendiente continental, desde profundidades intermedias. Las superficies isotermas e isopiecinas presentan entonces una pendiente ascendente dirigida hacia la costa (*Llinás et al., 1994b*). El agua aflorada se extiende hacia afuera sobre la plataforma costera (advección del agua aflorada) y se hunde en la zona de convergencia, en la parte más externa de la plataforma.

Una característica del afloramiento en esta área, común con el de otras regiones con procesos idénticos, es la presencia de dos sistemas de corrientes en direcciones opuestas. Por una parte, la corriente superficial que fluye a lo largo de la plataforma dirigida hacia el ecuador, se fortalece sobre la plataforma por un flujo costero en la misma dirección asociado con el fenómeno de afloramiento. Y por otra, se desarrolla una corriente hacia el Norte que fluye sobre el talud continental y fuera de la plataforma, ocupando la capa subsuperficial o toda la columna de agua, en función de la variabilidad del campo de viento (*Mittelstaedt et al., 1975; Johnson et al., 1975; González-Muñoz, 1995*).

El afloramiento del Noroeste Africano presenta variaciones de larga duración de tipo estacional relacionadas con el desplazamiento meridional de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), y variaciones de corta duración, relacionadas con "pulsos de viento" del alisio (Shaffer, 1974; Mittelstaedt et al., 1975; Barton et al., 1977; Halpern et al., 1977; Tomczak y Hughes, 1980; Gabric et al., 1993; González-Muñoz, 1995).

La temperatura superficial de las aguas afloradas, más fría que la de las aguas circundantes, y la alta concentración fitoplanctónica consecuencia de su contenido en sales nutrientes, son los parámetros más utilizados en la localización e identificación de las zonas de afloramiento costero. Estos gradientes de temperatura y clorofila desarrollados, son detectables desde sensores situados en satélites que operan en el rango del infrarrojo y del visible del espectro electromagnético. (Van Camp et al. 1991; Pérez-Marrero, 1998).

## **FRENTE DE LAS AZORES**

El Frente de las Azores está relacionado con el brazo de la Corriente del Golfo que gira al Sureste desde los Grandes Bancos, hacia y a través de la Dorsal Centroatlántica para entrar a la Cuenca de Canarias. Mientras la CNA fue estudiada en detalle durante el International Geophysical Year (IGY) (Dietrich, 1969), sólo en algunos de los primeros estudios de la circulación del Atlántico Norte hay indicaciones de una fuerte corriente hacia el Este fluyendo al Sur de las Islas Azores (Jacobsen, 1929; Wüst, 1935). La existencia de la CAZ como un brazo Sur cruzando la Dorsal Centroatlántica cerca de las zonas de fractura Oceanographer y Hayes ha sido postulada más recientemente a partir de observaciones directas de frentes térmicos y corrientes por Saunders (1982), Käse y Siedler (1982), Siedler et al. (1985), Käse et al. (1985) y Gould (1985). En la actualidad, la existencia de tal corriente como un hecho permanente de la circulación general del Océano Noratlántico está bien establecida (Pollard y Pu, 1985; Olbers et al., 1985; Sy, 1988).

El Frente Subtropical (FST) está localizado en una región de latitudes comprendidas entre 34°N y 35°N y longitudes entre 15°W y 33°W. El frente presenta una dirección prácticamente zonal hasta la latitud de Madeira, a 17°W, a partir de dónde muestra una inclinación hacia el sur. Puede ser identificado como un intenso frente termohalino que presenta variaciones de temperatura y salinidad en superficie de hasta 0.8°-1°C y 0.1 unidades de salinidad, en distancias inferiores a 100 Km, que suponen diferencias significativas en densidad que dan como resultado gradientes geostroficados considerables (*Gould, 1985; Siedler et al., 1985; Fernández y Pingree, 1996*). Según *Emery et al. (1980)* y *Gould (1985)*, la presencia de la isoterma de 16°C a 200 m es un buen indicador de la posición del límite del FST. Esta isoterma se sitúa a menor profundidad hacia el Norte, aunque esta tendencia no es gradual, mostrando el gradiente más marcado cuanto más cerca a la localización del frente termohalino. Trabajos como el de *Tokmakian y Challenor (1993)* muestran las características zonales del FST a partir de datos de altímetro.

En el Frente de las Azores convergen dos cuerpos de agua: Agua Central Noratlántica Oeste (ACNAO), que llega por advección desde el lado Norte y Agua Central Noratlántica Este (ACNAE), más cálida y salina, que proviene de la región interior del giro subtropical (*Pollard y Pu, 1985*).

A lo largo del FST, puede observarse la Corriente de las Azores como un fuerte flujo hacia el Este. Los valores más altos de velocidad medidos en el núcleo de la corriente han sido de 50-70 cm/s (*Fernández y Pingree, 1996*) y en cuanto al volumen que transporta, los resultados alcanzan los 26 Sv (*Pingree, 1997*), disminuyendo progresivamente hacia el Este. Durante el invierno, la CAZ se encuentra con frecuencia al Norte de dónde encontramos los gradientes térmicos superficiales más fuertes. La distribución de temperatura superficial del mar, obtenida a partir de imágenes infrarrojas de satélite, muestran una región frontal extendiéndose desde las Azores a la pendiente continental de Marruecos, exhibiendo una gran variabilidad espacial, con meandros dependientes del tiempo de típicamente 300-400 Km de longitud zonal y picos de amplitud de unos 2° de latitud, que fluyen desde la CAZ hacia el Este y con la formación

ocasional de remolinos. *Käse et al. (1985)*, *Kielmann y Käse (1987)*, *Spall (1990)* analizaron la variabilidad de mesoescala en el área planteando que ésta podía deberse a inestabilidades baroclínicas de la CAZ.

## **ZONA FRONTAL DE CABO VERDE**

La Zona Frontal de Cabo Verde corresponde al límite entre las Masas de Agua Centrales Noratlántica y Suratlántica. Esta frontera se extiende zonalmente a través del Atlántico, a unos 15°N, y tiende a presentar una inclinación de dirección Suroeste-Noreste conforme se aproxima a la costa africana, al Este de 30° W. La existencia de este límite en el agua central fue ya observada por *Sverdrup* en 1942. *Fraga (1974)* mostró un frente bien definido a lo largo del área de contacto de ambas masas de agua frente a la costa Noroeste de África. *Tomczak (1978)* confirmó la existencia del frente a lo largo del año y su influencia en el área de afloramiento. Diferentes análisis de la mezcla entre estas dos masas de agua se han llevado a cabo, considerando la información adicional aportada por parámetros tales como la concentración de nutrientes o de oxígeno (*Tomczak y Hughes, 1980; Tomczak 1981 a y b; Tomczak, 1984; Llinás et al., 1985; Fraga et al., 1985; Klein y Tomczak, 1994*).

*Barton (1987)* concluyó de su estudio del límite de las masas de agua en la región al frente de Cabo Blanco, que existía un frente termohalino intenso de 10 Km de ancho con diferencias de temperatura y salinidad de hasta 3°C y 1 unidad respectivamente, pero poca diferencia en densidad, con meandros a escalas superiores a los 200 Km, e intrusiones de cada masa de agua en la otra. En dicho trabajo mostró que el límite, entre las dos masas de agua centrales, estaba relacionado con la confluencia a larga escala entre la Corriente de Canarias separándose desde la costa a 22°N y un flujo hacia el polo a lo largo de la pendiente continental. *Zenk et al. (1991)*, observaron que el límite entre las dos masas de agua centrales era sólo detectable en el rango entre 50 y 600 m de profundidad. De la comparación de diferentes campañas, estos autores dedujeron que la posición del frente varía al menos 300 Km, encontrando meandros de larga escala, con

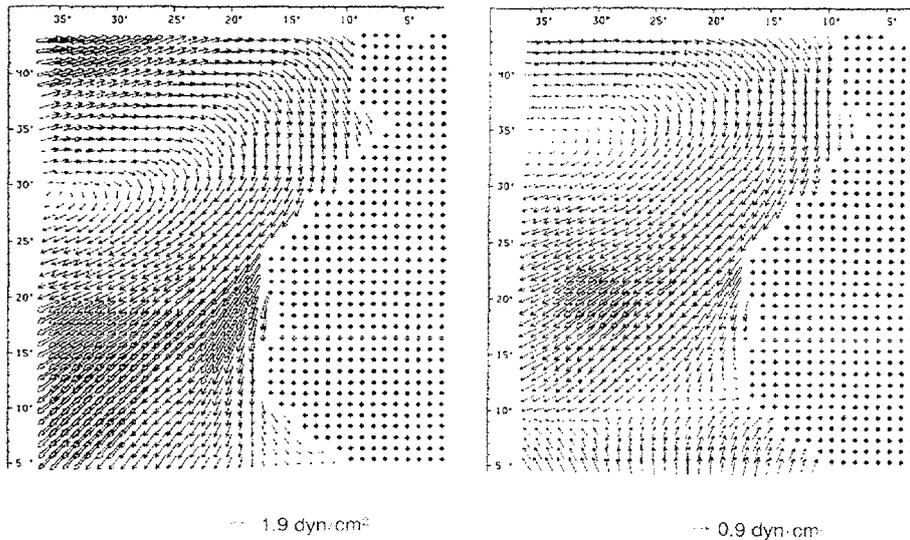
longitudes de onda entre 100-200 Km, que conducían a fluctuaciones en escalas temporales de 50-90 días que se identificaron en los registros de anclajes de correntímetros, siendo las velocidades máximas registradas de 20 cm/s. *Dantzer (1977)* y *Cox (1985)* mostraron la existencia de una actividad de mesoescala enriquecida en la región limítrofe de las masas de agua centrales.

### 1.2.1.2.- VARIABILIDAD ESTACIONAL DEL GIRO SUBTROPICAL.

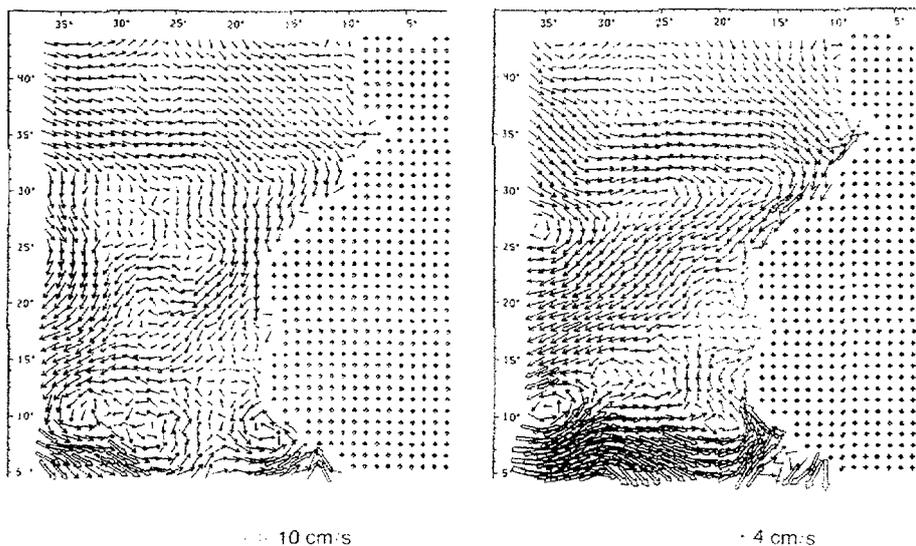
Diferentes autores han observado variaciones estacionales en el giro subtropical, relacionadas con la variabilidad atmosférica (*Siedler et al., 1985; Stramma y Isemer, 1988; Stramma y Siedler, 1988; Klein y Siedler, 1989; Mittelstaedt, 1991*). Durante febrero, marzo y abril, los vientos al nivel de la superficie del mar, son máximos en el Noroeste (alrededor de 40°N) y también al Sur de 25°N, esta es la estación en que los vientos alisios se extienden más al Sur. El centro del sistema anticiclónico está entre 28°N y 30°N. Durante agosto, septiembre y octubre, este centro ha derivado unos cinco grados de latitud hacia el Norte. El límite Sur de los vientos alisios se ha desplazado al Norte (a unos 10°N). Durante esta estación los alisios del Sureste desde el hemisferio Sur avanzan hacia el Norte a latitudes tropicales, girando el monzón Suroeste cercano al continente africano (figura 1-5). Los vigorosos vientos alisios a lo largo de la costa entre 20°N y 24°N inducen afloramiento en ambas estaciones, mientras que al Norte y Sur de estas latitudes el afloramiento es estacional.

En el Noroeste, a latitudes medias, el campo de vientos a larga escala sobre el océano abierto conduce a las aguas superficiales hacia el Este. Aproximándose al continente, los vientos del Este y la costa fuerzan a la circulación a fluir esencialmente hacia el ecuador. Al Sur de 33°N la corriente hacia el Suroeste a lo largo del continente africano, Corriente de Canarias, transporta agua desde latitudes más altas a más bajas. Su baja temperatura superficial está afectada por la entrada de aguas frías procedentes del afloramiento costero desde la plataforma a su paso hacia el Sur. La figura 1-6 sugiere distintas variaciones estacionales de la Corriente de Canarias con respecto a su extensión

geográfica y tendencias de fuerza y dirección. El centro del giro Subtropical deriva cerca de 2° de latitud hacia el Norte desde invierno a verano, localizándose la Corriente de las Azores, en toda su dimensión, al Sur de 35°N, la parte Este del giro tiene, en esta estación, una mayor extensión Este-Oeste y una menor extensión Norte-Sur que en invierno, cuando el giro subtropical es más intenso al Oeste de las Islas Canarias.



**Figura 1-5. Tensión media del viento en la superficie del mar. Cambios estacionales en los datos observados con un grado de resolución. Izquierda: tensión media del viento durante febrero, marzo y abril. Derecha: tensión media del viento durante agosto, septiembre y octubre (Hellerman y Rosenstein, 1983).**



**Figura 1-6. Modelo de la circulación oceánica cercana a superficie. Izquierda: circulación durante febrero, marzo y abril. Derecha: circulación durante agosto, septiembre y octubre (Mittelstaedt, 1991).**

### 1.2.1.3.- VENTILACIÓN TERMOCLINA.

El conocimiento de la dinámica del acoplamiento entre la capa mezclada y el interior del flujo geostrofico, así como de la rápida comunicación entre la atmósfera y la termoclina ventilada, ha evolucionado mucho desde los trabajos originales de *Montgomery (1938)* e *Iselin (1939)*. Estos autores observaron que las características de temperatura y salinidad a lo largo de un transecto Norte-Sur en la superficie de la Convergencia Subtropical (CST), son muy similares a las características de temperatura y salinidad de un perfil vertical del agua central en los trópicos. Sus observaciones condujeron a la ahora clásica mecánica de formación del agua central por subducción de fluido desde la capa mezclada, en la CST, y advección a lo largo de superficies isopícnas. El agua más fría y fresca se hunde a más altas latitudes mientras que la más cálida y salina se hunde a latitudes más bajas, fluyendo hacia el ecuador sobre el agua más fría.

Cuatro décadas después, *Stommel (1979)*, combinó el principio de subducción con la dinámica de Sverdrup para unir las características T/S de la termoclina del Atlántico Norte tropical, con el transporte convergente de Ekman a latitudes más altas. *Stommel* estudió los procesos físicos que condicionan el período en que tiene lugar el proceso de subducción, y argumentó, que la gran fluctuación estacional en la profundidad de la capa de mezcla, era un agente responsable en seleccionar el modo de final del invierno para subducción eventual en la pínoclina.

*Luyten et al. (1983)* introdujeron el concepto de "ventilación termoclina" que describe el establecimiento y mantenimiento de la termoclina principal. De acuerdo a su modelo de capa lineal no viscosa, la formación de las masas de agua termoclinas del giro subtropical del Atlántico Norte, está confinada a latitudes donde la velocidad de bombeo de Ekman en la base de la capa de mezcla es negativa. Aquí, las columnas de fluido son empujadas hacia abajo por el bombeo de Ekman y dirigidas hacia el Suroeste en el interior del giro, a lo largo de superficies de densidad constante, por las dinámicas de Sverdrup. Las capas isopícnas, que conservan la vorticidad potencial bajo la capa de

Ekman, pueden ser trazadas a través del interior de la termoclina de regreso a la región de subducción.

*Woods (1985)*, enfatizó la importancia del papel dinámico de la capa mezclada, especialmente el gradiente horizontal de la profundidad de la capa mezclada y su ciclo estacional. En la figura 1-7 se muestra una versión modificada de su gráfico esquemático, la región superficial del océano es dividida verticalmente en cuatro capas: la capa de Ekman, la capa mezclada, la piconclina estacional y la piconclina permanente. Por simplificación, la densidad la asume verticalmente homogeneizada en la capa de mezcla y los flujos bajo esta capa los supone geostroficós. *Williams (1989)* observó que al incorporar al modelo una capa de mezcla de profundidad variable, incrementaban el volumen de fluido ventilado y la profundidad a la que las isopicnas eran subducidas, sin embargo las líneas de flujo sólo eran alteradas ligeramente, con un incremento de la vorticidad potencial subducida, conduciendo a un fortalecimiento del flujo superficial y a un debilitamiento del flujo más profundo.

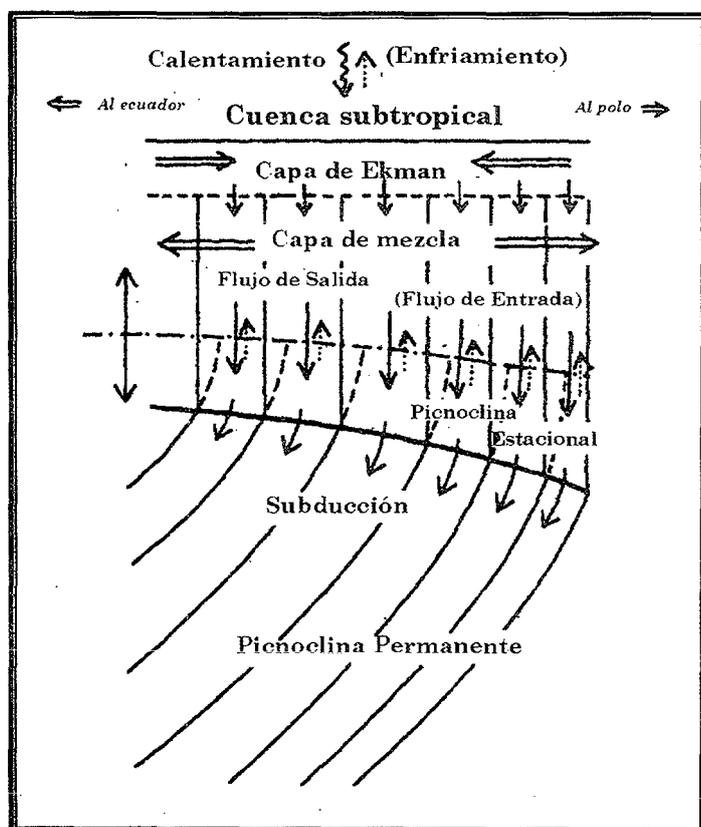
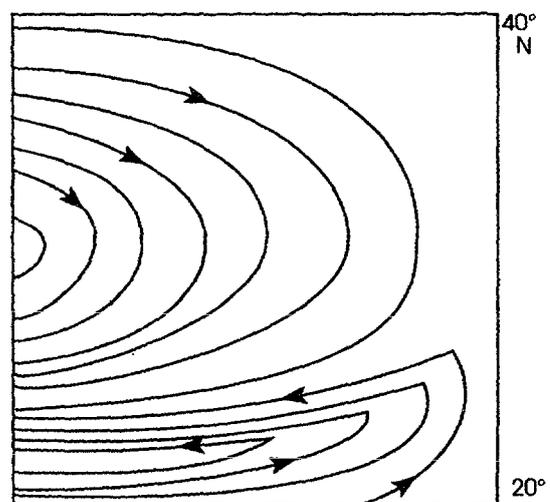


Figura 1-7. Ilustración esquemática del proceso de subducción. La interface entre la capa mezclada y la piconclina estacional (línea a trazos) se mueve hacia arriba o abajo anualmente como es representado por las flechas alternantes. Flujos de salida (o entrada) tienen lugar en la base de la capa de mezcla. Sólo una parte del agua que sale, eventualmente entra a la piconclina permanente y entonces tiene lugar el proceso de subducción.

*Pedlosky (1983)* asume la existencia de mezcla diapícnica, un intercambio vertical de masa entre las capas ventiladas en el límite Este, como consecuencia, en esta región cada capa ventilada podría tener un grosor finito. En dicho trabajo se predice una "zona de sombra" en la región tropical Este del Atlántico Norte, una región no alcanzada por el fluido ventilado, donde la renovación del agua de la termoclina es restringida a procesos de difusión local. Para una superficie isopícnica dada, se denomina línea de "outcrop" al camino trazado desde la región donde tuvo lugar su formación, siendo el punto de "outcup" el lugar donde tuvo lugar la ventilación. La trayectoria resultante de la intersección de la línea de "outcrop" de cada superficie de densidad con el límite Este separa el "giro ventilado" en el Norte, del flujo en la "zona de sombra" en el Sur, extendiéndose a través del giro completo a bajas latitudes.

En una posterior extensión del modelo, *Luyten y Stommel (1986)*, incluyen fuerzas de flotabilidad y no linealidad que conducen a un régimen de flujo ciclónico en la "zona de sombra" (figura 1-8). Las líneas de flujo son desplazadas hacia el Oeste, expandiendo así la extensión de la "zona de sombra", al incluir las fuerzas de flotabilidad asociadas con calentamientos en el giro subtropical (*Pedlosky, 1986*). *Cessi (1992)*, también usando el modelo de ventilación, mostró que una pequeña cantidad de vientos favorables al afloramiento hacen girar las trayectorias de las columnas de agua subducidas hacia el Este y dan lugar a una ventilación parcial de la "zona de sombra" y una corriente profunda hacia el polo a lo largo de la región limítrofe Este.



*Figura 1-8. Líneas de flujo según modelo de flujo geostrofico en la termoclina subtropical superior (Luyten y Stommel, 1986).*

Cox y Bryan (1984) mostraron que las columnas de agua que son inyectadas en la termoclina principal circulan anticiclónicamente en el giro subtropical después de la subducción. La geometría de las trayectorias es tal que superficies isopícnas progresivamente más profundas reciben aguas ventiladas a través de la Cuenca de Oeste a Este. Otro resultado es la existencia de diferencias considerables en los períodos transcurridos, desde que tuvo lugar la ventilación de las columnas de agua, a través de la transición entre el “giro ventilado” y la “zona de sombra”, esto significa que el tiempo desde la última exposición a las condiciones superficiales es mucho mayor en la zona de sombra. Estos gradientes, sin embargo, disminuyen si la mezcla por remolinos es incorporada al modelo (Cox, 1985). Spall (1990) obtuvo un fuerte gradiente en los períodos transcurridos desde que tuvo lugar la ventilación del giro y de la “zona de sombra”, similar a los resultados de Cox y Bryan (1984), y mostró, además, que la pendiente del frente aumenta desde el Sur al Norte con la profundidad.

La zona de transición entre el giro ventilado y la zona de sombra coincide con el límite entre aguas centrales de origen Norte y Sur como demostraron Zenk et al. (1991). Diferentes observaciones han mostrado la alta variabilidad en el espacio y en el tiempo de la posición de este límite, debido a meandros y remolinos (Barton 1987; Zenk et al. 1991; Klein y Siedler, 1995) causados por inestabilidades baroclínicas (Onken y Klein, 1991). Éste es probablemente el mecanismo más eficiente para transferir propiedades desde el giro ventilado a la zona de sombra y viceversa.

Por otra parte, es necesario considerar la inyección de aguas recientemente ventiladas en la Cuenca de Canarias a través de la Corriente de las Azores y la de Portugal, desde el Atlántico Oeste y la costa portuguesa respectivamente.

Para estudios de circulación general oceánica y clima, el parámetro más importante es el flujo de masa anual que entra o deja la picnoclina permanente. La tasa de subducción, “S”, es el parámetro comúnmente utilizado para cuantificar la ventilación termoclina, que es equivalente, como promedio, a la velocidad vertical de una partícula localizada en la capa invernal mezclada situada en el tope de la picnoclina ventilada

(Woods, 1985; Cushman-Roisin, 1987; Huang, 1991; Williams, 1991; Pedlosky y Robbins, 1991; Marshall y Nurser, 1991). Las hipótesis planteadas por los diferentes autores (Marshall et al., 1993; Qiu y Huang, 1995; Williams et al., 1995; New et al., 1995) para la estimación de la tasa de subducción "S" son diversas, como por ejemplo, que el flujo es geostrófico bajo la capa superficial de Ekman, que procesos adiabáticos limitarán el tiempo de subducción efectiva, que el flujo en el régimen geostrófico que es verdaderamente subducido es adiabático y la vorticidad potencial conservada, y que el flujo y las propiedades son a larga escala no existiendo una complicada variabilidad de mesoescala.

En los trabajos más recientes, como es el modelo inverso tridimensional de Paillet y Mercier (1997), se dan estimaciones más reales de las tasas de ventilación y transporte incluyendo estimaciones del campo tridimensional de velocidades y profundidad de la capa invernal mezclada. Joyce y Luyten (1998) llevaron a cabo un estudio observacional de la subducción en el Noratlántico Este, observando que la mezcla después de la formación inicial de esta masa de agua es esencial en determinar las propiedades del agua subducida. Estos autores exponen que la variabilidad de mesoescala para todas las cantidades excepto para la vorticidad potencial, parámetro clave para indicar cambios en la región, no decae una vez formado el modo de final de invierno, sino que parece existir un rápido suministro de actividad de mesoescala que mantiene las variabilidades de salinidad y presión sobre superficies de densidad en la región, el primero derivado probablemente de los gradientes a larga escala encontrados sobre esta superficie de densidad.

Aprovechando el mejor entendimiento que existe en la actualidad a través de estos estudios teóricos y la disponibilidad de líneas hidrográficas casi-meridionales en el Noratlántico oriental, puede obtenerse una visión clara de la formación y circulación de las aguas modales. En este sentido podemos citar los trabajos de Paillet y Arhan (1996 a y b) referentes a las aguas modales subpolares. El término "Agua Modal" fue introducido por Masuzawa (1969) para resaltar su significación volumétrica, McCartney (1977) la define como: "La masa de agua formada en superficie que puede seguirse después de su

aislamiento debajo de la termoclina permanente y que contribuye sustancialmente al volumen de las masas de agua centrales".

Las aguas modales subpolares se forman por convección invernal profunda en la región subpolar del Atlántico Norte. Aguas cálidas ( $>14^{\circ}\text{C}$ ) se enfrían por intercambio con la atmósfera. La progresión de capas convectivas profundas es la fuente de una variedad de aguas modales subpolares en un rango de temperatura desde  $17^{\circ}\text{C}$  a menos de  $4^{\circ}\text{C}$  que contribuyen al agua central del Océano Atlántico Norte, con dos principales hechos volumétricos, "*Modos*". En el rango de temperatura entre  $10^{\circ}\text{C}$  y  $15^{\circ}\text{C}$ , con el máximo volumen a  $11-12^{\circ}\text{C}$ ,  $35.5-35.6$  unidades de salinidad (Agua Modal Subpolar). Y los más importantes volumétricamente, "*Modos fríos*", bajo  $6^{\circ}\text{C}$ , con volumen máximo a  $4-4.5^{\circ}\text{C}$ ,  $34.95-35.0$  unidades de salinidad (Agua Modal Subpolar y Agua del Mar del Labrador). Las variedades más ligeras, con temperaturas entre  $10^{\circ}$  y  $15^{\circ}\text{C}$ , recirculan directamente como parte de la circulación subtropical anticiclónica mientras que un remanente gira hacia el Norte para circular contrareloj en la región Norte del Atlántico. El grueso de la última porción termina en el Mar del Labrador, donde llega a ser la más fría y densa Agua Modal Subpolar observada, e influye indirectamente en el agua central a latitudes subtropicales (Talley y McCartney, 1982; McCartney y Talley, 1982). Las distribuciones de vorticidad potencial a lo largo de líneas hidrográficas y transportes geostróficos a través de ellos, obtenidas recientemente, confirman el modelo de circulación de agua modal deducido de datos hidrográficos más antiguos, esto es, llegada desde el Oeste a latitudes intergiro y subducción hacia el Sur de las partes más ligeras a unos  $42^{\circ}\text{N}$ .

Una forma diferente de tratar el problema de la ventilación termoclina es la llevada a cabo por Sprintall y Tomczak (1993). Estos autores conducen el problema de formación y recirculación de masas de agua en la termoclina siguiendo la aproximación de Iselin. Para ello comparan características de temperatura y salinidad a través de la Convergencia Subtropical con muestreos verticales en los océanos tropicales. De su estudio se concluye que en general, las regiones de formación de agua central coinciden con las regiones de formación de las también llamadas Aguas Modales Subtropicales

(AMST) como propuso *McCartney (1982)*, caracterizadas por homogeneidad en los gradientes verticales de las propiedades, representando un significativo sub-volumen de masa de agua central. El clásico ejemplo de Agua Modal Subtropical es el “*Agua de 18°C*” que fue encontrada por primera vez por *Whorthington (1959)* en el giro subtropical Oeste. Durante un largo período de tiempo se creyó que ésta era la única agua modal de la termoclina subtropical del Atlántico Norte. Después, *Siedler et al. (1987)* describieron el “*Agua Modal de Madeira*” en las clases de temperatura entre 16-18°C, que se forma en invierno en el giro subtropical Este, y deriva al Oeste y Suroeste durante el curso del año, conforme va desplazándose a mayores profundidades, después de que la capa superficial invernal ha sido capturada en la termoclina principal.

### 1.2.2.- CIRCULACIÓN TERMOHALINA.

En contraste a la intensidad de la circulación superficial oceánica en la esfera de agua cálida, la circulación termohalina es mucho más débil y no tan bien definida bajo la termoclina principal (*Olbers et al., 1985*). A profundidades intermedias, entre 800 y 1500 m, se observa en la Cuenca Central de Canarias una corriente hacia el Este llevando 2 Sv de Agua Antártica Intermedia (*Fiekas et al., 1992*), así como un débil transporte hacia el Suroeste aproximadamente coincidente con la lengua salina del Mediterráneo de unos 2 Sv, y transportes meridionales todavía más débiles (*Saunders, 1982; Käse et al., 1986*).

La circulación profunda, desde 1500 m hasta el fondo, se corresponde principalmente con la Masa de Agua Noratlántica Profunda cuya complicada circulación ha sido descrita por muchos autores (*Ivers, 1975, Whorthington, 1976, Olbers et al., 1985, Krauss, 1986; Schmitz y McCartney, 1993*), y aunque la descripción cualitativa de esta circulación parece robusta, es necesario aún realizar mucho trabajo para cuantificar su dinámica y características.

### 1.2.2.1- EL AGUA ANTÁRTICA INTERMEDIA (AAI).

Los tres océanos del hemisferio Sur están caracterizados por una capa de baja salinidad inmediatamente debajo de la termoclina principal, siendo la masa de agua la Antártica Intermedia. Esta masa de agua se encuentra cercana a superficie en la región al Norte del Frente Polar Antártico (50°S) y en el giro subtropical del hemisferio Sur se sitúa a una profundidad en torno a los 1000 m (*Fiuza y Halpern, 1982*).

El flujo hacia el Norte del AAI, a profundidades intermedias, fue inferido basándose en distribuciones de datos recogidos durante expediciones como las de los barcos oceanográficos Meteor y Discovery, por *Wüst (1935)* y *Deacon (1937)*. La extensión hacia el Norte de la lengua de baja salinidad principalmente a lo largo de la costa suramericana, en el Atlántico Sur, fue interpretada como indicativa de un flujo más intenso y por tanto la ruta más importante de Agua Antártica Intermedia hacia el Norte en el Atlántico Sur, para luego desplazarse a través del ecuador y entrar al Atlántico Norte. Posteriores investigaciones (*Martineau, 1953; Taft, 1963; Kirwan, 1963; Buscaglia, 1971; Molinelli, 1981; Piola y Georgi, 1982*) han sugerido que la circulación del AAI en el Atlántico Sur está dominada por el giro subtropical del ancho oceánico entre los 45°S y los 25°S. Esta circulación determinada por *Reid (1989)* fue confirmada por *Warner y Weiss (1992)* utilizando como trazador clorofluorometano y más recientemente por *Boebel et al. (1996)* a partir de observaciones de boyas RAFOS. Asumiendo entonces un transporte zonal Este-Oeste y una progresiva mezcla con las aguas que se encuentran por encima y por debajo, el AAI debería presentar valores más bajos de salinidad en el Este, dado que en esta región ha sufrido menos mezcla. Trabajos como el presentado por *Siedler et al. (1996)* muestran un comportamiento opuesto que explican como el resultado de una componente hacia el Norte de flujo anticiclónico al Oeste de la Dorsal Centro-Atlántica que suministra AAI diluida a la Cuenca Oeste. Existen adicionalmente observaciones de una corriente límite hacia el Norte a lo largo de la pendiente de Brasil (*Evans y Signorini, 1985*).

Los mapas de circulación de *Reid (1994)* a 800 m sugieren que una fracción del AAI que entra a la zona ecuatorial podría girar hacia el Este cerca del ecuador. En las propiedades del AAI se produce un salto al pasar de la región subtropical a la región tropical, donde la circulación no cesa, pero es más importante la componente zonal. *Richardson y Schmitz (1993)* y *Schott et al. (1995)* realizaron medidas directas de esta circulación ecuatorial.

A causa de que las propiedades del AAI son similares a las de las aguas superficiales cerca del Frente Polar Antártico, el mecanismo tradicional de formación de AAI involucra una componente significativa de agua antártica superficial y subsuperficial hundiéndose bajo el agua subantártica superficial (*Deacon, 1933, 1937; Wüst, 1935*). Todos los trabajos posteriores a *Taft (1963)* sostienen la importancia de las regiones del Mar de Escocia y el Paso de Drake en la mezcla con el agua antártica (*McCartney 1977, 1982; Gordon et al., 1977; Jacobs y Georgi, 1977; Joyce et al., 1978; Georgi, 1979; Piola y Georgi, 1981; Molinelli, 1981; Piola y Gordon, 1989*). *McCartney (1977; 1982)* mostró la relación del AAI con el picnóstico superficial en el Sureste del Pacífico (Agua Modal Subantártica), una porción llega a ser AAI del Pacífico y la parte que fluye a través del Paso de Drake es posteriormente modificada y llega a ser AAI de los Océanos Atlántico e Indico.

El debate actual está centrado según *Talley (1996)*, en la relativa importancia del intercambio a través del Frente Subantártico, a través y al Este del Paso de Drake, comparado con la interacción aire-mar, en modificar las propiedades de las aguas que llegan a ser AAI Atlántica. Talley considera dos tipos diferentes de AAI: la que se produce al Oeste del Paso de Drake y entra al giro subtropical SurPacífico a través de subducción y la producida al Este del Paso de Drake, en la confluencia de las corrientes de Falkland y Brasil. Las otras variaciones en las propiedades son debidas a mezcla y advección diferencial (y procesos biológicos para nutrientes y oxígeno).

Si consideramos una sección vertical de salinidad a lo largo del Atlántico Oeste, con el Mar de Noruega-Groenlandia a la derecha y el Mar de Weddell a la izquierda (figura 1-

9), es destacable la baja salinidad del agua circumpolar que se extiende hacia el Norte en dos lenguas, el Agua Antártica Intermedia y el Agua Antártica de Fondo. El AAI puede ser detectada tan al Norte como en el Cabo Hatteras a lo largo del límite Oeste, pero sólo hasta 20°N en el interior del océano. Después de esta latitud, su señal de baja salinidad llega a ser indistinguible del agua procedente de la región del Norte del Atlántico o es perdida por mezcla vertical con las aguas de mayor salinidad sobre y bajo ella, y con la salina Agua Mediterránea.

Por otra parte, el alto contenido en nutrientes del AAI exhibe un agudo contraste con el bajo contenido en el Norte del Atlántico y con el relativamente bajo contenido del Agua Mediterránea (figura 1-10). Entonces el campo de nutrientes provee de una clara evidencia de que el AAI es transportada por la Corriente del Golfo y la Corriente Noratlántica, y se extiende al Oeste y Norte del flujo del Mediterráneo, tan al Norte como a 60°N, justo al Sur de Islandia, y hasta 24°N en el Atlántico Este (*Tsuchiya, 1989; Reid, 1994*). El reciente trabajo de *Rueda (1999)* la define hasta la latitud del ESTOC fluyendo con mayor intensidad cercana a la costa africana.

#### **1.2.2.2.- EL AGUA MEDITERRÁNEA (AM).**

El enfriamiento y la pérdida de calor por evaporación reducen la temperatura del Mediterráneo y aumentan su salinidad y densidad, teniendo lugar una convección profunda (*MEDOC Group, 1970*). El exceso de evaporación sobre precipitación, en el Mediterráneo, es equilibrado por una entrada de agua superficial desde el Atlántico a través del estrecho de Gibraltar. Bajo el flujo de entrada de agua Atlántica, el Agua Mediterránea, más densa, es vertida a través del Estrecho de Gibraltar a profundidades entre 500-1100 m. *Ochoa y Bray (1991)* calcularon un flujo de salida a una salinidad de 38.4 de 0.7 Sv. La alta salinidad originaria de esta capa hace que las aguas entre 30 y 40°N en el Atlántico Este sean las más cálidas y salinas aguas profundas (1000 a 3000 m), no sólo en el Atlántico (*Wüst y Defant, 1936*), sino en el océano mundial (*Levitus, 1982*). El AM se extiende como una lengua cálida y salina hacia el Norte a lo largo de la

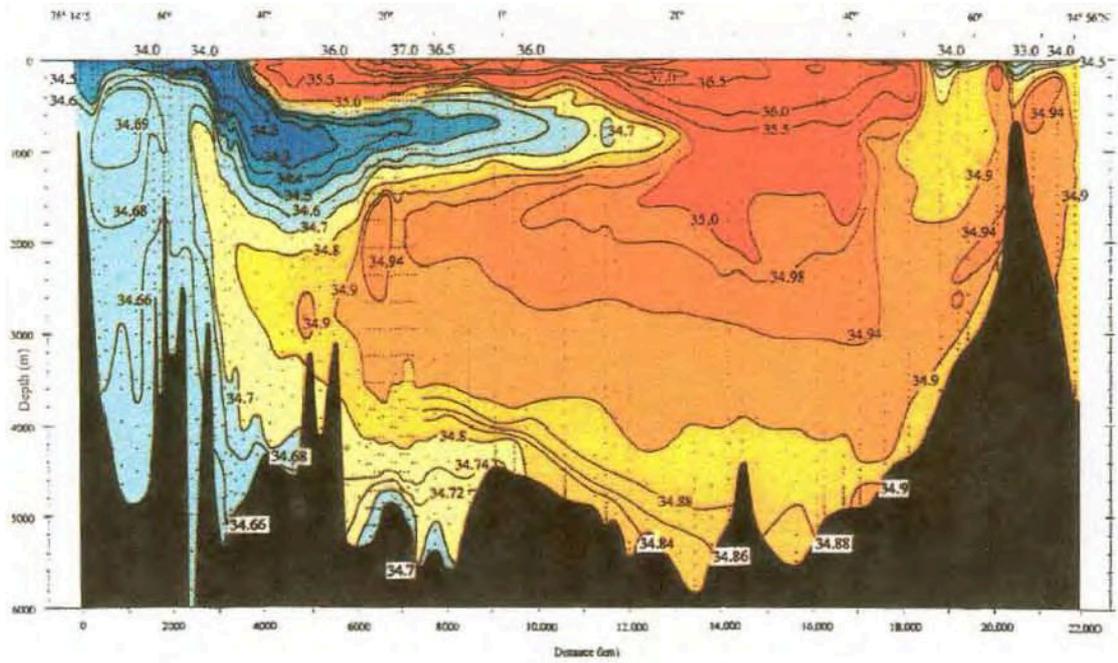


Figura 1-9. Sección vertical norte-sur de salinidad según Reid (1996).

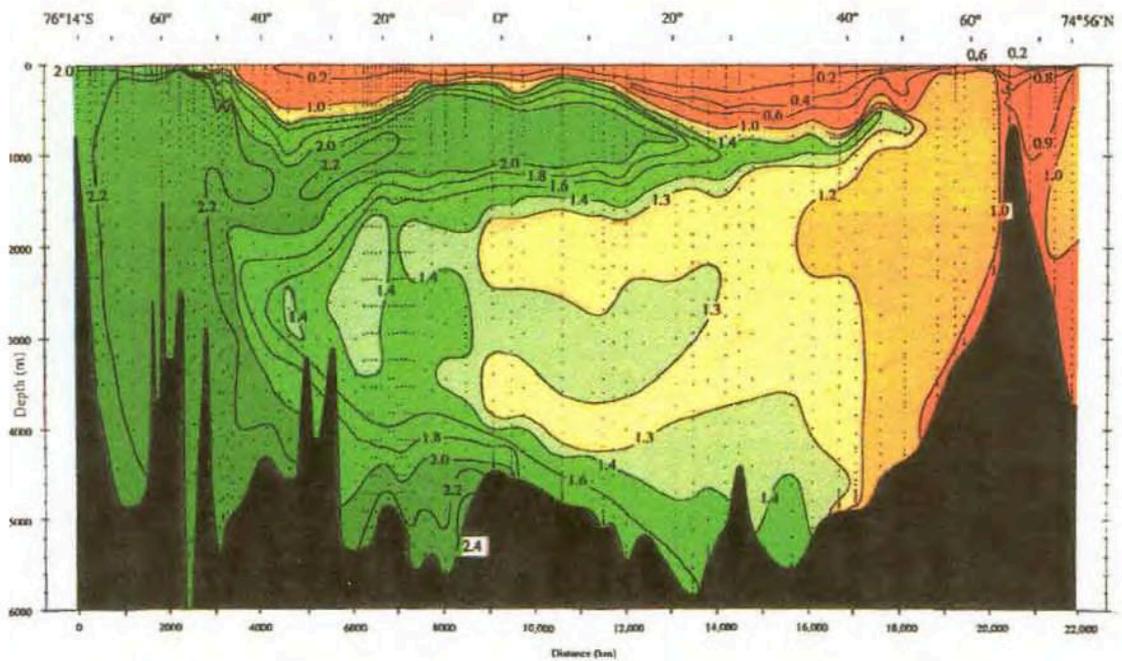


Figura 1-10. Sección vertical norte-sur de fosfato ( $\mu\text{m}/\text{Kg}$ ) según Reid (1996).



costa de Europa y hacia el Oeste a través del Atlántico. La mayor parte de las representaciones de la lengua salina muestran su extensa escala con contornos que trazan la disminución gradual de la salinidad, conforme se hunde ligeramente al alejarse de la región de salida del Mediterráneo, extendiéndose a través del ecuador a unos 2000 m (Reid, 1994).

La pasada década estuvo marcada por una gran atención a los problemas de formación y evolución del Agua Mediterránea (Richardson et al., 1989; Pingree y Le Cann, 1993 a y b; Schultz Tokos et al., 1994; Berezutskii et al., 1994) revelando que la separación de meandros y remolinos desde la lengua salina puede contribuir a la formación de lentes salinos discretos de submesoescala de Agua Mediterránea denominados "meddies" en la literatura anglosajona, que podrían denotarse en castellano según la reciente propuesta de Rueda (1999) como "LAMs" (Lentes de Agua Mediterránea), que giran anticiclónicamente con velocidades observadas de 29 cm/s, radio de 30-50 Km, extensión vertical de hasta 900 m, anomalías de salinidad de al menos 0.4 unidades comparados con el agua que los rodea y tiempo de vida de hasta dos años a distancias superiores a 2000 Km desde su fuente asumida (Armi y Zenk, 1984; Belkin et al., 1986; Armi et al., 1989; Zenk, et al., 1991). A pesar de su pequeña escala, su dinámica puede influir notablemente en la circulación de la termoclina superior y el mar profundo (Siedler et al., 1985; Zenk y Müller, 1988).

Estos campos dinámicamente protegidos fueron localizados en datos históricos (Armi y Zenk, 1984; Belkin et al., 1986; Richardson et al., 1991; Shapiro y Meshanov, 1995; Shapiro et al., 1995) para obtener un mejor conocimiento de sus regiones de generación y su población. Modelos numéricos simplificados permiten obtener los primeros resultados sobre posibles procesos de generación (Stanev, 1992). Se forman a partir del flujo cercano al Cabo San Vicente, Portugal o a partir de agua muy salina frente a la costa de Portugal. Se estima que un 25% del flujo de Agua Mediterránea entra al Atlántico como estos LAMs lo que supone una importante contribución de sal a los océanos (Richardson et al., 1989), además estas estructuras se encuentran encapsuladas por el fuerte contraste con el agua que las rodea presentando un agudo frente de

vorticidad en la periferia, pueden atrapar, transportar, y dispersar especies químicas, material particulado, pequeños organismos, calor, etc. (*Schultz-Tokos y Rossby, 1991; Shultz-Tokos et al., 1994; Krom et al., 1993*). Para evaluar su importancia es necesario determinar su número, distribución, velocidad y tiempo de vida. Sin embargo, a pesar del considerable esfuerzo realizado, su distribución geográfica permanece desconocida a causa del período temporal transcurrido entre las observaciones (*Käse y Zenk, 1996*).

En una sección vertical de salinidad del Atlántico Oeste es destacable una gruesa capa de alta salinidad que se extiende hacia el Sur desde el Noratlántico Central hasta la Corriente Circumpolar Antártica (figura 1-9). La parte más superficial de esta capa salina, hasta unos 2500 m, procede del flujo de salida del Mediterráneo. En esta capa cálida y salina que se desplaza desde el Atlántico Norte penetran las aguas circumpolares de menor salinidad desde el Sur, que se extienden desde superficie al fondo a unos 60°S y se dividen entonces en dos capas, sobre y debajo del agua más salina desde el Atlántico Norte, Agua Antártica Intermedia y Agua Antártica de Fondo respectivamente. La capa de agua cálida y salina es parcialmente interrumpida por el Agua Antártica Intermedia, este tipo de interrupción es visto más claramente en los parámetros químicos (figura 1-10). Es necesario considerar que las secciones tienen únicamente dos dimensiones y el flujo no es exactamente a lo largo de una sección, las aguas circumpolares se extienden hacia el Norte de una manera sinuosa, entrando y saliendo de la sección a distintas latitudes (*Reid, 1996*). La zona de Canarias se encuentra dentro del área de distribución de esta masa de agua, aunque su posición puede considerarse marginal respecto de sus líneas de desplazamiento principales (*Maillard, 1986; Arhan y King, 1995*).

### **1.2.2.3- EL AGUA PROFUNDA DEL ATLÁNTICO NORTE (APAN).**

Esta masa de agua puede ser considerada una mezcla de desconocidas proporciones de cinco masas de agua características, el Agua Antártica de Fondo, el Agua del Labrador, el Agua Mediterránea, el flujo de salida entre Islandia y Escocia y el flujo de salida del Estrecho de Dinamarca. Las aguas superficiales, cálidas y salinas,

fluyen desde el Atlántico Norte en los mares de Noruega-Groenlandia a través de los dos pasillos entre Groenlandia y Escocia. El agua que entra al Este de Islandia hacia la Corriente de Noruega se enfría y se mezcla con el agua del Mar de Noruega, más densa y fría (*Worthington, 1970 y 1976; Worthington y Wright, 1970*). Una mezcla de estas aguas regresa al Atlántico como una densa capa que se extiende hasta los 3000 m pero es todavía relativamente cálida y salina (*Lee y Ellett, 1965 y 1967*). Al Oeste de Islandia el transporte hacia el Norte no es tan cálido y salino, produciendo, por tanto, una menor alteración en las aguas de los mares de Noruega y Groenlandia. Las aguas que vienen desde el Norte permanecen frías, bajas en salinidad y altas en densidad, cuando son vertidas hacia el fondo desde el estrecho de Dinamarca, sobre el agua circumpolar más profunda, estas son las dos principales fuentes de APAN, llegan al fondo y suministran a las capas abisales de las cuencas de Irminger y del Labrador en un flujo que no es continuo, sino que ocurre a pulsos (*Bersch, 1995; Van Aken y Becker, 1996*).

*Wüst (1935)* dividió el APAN en tres partes, inferior, superior y media. *Warren (1981)* sugirió que la porción más densa era formada por el agua que sale a través del Estrecho de Dinamarca, más que por convección invernal como discutió *Wüst (1935)*. La porción superior lleva una mayor proporción de la salina Agua Mediterránea. El Agua del Mar del Labrador (AL), de menor importancia volumétrica se forma en el Mar del Labrador. En este Mar, las aguas se caracterizan por ser relativamente cálidas y salinas en el centro, comparadas a las de las plataformas vecinas, donde circulan las corrientes del Oeste de Groenlandia y la Corriente del Labrador. La Corriente del Oeste de Groenlandia lleva una mezcla de aguas de la Corriente de Irminger, que es un brazo de la Corriente Noratlántica al Sur de Islandia, y la Corriente del Este de Groenlandia. Existen observaciones de flujos a través de las isóbatas que lleva asociado un transporte de las relativamente frías y frescas aguas del Oeste de Groenlandia y de la plataforma del Labrador en el Mar del Labrador Central influyendo en las propiedades del AL (*Clarke y Gascard, 1983; Clarke, 1984; Reynaud et al., 1995*). A todas las profundidades bajo 500 m las concentraciones de oxígeno en la Cuenca del Labrador son las más altas de los océanos del mundo, el AL se extiende a través del Atlántico a 1500 - 1800 m de profundidad (*Reid, 1994*).

Una visión de la complejidad de la circulación superficial en las regiones de formación de esta masa de agua puede obtenerse en la figura 1-11.

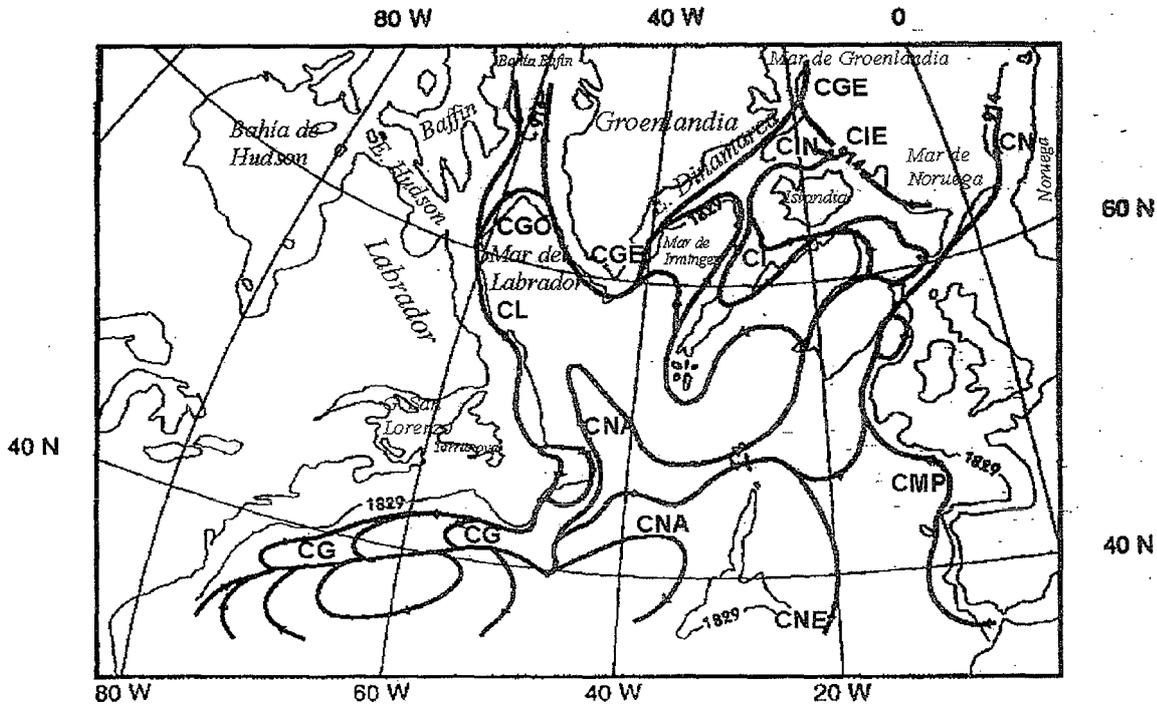


Figura 1-11. Representación esquemática de la circulación somera del Océano Atlántico Norte (Ivers, 1975). Corrientes son abreviadas como sigue: Corriente del Golfo, CG; Corriente Noratlántica, CNA; Corriente Norecuatorial, CNE; Corriente Mediterránea Profunda, CMP; Corriente de Noruega, CN; Corriente del Este de Islandia, CIE; Corriente del Norte de Islandia, CIN; Corriente de Irminger, CI; Corriente del Este de Groenlandia, CGE; Corriente del Oeste de Groenlandia, CGO; Corriente del Labrador, CL.

# ***OBJETIVOS***

---

## II.- OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo se suman a los más generales del proyecto ESTOC, enmarcado dentro de los programas de investigación CANIGO, WOCE y JGOFS. Las observaciones realizadas suponen además una contribución a otros programas tales como GOOS (Global Ocean Observing System), a los que son referidas por el Comité Internacional ESTOC.

La tesis presentada se basa en la determinación de los principales elementos micronutrientes, nitrato+nitrito, fosfato y silicato, considerando el interés científico de la química oceánica de los mismos y en particular su utilidad como trazadores de masas de agua. Su distribución en agua de mar es causada por importantes procesos físicos, biológicos y/o geoquímicos, que tienen lugar en el océano. Mientras la concentración de nutrientes, en las capas superficiales del mar, está condicionada principalmente por procesos bioquímicos, a profundidades superiores a 1000 m, la distribución de nutrientes está asociada con las diferentes masas de agua presentes, cuyas propiedades son casi constantes desde el momento de su formación en una cierta región del océano mundial.

El conocimiento de los ciclos de los nutrientes en el océano, es importante para entender aspectos tales como el ciclo del CO<sub>2</sub> y la biología marina. La concentración y disponibilidad de compuestos de nitrógeno, fósforo, y para determinadas especies silicio, son importantes factores de control de la producción primaria en las aguas superficiales de los océanos. El flujo de nutrientes a las capas superficiales establece una rigurosa limitación sobre la tasa de importación de carbono al océano. Los flujos de carbono y de los elementos nutrientes, en un promedio temporal adecuado, se encuentran en equilibrio según la relación de Redfield (*Redfield et al., 1963*). El CO<sub>2</sub> entra al océano por intercambio de gases aire-mar y es redistribuido mediante advección, mezcla, y formación de materia particulada, mediante incorporación fotosintética de dióxido de carbono disuelto por microalgas marinas en el océano superficial. El carbono orgánico se hunde, bien asociado a partículas, o bien mediante el transporte vertical de fluido, y es remineralizado en el agua profunda. Las tasas de

intercambio gaseoso, la productividad biológica y la exportación orgánica de carbono son actualmente inciertas. Dada la gran importancia de los océanos en el ciclo global del carbono, esta incertidumbre se propaga a una mucho mayor en la predicción de la concentración de dióxido de carbono atmosférico y de ahí a la predicción del clima global.

Los datos de nutrientes obtenidos, unidos al resto de parámetros observados en la estación, serán incluidos en una base de datos, que podrá ser utilizada para el desarrollo de modelos de circulación, así como para el estudio de los ciclos biogeoquímicos en esta región, con el propósito, entre otros, de mejorar el entendimiento de los procesos que controlan el flujo del carbono y de los elementos asociados. El estudio de series temporales largas en la estación, junto a los estudios en otras estaciones de similares características, permitirá aproximarnos a un mejor entendimiento de los ciclos globales y generar modelos de predicción oceanográficos y meteorológicos.

Específicamente los objetivos del presente trabajo son:

✓ Desarrollar una herramienta para la identificación y el estudio de las masas de agua. En toda la columna de agua bajo la capa superficial, la concentración de nutrientes viene fijada por las características de origen y transformación del agua que ocupa esa posición. De esta forma, utilizamos las medidas de los elementos micronutrientes incluidas en el programa regular de observación del ESTOC, realizadas durante los tres primeros ciclos anuales, unidas a las medidas de temperatura, salinidad, y concentración de oxígeno, como trazadores de las diferentes masas de agua presentes en esta región del Atlántico Centro Oriental.

✓ Describir y cuantificar los cambios ocurridos en la columna de agua sobre escalas temporales estacionales e interanuales. Este análisis de la variabilidad temporal, en la estación fija ESTOC, situada en la región oriental del giro subtropical, es importante para entender los mecanismos que generan las distribuciones observadas en

los diferentes parámetros. Distinguimos, al investigar la variabilidad temporal, la capa superficial donde prevalece la señal estacional, de la capa profunda donde prevalece la señal correspondiente a la interacción entre las masas de agua intermedias, específicamente Mediterránea y Antártica Intermedia, muy bien marcadas por sus valores característicos de concentración de nutrientes.

✓ Estudiar específicamente las regiones de mezcla entre masas de agua adyacentes, teniendo en cuenta que nos encontramos en una zona marginal de la influencia de las Masas de Agua Intermedias Mediterránea y Antártica, “Zona Final de Mezcla” según *Rueda (1999)*.

✓ Comparar la variabilidad obtenida respecto de la variabilidad registrada, detectada en los datos de nutrientes preexistentes en el área.

✓ Analizar la variabilidad de los procesos de ventilación de la termoclina en el área y trazar la subducción, desde su región de origen, de las capas isopícnas que forman el Agua Central Noratlántica que encontramos en ESTOC. De esta forma pretendemos contribuir a un mejor conocimiento de la ventilación del giro subtropical.

✓ Contribuir al esclarecimiento de la relación que existe entre las concentraciones superficiales de silicato y los aportes de polvo sahariano y esbozar una posible tendencia estacional.

# ***MATERIAL Y MÉTODOS***

---

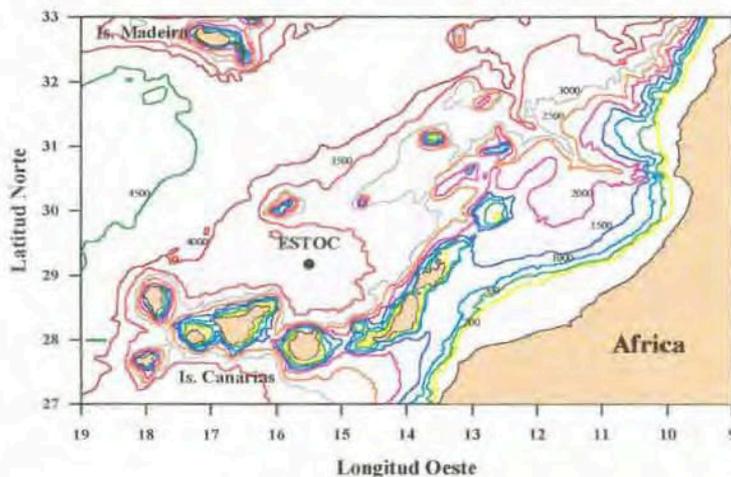
### III.- MATERIAL Y MÉTODOS

#### 3.1.- MUESTREO.

La instrumentación, dispositivos de muestreo y metodologías empleadas en esta tesis, son básicamente los empleados durante los tres primeros años de ocupación de la estación ESTOC dentro del proyecto cooperativo que la ha generado y que ha sido referido en el apartado 1.1, y que en parte han sido detalladas en *Llinás et al. (1997; 1999)*.

#### 3.1.1.- CAMPAÑAS OCEANOGRÁFICAS.

La Estación Europea de Series Temporales Oceánicas de Canarias (ESTOC), está situada nominalmente a  $29^{\circ}10'N$  y  $15^{\circ}30'W$ , a 100 Km al norte de Gran Canaria, como se muestra en la figura 3-1, y alcanza 3600 m de profundidad.



*Figura 3-1. Localización de la estación ESTOC.*

Como tarea fundamental del proyecto ESTOC se realizan observaciones mensuales de parámetros físicos, químicos y biológicos, utilizando un buque de investigación, bien el B/O TALIARTE en salidas específicas de dos días de duración para muestrear en este punto, o bien como parte de campañas oceanográficas que se desarrollan en el área circundante a bordo de los buques R/V POSEIDON y R/V

VICTOR HENSEN. Estas observaciones se complementan con medidas realizadas a partir de instrumentos anclados.

La tabla 3-1 resume las campañas realizadas cada año, el barco oceanográfico utilizado, la fecha y la profundidad máxima de muestreo y la tabla 3-2 los parámetros incluidos en el programa básico de observación.

<i>Campaña ESTOC</i>	<i>Barco Oceanográfico</i>	<i>Fecha muestreo</i>	<i>Profundidad máxima (m)</i>
0294	Taliarte	10.02.94	3,000
0394	Taliarte	30.03.94	3,000
0494	Taliarte	28.04.94	3,000
0594	Taliarte	28.05.94	3,000
0694	Taliarte	22.06.94	2,800
0794	Taliarte	13.07.94	2,800
0894	Taliarte	31.08.94	2,800
0994	Poseidon	25.09.94	3,600
		04.10.94	3,600
1094	Taliarte	25.10.94	2,800
1194	Taliarte	17.11.94	2,800
1294	Taliarte	16.12.94	2,800
0195	Taliarte	25.01.95	2,800
0395	Taliarte	28.03.95	2,800
0595	Victor Hensen	01.06.95	1,000
0695	Victor Hensen	04.06.95	1,000
0895	Taliarte	30.08.95	2,750
0995	Poseidon	01.10.95	3,600
1095	Poseidon	03.10.95	3,600
1195	Taliarte	25.11.95	2,750
0196	Victor Hensen	24.01.96	1,000
		28.01.96	1,000
0296	Victor Hensen	04.02.96	1,000
		10.02.96	1,000
0396	Taliarte	15.03.96	2,500
0496	Taliarte	24.04.96	2,500
0596	Poseidon	15.05.96	3,600
		20.05.96	3,600
0696	Taliarte	12.06.96	2,500
0796	Taliarte	09.07.96	2,500
0896	Taliarte	29.08.96	-
0996	Taliarte	27.09.96	1,000
1096	Taliarte	30.10.96	1,000
1296	Taliarte	17.12.96	1,000

Tabla 3-1. Campañas Oceanográficas ESTOC realizadas entre 1994 y 1996.

PARÁMETROS	1994	1995	1996
SALINIDAD	X	X	X
TEMPERATURA	X	X	X
CTD	X	X	X
XBT			X
OXÍGENO	X	X	X
NITRATOS+NITRITOS	X	X	X
POSFATOS	X	X	X
SILICATOS	X	X	X
CLOROFILA "a"	X	X	X
METALES		X	X
DIÓXIDO DE CARBONO			X
OBSERVACIONES REMOTAS DE T, AVHRR Y ATSR	X	X	X

Tabla 3-2. Parámetros básicos medidos en la estación ESTOC entre 1994 y 1996.

### 3.1.2.- PROCEDIMIENTOS DE MUESTREO Y MÉTODOS ANALÍTICOS.

La toma de muestras se realiza con botellas oceanográficas tipo Niskin (General Oceanic), con capacidad para cinco litros, colocadas directamente sobre un cable oceanográfico estándar, a excepción de las Campañas POSEIDON 202/1C, POSEIDON 212/3 y POSEIDON 219A, donde se utilizan botellas Niskin de diez litros situadas en una ROSETA/CTD con capacidad para veinticuatro botellas.

Las profundidades a las que se toman las muestras son ajustadas en lo posible a las profundidades estándar recomendadas en 1936 por la International Association for the Physical Sciences of the Ocean (I.A.P.S.O.), aunque, cuando las posibilidades de tiempo y espacio lo permiten, se introducen niveles adicionales tendentes a obtener un mayor detalle en la distribución espacial.

Todas las muestras son tomadas utilizando los procedimientos establecidos en el *WOCE Operations Manual (1994)*.

### 3.1.2.1.- ANCLAJES DE CORRENTÍMETROS Y DE TRAMPAS DE SEDIMENTOS.

Adicionalmente a la toma discreta de muestras, durante la campaña POSEIDON 202, llevada a cabo entre septiembre y octubre de 1994, el día 22 de septiembre concretamente, se fondeó una serie de correntímetros, en la posición 29°10.09'N y 15°40.25'W, donde la profundidad máxima es de 3620 m, equipado con siete correntímetros Aanderaa a 270, 500, 800, 1200, 1600, 2500 y 3500 m de profundidad y un ADCP a 200 m (figura 3-2).

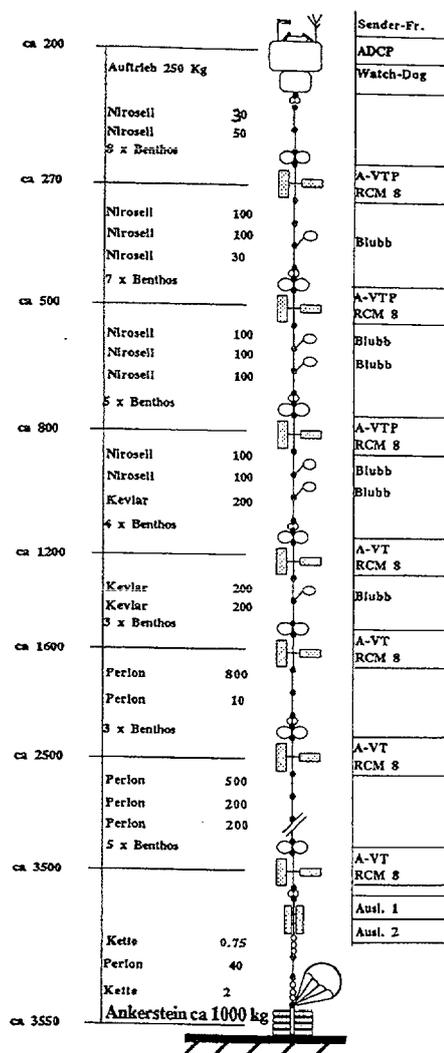


Figura 3-2. Anclaje de correntímetros a 29° 10.09'N, 15° 40.25'W, perteneciente al Institut für Meereskunde, Kiel.

Este anclaje se recuperó durante la campaña POSEIDON 212, el 17 de septiembre de 1995 y se colocó nuevamente al día siguiente prácticamente en la misma posición 29°09.75'N y 15°40.15'W, el número de correntímetros Aanderaa fue reducido en un instrumento y las nuevas profundidades fueron 270, 540, 840, 1240, 2240 y 3590 m. Esta línea de correntímetros se recuperó durante la campaña METEOR 37, el día 1 de enero de 1997 y se volvió a fondear tres días después.

Depth (m)	Instrument	CI1	CI2	CI3	CI4	CI5	CI6
	Topbuoy with GPS, radio transmitter	930	970	509	841 DOMSA buoy	629	649
700 m	Sediment trap, Aquatec			645		713	731
	INFLUX Current meter			669			
	In situ Pump						877
1 km	Sediment trap, Aquatec	1006	1036	1026	923	976	976
	ParCA Cameras				995		
	INFLUX	1028	1056		1818	1001	1001
3 km	Sediment trap, Aquatec	3084	3067	3086	3070	3062	3062
	INFLUX			3109 RCM8	3093	3087	3087

**Figura 3-3.** Diseño del anclaje de trampas de flujos de partículas realizado por el Fachbereich Geowissenschaften, de la Universität Bremen en la estación ESTOC. CI 1 fue anclado el 25.11.1991 y recogido el 25.09.1992, CI 2 fue anclado el 01.10.1992 y recogido el 09.04.1993, CI 3 anclado el 12.04.1993 y recogido 07.06.1994, CI 4 anclado 09.06.1994 y recogido 02.09.1994, CI 5 en el que se añadió una trampa a 700 m fue anclado el 05.09.1994 y recogido 12.11.1995, CI 6 fue anclado el 04.10.1994 y recuperado el 16.11.1996.



Durante la campaña METEOR M20, en noviembre de 1991, ya había sido desarrollado un fondeo de trampas para la recogida de sedimentos en la posición de la estación ESTOC. Hasta finales de 1996 se han realizado un total de seis anclajes de este tipo en dicha estación, con distinta longitud e intervalos de muestreo (figura 3-3).

Los anclajes tienen tres trampas de partículas, tres correntímetros Influx, situados a unos 20 m debajo de las trampas, y una cámara de partículas. Cada trampa de partículas consta de 20 cilindros, con un área de muestreo de 0.5 m<sup>2</sup> cada uno. El sistema de cámara de partículas de alta resolución (ParCa) se diseñó para realizar medidas ópticas directas de la abundancia, concentración y distribución de tallas de las partículas marinas.

### 3.1.2.2.- LÍNEA DE LANZAMIENTOS DE XBTs GRAN CANARIA - ESTOC.

En el trayecto entre Gran Canaria y la estación ESTOC se realizan lanzamientos de XBTs desde el mes de marzo de 1996. En cada salida mensual al ESTOC, se lanzan seis sondas desde el B/O Taliarte, con un espaciado nominal de 10 millas náuticas (figura 3-4).

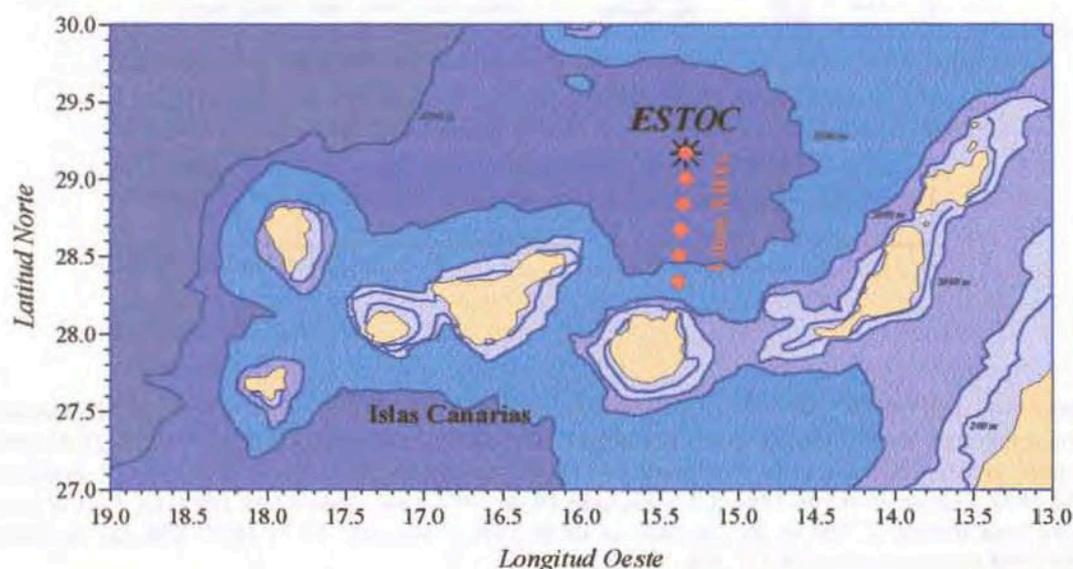


Figura 3-4. Posición de la línea de lanzamientos de XBTs desde Gran Canaria al ESTOC.

Las medidas se realizan utilizando sondas Spartron T5 (Deep Blue), capaces de medir hasta 1800 m para velocidades del barco de hasta 12 nudos, aunque en la práctica los lanzamientos han sido realizados a velocidades inferiores a 10 nudos, o Sippican T7 con capacidad para medir hasta 750 m.

### 3.1.2.3.- DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA Y SALINIDAD.

Podemos distinguir el tipo de muestreo realizado en las salidas mensuales al ESTOC a bordo del B/O TALIARTE y en las campañas a bordo del R/V VICTOR HENSEN, que ha sido mediante botellas oceanográficas Niskin montadas directamente sobre el cable, del muestreo que se ha realizado a bordo del R/V POSEIDON mediante ROSETA/CTD. En el primer caso y adicionalmente a la posible utilización de un CTD, la temperatura de cada punto se determina a partir de tres termómetros de inversión calibrados, dos protegidos y uno no protegido. La lectura directa de temperatura de cada termómetro se corrige a partir de las constantes de calibración oficiales del mismo. La utilización de termómetros no protegidos permite además calcular la profundidad termométrica con la que corregir la ubicación espacial correcta del resto de los parámetros (*Deacon, 1978*).

En este tipo de muestreo se toman muestras duplicadas para el análisis de la salinidad, que se determina en el laboratorio del Departamento de Oceanografía del ICCM, mediante un salinómetro Guildline modelo "Autosal 8400A" cuyas medidas están en el rango entre 0.005 y 42, con una precisión de  $\pm 0.003$  de acuerdo con los procedimientos estándar. Las muestras se conservan el menor tiempo posible en botellas de borosilicato de 250 cm<sup>3</sup> completamente llenas y cerradas herméticamente para evitar cualquier posible evaporación, preservándolas de la luz. El salinómetro nos proporciona una medida de la conductividad de la muestra de agua de mar, los valores de salinidad son calculados como Salinidad Práctica siguiendo a UNESCO (*1978, 1983*).

En los muestreos mensuales ESTOC realizados a partir de marzo de 1994, y en las campañas VICTOR HENSEN 1995 y VICTOR HENSEN 1996 se utilizó un CTD autocontenido de la casa comercial SIS, hasta una profundidad máxima de 1000 m, calibrado por el fabricante.

En las campañas POSEIDON 202/1C, POSEIDON 212/3 y POSEIDON 219A se disponía de un CTD con capacidad para medir hasta la profundidad máxima de la estación, equipado con sensor de oxígeno y/o fluorómetro, que sólo podían ser usados hasta 3000 m y un ADCP. La calibración fue realizada por el IfMK.

#### **3.1.2.4.- DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO.**

Las muestras de oxígeno fueron siempre las primeras en ser obtenidas a partir de las botellas Niskin, siguiendo el protocolo descrito en el *WOCE Operations Manual (1994)*. Una vez tomada la muestra se fija inmediatamente, para su posterior análisis a bordo o en el laboratorio. La determinación química del oxígeno disuelto llevada a cabo por el ICCM hasta la salida a la estación ESTOC realizada en diciembre de 1994, estaba basada en la metodología propuesta por *Winkler (1888)* y modificada por *Strickland y Parsons (1972)*. Los resultados se expresan como mililitros de oxígeno por litro de agua de mar. Las muestras se toman por duplicado en botellas DBO de 300 ml, y se fijan inmediatamente usando dos reactivos (cloruro manganoso y una solución alcalina de yoduros), entonces, las botellas se dejan en reposo durante un mínimo de seis horas para que tenga lugar una precipitación completa; finalmente se toma una submuestra de 50 ml para valoración.

A partir de 1995, el análisis de las muestras se realiza utilizando el método descrito en el *WOCE Operations Manual*; se utilizaron botellas duplicadas DBO de entre 125 y 135 ml y el punto de valoración final es detectado utilizando un Metrohm 665 y un Dosimat Auto-Titroprocessor 682.

### 3.1.2.5.- DETERMINACIÓN DE PIGMENTOS FITOPLANCTÓNICOS.

Las muestras para análisis de pigmentos se toman hasta una profundidad que abarca la zona eufótica (200 m), en botellas de polipropileno. Estas muestras son filtradas a continuación mediante filtros Whatman de microfibra de vidrio. Inicialmente se utilizaron dos tipos de filtro, GF/C y GF/F, el primero en orden a referenciar las medidas con las que ya se habían llevado a cabo utilizando este tipo de filtro y el segundo por ser el recomendado en los *protocolos JGOFS (1994)*, y por tanto el que se continuaría utilizando tras la comparación pertinente realizada entre ambos. Cuando se utilizan filtros GF/C se filtra una alícuota de 4 l y de 500 ml para los filtros GF/F.

Cada filtro es guardado en un tubo de vidrio de 10 ml y congelado a -20°C. Una vez en el laboratorio del ICCM, se añaden 10 ml de acetona (90%) a cada filtro para extraer los pigmentos, se dejan los filtros en el refrigerador durante 24 horas y entonces se determina la concentración de cada pigmento. Durante 1994 se utilizó un espectrofotómetro HP 8452 y se siguió la metodología descrita en *Parsons et al., (1984)* aplicando las ecuaciones de *Jeffrey y Humphrey (1975)*. A partir de 1995 la determinación de pigmentos se realiza mediante análisis fluorométrico según la metodología descrita por *Welschmeyer (1994)*. La determinación es llevada a cabo utilizando un fluorómetro TURNER 10-AU-000 y se realiza la calibración con el método espectrofotométrico anterior tomando duplicados de las muestras.

### **3.2.- ANÁLISIS DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS MICRONUTRIENTES.**

Se entiende por nutrientes a los elementos traza utilizados por el fitoplancton marino para su crecimiento hasta que llegan a ser limitantes inhibiendo el crecimiento posterior. Los micronutrientes más importantes son el nitrógeno y el fósforo, y para algunos organismos tales como diatomeas, que tienen caparazones silíceos, el ácido silícico. Otros elementos como Fe, Mn, Cu, Zn, Co y Mo son también esenciales para el crecimiento, lo mismo que ciertos compuestos orgánicos, tales como vitaminas. Sin embargo, aunque las concentraciones en que se encuentran en el mar son mínimas, los requerimientos que de ellos tienen los organismos son tan bajos que raramente llegan a ser limitantes, los mecanismos de su participación y el conocimiento general de sus procesos en el océano están bastante más limitados que el de aquellos (*Millero, 1996*).

#### **3.2.1.- PROCESOS DE MUESTREO, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO.**

La precisión en la determinación de las concentraciones de nutrientes disueltos en agua de mar es esencial para caracterizar las condiciones oceanográficas. Los principales factores a considerar para preservar nutrientes son: filtración y tipo de filtro, material e historia de los contenedores de almacén, influencia de la luz y temperatura de almacenaje, y parecen depender de la fuente de la muestra (*Morse et al., 1982*).

Las muestras para análisis de nutrientes se toman en botellas de polipropileno secas, de entre 60 y 150 ml, lavadas previamente con un jabón libre de nutrientes y enjuagadas con ácido clorhídrico 1 N y agua destilada. A la hora de tomar la muestra la botella es enjuagada 3 veces con aproximadamente 10-15 ml de agua procedente directamente de la botella Niskin, y posteriormente se llenan aproximadamente las tres cuartas partes de la misma y se congelan inmediatamente a temperaturas entre -18°C y -20°C en posición vertical. Las muestras se mantienen congeladas hasta el momento de su análisis que se realiza con la mayor brevedad posible (*WOCE Operations Manual, 1994*).

Después de que una muestra de agua de mar halla sido tomada continúa siendo un sistema biológicamente activo, dado que bacterias y micro- y nano-plancton continúan tomando y excretando material, por tanto, no hay duda de que el trabajo analítico debe realizarse inmediatamente después de la toma de muestra (*Grasshoff, 1976*). Dado que esto no siempre es posible, se hace necesaria la conservación, tema que ha recibido considerable atención, aunque la literatura continúa siendo confusa.

Una visión general de los métodos de conservación y los problemas involucrados se puede encontrar en los textos de referencia estándar (*Strickland y Parson, 1972; Riley, 1975; Grasshoff et al., 1983*). Los métodos de conservación comúnmente empleados son: congelación, rápida congelación, hielo seco y adición de “preservativos” (sustancias químicas tales como cloruro mercurico, ácido o cloroformo). En adición, algunos autores hablan de filtración, ésta puede introducir contaminación a partir de los filtros, pero elimina materia particulada que puede causar adsorción o desorción de nutrientes y también elimina algunas bacterias y plancton que puede alterar la concentración de nutrientes a través de procesos metabólicos. En nuestros análisis se ha optado por la no filtración ya que en todos los casos hablamos de aguas oligotróficas.

Una conclusión evidente de todos los estudios examinados es que aunque la efectividad de cada técnica puede depender del tipo de muestra, la congelación resulta el método más adecuado y extendido para la conservación de la muestra, cuando ésta se hace necesaria (*Burton, 1973; McDonald y McLunghlin, 1982; Hagebo y Rey, 1984; Cruces, 1986; Kremling y Wenck, 1986; McDonald et al., 1986; Clementson y Wayte, 1992*). Este método ofrece bastantes ventajas, sobre la preservación por adición de sustancias extrañas, en que es simple y evita la posibilidad de contaminación o interferencia por la adición de preservativos. Los estudios más recientes sobre los efectos de la congelación sobre las muestras dan como resultado una ligera disminución de los valores de concentración de nitratos y fosfatos al menos durante seis meses, siendo la disminución de la concentración para los fosfatos mayor a partir de los cuatro meses. El efecto es inapreciable para los valores de concentración de silicatos, en los rangos de salinidad encontrados en el área de trabajo. Se produce una mayor variabilidad en las muestras de aguas superficiales debido a la mayor actividad biológica, y en general un

aumento de la varianza, teniendo esto en cuenta, siempre se han analizado con anterioridad las muestras más superficiales, en casos donde ha sido necesario almacenar las muestras durante un período relativamente largo.

Se ha realizado un seguimiento de la temperatura de congelación para comprobar que efectivamente durante todo el período que las muestras debían quedar almacenadas la temperatura era inferior a  $-18$  y  $-20^{\circ}\text{C}$ . A este fin se introduce en una botella de muestreo del lote, un registrador autónomo de temperatura, que permite un seguimiento continuo del conjunto de las muestras. Un ejemplo se da en la figura 3-5, dónde se puede observar que se mantiene prácticamente constante a  $-28^{\circ}\text{C}$ .

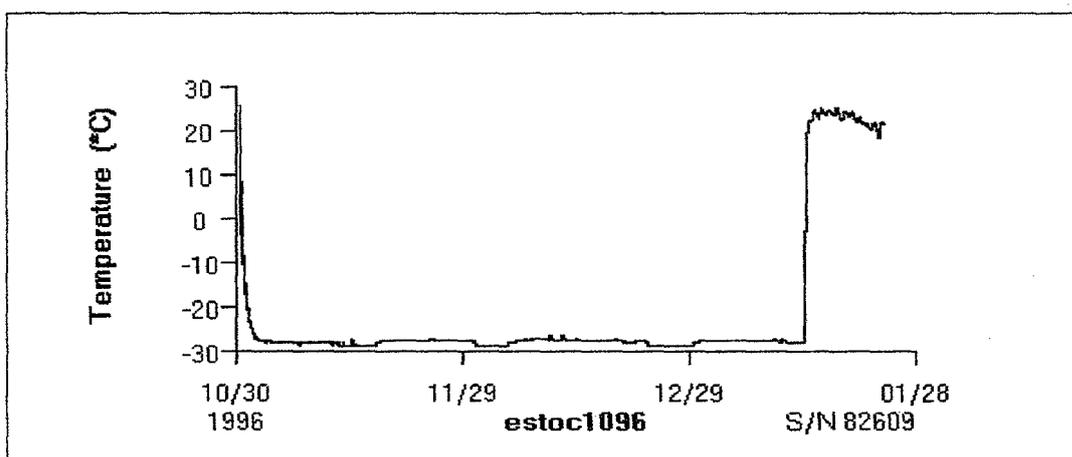


Figura 3-5. Registro de la temperatura de congelación de una muestra tomada e inmediatamente congelada en la estación ESTOC en octubre de 1996 y descongelada para su análisis en enero de 1997.

### 3.2.2.- ANÁLISIS AUTOMÁTICO DE NUTRIENTES.

El análisis automático puede ser vital para muchos estudios marinos, dado que los resultados analíticos pueden estar disponibles en un corto período de tiempo después del muestreo, y con un mínimo error. En esta línea se han desarrollado diferentes técnicas para el análisis automático de micronutrientes en agua de mar que sustituyeron a los análisis rutinarios (Skeggs, 1957; Brewer y Riley, 1965; Henriksen, 1965; Bernhard y Macchi, 1965; Armstrong et al., 1967; Ballester, 1968; Strickland y Parsons, 1968; Technicon, 1970; BRAN+LUBBE, 1971; Skalar, 1990).

En el Departamento de Oceanografía del Instituto Canario de Ciencias Marinas, se han usado dos Autoanalizadores de Flujo Continuo Segmentado (AFCS), los sistemas Technicon Autoanalyzer II® (AA-II) y Skalar® SAN plus Segmented Flow Analyser, para la determinación de las concentraciones en agua de mar de ácido silícico, fosfato, nitrato+nitrito y nitrito. Las metodologías químicas empleadas son los métodos espectrofotométricos utilizados para la determinación rutinaria de nutrientes, modificados por la especificidad de los instrumentos utilizados. Este tipo de instrumentación aplicada al análisis de nutrientes inorgánicos en agua de mar puede considerarse hoy en día estándar y se encuentra recogida como tal en los manuales genéricos (*Strickland y Parsons, 1972; Grasshoff et al., 1983; etc.*)

Una alternativa podría ser la utilización de un sistema de análisis de inyección en flujo. Aunque se han utilizado, de manera amplia, para la determinación de varias especies orgánicas e inorgánicas en agua, sus aplicaciones al agua de mar son limitadas. A partir de la utilización de *Anderson (1979)* para la determinación de micronutrientes en agua de mar, se adaptaron diferentes métodos para la determinación de algunas especies químicas en agua de mar, especialmente constituyentes aniónicos y especies orgánicas. Trabajos como el desarrollado por *Shpigun et al. (1992)* permiten considerarlo como una de las más prometedoras metodologías analíticas para la automatización de procedimientos químicos de rutina, dando una buena reproducibilidad de las medidas. Sin embargo, presenta entre otras desventajas, el tiempo que es necesitado para la inyección de cada muestra.

Actualmente se tiende hacia un análisis continuo, la disponibilidad de instrumentos de muestreo de este tipo para propiedades físicas y biológicas (conductividad, temperatura, presión, fluorescencia de pigmentos y transmisión de luz) ha cambiado radicalmente el entendimiento de los procesos oceanográficos, sin embargo, los instrumentos capaces de medir continuamente las concentraciones de elementos químicos disueltos no están disponibles fácilmente. Sólo se han desarrollado sensores electroquímicos para medidas in situ de oxígeno disuelto (*Foyn, 1965*) y pH (*Ben-Yaakov y Kaplan, 1968*). Las medidas realizadas con estos sensores electroquímicos han mostrado estructuras de pequeña escala (*Kester et. al., 1973*), que podrían perderse al muestrear

mediante técnicas convencionales hidrográficas. La disponibilidad de instrumentos capaces de medir la concentración de nutrientes disueltos y de elementos químicos traza "in situ" con alta resolución, es de gran utilidad, debido a la aplicación inmediata que tienen en el estudio de un ancho rango de procesos oceanográficos que incluyen estudios de flujos químicos a través de la columna de agua y desde sedimentos, transformaciones químicas, factores reguladores de la producción primaria y circulación oceánica.

Inicialmente las determinaciones continuas de nutrientes se realizaron sólo en la capa fótica o en aguas costeras y consistían en sistemas de medición continua que simultáneamente a la medida de temperatura, conductividad y presión mediante CTD, y/o fluorescencia, y/o sensor de oxígenos, bombeaban agua a cubierta que hacían pasar por un autoanalizador de nutrientes tal como el *Technicon* (Nagata y Kitani, 1989; Jones et al., 1991).

En la actualidad los analizadores automáticos de nutrientes están en desarrollo, comenzándose por la determinación de nitrato. En este sentido podemos citar a Johnson y colaboradores (1989), quienes desarrollaron un analizador químico sumergible (Scanner), capaz de medir concentraciones de elementos químicos disueltos "in situ" por análisis colorimétrico, hasta una profundidad de 2000 m. El Scanner usa un análisis en flujo continuo no segmentado múltiple para recoger la muestra, añade los reactivos y formula la especie analítica al detector. Daniel et al. (1995) desarrollaron un analizador de inyección de flujo sumergible para nitratos+nitritos hasta 300 m y apuntan la posibilidad de modificarlo para la determinación de un amplio rango de nutrientes.

El Departamento de Oceanografía del ICCM llevó a cabo el anclaje de un sensor de nitrato durante la campaña oceanográfica POSEIDON 233, llevada a cabo en septiembre de 1997. El anclaje se realizó a una profundidad de 870 m, en la posición 28° 44.3'N y 13° 17.9'W. El sensor de nitrato había sido desarrollado por Valeport, como Modelo SUV-6, en conjunción con el Centro Oceanográfico de Southampton. Consiste en un espectrómetro que mide absorción a seis longitudes de onda en la región Ultra Violeta del espectro, entre 205 y 280 nm, pues es conocido que bajo ciertas condiciones, algunas de estas longitudes de onda pueden ser usadas para medir concentración de nitrato en

agua de mar. A partir de ensayos se ha demostrado que es necesario incluir en la calibración el nivel de orgánicos en el agua mientras que los efectos de la temperatura y presión son despreciables. El sensor se mantuvo operativo durante doce días, recogiendo cuatro medidas diarias.

Se han desarrollado asimismo métodos para la determinación de concentraciones nanomolares, de interés en estudios más detallados de la capa superficial del mar. *Oudot y Montel (1988)* desarrollaron un método para medir concentraciones de nitrato + nitrito en este rango con gran sensibilidad, similar a la obtenida por *Garside (1982)* con una técnica de luminiscencia de alta precisión mucho más lenta. Su método consiste simplemente en una modificación de los métodos clásicos automáticos de determinación de nitrato+nitrito, basada principalmente en disminuir la dilución de la muestra con los reactivos y amplificar la señal de salida al colorímetro. *Pérez-Marrero (1993)* desarrolló un método de alta sensibilidad para la determinación de nitritos utilizando la técnica desarrollada por *Oudot y Montel*.

*Karl (1992)* elaboró un método simple para la determinación precisa de concentraciones nanomolares de fósforo soluble reactivo y fósforo total disuelto en ambientes marinos ologotróficos y de aguas naturales que ha sido utilizado en la US JGOFS Hawaii Ocean Time-Series (HOT) Station ALOHA, en el Océano Pacífico Norte. A través de su método obtienen concentraciones de fósforo soluble reactivo en la capa de mezcla desde 30 a 100 nM, con una variabilidad temporal sustancial y una precisión de 1 a 3 %. El método se basa en el traslado cuantitativo de fósforo desde solución por la formación in vitro de brucita  $Mg(OH)_2$ , iniciada por la adición de NaOH. El precipitado es sometido a centrifugación, y bien disuelto en ácido clorhídrico para la determinación de fósforo soluble reactivo, o hidrolizado (8 M HCl, 80°C, 1 h) y una vez seco convertido a cenizas (450°C, 3h) para la determinación de fósforo total disuelto, ambos procedimientos se completan mediante reacción con los reactivos del modelo estándar de *Murphy y Riley (1962)*.

### **3.2.2.1.- DESCRIPCIÓN DE LOS AUTOANALIZADORES DE FLUJO CONTINUO.**

Un Autoanalizador de Flujo Continuo Segmentado dispone, como primer componente, de un muestreador automático que introduce muestras de agua de mar en el sistema analítico a intervalos precisos. Las muestras son separadas por la introducción de cortos períodos de tiempo de lavado consistentes en agua destilada carente de nutrientes. El efecto de este lavado es disponer de un marcador de baja concentración, entre muestras y entre disoluciones patrón, y sirve asimismo para dar un pequeño lavado constante al sistema. Con este método de lavado entre muestras se consigue que las derivas de la línea base como consecuencia de la alta concentración salina de las muestras y de la acumulación de residuos en el circuito sean menores, y la desaparición del solapamiento entre muestras de concentraciones muy diferentes, que en general, se trata también de evitar con una adecuada ordenación de las muestras por niveles en el muestreador. En las configuraciones disponibles en el Departamento de Oceanografía del ICCM, los muestreadores tienen una capacidad para cuarenta muestras.

Una bomba peristáltica multicanal, mezcla muestra y reactivos químicos en una corriente que fluye continuamente hacia un análisis colorimétrico automático. Se reducen así errores técnicos principalmente por tratamiento de las muestras y disoluciones patrón exactamente igual y por precisión en el tiempo y proporción de la adición de reactivo. Los tiempos necesarios para las reacciones químicas se obtienen pasando las soluciones a través de un sistema de espirales de vidrio. El flujo continuo es segmentado mediante pequeñas burbujas de aire (en general en relación 1:3 a 1:4 aire-líquido) para disminuir la mezcla de muestras adyacentes y aumentar la mezcla de los reactivos con la muestra, las burbujas se retiran del flujo a la entrada de la célula de medida del colorímetro. En el canal de nitratos las burbujas de aire son suprimidas antes de entrar la mezcla muestra-cloruro amónico a la columna reductora. El canal de fosfatos incluye un baño termostático.

Mediante una química adecuada se obtienen las soluciones coloreadas cuya absorbancia es proporcional a la concentración de nutrientes. Entonces estas disoluciones

de color se hacen pasar, para medir su absorbancia, a colorímetros similares en principio a los usados en los análisis espectrofotométricos de rutina. La luz de la longitud de onda más adecuada se consigue mediante lámparas incandescentes y filtros de interferencia. La salida del colorímetro es un voltaje analógico proporcional a la absorbancia. Los resultados se obtienen a través de un registrador o PC e impresora.

Una diferencia fundamental entre los procedimientos manuales de rutina y el AFCS es que en este último no se requiere un desarrollo completo de color, con lo que se ahorra un tiempo considerable. Dado que todas las disoluciones patrón y las muestras se bombean hacia el sistema a la misma velocidad en proporción constante, todas presentan virtualmente idéntico grado de desarrollo de color. Sin embargo, este aspecto puede introducir errores desde cualquier factor que afecte la cinética de desarrollo de color como por ejemplo la temperatura del laboratorio que históricamente ha causado serios problemas con los análisis de ácido silícico en particular.

Las consideraciones operacionales y químicas se aplican a los dos sistemas utilizados, Technicon y Skalar. Ambos dan "resultados comparables" de acuerdo con la precisión para análisis de rutina especificada por WOCE (*Gordon et al., 1993*), para análisis de muestras de agua de mar, como será demostrado posteriormente.

El sistema Skalar tiene las ventajas de mayor velocidad, menor tasa de consumo de reactivos y de muestras de agua de mar, mayor integración de los canales, y algo menos de espacio requerido. El Technicon es un sistema muy robusto (característica de vital importancia a la hora del embarque) y de probada eficacia en análisis automático de muestras de agua de mar. Pero de entre las ventajas de Skalar frente a Technicon destaca, con diferencia, el fotómetro que elimina las interferencias debidas a diferencias en la matriz. Las medidas se realizan sobre la base del principio de colorimetría. El resultado de la corrección automática es archivado después de pasar a través de la célula de flujo. Las señales son automáticamente sustraídas desde los dos filtros seleccionados para los haces de luz.

El principio (figura 3-6) es el siguiente: Una lámpara halógena emite luz sobre la mitad de un espejo transparente después de pasar una lente de enfoque y una célula de flujo. El espejo divide la luz en dos porciones equivalentes, de las cuales una pasa con un ángulo de 90 grados desde el haz de luz y la otra pasa en dirección recta. Cada uno de estos dos rayos de luz, atraviesa un filtro de interferencia de una longitud de onda específica y entran a la fotocélula. La selección de las dos longitudes de onda está basada en el procedimiento químico adaptado. La longitud de onda de medición será aquella longitud de onda a la que la absorbancia del compuesto coloreado es máxima, y la longitud de onda de corrección, aquella a la que la absorbancia del compuesto coloreado es mínima. Ambas señales son comparadas y sustraídas para eliminar el efecto de la matriz en la medida.

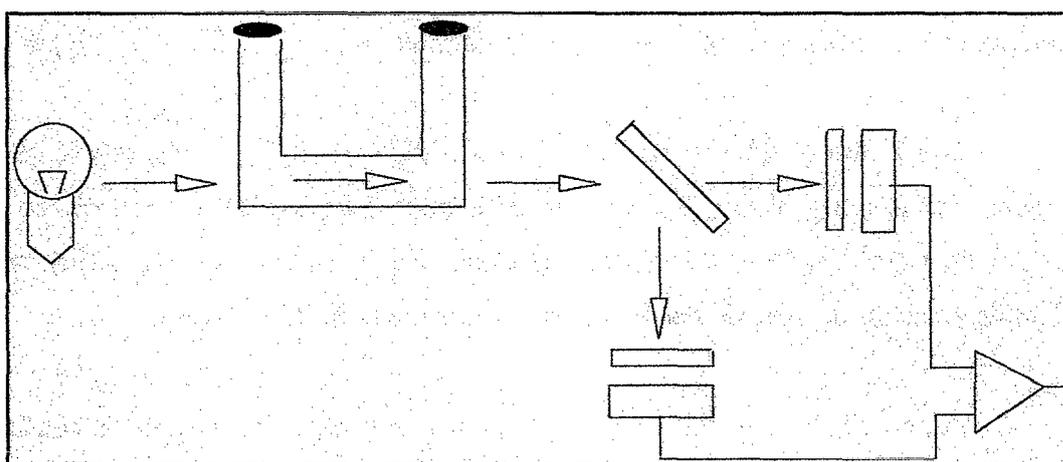


Figura 3-6. Principio del fotómetro del Skalar SAN plus Segmented Flow Analyser.

En el Technicon, la corrección del efecto de la matriz se realiza de forma continua en la misma longitud de onda de medida, utilizando dos cubetas, una por dónde pasa la muestra y otra permanentemente llena de agua destilada. Dada esta peculiar geometría de la célula de flujo, soluciones con idénticas absorbancias pero diferentes índices refractivos (salinidad) dan resultados diferentes. Como la solución de lavado no tiene un índice de refracción igual la de la muestra, es necesario corregir cada muestra.

### 3.2.2.2.- CONDICIONES DE TRABAJO Y MÉTODO DE OPERACIÓN.

La química analítica utilizada permite obtener medidas de concentración de nutrientes de alta calidad. Esto requiere una gran atención a los detalles y un escrupuloso seguimiento del funcionamiento del AFCS.

Los análisis se realizan en situación de equilibrio físico por homogeneización en el fluido entre las muestras y los reactivos, y químico, por disponer de las condiciones específicas suficientes. Las disoluciones patrón y los reactivos se introducen al sistema de análisis en concentraciones prefijadas. Antes de comenzar cada análisis se realiza la estabilización del sistema pasando solamente agua destilada durante el tiempo necesario para obtener una línea base estable y a continuación se procede a la obtención de una nueva línea base estable con los reactivos. Del mantenimiento del sistema en perfectas condiciones de limpieza depende en gran medida el éxito de los análisis. El lavado del sistema se realiza diariamente empleando agentes especiales de lavado a las concentraciones adecuadas.

Se emplea siempre como agua de lavado y línea base, así como para la preparación de las disoluciones patrón y reactivos, agua destilada obtenida siempre en el momento de su utilización mediante un sistema Milli-Q (marca registrada de Millipore Corporation). Se desechó la posibilidad de utilizar agua salada artificial, en el Skalar porque el principio del fotómetro hace innecesaria su utilización y en el Technicon porque aunque minimiza los efectos de los fuertes cambios de concentración, produce mayores derivas de las líneas base y se requiere un aclarado más frecuentes del sistema. Una excepción la constituyen los análisis de nitratos+nitritos realizados mediante el Technicon en 1996 en los que se utiliza agua salada, de bajo contenido en nutrientes, como agua de lavado y línea base, y para preparación de disoluciones patrón, no observándose diferencias significativas.

Se utiliza el método de lavado entre muestras, en el Skalar en relación 60:60 muestra-lavado con velocidad de 30 muestras a la hora (relación 60:80 muestra-lavado y velocidad de 25 muestras a la hora, se hizo necesaria para muestras de alta concentración

con determinadas metodologías). En el Technicon se utilizan relaciones que varían entre 6:1 muestra-lavado con 30 muestras a la hora y 1:1 muestra-lavado con velocidades entre 15 y 20 muestras a la hora.

La columna de Cd-Cu es un elemento del circuito que requiere una especial atención. Los gránulos de cadmio se tratan con sulfato de cobre para efectuar una reacción de desplazamiento resultante en una superficie cubierta de cobre, la superficie del metal se activa para efectuar la reducción heterogénea de nitrato a nitrito con oxidación del metal cadmio, se produce una célula galvánica con cobre como cátodo que lleva el potencial de reducción del sistema desde -0.403V para Cd/Cd<sup>2+</sup> a -0.740V. Una columna recién preparada y recién colocada reduce con un 100% de eficiencia. El cadmio oxidado es complejado y trasladado con cloruro amónico para restaurar la superficie activa, pero con el tiempo la eficiencia disminuye (*Strickland y Parsons, 1968*). La tasa de disminución indudablemente varía con la concentración de la muestra, grado de oxigenación de éstas y reactivos. El deterioro de la columna es visible por disolución del Cd que conduce a fallos o vacíos que pueden causar un remanente de la muestra y decoloración. En esta etapa la columna debe ser reemplazada y la eficiencia de reducción podría ser 80-85%, una introducción inadvertida de aire podría causar un efecto mucho más rápido en la reducción de la eficiencia (*Garside, 1993*). Se realiza un control diario de la eficiencia de reducción de forma que la columna es reemplazada en cuanto la eficiencia es inferior a un 85 %.

La longitud y diámetro interno de la columna afectan a su período de actividad (*Mouriño y Fraga, 1985; Mostert, 1988*). Según *Ballester et al. (1972)* las dimensiones de la columna propuesta por *Strickland y Parsons (1968)*, provocan una excesiva mezcla de la muestra (que deteriora la secuencia y redondea los máximos) y un tiempo de respuesta muy largo, para atenuar estos inconvenientes utilizaron una columna de pequeñas dimensiones (10 cm. de longitud y 0.4 cm de diámetro interior). También afectan al rendimiento de la columna la forma de preparar la solución Buffer y la solución de activación (*Van Staden et al., 1986; Mostert, 1988*). Las columnas utilizadas en la presente tesis consisten, para el Technicon, en un tubo de vidrio de unos 15 cm de longitud y 0.3 mm ID, y para el Skalar, en un tubo de vidrio en forma de U de unos 36

cm de longitud y 0.3 mm de diámetro interno relleno de cadmio granular menor de 0.3 mm, preparando el Buffer de diferente forma según determinemos concentraciones bajas (0-12  $\mu\text{mol/l}$ ) o altas (12-35  $\mu\text{mol/l}$ ). La columna tiene una vida media de unas 1500 muestras si las concentraciones de nitrato no exceden repetidamente 20  $\mu\text{mol/l}$  de nitrato.

El "error salino", o efecto de la salinidad, consecuencia de la influencia que la variación de la fuerza iónica tiene en los equilibrios, es tenido en cuenta representando un factor de corrección a aplicar a los datos obtenidos con el Technicon. Atlas et al. (1971) trabajando con el Technicon Autoanalyzer<sup>®</sup> AAI, fue el primero en llegar a ser consciente de que debido a la peculiar geometría de la célula de flujo en el colorímetro, soluciones con idénticas absorbancias pero diferentes índices refractivos (salinidad), dan resultados ampliamente diferentes. Los autores cuantificaron este efecto para nitrato, ácido silícico (despreciable) y fosfato (0.02  $\mu\text{M}$ ). Sus experimentos demostraron que el efecto era más marcado con el modelo AAI, sin embargo, no dieron detalles experimentales.

Posteriormente, Treguer y Le Corre (1975) propusieron el siguiente método para lo que ellos llamaron "turbidez": obtuvieron una línea base sin reacción de color reemplazando molibdato amónico y ácido ascórbico por sulfúrico y agua destilada respectivamente. Para agua de mar con salinidad de 35 y filtrada a través de 0.45  $\mu\text{m}$ , calcularon un factor que sustrajeron a todas las muestras, sin embargo este factor es diferente para cada célula de flujo y depende de su orientación y del "standar calibre".

Froelich y Pilson (1978) mostraron que el error sistemático de la absorbancia en un colorímetro de Technicon, debido a procesos de refracción sobre las paredes de entrada y salida de la cubeta, eran proporcionales a la salinidad de la muestra de agua de mar. Los autores detallaron el problema pero las soluciones que propusieron no eran adecuadas para su aplicación a bordo de un barco, como resultado de su trabajo construyeron un gráfico de corrección de índices de refracción y obtuvieron un error sistemático de 0.2 $\mu\text{M-P}$  a 35 para la determinación de fosfato.

Mostert (1988) optó por utilizar una solución de lavado de índice refractivo similar a la de las muestras analizadas para eliminar la necesidad de corregir cada muestra. El autor consideró que para eliminar el efecto de refracción, todas las muestras debían pasarse sin que el oxidante fuese añadido y que los picos obtenidos debían sustraerse de los picos de muestra. Oudot y Montel (1988) calcularon el error salino como la diferencia entre la absorbancia del agua de mar usada como agua base y el agua desionizada sin reactivos. El método propuesto por Alvarez-Salgado (1992), tiene la ventaja (compara agua de mar cero en nutrientes con agua de mar baja en nutrientes con la que prepara los reactivos, ambas deben tener igual índice de refracción) de que reemplaza sólo el molibdato por un compuesto similar que no produce color pero contribuye al cambio en el índice de refracción, obteniendo así una señal para el cambio del índice de refracción que está más cercana a la señal que es producida en ese momento por las muestras.

Siguiendo la metodología *WOCE* se chequeó el cumplimiento de la Ley de Beer, aunque los métodos analíticos utilizados son suficientemente lineales. La absorbancia observada a una longitud de onda particular (longitud de onda de máxima absorción) es proporcional a la concentración de la muestra.  $A = \epsilon C l$ , donde  $A$  es la absorbancia,  $\epsilon$  la absorptividad molar,  $C$  es la concentración de la muestra y  $l$  la longitud de la cubeta. Para cada análisis se realiza un control de la linealidad por representación de las absorbancias de disoluciones patrón, en todo el rango de concentración, frente a la concentración y se observa que se ajusta a una recta con coeficiente de correlación próximo a 1.

### 3.2.3.- MÉTODOS ANALÍTICOS.

#### 3.2.3.1.- DETERMINACIÓN DE NITRITO.

El mar contiene pequeñas cantidades de compuestos de nitrógeno inorgánicos y orgánicos, disueltos o particulados. El nitrato, el nitrito y el amonio son las principales formas inorgánicas que en adición al  $N_2$  se encuentran en agua de mar,  $NO_2^-$  (0.1 a 50  $\mu M$ ),  $NO_3^-$  (1 a 500  $\mu M$ ) y  $NH_3 + NH_4^+$  (1 a 50  $\mu M$ ). Pequeñas cantidades de óxido

nitroso, hidroxilamina, e iones hiponitrito también pueden existir. La dificultad al estudiar los compuestos de nitrógeno está en que pueden encontrarse en nueve estados de oxidación diferentes (Riley y Chester, 1971; Spencer, 1975; Millero, 1996). Se determina la concentración de nitrito+nitrato entendiéndose por nitrito: ión nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , reactivo disuelto, y por nitrato: ión nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , reactivo disuelto.

El nitrito se analiza tratando la muestra de agua de mar con una amina aromática (sulfanilamida), el ión diazonio resultante es complejado con una amina aromática secundaria (n-1-naftiletildiamina) para dar un compuesto diazo de un color intensamente rosa (reacción clásica de *Griess-Ilosvay* donde ácidos nitrosos son convertidos a compuestos "azo" altamente coloreados, en la que se basan bastantes métodos para la determinación de nitrito en agua).

La cantidad de diazo-compuesto formado es proporcional a la concentración de nitrito en el rango 0-10  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  (Grasshoff et al., 1983), el máximo de absorción se sitúa a 543 nm, se alcanza rápidamente y es bastante estable, presenta escasa variabilidad con la salinidad, con la temperatura y frente a pequeños cambios en la concentración de reactivos. Strickland y Parsons (1972) consideran este método de gran utilidad, preferible a otros de mayor sensibilidad (Celardin et al., 1974) pero que son afectados por cambios en las condiciones de reacción (Riley, 1975).

El rango de detección del método es de 0.01 a 2.5  $\mu\text{g-at}/\text{l}$ . La precisión para n determinaciones en el nivel de 1  $\mu\text{g-at}/\text{l}$  es  $\pm 0.032/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at}/\text{l}$  y  $\pm 0.023/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at}/\text{l}$  en el nivel de 0.3  $\mu\text{g-at}/\text{l}$ .

La adaptación al sistema de flujo continuo se realiza utilizando una cubeta de 5 cm de paso de luz con un filtro de 540 nm en el Technicon y en el Skalar una cubeta de 5 cm también, pero dos filtros, uno de la longitud de onda de máxima absorción 540 nm y otro de referencia a 620 nm.

Se comprueba la turbidez de las muestras dado que puede ser la fuente de error más probable, sobre todo al trabajar con valores bajos de concentración (*Grasshoff et al., 1983*).

### 3.2.3.2.- DETERMINACIÓN DE NITRATO.

Dada la importancia de este parámetro en el estudio del mar, y en especial, de los fenómenos ligados a la productividad fitoplanctónica, han sido muchos los intentos de poner a punto una metodología lo más perfecta posible. Se debatió durante mucho tiempo entre usar métodos de medida directa del ión nitrato o su reducción a nitrito para, posteriormente, utilizar algunas de las modificaciones del método de Griess-Ilosvay. En el primer sentido, las adaptaciones de los métodos utilizados para análisis en aguas dulces tropezaron con la interferencia derivada de la alta concentración de cloruros (*Hartley y Asai, 1965*), que también dificultaba la utilización de electrodos selectivos (*Langmuir y Jacobson, 1970*). Los métodos que implicaban la utilización de alta concentración de sulfúrico (*Armstrong, 1963*) añadían a las limitaciones específicas, las derivadas de su uso a bordo cuando era necesario. Finalmente, se impusieron los métodos basados en la reducción de los nitratos a nitritos mediante una columna rellena de cadmio en polvo o una amalgama de Cadmio y la posterior determinación del nitrito como tal, desestimando los métodos que usaban reducción en medios homogéneos (*Mullin y Riley, 1955a*) por ser lentos, no cuantitativos y sensibles a las condiciones externas (*Grasshoff et al., 1983*). Los métodos descritos por *Chow y Johnstone (1962)* basados en una reducción mediante zinc en polvo, presentaban los inconvenientes derivados de involucrar una solución agitada magnéticamente en un baño de hielo seguida de filtración.

*Strickland y Parsons (1972)*, alcanzaron un nivel de perfeccionamiento bastante satisfactorio. Su procedimiento, comúnmente aceptado, está basado en el método de *Morris y Riley (1963)* pero usando cloruro amónico como sugerencia de *Grasshoff (1964)* y reemplazando la columna de cadmio-mercurio por una columna de cadmio-cobre basándose en el trabajo de *Wood, Armstrong y Richards (1967)*. La reducción de nitrato a

nitrito es casi completa y el método es probablemente tan sensible como puede serlo en la práctica un procedimiento espectrofotométrico de rutina.

En el método de *Morris y Riley (1963)*, la superficie activa es preparada por amalgamación con una sal de mercurio y la eficiencia de reducción máxima es del  $91\pm 1\%$ . El uso de una superficie de cadmio activada para efectuar la reducción heterogénea de nitrato a nitrito para su determinación colorimétrica por diazotización fue atribuida a *Potzl y Reiter (1960)* por *Wood et al. (1967)* quienes llegaron a una reducción del 98 % con un tiempo de vida de meses sin declinar la eficiencia de reducción.

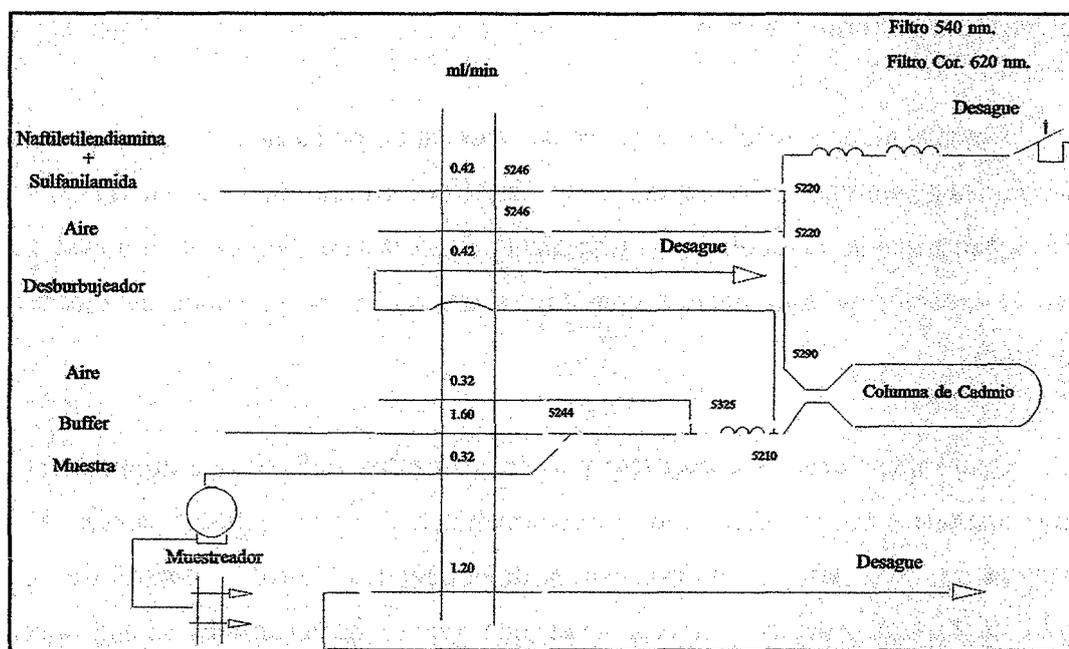


Figura 3-7. Diagrama de flujo del canal de nitratos+nitritos del Skalar SAN plus Segmented Flow Analyser.

El rango de detección del método es de 0.05 a 45  $\mu\text{g-at/l}$ . La precisión para  $n$  determinaciones en el nivel 20  $\mu\text{g-at/l}$  es  $\pm 0.50/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at/l}$  y  $\pm 0.05/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at/l}$  en el nivel 1  $\mu\text{g-at/l}$ .

Trabajos como los de *Stainton (1974)* ó *Hydes-Hill (1985)* son intentos poco fructíferos de sustituir la columna de Cu-Cd por otra de más fácil preparación. Un resumen de las condiciones óptimas de preparación y trabajo de la columna y una

discusión de la química involucrada es detallado en *Nydahl (1976)*. Otros autores han optado por la reducción de nitrato a nitrito mediante hidrazina (*Bower y Holm-Hansen, 1980; Kempers y Van der Velde, 1992*).

En nuestro trabajo, el método automático utilizado, una adaptación del método manual, es exactamente el mismo que el de nitritos, salvo por la columna de reducción y la entrada para el cloruro amónico. Lo que en la práctica lleva a un montaje con una llave de cuatro vías que permite que el flujo pase o no a través de la columna. El uso del mismo sistema permite controlar adecuadamente las pérdidas de poder reductor de la columna Cu-Cd y su corrección, al comparar las señales correspondientes a la misma concentración de nitrito y nitrato.

Algunos autores señalan márgenes de error salino de hasta 19% (*Brewer y Riley, 1965; Lodes y Glibert, 1977*) mientras otros (*Strickland y Parsons, 1972; Grasshoff et al., 1983*) señalan que la metodología no está afectada por la variación de la salinidad. En el rango de variación de la salinidad encontrado en este trabajo no se evidencian efectos por error salino.

Como interferencias específicas pueden citarse los sulfuros que normalmente en aguas naturales no se dan sino excepcionalmente. *Olson (1980)* señala la alta concentración de fosfato como desactivador de la columna Cu-Cd, el umbral de los 2.5  $\mu\text{mol/l}$  de fosfato señalado por este autor rara vez se ha alcanzado en las muestras analizadas.

### **3.2.3.3.- DETERMINACIÓN DE FOSFATO.**

El fósforo se presenta en el agua de mar en formas disueltas y particuladas. En las aguas superficiales encontramos fosfatos orgánicos que aunque no han sido identificados, indudablemente están relacionadas con los productos de descomposición y excreción de organismos marinos, azúcares fosfato, fosfolípidos, fosfonucleótidos, y sus productos hidrolizados, ésteres fosfato (enlaces O-P) y ácidos aminofosfóricos (enlaces C-P).

El fósforo inorgánico disuelto existe enteramente como productos ionizados de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , con esta distribución, 87% de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 12% de  $\text{PO}_4^{3-}$  y 1% de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . La fracción de estas formas está controlada por el pH y la composición de las aguas. La especiación de las distintas formas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se puede calcular a partir de las constantes de formación de pares iónicos, dando como resultado que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  está ampliamente libre (92%); el  $\text{HPO}_4^{2-}$  está en un 49% libre, 46% como  $\text{MgHPO}_4$ , y 5% como  $\text{CaHPO}_4$ ; mientras que  $\text{PO}_4^{3-}$  está 27% como  $\text{MgPO}_4^-$  y 73% como  $\text{CaPO}_4^-$ .

Poco es conocido de la naturaleza del fósforo particulado en agua de mar, debe esperarse que las formas particuladas de fósforo inorgánico regulen la concentración máxima de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mediante equilibrios como el del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Dado que el  $\text{PO}_4^{3-}$  puede ser absorbido sobre varias superficies, es posible que se encuentre asociado con material detrítico y minerales (*Riley y Chester, 1971; Spencer, 1975; Millero 1996*). Se determina la concentración de fosfato, entendiendo por tal el ión inorgánico ortofosfato reactivo disuelto,  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

En los años 1920 y 1921, *S. Dénigès*, publicó un método para la determinación de fosfato usando la formación de fosfomolibdeno azul. Este método fue adaptado a los especiales requerimientos de análisis de agua de mar por *Atkins (1923)*. Todos los métodos de determinación de fosfato en agua de mar corrientemente utilizados son variaciones del método de *Dénigès*, se basan en la formación de un complejo fosfomolibdico en medio ácido y su posterior reducción a fosfomolibdeno azul, la extinción de luz del cual es medida. Al menos siete agentes reductores han sido empleados para la formación del fosfomolibdeno azul, de los que los más ampliamente usados son ácido ascórbico, cloruro estannoso y 1-amino-2-naptol-4-ácido sulfónico, éste último desestimado por presentar un comportamiento más complejo al del ácido ascórbico. Los métodos que usaban cloruro estannoso como agente reductor como el de *Burton y Riley (1956)* fueron favorecidos en un tiempo por ser los más sensitivos y dar menores interferencias desde compuestos orgánicos fácilmente hidrolizables. Comparándolos con otras técnicas, sin embargo, presentaban muchos problemas derivados de la inestabilidad del color, la variación de la velocidad de reacción con la temperatura, un importante error

salino e interferencias de arsénico. Una excelente referencia de test comparativos fue descrita por *Jones y Spencer (1963)*.

La introducción del ácido ascórbico para análisis de agua de mar se debe a *Greenfield y Kalber (1955)*, pero los métodos comúnmente utilizados en la actualidad siguen el procedimiento de *Murphy y Riley (1958)*, mejorado en *Murphy y Riley (1962)*, en el que los iones antimonio son incorporados en un reactivo singular consiguiendo así superar a otros métodos en términos de rapidez y facilidad de análisis.

En nuestro caso, la determinación de la concentración de ortofosfato reactivo es llevada a cabo siguiendo a *Murphy y Riley (1962)*. Una alícuota de la muestra es tratada con un reactivo de molibdato que contiene una pequeña proporción de tartrato de antimonio y potasio y con ácido ascórbico. El fosfato forma un complejo azul-púrpura cuya absorbancia es medida a 885 nm en el espectrofotómetro. La reacción probablemente tiene lugar con la formación intermedia de complejos fosfomolibdicos que son reducidos entonces a un heteropoliácido que contiene fósforo, molibdeno y antimonio en la relación 1:12:1 por átomos. La formación de un compuesto en el que el antimonio es incorporado en una relación atómica 1:1 con el fósforo, ocurre rápidamente eliminando problemas asociados con el largo período de desarrollo de color que es necesario en ausencia de antimonio.

El rango de detección del método es de 0.03 a 5  $\mu\text{g-at/l}$ . La precisión para  $n$  determinaciones en el nivel 3  $\mu\text{g-at/l}$  es  $\pm 0.03/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at/l}$  y  $\pm 0.02/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at/l}$  en el nivel 0.3  $\mu\text{g-at/l}$ .

La metodología empleada en el sistema automático es prácticamente la original adoptada por *Strickland y Parsons (1972)*, tiene cierta tendencia a derivar la línea base como consecuencia de la formación de un precipitado fino en el interior del sistema (*Treguer y Le Corre, 1975*) y por la adsorción del complejo por las paredes, especialmente si se usa agua de mar como agua de lavado. La utilización de agua destilada minimiza la deriva introduciendo un pico inicial y final en cada señal debido a la diferencia del índice de refracción (*Grasshoff et al., 1983*), lo que hace necesario

augmentar el tiempo de medida a fin de obtener una señal clara entre las dos interferencias. La metodología se ha empleado utilizando una cubeta de 5 cm de paso de luz y filtros de 880 nm en el Technicon, y de 880 nm y 1010 nm en el Skalar.

La acidez final debe ajustarse bien a la metodología ya que su cálculo debe impedir que se produzca la propia reducción del molibdato o la hidrólisis de compuestos orgánicos de fósforo. Según *Jordan y Dinsmore (1985)* las condiciones ácidas usadas en el método de *Murphy y Riley (1962)* pueden hidrolizar ésteres lábiles y fosfatos condensados, complejos metal-ortofosfato desintegrados, óxidos metálicos hidratados, coloides disueltos que contienen ortofosfato, por lo que la concentración de fósforo soluble reactivo puede ser una sobreestimación de la concentración de ortofosfato. Otros autores como *Burton (1973)* afirman que las condiciones dan una hidrólisis mínima si la acidez es baja pero suficiente para obtener una razonablemente rápida formación de color.

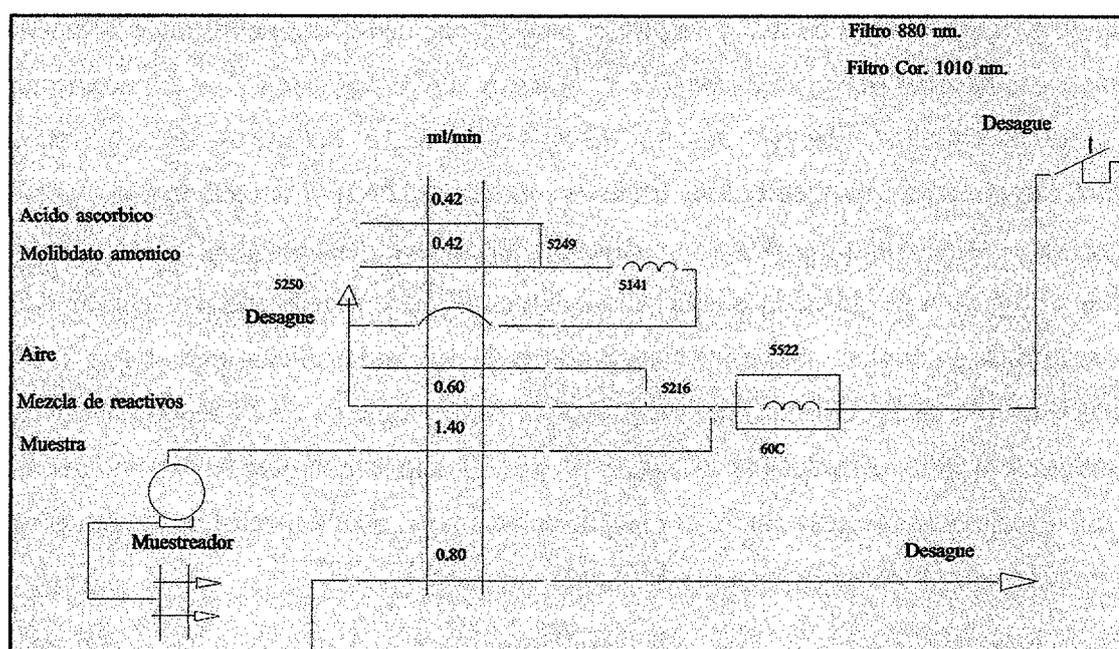


Figura 3-8. Diagrama de flujo del canal de fosfatos del Skalar SAN plus Segmented Flow Analyser.

En la práctica se ha encontrado una variabilidad entre el 5% para los valores en el nivel de  $0.2 \mu\text{g-at PO}_4\text{H}^{2-}\text{-P/l}$ , y 2% para los valores más altos  $2.8 \mu\text{g-at PO}_4\text{H}^{2-}\text{-P/l}$ , lo que fija un umbral de variabilidad significativo, especialmente para los valores más bajos.

La adición de antimonio evita la mayor parte de las interferencias para los valores de concentración en que se encuentran los iones en el agua de mar. El silicato que inicialmente se afirmó que no interfería hasta concentraciones de 10 mg/l (*Murphy y Riley, 1962*), comienza a interferir con un aumento lineal en el tiempo si las lecturas se demoran más de cinco minutos. El error salino es inferior al 1% para salinidades en torno a 36 unidades (*Koroleff, 1983*).

### **3.2.3.4.- DETERMINACIÓN DE ÁCIDO SILÍCICO.**

El silicio en agua de mar puede estar en forma disuelta o particulada. La solubilización del SiO<sub>2</sub> sólido da Si(OH)<sub>4</sub> acuoso que es un ácido débil que puede ionizarse en soluciones acuosas. El ácido silícico no disociado es probablemente la especie más abundante de ácido silícico, teóricamente supone un 80-90 % del ácido silícico presente en agua de mar y su primer producto de disociación constituye la mayor parte del remanente (*Riley y Chester, 1971; Spencer, 1975; Millero, 1996*). Se determina el ácido ortosilícico reactivo disuelto (Si(OH)<sub>4</sub>), aunque polímeros de bajo peso molecular, dímeros, y probablemente trímeros son recuperados por el método dado y sólo largas cadenas de polímeros de más unidades no reaccionan (*Gordon et al., 1993*). Según *Chow y Robinson (1953)* todo el silicato soluble en agua de mar puede ser determinado por este método, incluso con relaciones óxido sódico-dióxido silícico menor que 1. El ácido silícico coloidal en aguas naturales cambia rápidamente desde su forma coloidal y es colorimétricamente detectable. *Isshiki et al. (1991)* demuestran para el Pacífico que el silicio disuelto está presente como “ácido silícico reactivo”, otras especies no pueden estar presentes a concentraciones mayores de unos pocos μmol/l.

Todos los métodos para la determinación de silicio en agua de mar dependen de la formación del ácido silicomolibdico de color amarillo por reacción en medio ácido con una disolución de molibdato. El heteropoliácido silicomolibdico amarillo que se forma en la reacción lo puede hacer en dos isómeros que difieren en el grado de hidratación y forma. El isómero beta que está favorecido a bajos pH es inestable y de muy baja absorbancia molar (*Robinson y Thompson, 1948*) y se transforma lentamente, y en un

proceso irreversible en la forma alfa, de color menos intenso. En condiciones de acidez moderada se produce principalmente la forma alfa (*Truesdale et al., 1979*) no estando bien definida cual es exactamente su constitución, aunque algunos autores señalan el ortomolibdato como la forma dominante (*Liss y Spencer, 1969*). Métodos basados en la medida directa de la absorción de luz a 390 nm, longitud de onda en que la forma beta tiene una absorptividad molar 1.7 veces mayor que la forma alfa (*Grasshoff, 1964*), son mucho menos sensibles y satisfactorios que los basados en la reducción de este complejo a un compuesto azul más intensamente coloreado.

Las metodologías químicas empleadas en la actualidad tienen sensibilidad muy similar independientemente del agente reductor empleado (*Riley, 1975*) que es el que establece diferencias entre los métodos. Una mezcla de metol (p-metil-aminofenol sulfato) y sulfito de sodio fue utilizada por *Mullin y Riley (1955b)*. La reducción por cloruro estannoso da la técnica más sensible según *Strickland y Parsons (1972)*, pero condiciona los intervalos de tiempo, por lo que prefieren usar una débil modificación del método dado por *Mullin y Riley (1955b)*. *Strickland (1952)* llevó a cabo un estudio sobre la química básica de la formación del silicomolibdato.

En nuestro trabajo se sigue a *Grasshoff (1976)*, que utiliza el método más común, desarrollado por *Koroleff (1971)*, usa ácido ascórbico como agente reductor del ácido beta-silibdomolibdico amarillo dando lugar al complejo estable y más absorbente molibdeno azul que es medido espectrofotométricamente a 812 nm. La adición de sulfúrico y oxálico aumenta la diferencia en la velocidad de reacción del fosfato y el ácido silícico con el molibdato y/o destruyen el ácido molibdofosfórico. Esencialmente es el método empleado para el fosfato, cuya interferencia, importante en este método, se inhibe por la presencia de ácido oxálico.

El rango de detección del método es de 0.1 a 140  $\mu\text{g-at/l}$ . La precisión para  $n$  determinaciones en el nivel 100  $\mu\text{g-at/l}$  es  $\pm 2.5/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at/l}$  y  $\pm 0.25/n^{1/2}$   $\mu\text{g-at/l}$  en el nivel 10  $\mu\text{g-at/l}$ .

La aplicación al método de análisis automático es directa, produciendo, dada la inestabilidad de la forma beta del ácido silibdomolibdico, una mejora de la reproducibilidad del método como consecuencia de la elaboración y medida secuenciales propias del autoanalizador. La metodología es empleada utilizando una cubeta de 5 cm de paso de luz y un filtro de 810 nm en el Technicon y de 810 nm y 1010 nm en el Skalar. El error salino aunque inevitable, dada la influencia que la fuerza iónica del medio tiene en la transformación de la forma beta en alfa, en los márgenes de salinidad de éste trabajo se puede considerar siempre inferior al 3% (Grasshoff et al., 1983).

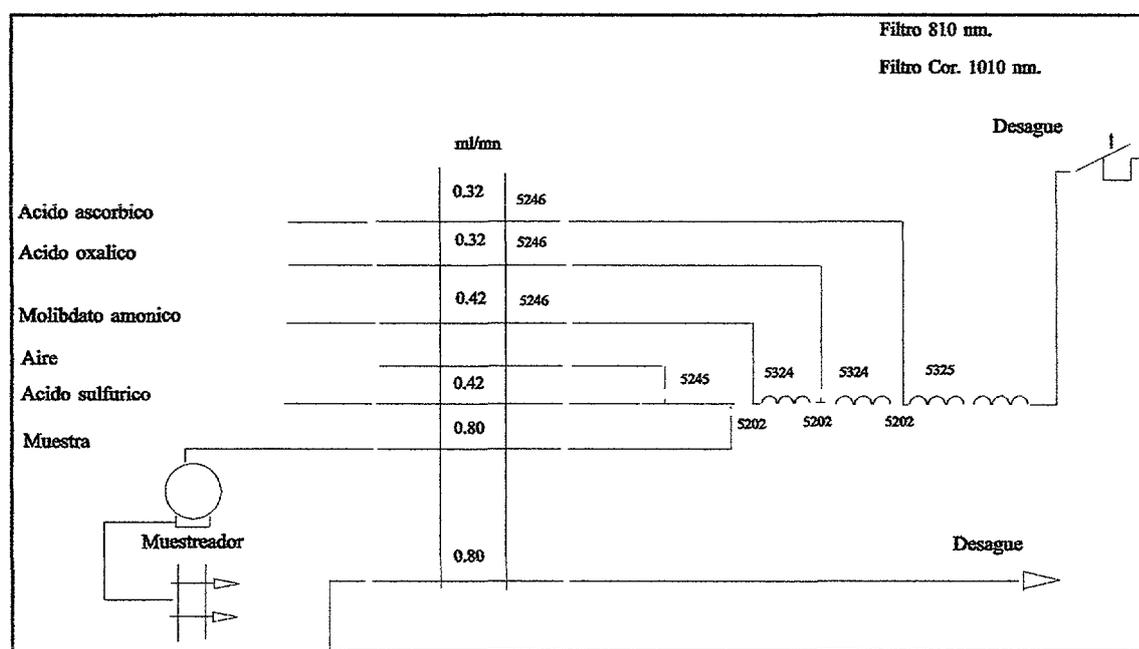


Figura 3-9. Diagrama de flujo del canal de ácido silícico del Skalar SAN plus Segmented Flow Analyser.

Eliminada la interferencia específica del fosfato, no existen otras interferencias para los valores habituales del resto de los elementos presentes, de forma natural, en agua de mar. Se señala en zonas anóxicas el sulfídrico que puede producir efectos sobre el color final. Altas concentraciones de metales como hierro, cobalto o níquel pueden producir adsorciones específicas.

### 3.2.4.- CONTROL DE CALIDAD.

El Departamento de Oceanografía del ICCM mantiene un programa de calibración y monitorización para asegurar la calidad de la determinación de nutrientes utilizando tanto el autoanalizador Technicon Autoanalyzer II® (AA-II) como el Skalar® SAN plus Segmented Flow Analyzer. Se examinan cada una de las posibles fuentes de variabilidad, en la realización del muestreo, dentro de una misma botella oceanográfica y entre botellas diferentes y en la realización de los análisis.

En adición se han realizado comparaciones con grupos externos, para lo cual el laboratorio participa en el programa europeo QUASIMEME Quality Assurance and Laboratory Performance Studies (LPS).

#### 3.2.4.1.- PRECISIÓN DEL MUESTREO.

##### A.- Replicado del muestreo de una misma botella oceanográfica.

Para cada uno de los muestreos realizados en la estación ESTOC se han tomado hasta un máximo de tres muestras de cada botella oceanográfica. La relación de la concentración de nitratos + nitritos, fosfatos y silicatos de cada una de las muestras replicadas tomadas en cada salida respecto a su valor medio, para cada año, es mostrada en la figura 3-10 y los resultados de las correspondientes regresiones en la tabla 3-3.

Año	Parámetro	Nº de muestras	r <sup>2</sup>	a	b
1994	Silicato	405	0.990	7.185E-003	1
	Fosfato	426	0.988	3.576E-003	1
	Nitrato+nitrato	438	0.988	3.153E-002	1
1995	Silicato	296	0.951	6.594E-002	1
	Fosfato	298	0.974	5.060E-003	1
	Nitrato+nitrato	298	0.951	8.724E-003	1
1996	Silicato	329	0.955	3.111E-002	1
	Fosfato	320	0.982	7.160E-003	1
	Nitrato+nitrato	326	0.982	1.113E-002	1

**Tabla 3-3. Resultados de la regresión entre muestras tomadas de una misma botella oceanográfica, coeficiente de determinación=r<sup>2</sup>, punto de corte con el eje x=a, pendiente=b.**

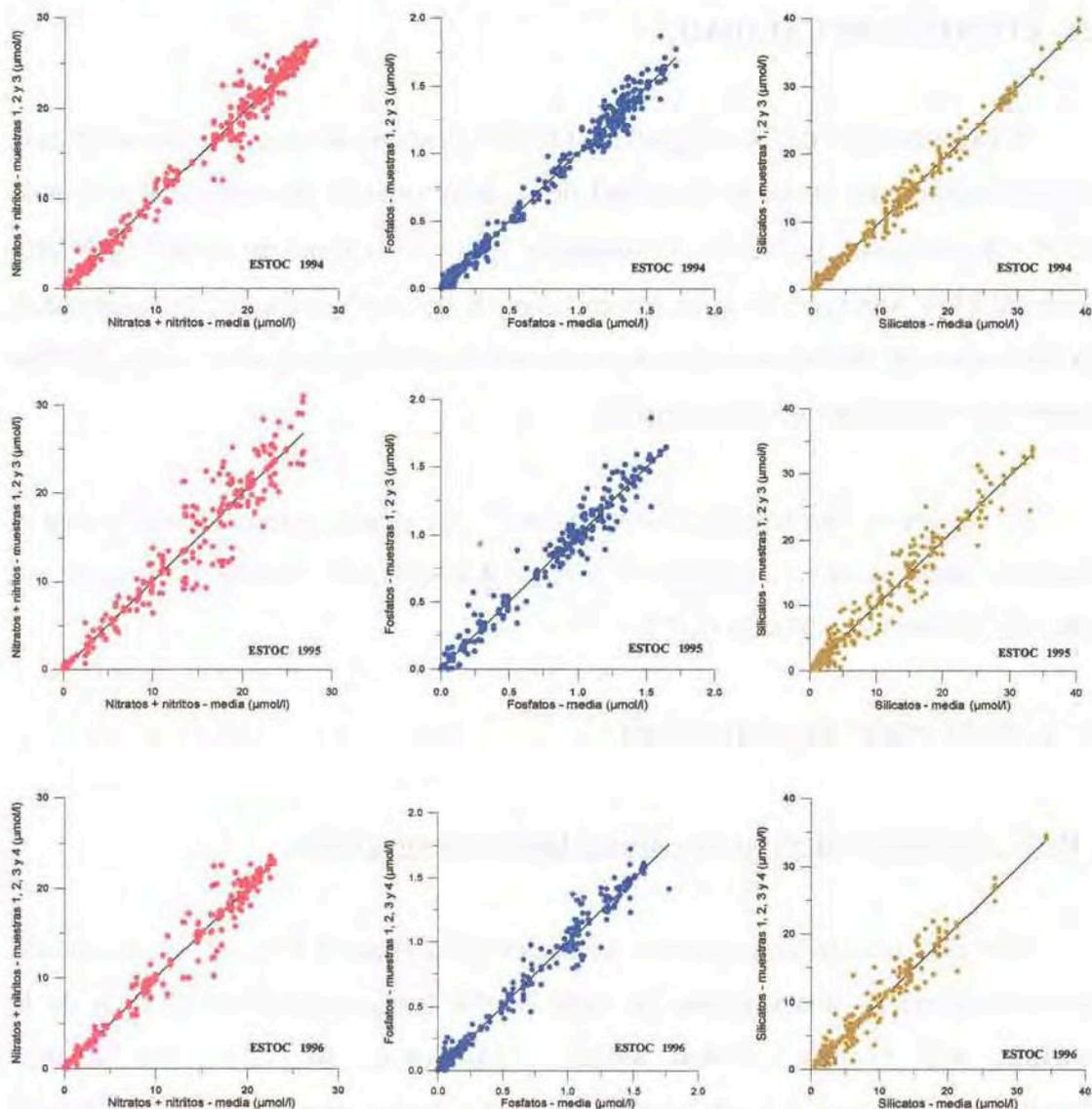


Figura 3-10. Correlación entre la concentración de nutrientes de cada muestra replicada, tomada en ESTOC entre 1994 y 1996, respecto a su valor medio.

El error cometido en la determinación de cada uno de los parámetros analizados, se considera que tiene dos fuentes de variabilidad, el muestreo y la determinación analítica. A partir del cálculo de ambos errores se pretende dar una estimación de la precisión del muestreo y de la precisión del análisis de nutrientes de las muestras tomadas entre 1994 y 1996 en ESTOC.

Una estimación del error cometido en el muestreo es realizada considerando que los valores obtenidos de cada muestra tomada por duplicado  $F_1$  y  $F_2$ , son la suma del valor

real,  $F_v$ , más un error sistemático común a ambas,  $E_{s1}$  y  $E_{s2}$ , más un error aleatorio,  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$ :

$$F_1 = F_v + E_{s1} + E_{a1}$$

$$F_2 = F_v + E_{s2} + E_{a2}$$

De la resta  $F_1 - F_2$  se obtiene, para cada muestra, el error aleatorio cometido en el muestreo:

$$F_1 - F_2 = F_v + E_{s1} + E_{a1} - F_v - E_{s2} - E_{a2} = E_{a1} - E_{a2} = E_{a12}$$

El error de muestreo promedio será el sumatorio de los errores aleatorios cometidos en la toma de cada muestra dividido por el número de muestras tomadas por duplicado:

$$\bar{E}_a = \sum_{i=1, j=1}^n E_{aij} / n$$

Los histogramas de frecuencia del error cometido en el muestreo de cada uno de los parámetros se muestran en la figura 3-11.

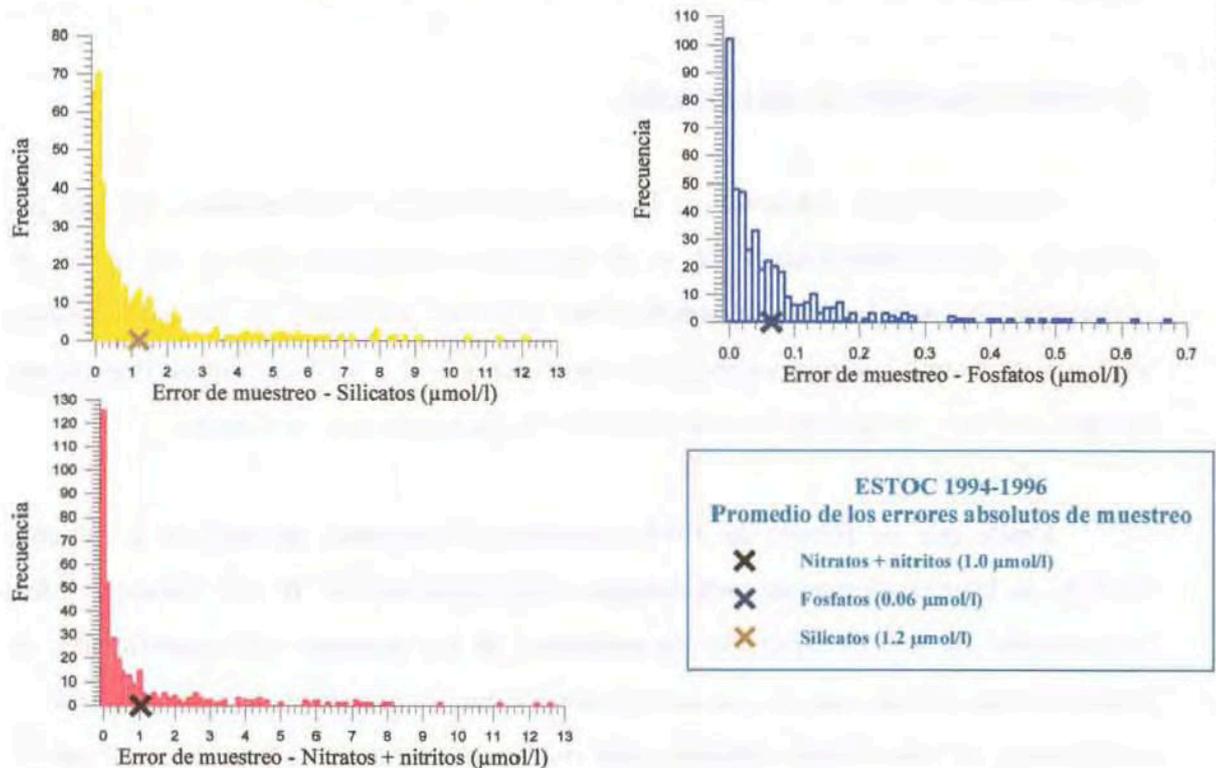


Figura 3-11. Precisión en la toma de muestras de nutrientes en ESTOC.

**B.- Replicado entre botellas oceanográficas.**

En la campaña POSEIDON 212/3, en la posición de la estación fija ESTOC, se tomaron en dos experimentos, diez muestras de un mismo nivel pero de diferentes botellas oceanográficas. Los resultados obtenidos (tabla 3-4) muestran, para cada parámetro, desviaciones típicas del orden de los errores de muestreo calculados a partir de replicados tomados de una misma botella oceanográfica.

Nivel	NITRATOS +N ITRITOS		FOSFATOS		SILICATOS	
	Promedio (µmol/l)	Dv. típica (µmol/l)	Promedio (µmol/l)	Dv. típica (µmol/l)	Promedio (µmol/l)	Dv. típica (µmol/l)
30 m	-0.09	0.048	0.03	0.058	2.69	1.298
100 m	0.37	0.123	0.08	0.020	2.06	0.883

*Tabla 3-4. Promedio y desviación (dv.) típica de las diez muestras tomadas en los niveles de 30 m y 100 m, de diferentes botellas oceanográficas, durante la campaña POSEIDON 212/3.*

**3.2.4.2.- PRECISIÓN ANALÍTICA**

**A.- Análisis duplicado de cada muestra.**

Los análisis de nutrientes de la estación ESTOC se han realizado siempre por duplicado (independientemente de si el muestreo se ha replicado o no), a fin de comprobar en cada instante la repetitividad y poder solucionar de forma inmediata cualquier problema que pudiese surgir. En las figuras 3-12 a 3.15 se muestra la precisión de estos análisis y en la tabla 3- 5 los resultados de las regresiones realizadas.

Desde que en febrero de 1994 comenzara el muestreo mensual en la estación ESTOC, se intentó adecuar las metodologías a las propuestas por WOCE. Desde el inicio del proyecto, se han determinado los nutrientes de las muestras más superficiales, de menor concentración, con el autoanalizador Skalar, debido a su mayor precisión y sensibilidad. Se encontraba calibrado para medir en un rango de entre 0 y 12 µmol/l aproximadamente, tanto para nitrato + nitrito como para silicato (canales 1 y 3, respectivamente) y de entre 0 y 2 µmol/l aproximadamente para fosfato (canal 2). Para la

determinación de los nutrientes presentes en las muestras profundas, se comenzó utilizando el autoanalizador Technicon, para nitratos y silicatos, que aparecían en elevadas concentraciones, y el Skalar para fosfatos, dado que hasta las muestras de 3700 m no superaban una concentración de 2  $\mu\text{mol/l}$ . El Technicon había sido empleado hasta el momento para determinar bajas concentraciones, por tanto, fue necesario ajustar los rangos de escala en los canales de nitrato y silicato de tal forma que fuese operativo, se logró un fondo de escala de unos 30  $\mu\text{mol/l}$  para nitrato + nitrito y 40  $\mu\text{mol/l}$  para silicato, disminuyendo el "standar calibre" y el diámetro de los tubos de bomba.

Año	Parámetro	Canal análisis	Nº de muestras	r	a	b
1994	Silicato	Canal 3 – SKALAR	277	0.999	1.954E-002	1.000
	Silicato	TECHNICON	274	0.999	-1.373E-002	0.997
	Fosfato	Canal 2 – SKALAR	452	0.995	-1.284E-003	1.009
	Nitrato+nitrito	Canal 1 – SKALAR	242	0.999	3.519E-003	0.999
	Nitrato+nitrito	TECHNICON	211	0.995	-9.575E-003	1.003
1995	Silicato	Canal 3 – SKALAR	323	0.996	2.478E-002	1.005
	Fosfato	Canal 2 – SKALAR	323	0.994	-5.532E-005	1.017
	Nitrato+nitrito	Canal 1 – SKALAR	306	0.998	3.383E-002	1.012
	Nitrato+nitrito	Canal 4 – SKALAR	154	0.998	3.507E-002	1.009
1996	Silicato	Canal 3 – SKALAR	462	0.997	5.379E-003	1.001
	Fosfato	Canal 2 – SKALAR	433	0.988	8.852E-003	0.982
	Nitrato+nitrito	Canal 1 – SKALAR	451	0.998	6.159E-003	1.001
	Nitrato+nitrito	Canal 4 – SKALAR	267	0.995	-4.820E-002	1.009

**Tabla 3-5. Resultados de la regresión entre los dos análisis realizados de cada muestra tomada en ESTOC entre 1994-1996, coeficiente de correlación= $r$ , punto de corte con el eje  $x$ = $a$ , pendiente= $b$ .**

A partir de febrero de 1995 se instaló un cuarto canal en el Skalar para la determinación de nitratos+nitritos entre 15 y 30  $\mu\text{mol/l}$ , con un sistema de dilución a la entrada que hacía necesaria la aplicación de un factor de corrección a los resultados obtenidos, y se amplió el rango de detección del canal de silicatos. Desde esta fecha, el Technicon es utilizado únicamente para contrastar resultados o como sistema de apoyo. A partir de junio de 1996 se suprimió el sistema de dilución del canal 4 del Skalar, utilizándolo para determinar concentraciones de nitrato hasta 15  $\mu\text{mol/l}$ , y se instaló una

metodología en el canal 1 con capacidad para determinar concentración de nitratos+nitritos en todo el rango de concentración en que se trabaja (0-30  $\mu\text{mol/l}$ ).

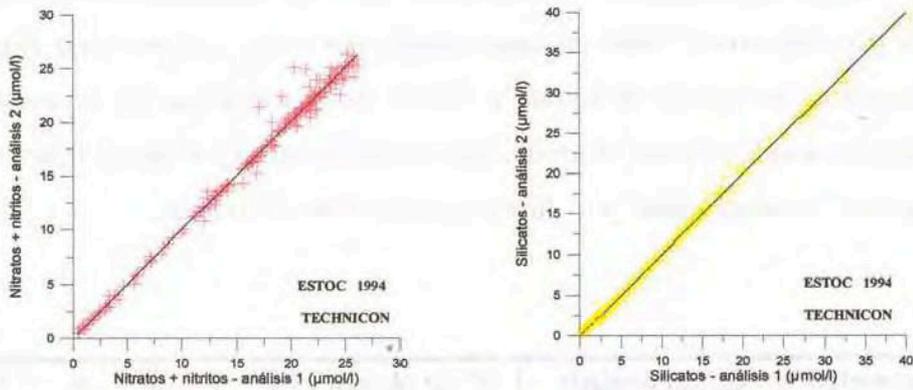


Figura 3-12. Correlación entre replicados de los análisis realizados mediante el autoanalyzer Technicon, de las muestras obtenidas en las Campañas Oceanográficas ESTOC realizadas en 1994.

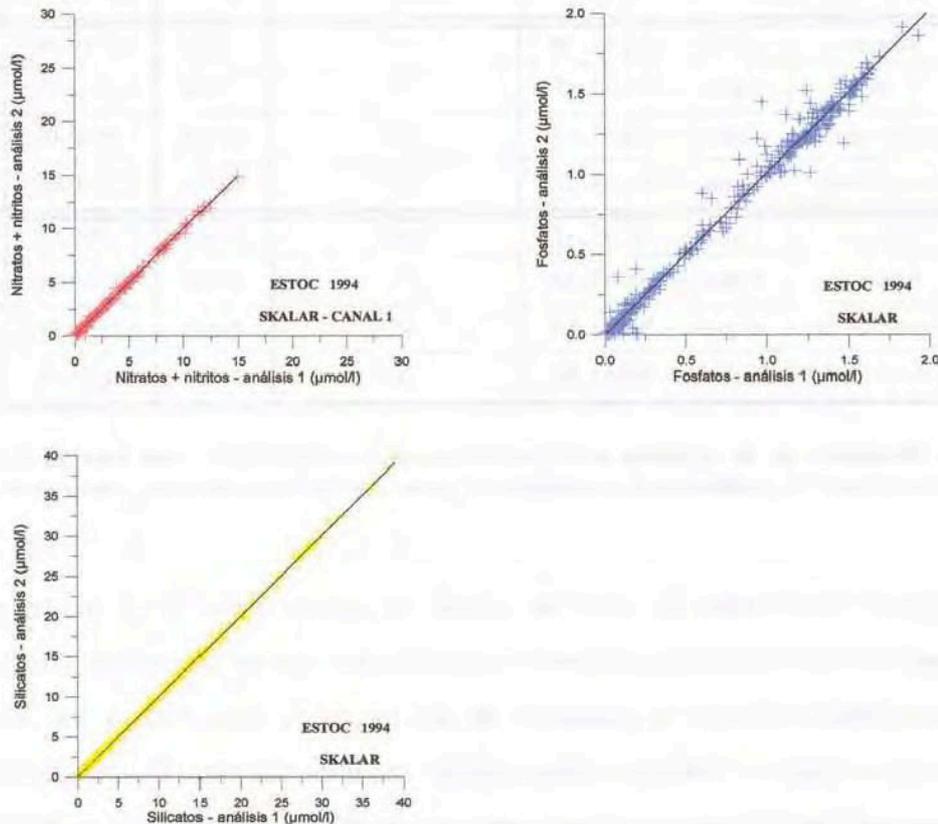


Figura 3-13. Correlación entre replicados de los análisis de nitratos + nitritos, fosfatos y silicatos, realizados mediante el SKALAR, de las muestras tomadas en ESTOC en 1994.

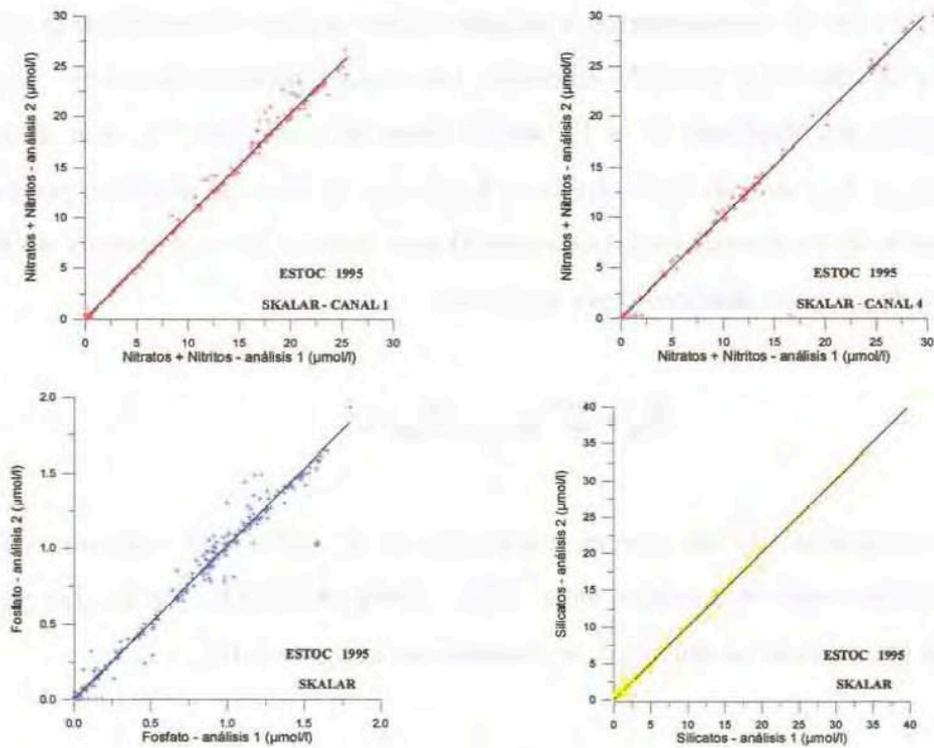


Figura 3-14. Correlación entre replicados de los análisis de nutrientes de las Campañas Oceanográficas ESTOC realizadas en 1995.

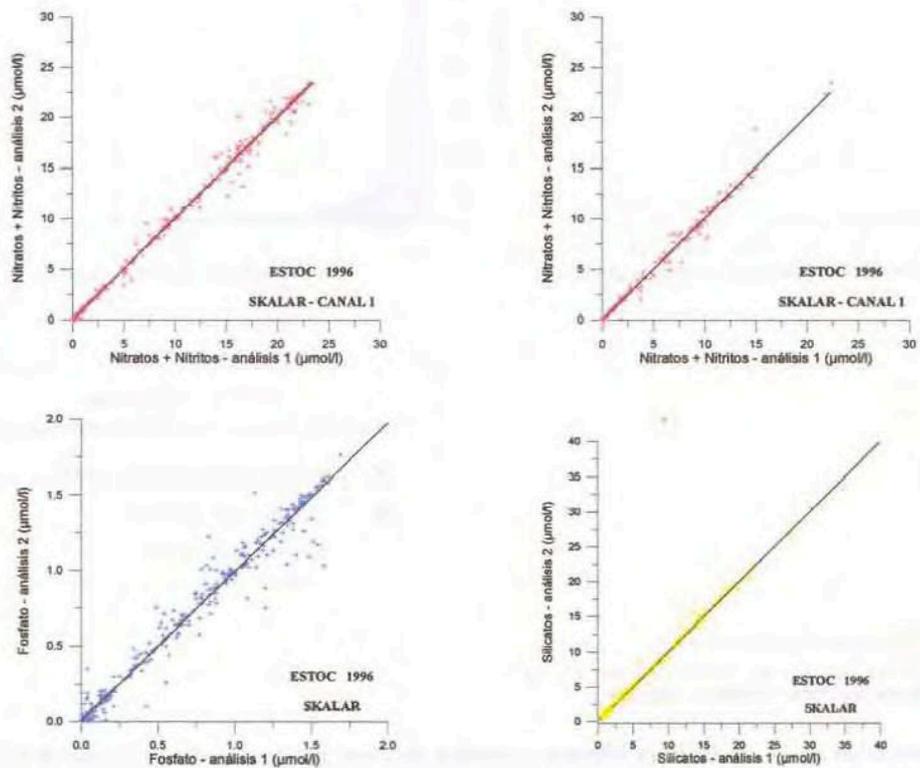


Figura 3-15. Correlación entre replicados de los análisis de nutrientes de las Campañas ESTOC realizadas en 1996.

Para cada uno de los parámetros se calculó el error analítico cometido de la misma forma en que se calculó el error de muestreo. Las concentraciones obtenidas de cada análisis realizado por duplicado  $F_1$  y  $F_2$ , son la suma del valor real,  $F_v$ , más un error sistemático,  $E_{s1}$  y  $E_{s2}$ , más un error aleatorio,  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$ . El error de muestreo promedio será el sumatorio de los errores aleatorios cometidos en la toma de cada muestra dividido por el número de muestras analizadas por duplicado:

$$\bar{E}_a = \sum_{i=1, j=1}^n E_{aij} / n$$

Los histogramas de los errores cometidos en el análisis de cada uno de los parámetros, de las muestras tomadas entre 1994 y 1996 en ESTOC, de las que ya fue demostrada la precisión en su muestreo, se muestran en la figura 3-16.

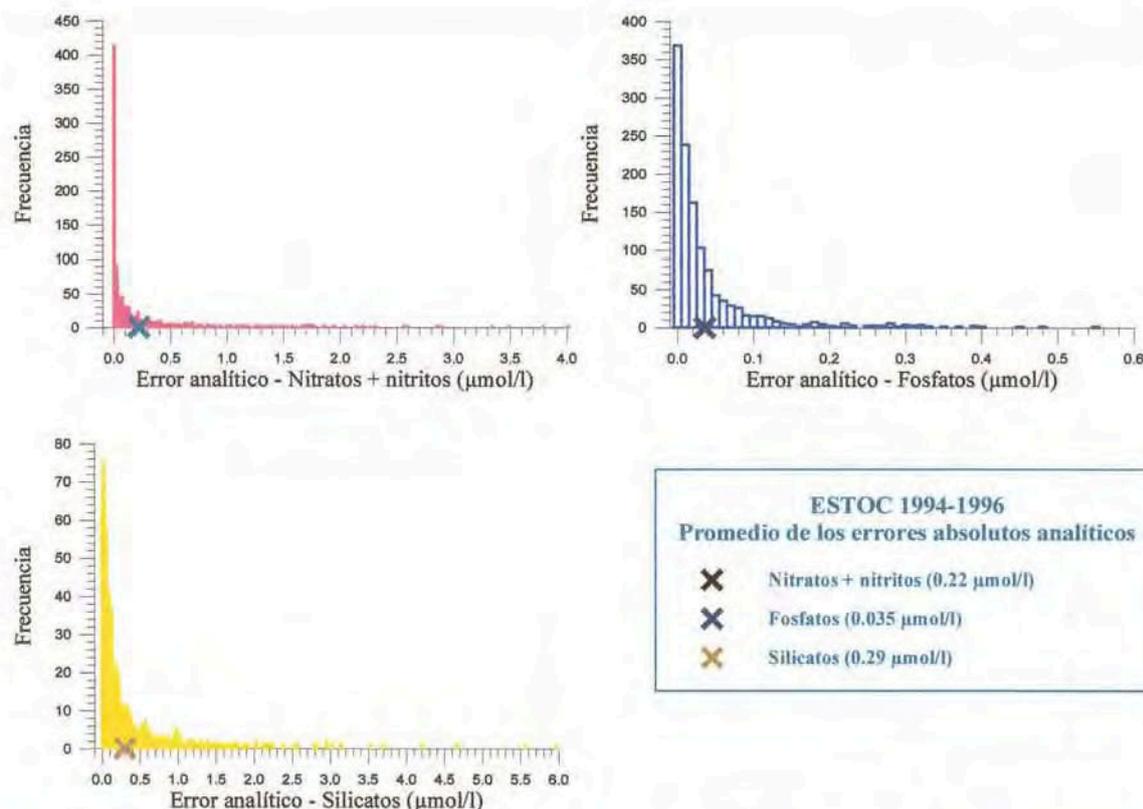
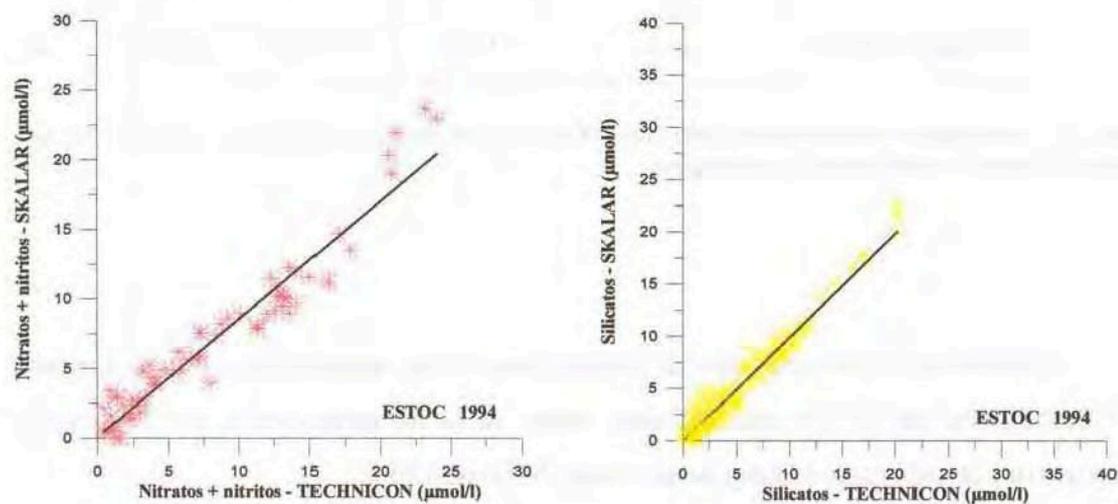


Figura 3-16. Precisión de los análisis de nitratos + nitritos, fosfatos y silicatos, de las muestras tomadas entre 1994 y 1996 en ESTOC.

### **B.- Análisis simultáneo de muestras en los dos autoanalizadores.**

Al cambiar de autoanalizador fue necesario referenciar las nuevas medidas tomadas con el Skalar a las anteriores realizadas mediante el Technicon. Una vez ambos equipos fuesen contrastados, demostrándose que los resultados eran comparables, podía afrontarse la comparación de las medidas tomadas en ESTOC con una amplia colección de medidas históricas tomadas en la región, entre ellas el elevado número de datos de nutrientes obtenidos por el Departamento, mediante el Technicon.

En la figura 3-17 se muestran dos ejemplos de regresiones de muestras tomadas durante 1994 en la estación ESTOC que se han analizado con ambos autoanalizadores y en la tabla 3-6 los resultados del cálculo.



**Figura 3-17. Correlación entre los análisis de las muestras tomadas en la estación ESTOC en 1994 realizadas simultáneamente con los autoanalizadores Technicon Autoanalyzer II® (AA-II) y Skalar® SAN plus Segmented Flow Analyser.**

Parámetro	Nº de muestras	r	a	b
Silicato	172	0.979	4.024E-002	0.991
Nitrato+nitrito	70	0.965	9.169E-002	0.847

**Tabla 3-6. Resultados de la regresión los análisis realizados con los autoanalizadores Technicon y Skalar, de los nutrientes presentes en las muestras tomadas en 1994 en ESTOC, punto de corte con el eje  $x=a$ , pendiente= $b$ , coeficiente de correlación= $r$ .**

### 3.2.4.3.- INTERCALIBRACIÓN.

Como parte de los trabajos desarrollados en ESTOC, se llevó a cabo una comparación, de los procedimientos y métodos analíticos, con otra institución perteneciente al proyecto: el Instituto Español de Oceanografía.

La intercalibración fue realizada durante 1994, para fosfatos en ocho campañas, utilizando 140 muestras comunes, y para nitratos + nitritos en seis campañas utilizando 111 muestras comunes. Los resultados se muestran en la tabla 3-7, recogida asimismo en el ESTOC Data Report 1994 (Llinás et al., 1997).

Parámetros	nº de muestras	r	a	b
Fosfato	140	0.979	0.970	0.002
Nitrato+nitrito	111	0.984	0.942	0.565

Tabla 3-7. Resultados de la intercalibración entre IEO e ICCM. Modelo de Regresión. (valores IEO)=a (valores ICCM)=b; r=coeficiente de correlación.

Además de realizar este tipo de calibraciones entre laboratorios, el Departamento de Oceanografía del ICCM está incluido, como ya se ha mencionado, en el proyecto internacional de calibración Quasimeme, desde Junio de 1996,.

Dentro de este programa, el Departamento participa en los ejercicios AQ-1 cuyo objetivo específico es determinar la concordancia entre laboratorios en la determinación de nutrientes en agua de mar. Para ello se realiza el análisis de dos muestras de agua de mar, cuyos resultados, un valor singular para cada determinante en cada muestra, se envían a la Oficina de Proyecto Quasimeme, donde es llevado a cabo un tratamiento estadístico de los mismos.

Los exámenes se realizan con regularidad, para demostrar la consistencia de los análisis con el tiempo y la calidad de los datos, al realizar el test al mismo tiempo que los análisis de las muestras medioambientales.

En la Oficina del Proyecto Quasimeme se sigue, para el tratamiento de estos datos, la *ISO/IEC Guide 43-1 (1996)*, que permite la comparación de datos entre ejercicios.

Se utiliza una estadística robusta (*Cofino y Wells, 1994*), para calcular las medias y desviaciones estándar entre laboratorios para las medidas. Estos parámetros representan indicadores que son utilizados para establecer los resultados del grupo como un todo. Los resultados de los laboratorios individuales son representados con valores asignados y puntuación de errores admisibles que son establecidos independientemente. Para evaluar todos los conjuntos de datos es aplicado un método estadístico robusto (*Anal. Methods Comm., 1989*), consistente en una aproximación no paramétrica que determina la desviación estándar robusta de las determinaciones entre laboratorios.

A cada determinante de cada material de test le es asignado un valor. Para el ejercicio 260 los valores asignados se obtienen a partir de las medias robustas de 6 laboratorios de referencia que se seleccionan sobre la base de sus resultados en las tres rondas anteriores del proyecto Quasimeme.

Como método simple de dar a cada participante un resultado normalizado se calculan unos marcadores "Z". Este método de evaluar laboratorios está siendo adoptado como estándar por ISO/IUPAC (*Thompson y Wood, 1993*).

El marcador Z para cada laboratorio, para cada determinante, es calculado como:

$$Z=(X_i - X)/S_b$$

Dónde:  $X_i$  ..... es el valor calculado por cada laboratorio para la concentración del analito en la muestra.  
 $X$  ..... es el valor asignado.  
 $S_b$  ..... es la desviación estándar entre laboratorios.

$|Z| \leq 2$  ..... Satisfactorio  
 $2 < |Z| < 3$  ..... Cuestionable  
 $|Z| > 3$  ..... Insatisfactorio

Los resultados obtenidos en el ejercicio 260, Ronda 6, llevada a cabo entre junio y noviembre de 1996, por el conjunto de laboratorios participantes, pueden observarse en la tabla 3-8 y los resultados particulares obtenidos por el ICCM en la tabla 3-9.

Ejercicio	Fecha	Muestra	Parámetro	Valor Asignado (µmol/l)	Error asignado %	Nº obs	Valor Medio (µmol/l)	Media Robusta (µmol/l)	S.d. entre Lab. (µmol/l)
260 AQ-1	Jun. 96 - Nov. 96	QNU041SW	TOxN	6.35	9.94	66	6.48	6.28	0.63
			Nitrito	0.42	11.94	65	0.41	0.43	0.07
			Fosfato	0.36	12.98	66	0.37	.37	0.10
			Silicato	12.13	6.82	65	12.10	11.98	1.01
	RONDA 6	QNU040SW	TOxN	21.36	7.17	66	21.41	21.26	1.04
			Nitrito	0.98	8.56	65	0.96	0.97	0.06
			Fosfato	1.65	7.52	66	1.72	1.71	0.14
			Silicato	13.64	6.73	65	13.50	13.47	1.19

Tabla 3-8. Resumen de la estadística realizada por la Oficina del proyecto Quasimeme del ejercicio 260 para nutrientes en agua de mar (AQ-1).

Ejercicio	Fecha	Muestra	Parámetro	Media (µmol/l)	Z
260 AQ-1	Jun. 96 - Nov. 96	QNU041SW	TOxN	6.282	-0.11
			Nitrito	0.417	-0.08
			Fosfato	0.326	-0.69
			Silicato	11.494	-0.77
	RONDA 6	QNU040SW	TOxN	21.42	0.04
			Nitrito	0.934	-0.50
			Fosfato	1.575	-0.57
			Silicato	12.493	-1.25

Tabla 3-9. Estadística de Laboratorio del Instituto Canario de Ciencias Marinas en la base de datos del Quasimeme para nutrientes en agua de mar (AQ-1).

Los valores de Z obtenidos por el ICCM son menores a 2, próximos a 0, para todos los parámetros, satisfactorios según los criterios establecidos por el Quasimeme, por lo tanto la calidad de las determinaciones de nutrientes tiene una acreditación externa que ayuda de forma eficaz al mantenimiento de la calidad de forma continuada.

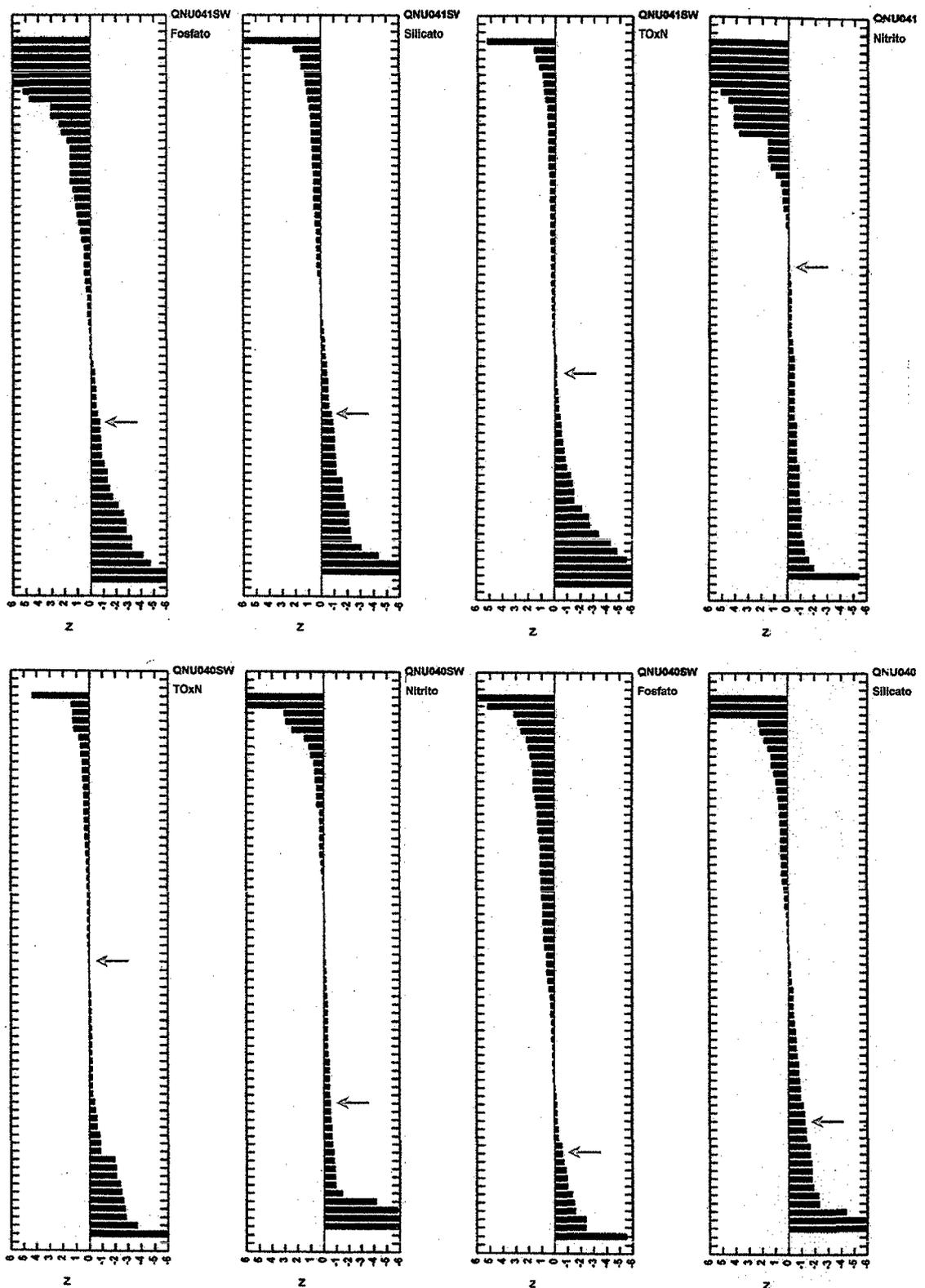


Figura 3-18. Valores del marcador Z obtenidos por el ICCM. Extraído del QUASIMEME II International Laboratory Performance Studies (1996).



## ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

## **IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Con el objeto de tener una visión concreta del comportamiento de cada parámetro oceanográfico estudiado en la estación ESTOC, la exposición de los resultados obtenidos comienza con la representación de la distribución vertical de cada uno de ellos en la columna de agua, describiendo los principales factores que la condicionan.

Se procede a continuación al estudio de la variabilidad temporal, para ello se parte del establecimiento de los ciclos estacionales de los parámetros de estudio en las distintas regiones de la columna de agua. Estas zonas diferenciadas, que se clasifican por el diferente comportamiento que presentan los parámetros a lo largo del tiempo, se asocian con la presencia, en cada una de ellas, de masas de agua de diferente procedencia. Adicionalmente a la descripción de las distintas variabilidades dentro de cada ciclo anual, se realiza una cuantificación de cada una de las mismas.

Conocida la variabilidad a lo largo del año, pueden compararse los resultados obtenidos en cada uno de los tres años estudiados, y afrontar una primera descripción y cuantificación de la variabilidad interanual en la estación, consecuencia de la mayor o menor intensidad de los procesos que condicionan los ciclos estacionales de las masas de agua presentes.

Con el propósito de conocer la representatividad de los datos obtenidos en un marco espacio-temporal más amplio, se aborda la comparación de la variabilidad encontrada en la estación ESTOC con la descrita en la región a partir de datos históricos.

Por último, en un intento de mejorar el conocimiento del complejo proceso de ventilación termoclina, se estudia la formación de agua modal en la propia estación, y a partir de imágenes infrarrojas de temperatura superficial del mar, se localiza la latitud aproximada de formación de las masas de agua modales que son encontradas en la termoclina principal, en la estación ESTOC.

#### 4.1.- VARIABILIDAD EN LA COLUMNA DE AGUA.

Los perfiles verticales de cada uno de los parámetros básicos medidos en la estación ESTOC, entre 1994 y 1996, se muestran en la figura 4-1.

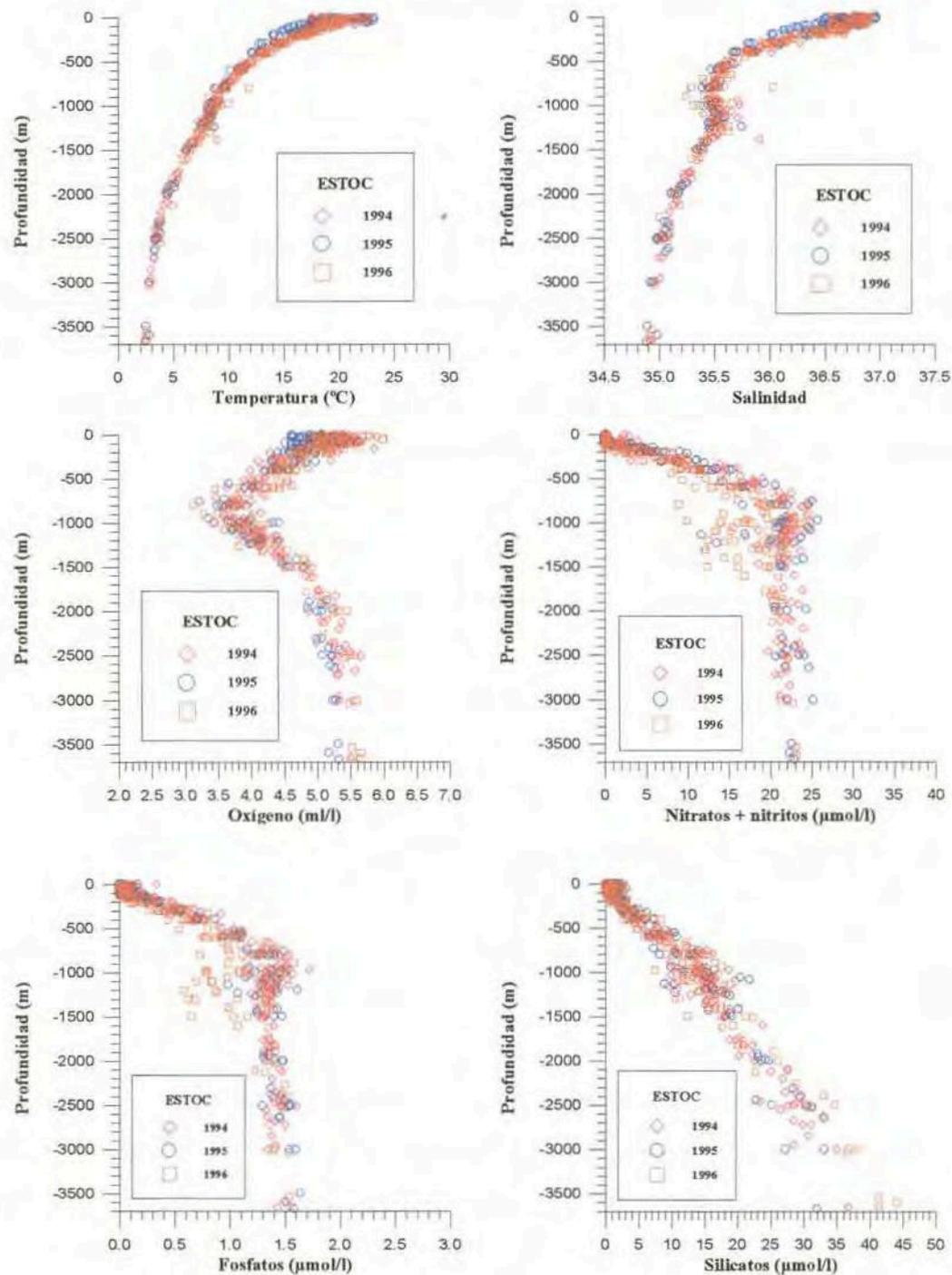


Figura 4-1. Perfiles verticales de los parámetros oceanográficos medidos en ESTOC.

Los perfiles de temperatura y salinidad muestran una capa superficial variable, que se extiende desde superficie hasta unos 200 m, influenciada por el intercambio atmósfera-océano y en la que se alcanzan los valores máximos. Bajo esta capa y hasta unos 700 m, la temperatura y la salinidad disminuyen rápidamente con la profundidad, termoclina principal o haloclina respectivamente. Bajo la misma encontramos un mínimo relativo y a unos 1100-1200 m un máximo, ambos más marcados en salinidad, debidos a la presencia de diferentes masas de agua. En la zona profunda los dos parámetros disminuyen lentamente.

La distribución vertical del oxígeno disuelto medido *"in situ"*, promediado para los tres años de muestreo estudiados, el % de saturación calculado, y la utilización aparente de oxígeno (UAO), se presentan en la figura 4-2.

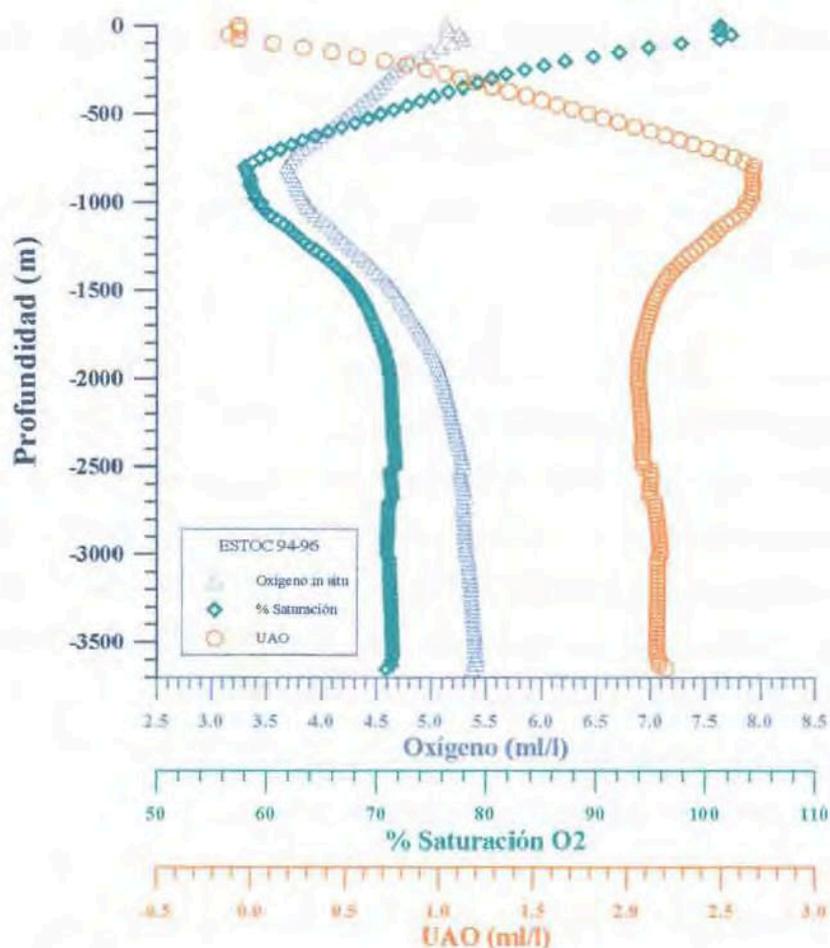


Figura 4-2 . Comparación entre el oxígeno disuelto, el porcentaje de saturación y la utilización aparente de oxígeno promediados entre 1994 y 1996.

En la capa superficial se encuentran las concentraciones de oxígeno más altas, cercanas al equilibrio con el oxígeno atmosférico. En esta región, el oxígeno muestra la mayor variabilidad de toda la columna de agua, debida tanto a la variabilidad de este equilibrio como al ciclo estacional de producción biológica. En la termoclina principal la concentración de este parámetro disminuye progresivamente como consecuencia de su utilización biológica. Pero los hechos más destacables en el perfil son: la capa de mínima concentración de O<sub>2</sub> entre 800 y 1200 m y la relativamente alta concentración en las aguas profundas, causados por la advección de diferentes masas de agua con concentraciones características.

El examen de la cantidad de O<sub>2</sub> que es utilizada por los organismos marinos, permite una interpretación más fácil de los efectos biológicos. Podría eliminar las diferencias debidas a las condiciones a que estaban sometidas las aguas cuando se encontraban en contacto con la atmósfera. La utilización aparente de oxígeno (UAO) es determinada:

$$UAO = [O_2]^* - [O_2]_{\text{medido}}$$

dónde [O<sub>2</sub>]<sup>\*</sup> es el valor de saturación calculado para una temperatura y salinidad dada, y [O<sub>2</sub>]<sub>medido</sub> es el valor medido.

En las aguas superficiales las concentraciones de O<sub>2</sub> son muy cercanas a los valores esperados de saturación para la temperatura y salinidad del agua, sin embargo se pueden encontrar valores de UAO negativos que se corresponden con valores de sobresaturación superficial de un 2% como promedio, indicativos de un exceso de O<sub>2</sub> respecto a los valores ideales. La figura 4-3 nos da una visión más clara de los mismos. En los tres años estudiados se observan valores de sobresaturación entre la superficie y unos 125 m, el valor encontrado a mayor profundidad fue en mayo de 1994 a 150 m. Parecen distribuirse de forma aleatoria, mientras en 1995 no se observa ningún valor de sobresaturación situado en superficie, en 1996 se encuentran, en junio y noviembre, valores superiores a un 8%. Estos porcentajes encontrados en la capa inmediatamente en contacto con la atmósfera son atribuidos a la inyección de burbujas, mientras que los subsuperficiales son producidos por actividad fotosintética.

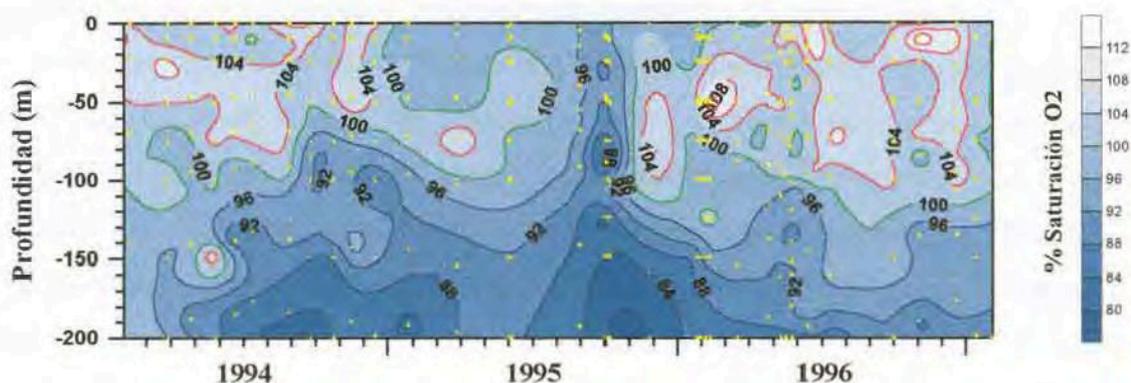


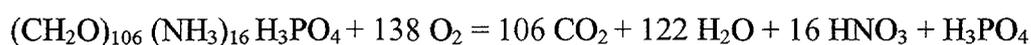
Figura 4-3. Distribución del porcentaje de saturación de oxígeno en la estación ESTOC, en la capa superficial.

Un examen conjunto de la utilización aparente de oxígeno y la distribución de nutrientes, en diferentes localizaciones de la columna de agua, nos permitiría determinar las causas de su variabilidad. El incremento de la UAO en la termoclina principal, correspondiéndose con un incremento en las concentraciones de nutrientes (discutidas posteriormente), puede ser el resultado de la oxidación de material orgánico particulado procedente de las aguas superficiales. En las aguas intermedias la UAO disminuye para mantenerse prácticamente constante en las aguas profundas.

Las distribuciones de nitratos + nitritos, fosfatos y silicatos, presentan en la estación ESTOC un perfil tipo nutriente caracterizado por un agotamiento en las aguas superficiales, de dónde los nutrientes son trasladados por el plancton o por materia particulada producida biológicamente, y un enriquecimiento en profundidad dónde son regenerados. Mientras el fosfato y el nitrato están asociados a las partes blandas del material biológico y son oxidados por bacterias hasta unos 800 - 1000 m de profundidad (nitraclina), el silicato forma parte de estructuras extracelulares, coriáceas y de sostén de organismos tales como diatomeas, radiolarios o silicoflagelados, compuestas de una forma no cristalina de sílica-opal hidratado. Cuando estos organismos mueren, sus esqueletos silíceos se disuelven lentamente conforme van hundiéndose, y los remanentes de las especies mayores y más resistentes llegan al suelo oceánico, el flujo desde estos sedimentos es también añadido a las aguas profundas.

Las distribuciones de nutrientes observadas en profundidad están asociadas con la advección de diferentes masas de agua con características inherentes. Bajo la región de rápido aumento en nutrientes y hasta unos 800-900 m de profundidad, coincidente con la región de mínima concentración de oxígeno, y mínimos y máximos relativos en salinidad y temperatura, se encuentra una región muy variable en nutrientes, principalmente en nitratos y fosfatos. En la región más profunda de la columna de agua todos los parámetros estudiados se mantienen prácticamente constantes a excepción del silicato, mientras el nitrato y el fosfato aumentan ligeramente, la concentración de silicato presenta un aumento progresivo significativo.

Como puede deducirse de la observación de sus perfiles verticales (figura 4-1), la distribución de fosfato sigue un patrón similar a la de nitrato + nitrito, y a su vez estas distribuciones están relacionadas con la de oxígeno disuelto. Estas relaciones fueron introducidas por *Redfield (1934)* y ampliadas por *Redfield (1958)* y *Redfield et al. (1963)* quienes cuantificaron la variación estequiométrica de los elementos ligados a procesos productivos y consecuentemente su distribución en los océanos. Propusieron una relación entre el consumo de oxígeno y la producción de nutrientes en agua de mar basada en la composición química media del plancton que puede ser representada por la ecuación:



dónde  $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4$  es una molécula orgánica hipotética que contiene carbono, nitrógeno y fósforo en la relación en que aparecen en el plancton.

El carácter lineal de la relación N/P se muestra claramente en la figura 4-4. La relación es consistente con el modelo de *Redfield*, relación N/P de  $16 \pm 2$ , de forma que la disponibilidad de ambos elementos es igualmente limitante de la producción fitoplanctónica en el área.

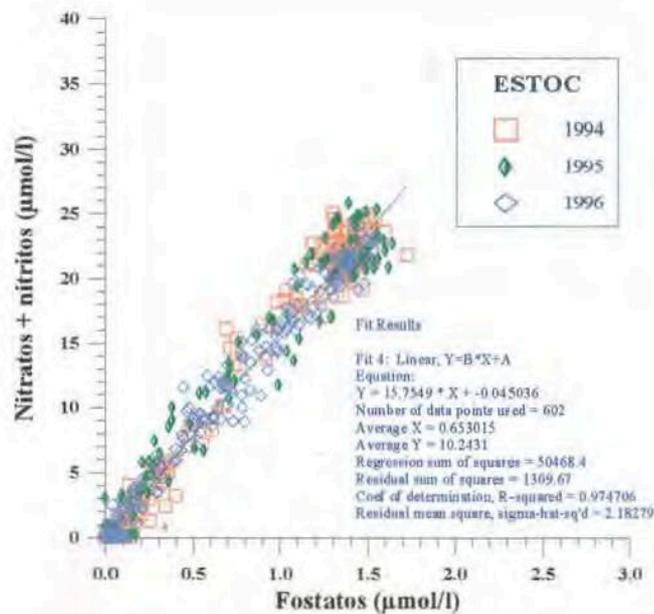


Figura 4-4. Relación N/P en ESTOC, entre 1994 y 1996.

Para utilizar los elementos nutrientes como trazadores de las masas de agua presentes en la estación, es necesario considerar la cantidad de los mismos que es añadida debida a la oxidación de material biológico. La concentración de nutrientes cuando el agua estaba en superficie es el "valor preformado". Si no existiesen procesos involucrados en la adición o sustracción de éstos desde la masa de agua donde se encuentran, el "valor preformado" debería ser conservativo.

*Broecker en 1974*, demostró que la combinación de las concentraciones de  $O_2$  y nitrato conducían a un trazador más conservativo de las masas de agua: el parámetro "NO". De igual forma, han sido definidos los parámetros "PO" y "SiO", éste último más recientemente. La oxidación que ocurre es estimada a partir de la cantidad de  $O_2$  que es utilizada aparentemente (UAO) y los factores son obtenidos teniendo en cuenta la relación de *Redfield* mencionada anteriormente. Para el cálculo de los parámetros de Broecker se consideran, en este trabajo, los coeficientes obtenidos por *Ríos et al. (1989)*, utilización de oxígeno a producción de fosfato 175 y 10.3 a producción de nitrato, que presentan similitud con las relaciones obtenidas para fosfato por *Broecker et al. (1985)*, y para fosfato y nitrato por *Takahashi et al. (1985)*. Para la relación

utilización de oxígeno a producción de silicato, se utiliza el factor 15 introducido recientemente por Pérez *et al.* (1993).

$$NO = 10.3 [NO_3^-]_{\text{medido}} + [O_2]_{\text{medido}}$$

$$PO = 175 [PO_4^{3-}]_{\text{medido}} + [O_2]_{\text{medido}}$$

$$SiO = 15 [SiO_4^{4-}]_{\text{medido}} + [O_2]_{\text{medido}}$$

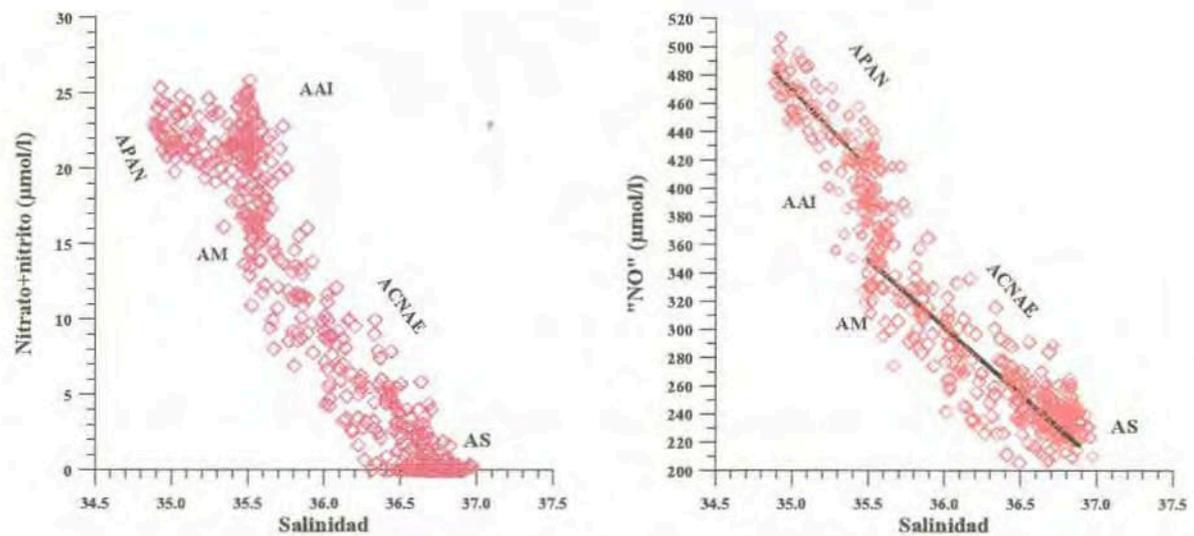


Figura 4-5. Relación Nitratos+nitritos/Salinidad y "NO"/S en ESTOC entre 1994 y 1996.

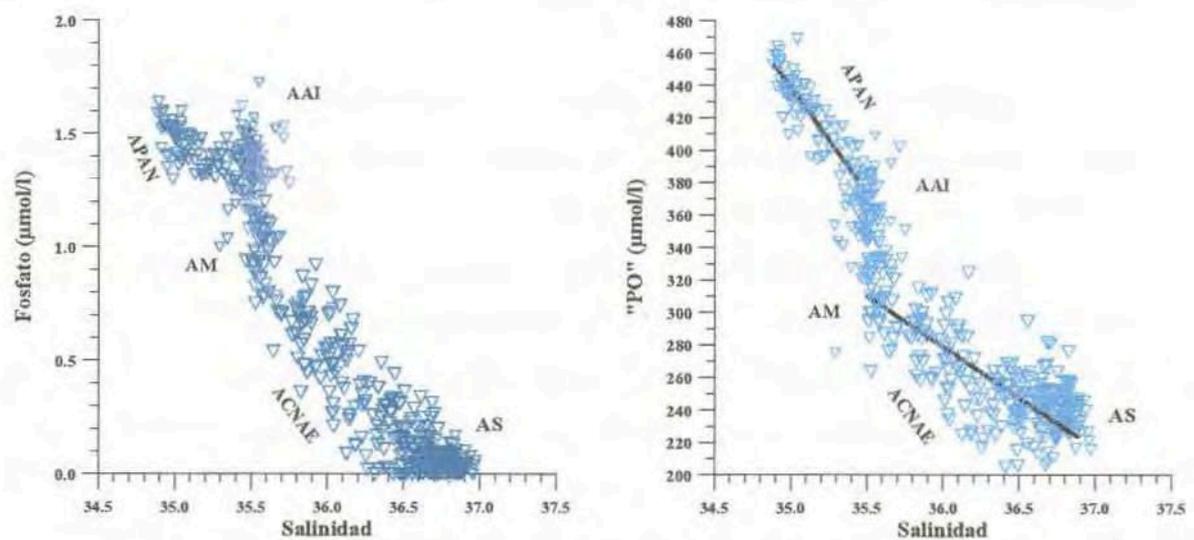


Figura 4-6. Relación Fosfatos/Salinidad y "PO"/Salinidad en ESTOC entre 1994 y 1996.

Para las diferentes regiones de la columna de agua que como se verá posteriormente, están relacionadas con la presencia de diferentes masa de agua, o de mezcla entre ellas, existe correlación lineal entre las relaciones “NO”, “PO” y “SiO” con la salinidad, definiéndose éstos parámetros como trazadores conservativos, útiles para el estudio de estas masas de agua. Puede asimismo observarse como la distribución de cada uno de los nutrientes presenta un comportamiento diferente en cada masa de agua. En cuanto al parámetro “SiO”, observamos una mayor similitud entre su distribución y la de silicato.

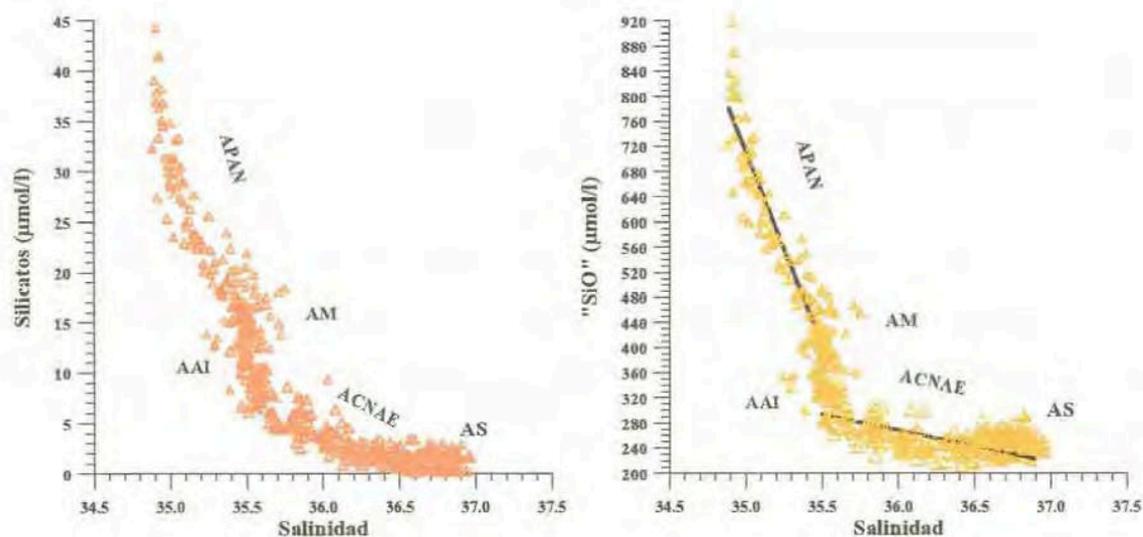


Figura 4-7. Relación Silicatos/Salinidad y "SiO"/Salinidad en ESTOC entre 1994 y 1996.

## **4.2.- VARIABILIDAD TEMPORAL.**

Los ecosistemas oceánicos exhiben variabilidad en un amplio rango de escalas temporales y espaciales causada por la combinación de procesos físicos, químicos y biológicos (*Dickey, 1991*). El modelo temporal más obvio es la variación estacional de la estratificación oceánica y la producción primaria superficial. Las variaciones interanuales en este ciclo estacional constituyen experimentos naturales sobre la relación entre las fuerzas físicas y la respuesta biológica.

El estudio de la variabilidad interanual de la circulación termohalina de los océanos del mundo, es objeto de programas de investigación internacionales tales como los mencionados WOCE ó GOOS, o el proyecto CLIVAR que estudia la variabilidad y predictabilidad climática a escala global (Climatic Variability and Predictability). En una serie de artículos *Levitus (1989 a,b,c, 1990, Levitus et al., 1994)* y otros (*Taylor, 1980; 1983; Parrilla et al., 1994*) han mostrado que la estructura termohalina del Atlántico Norte presenta cambios significativos con los años. Trabajos como el de *Siedler y Finke (1993)* muestran cambios temporales en el giro subtropical en el Atlántico Este. La serie temporal establecida es una herramienta para describir la variabilidad estacional e interanual del Atlántico Centro Oriental y para investigar los procesos biogeoquímicos que la causan.

### **4.2.1.- VARIABILIDAD ESTACIONAL.**

#### **4.2.1.1.- VARIABILIDAD ESTACIONAL DE LA CAPA SUPERFICIAL.**

Puede distinguirse en el océano una capa superficial sujeta a una dinámica diferente a las capas profundas, ya que en ella se produce un complejo intercambio de energía con la atmósfera. El límite de esta región denominada “capa de mezcla” viene dado por la termoclina (brusco descenso de temperatura) que se origina por la disminución de los flujos energéticos.

Las propiedades del agua de mar muestran, en la capa de mezcla, un obvio patrón estacional caracterizado por el enfriamiento superficial y la mezcla convectiva que tiene lugar en invierno causando un aumento de la profundidad de la capa de mezcla. La resultante introducción de nutrientes en la zona eufótica estimula un bloom fitoplanctónico y un período de producción primaria incrementada en toda el área de mezcla. Una vez comienza la rápida estratificación y el establecimiento de la termoclina estacional el máximo de clorofila se sitúa entre 75 y 125 m (figura 4-8).

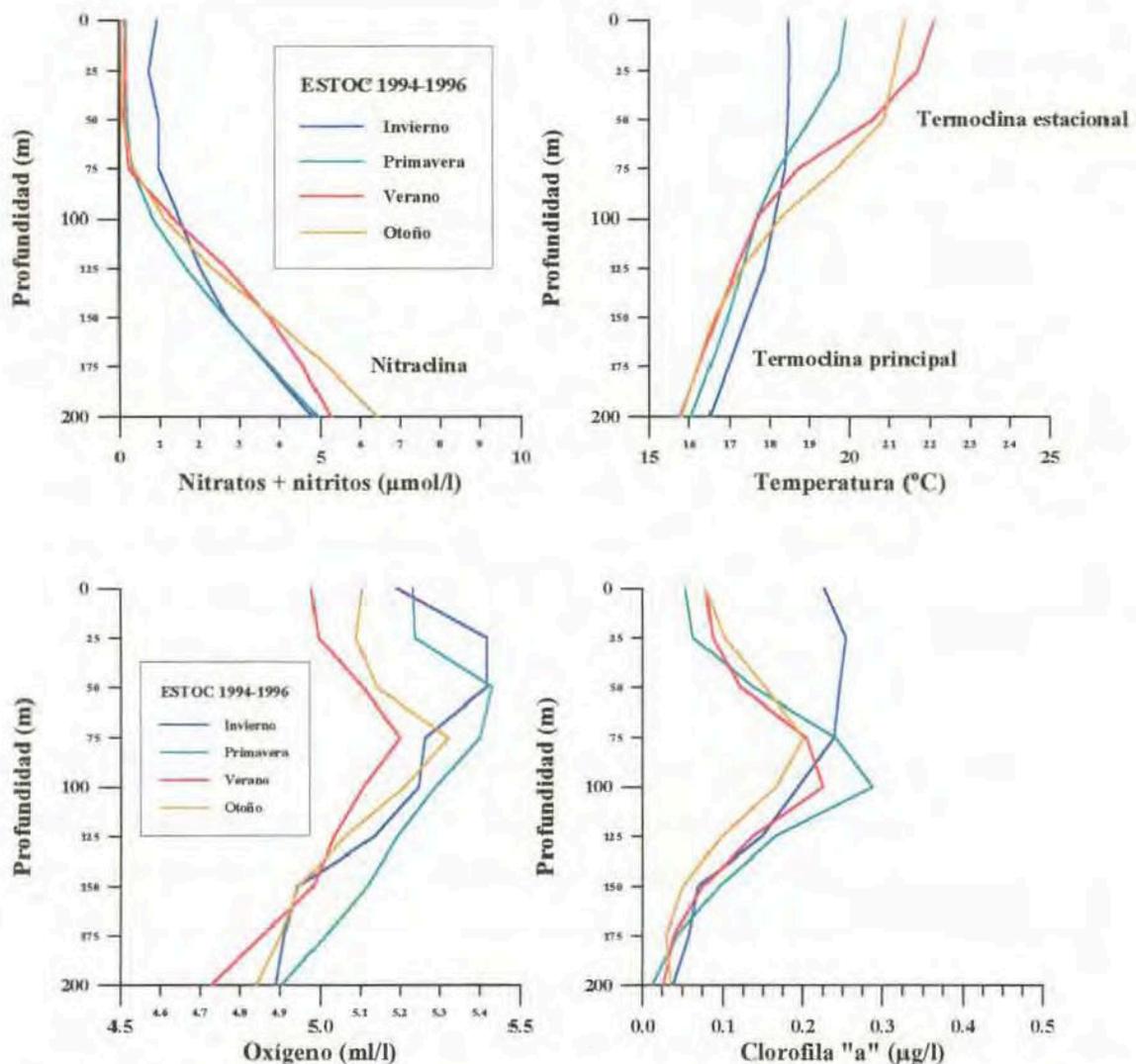


Figura 4-8. Ciclo estacional superficial en ESTOC entre 1994 y 1996. Invierno: enero, febrero y marzo. Primavera: abril, mayo y junio. Verano: julio, agosto y septiembre. Otoño: octubre, noviembre y diciembre.

La fuerte mezcla invernal conduce a un aumento del espesor de la capa de mezcla que produce un aporte de nutrientes a la capa fótica, concentración de nitrato+nitrito desde superficie hasta unos 75 m de  $1.5 \mu\text{mol/l}$ , frente a los niveles en torno al límite de detección el resto del año. A partir de esta profundidad, las concentraciones aumentan desarrollándose la nitraclina que se corresponde con la termoclina principal. Este flujo vertical invernal es la principal entrada de nutrientes a la zona fótica (para el silicato, la contribución atmosférica es un factor a considerar). El aporte de nutrientes que produce la fuerte mezcla invernal conduce a un bloom fitoplanctónico con concentraciones de clorofila en torno a  $0.25 \mu\text{g/l}$  en toda la región de alta concentración de nutrientes.

En primavera el bloom es reducido en superficie y se encuentra un máximo con una concentración próxima a  $0.3 \mu\text{g/l}$  a 100 m de profundidad. Este máximo se reduce a  $\sim 0.23 \mu\text{g/l}$  en verano y  $\sim 0.20 \mu\text{g/l}$  en otoño a menor profundidad, 75 m. En adición al transporte de nutrientes desde la más rica termoclina principal a la zona fótica, asociado con movimientos verticales turbulentos que dan lugar a una "Producción Nueva", el nitrógeno y fósforo disueltos son regenerados "in situ" por procesos heterotróficos dando lugar a una "Producción Regenerada" (Dugdale, 1967; Dugdale y Goering, 1967). En relación al nitrato se considera además la fijación de nitrógeno atmosférico y posterior nitrificación como otra posible fuente (Willey y Waterbury, 1989).

Pequeños flujos a través de la nitraclina, no siempre aparecen reflejados en cambios en la concentración de nutrientes, ya que son consumidos rápidamente por el fitoplancton, prevaleciendo concentraciones superficiales bajas, algunas veces incluso en la presencia de una biomasa fitoplanctónica alta. La intersección de la nitraclina con el fondo de la zona fótica hace de este intervalo de profundidad una región donde tiene lugar un ciclo de nitrógeno rápido, que involucra transformaciones asimilatorias y regenerativas, así como un transporte físico. La profundidad de este marcado gradiente vertical de la concentración de nitrato viene determinada por el balance de la mezcla vertical y la ingestión por el fitoplancton en la zona eufótica. La nitraclina es un hecho ecológicamente importante en los perfiles verticales, dividiendo el estrato superficial

agotado en nitrato del profundo débilmente limitado y representando una zona, desde el punto de vista del nitrato, y siempre que las condiciones de luz sean favorables, de potencial óptimo para el crecimiento del fitoplancton (*Lewis et al., 1986; Ward et al., 1989*).

En las aguas estratificadas el máximo subsuperficial de clorofila está asociado con el gradiente de nitrato. La profundidad del tope de la nitracлина coincide con el nivel de comienzo de la disminución del porcentaje de saturación de oxígeno (figura 4-3), por lo que esta profundidad y la producción primaria en la columna de agua pueden ser determinadas a partir de perfil vertical de oxígeno. Obsérvese en la figura 4-8 como la profundidad del máximo de clorofila está directamente relacionada con la profundidad del máximo superficial de oxígeno.

Este ciclo anual promedio es básicamente el clásico modelo estacional, que fue documentado por primera vez por *Menzel y Ryther (1960, 1961)*, y observado entre 1988 y 1990 en la estación JGOFS-BATS por *Michaels et al. (1994)* y entre 1989 y 1994 por *Michaels y Knap (1996)*. Sin embargo, la observación en detalle de cada uno de los tres ciclos anuales nos muestra importantes especificidades debidas a la localización de la estación.

## DISTRIBUCIÓN DE NITRATOS + NITRITOS.

En superficie, se encuentran valores de concentración de nitratos+nitritos inferiores siempre a  $1.0 \mu\text{mol/l}$ , exceptuando el mes de febrero de 1994, en que las concentraciones de este nutriente (igual que veremos en fosfatos y silicatos) presentan los valores más altos registrados para los 100 m superficiales,  $\sim 3 \mu\text{mol/l}$ , relacionados con la mayor mezcla vertical encontrada en todos los años estudiados en este trabajo (figura 4-9).

A 200 m el valor típico es de  $5 \mu\text{mol/l}$ . Es destacable la distribución de máximos y mínimos a esta profundidad relacionados con desplazamientos de la nitraclina. Los mínimos tienen lugar en invierno de 1994, muy débiles en mayo y octubre de 1995, y más marcados en abril y verano de 1996. El máximo absoluto de la serie es observado en agosto de 1995 de  $8 \mu\text{mol/l}$ , el máximo de 1994 en noviembre de  $6 \mu\text{mol/l}$  y en 1996, en junio, también de  $6 \mu\text{mol/l}$ .

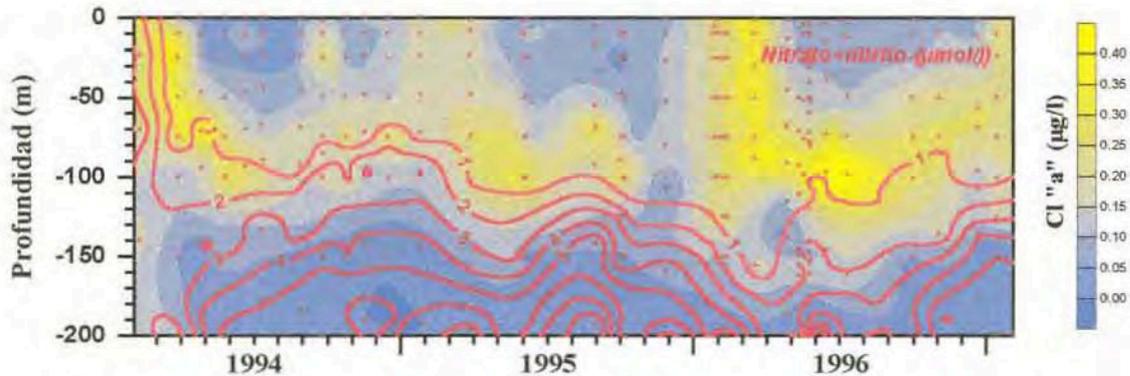


Figura 4-9. Relación entre la concentración de clorofila "a" y la profundidad de la nitraclina.

Se observa una muy buena correlación entre la profundidad de comienzo de la nitraclina y el máximo de producción fitoplanctónica, ligeros ascensos de la misma y consecuentemente pequeñas aportaciones de nutrientes producen un aumento de la concentración de organismos en épocas de alta luminosidad. Citemos el aporte de nitratos a la capa de mezcla que pudo ser registrado en junio de 1996 justo antes del intenso máximo de clorofila que se produce junio-julio.

## DISTRIBUCIÓN DE FOSFATOS

La distribución de la concentración de fosfato presenta una similitud muy marcada con la distribución de nitratos, con valores en superficie por debajo del límite de detección, a excepción de febrero de 1994,  $\sim 0.2 \mu\text{mol/l}$ . La distribución de mínimos y máximos a 200 m tiene lugar en los mismos períodos, aunque el máximo absoluto tiene lugar en noviembre de 1994 con  $0.4 \mu\text{mol/l}$ , mientras que en agosto de 1995 fue de  $0.3 \mu\text{mol/l}$  igual que en junio de 1996 (figura 4-10).

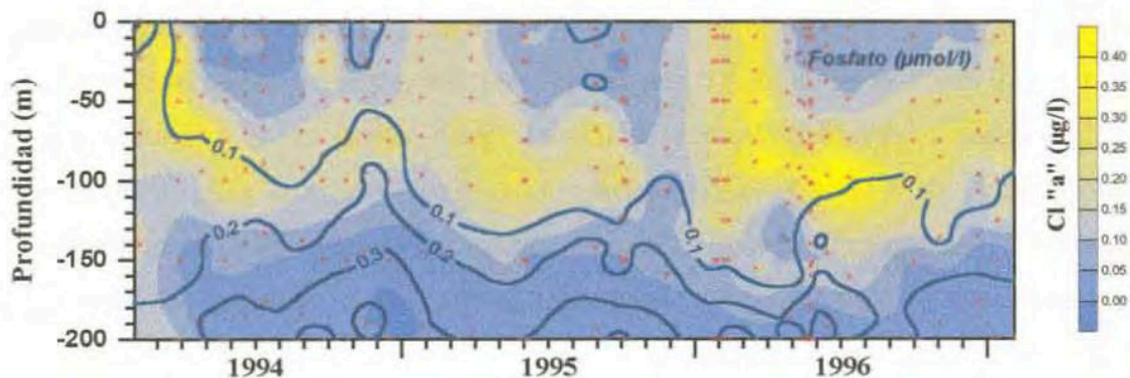


Figura 4-10. Relación entre la concentración de clorofila "a" y la concentración de fosfato.

## DISTRIBUCIÓN DE SILICATOS

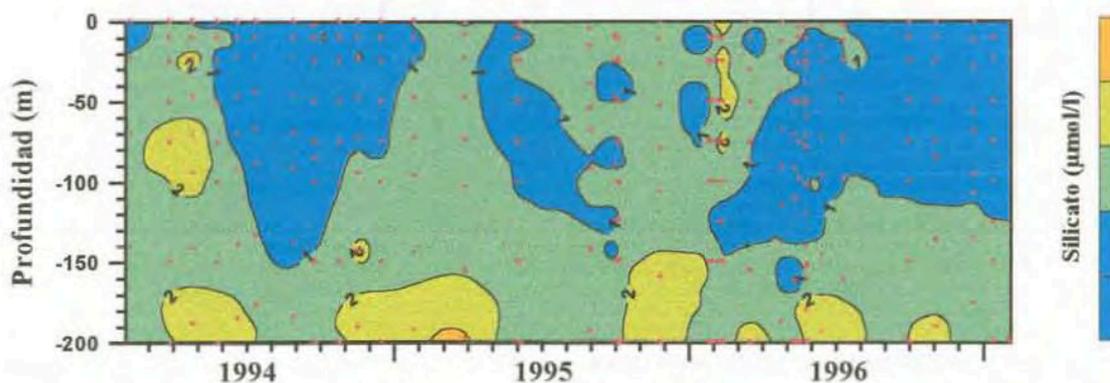


Figura 4-11. Variación de la concentración de silicatos en ESTOC, entre 1994 y 1996, en la capa superficial.

La observación de la distribución de silicatos en la capa superficial muestra una significativa diferencia con la distribución de nitratos+nitritos y fosfatos. Presenta relativamente altos valores en muchos de los meses observados, a profundidades donde las concentraciones de nitratos+nitritos y fosfatos permanecen muy bajas o indetectables, concentraciones superficiales de 2  $\mu\text{mol/l}$  no son raras (figura 4-11).

Aunque la serie temporal presentada no es lo suficientemente larga para establecer un ciclo estacional, sí que permite vislumbrar una clara diferencia de invierno a verano que es observada en la distribución estacional promedio (figura 4-12). En la estación de invierno es cuando mayormente tiene lugar la introducción de nutrientes a la zona fótica que son rápidamente consumidos por los organismos fitoplanctónicos, lo que da lugar a una distribución estacional típica como es la mostrada por la concentración de fosfato o la concentración de nitratos+nitritos vista anteriormente (figura 4-8). La concentración de silicato, sin embargo, muestra una diferencia invierno a verano promedio de 1  $\mu\text{mol/l}$  en toda la capa de mezcla, que debe ser considerado un aporte adicional no metabolizado.

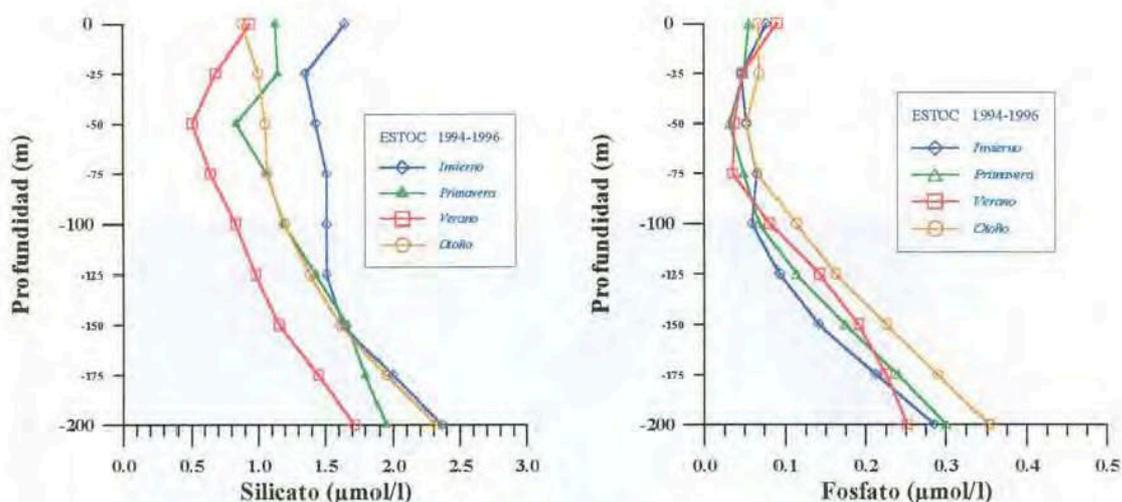
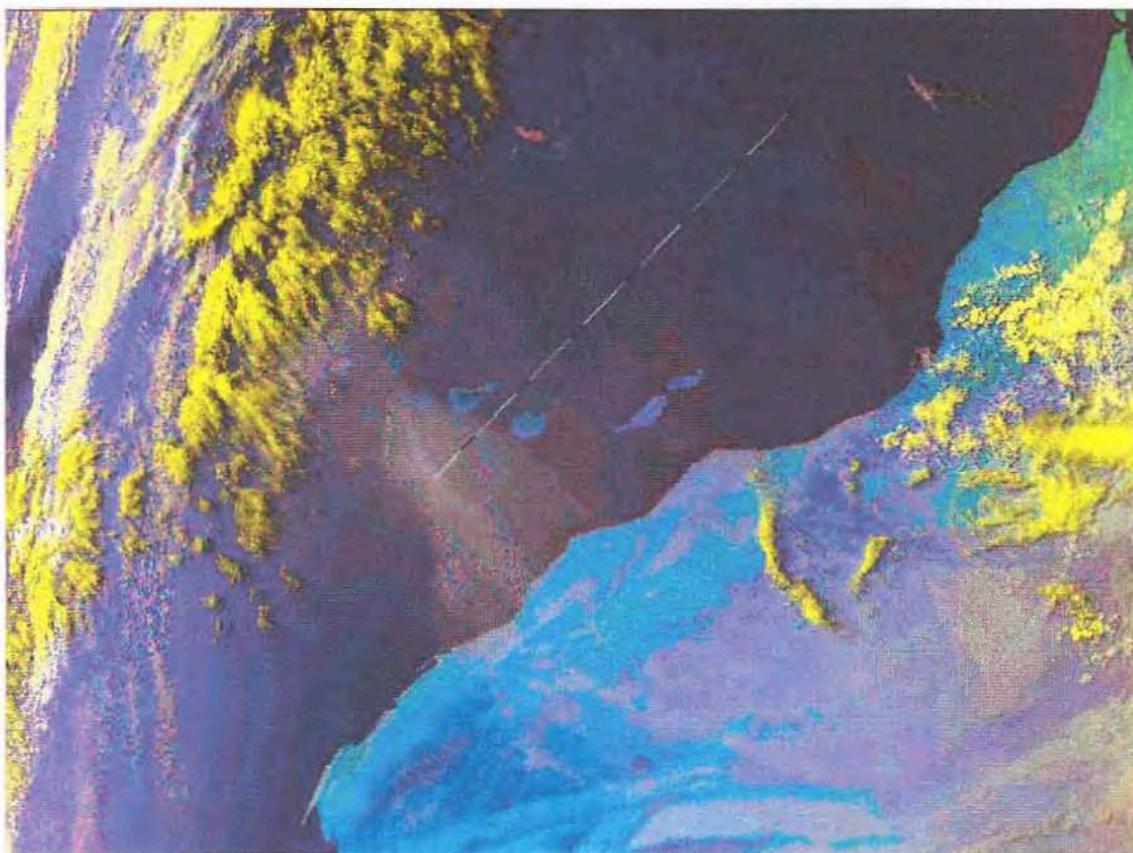


Figura 4-12. Variabilidad estacional, promediada entre 1994 y 1996 en ESTOC, de la concentración de silicato y fosfato en la capa superficial.

Esta circunstancia ha sido ya observada antes en el área, teniendo un origen en la entrada eólica de polvo sahariano (Llinás, 1988; Llinás et al., 1996; Gelado-Caballero, 1996). Las cantidades de nitrato+nitrito y/o fosfato soluble que pueden estar presentes junto a los silicatos en el polvo sahariano no están bien determinadas, siendo estudiadas en la actualidad, aunque esta entrada está bien documentada por observaciones desde sensores remotos (Pérez-Marrero et al., 1997; Pérez-Marrero, 1998).



*Figura 4-13. Imagen de Cabo Ghir y Canarias, del sensor AVHRR del satélite NOAA-11 correspondiente al 28/04/94 a las 17:18 horas. Se aprecia una lengua de aerosoles saharianos que se extiende desde el continente africano hacia las islas (Pérez-Marrero, 1998).*



## DISTRIBUCIÓN DE OXÍGENO

La concentración de oxígeno en la capa superficial presenta un variabilidad alta, con valores máximos de ~5.5 ml/l que se encuentran frecuentemente alrededor de los 100 m y mínimos relativos tanto en superficie como a 200 m (~4.7 ml/l). Estos máximos se explican por producción fotosintética de oxígeno que permanece atrapada bajo el fuerte gradiente vertical creado por el calentamiento de verano del agua cercana a superficie (Shulenberger y Reid, 1981; Jenkins, 1982; Jenkins y Goldman, 1985; Craig y Hayward, 1987).

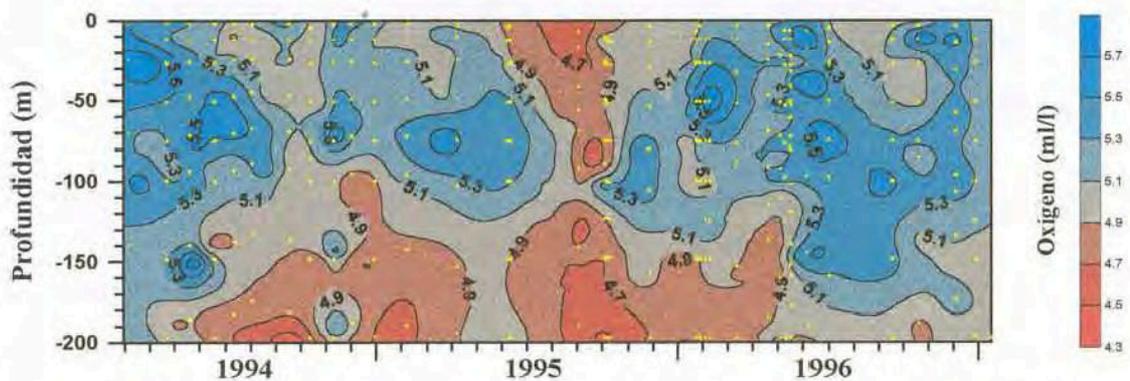


Figura 4-14. Variación de la concentración de oxígeno (ml/l) entre 1994 y 1996 en la estación ESTOC en los 200 m superficiales.

## DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURA Y CLOROFILA “A”

La estructura térmica de la capa superficial a lo largo del año se caracteriza por el desarrollo de una capa superficial bien mezclada en invierno, debido a los procesos asociados al importante transporte de calor desde el océano a la atmósfera, cuando la temperatura media de ésta es sensiblemente inferior a la del mar, y el posterior establecimiento de una termoclina estacional conforme se produce el calentamiento progresivo de las capas superficiales. Este ciclo anual coincide con las anteriores referencias para el área (Mascareño, 1972; Medina, 1995). En la estación ESTOC, la capa de mezcla convectiva invernal se extiende en los tres años, desde febrero a finales de abril, en los últimos años se ha retrasado ligeramente, la profundidad es menor y la temperatura mínima en superficie también ha variado, ~200 m de profundidad y ~17°C

en 1994, ~100 m y ~18°C en 1995 y ~150 m y ~18°C en 1996. La termoclina estacional se sitúa a una profundidad entre 50 y 120 m y alcanza la máxima estratificación en septiembre-octubre con una temperatura superficial de ~22°C. El desarrollo de la termoclina estacional conforme va aumentando la variación de temperatura en un mismo rango de profundidad se puede observar en la figura 4-15.

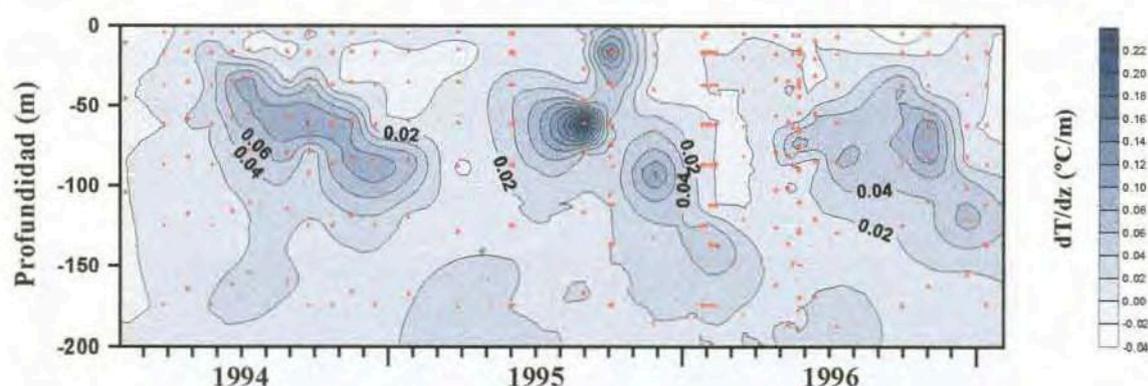


Figura 4-15. Variación del gradiente de temperatura en superficie, entre 1994 y 1996 en ESTOC.

En esta región donde la producción fitoplanctónica no se encuentra limitada por la luz observamos una relación directa entre la distribución de temperatura de las capas superficiales, indicativa de la concentración de nutrientes, y la concentración de clorofila "a" (figura 4-16).

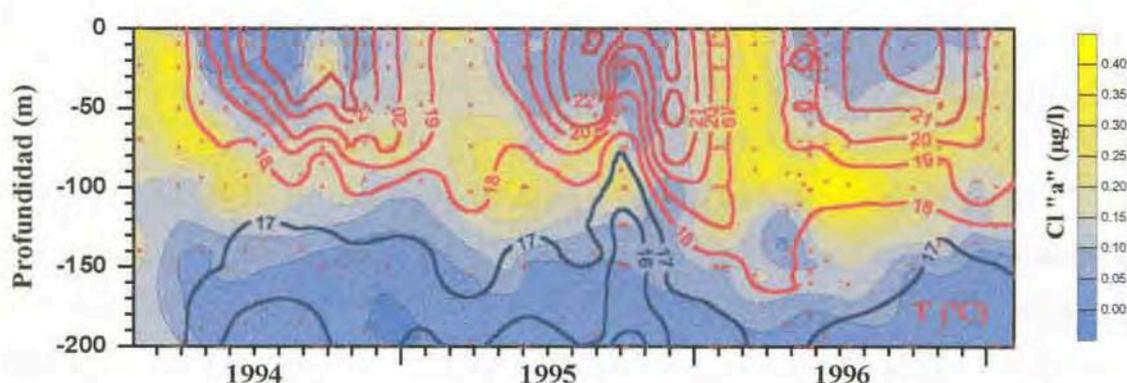


Figura 4-16. Distribución conjunta de temperatura y clorofila "a" entre 1994 y 1996 en la estación ESTOC en los 200 m superficiales.

El período de producción primaria incrementada en la capa superficial tiene una duración aproximadamente coincidente con el período de mezcla invernal, comienza a desarrollarse en enero y va intensificándose conforme desaparece la termoclina estacional siendo máximo en marzo cuando ésta ha desaparecido completamente y el

espesor de la capa de mezcla es máximo. A finales de abril, comienzan a estratificarse nuevamente las capas superficiales y en el mes de mayo el máximo de clorofila ya se encuentra situado alrededor de los 100 m, bajo la termoclina estacional, donde permanece el resto del año con una concentración inferior a la primaveral.

Sin embargo, coincidiendo con el período de máxima estratificación se observa en los años 1994 y 1995 una intrusión de aguas frías, ricas en nutrientes, en la termoclina estacional, coincidente en 1995 con un período de intensa corriente como puede deducirse de la observación de la velocidad y dirección de la corriente obtenida mediante ADCP, del anclaje de correntímetros situado en ESTOC (figura 4-17). En septiembre de 1994 esta ruptura de la termoclina estacional conduce a un máximo relativo de  $\sim 0.3 \mu\text{g/l}$  de clorofila muy somero, a unos 25 m, observándose posteriormente en octubre y diciembre otros dos máximos relativos a  $\sim 75$  m de  $\sim 0.25$  y  $\sim 0.28 \mu\text{g/l}$  respectivamente.

En 1995 ocurre un fenómeno similar pero con una más dramática disminución de temperatura, un segundo máximo anual de clorofila es observado al inicio del ascenso de las isoterma, a finales de agosto, de  $\sim 0.3 \mu\text{g/l}$  a  $\sim 90$  m y otro coincidente con el período de máxima disminución de temperatura en octubre, a unos 100 m de  $\sim 0.28 \mu\text{g/l}$ .

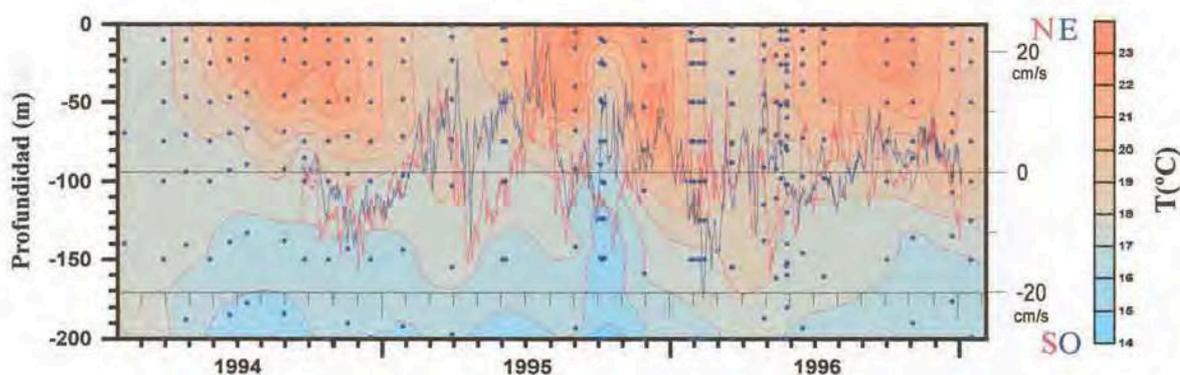


Figura 4-17. Distribución conjunta de temperatura y velocidad de la corriente a 100 m, obtenida esta última del ADCP situado en la línea de correntímetros de la Universidad de Kiel, fondeada en ESTOC.

En el año 1996 tiene lugar un segundo máximo a unos 100 m centrado en los meses de junio y julio de  $\sim 0.4 \mu\text{g/l}$  que es el máximo absoluto medido en toda la serie, en otoño no se distinguen máximos relativos pero las concentraciones máximas de clorofila son del orden de los máximos relativos de los años anteriores.

Es necesario tener presente, al estudiar un fenómeno de tan corta escala temporal y espacial como es este segundo máximo relativo de clorofila, que realizamos un muestreo discreto a profundidades estándar y un día de cada mes como promedio.

### DISTRIBUCIÓN DE SALINIDAD.

El gradiente vertical medio de salinidad en 200 m es de 36.6 de máxima a 36.1 de mínima. En superficie las variaciones son de 37.0 a 36.6, estando los valores mínimos asociados a la convección invernal (figura 4-18). En octubre de 1995 al igual que en la temperatura se observa un ascenso de las isolinéas en toda la capa.

Este rango de salinidad observado, 36.6-37.0, al igual que el rango de temperatura 18-23.5°C, difieren del tipo final característico más cálido, 22 a 23°C, y más salino, entre 37.1 y 37.2, descrito por *Fraga (1974)*, *Whorthington (1976)* ó *Fiuza y Halpern (1982)*, para el Noratlántico Este.

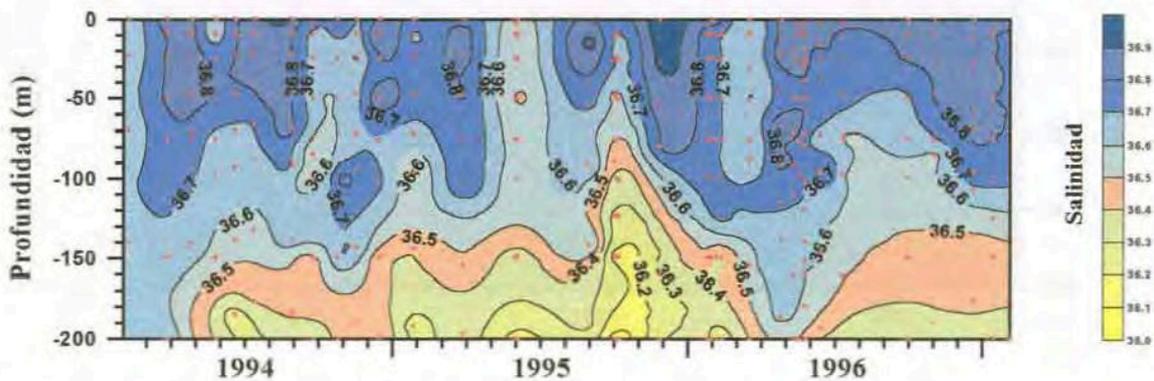


Figura 4-18. Variación de la salinidad en superficie, en la estación ESTOC, entre 1994 y 1996

Una región de muy alta variabilidad es la situada en torno 100 m. El máximo más destacado tiene lugar en el mes de octubre de 1994, observándose un valor de 36.8, cuando a esta profundidad en septiembre del mismo año y enero de 1995 tenemos 36.6. Estos máximos de salinidad podrían relacionarse con la advección de Agua Subtropical de Salinidad Máxima. Esta agua, que ha sido llamada “Subtropical Underwater” (Lambert y Sturges, 1977; Fiekas et al., 1992), tiene su origen en la región central del Giro Subtropical, donde el exceso de evaporación sobre precipitación produce un agua densa de alta salinidad que se hunde, hasta el nivel de densidad que le corresponde, debido al bombeo de Ekman y convección, y es distribuida por la circulación a larga escala del Giro bajo la capa de mezcla (Bauer y Siedler, 1988; Podewski et al., 1993).

Perfiles verticales de salinidad nos permiten vislumbrar esta agua por un máximo somero de salinidad justo debajo de la capa de mezcla superficial, en contacto con el agua más fría y menos salina de la termoclina principal, este agua característica está agotada en nutrientes debido al consumo planctónico en la zona eufótica en su región de origen y tiene altas concentraciones de oxígeno debido a su anterior posición cerca de superficie (Worthington, 1976). Perfiles verticales de la capa superficial del mar para el mes de octubre de 1994 (figura 4-19), nos permiten inferir la presencia de esta agua, aunque solo disponemos de datos discretos y la alta concentración de oxígeno y relativamente baja concentración de nutrientes observada en correspondencia con el máximo de salinidad son las distribuciones típicas de estos parámetros para el área.

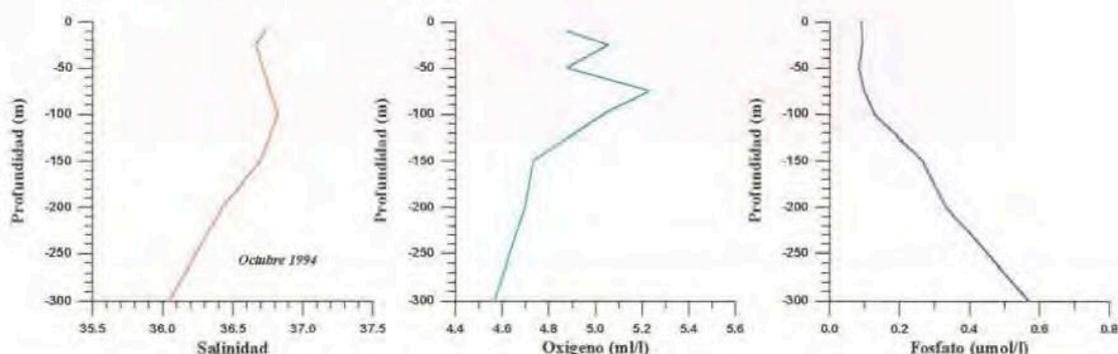


Figura 4-19. Perfiles verticales de salinidad, oxígeno y fosfato en octubre de 1994 en ESTOC, mostrando a 100 m el Agua Subtropical de Salinidad Máxima.

### DISTRIBUCIÓN DE SIGMA- $\theta$ .

El valor máximo de sigma-  $\theta$  en superficie, 26.4 (26.6 en 1994), es muy estable, más que la temperatura o la salinidad. Este valor es encontrado homogéneamente en toda la capa de mezcla convectiva en invierno. A medida que tiene lugar el calentamiento en verano se hunde y es transportada manteniendo sus propiedades contribuyendo a la ventilación de las capas intermedias.

A partir de la serie temporal que se presenta (figura 4-20) puede deducirse que la masa total de agua formada varía significativamente con los años, de la misma forma que las condiciones físicas que la definen, que son de gran importancia para la determinación de la cantidad de gases que pueden ser transportados hacia las capas intermedias de la columna de agua. El espesor de la capa de densidad constante 26.4-26.6 que se sitúa bajo la termoclina estacional en 1995 y 1996, es significativamente diferente. El año 1994 presenta una más marcada diferencia dado que la fuerte mezcla invernal produce una capa isopícnica de entre 26.6-26.8 que entra a formar parte de la termoclina permanente una vez comienza el calentamiento de las capas superficiales en primavera.

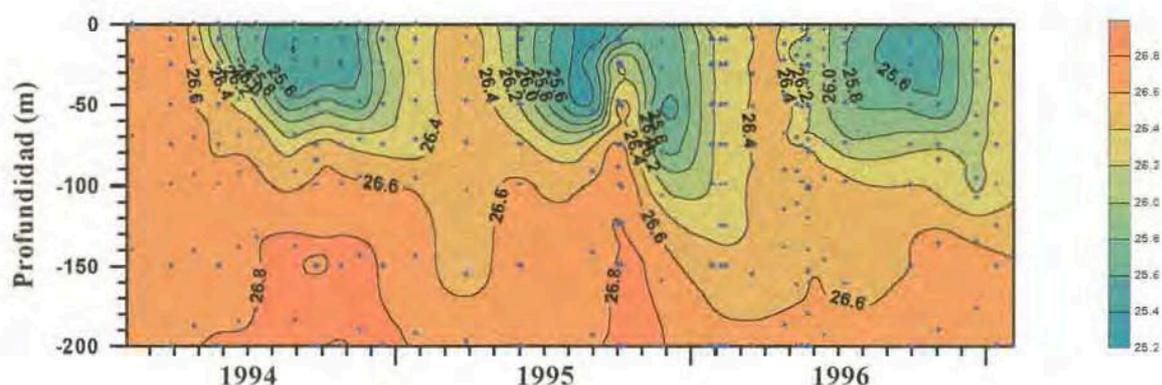


Figura 4-20. Variación de Sigma- $\theta$  en superficie en la estación ESTOC, entre 1994 y 1996

#### 4.2.1.2.- VARIABILIDAD ESTACIONAL EN PROFUNDIDAD.

Mientras el ciclo estacional de la capa superficial del mar es claro y ha sido ampliamente estudiado no es tan clara la existencia de una variabilidad estacional de las aguas profundas.

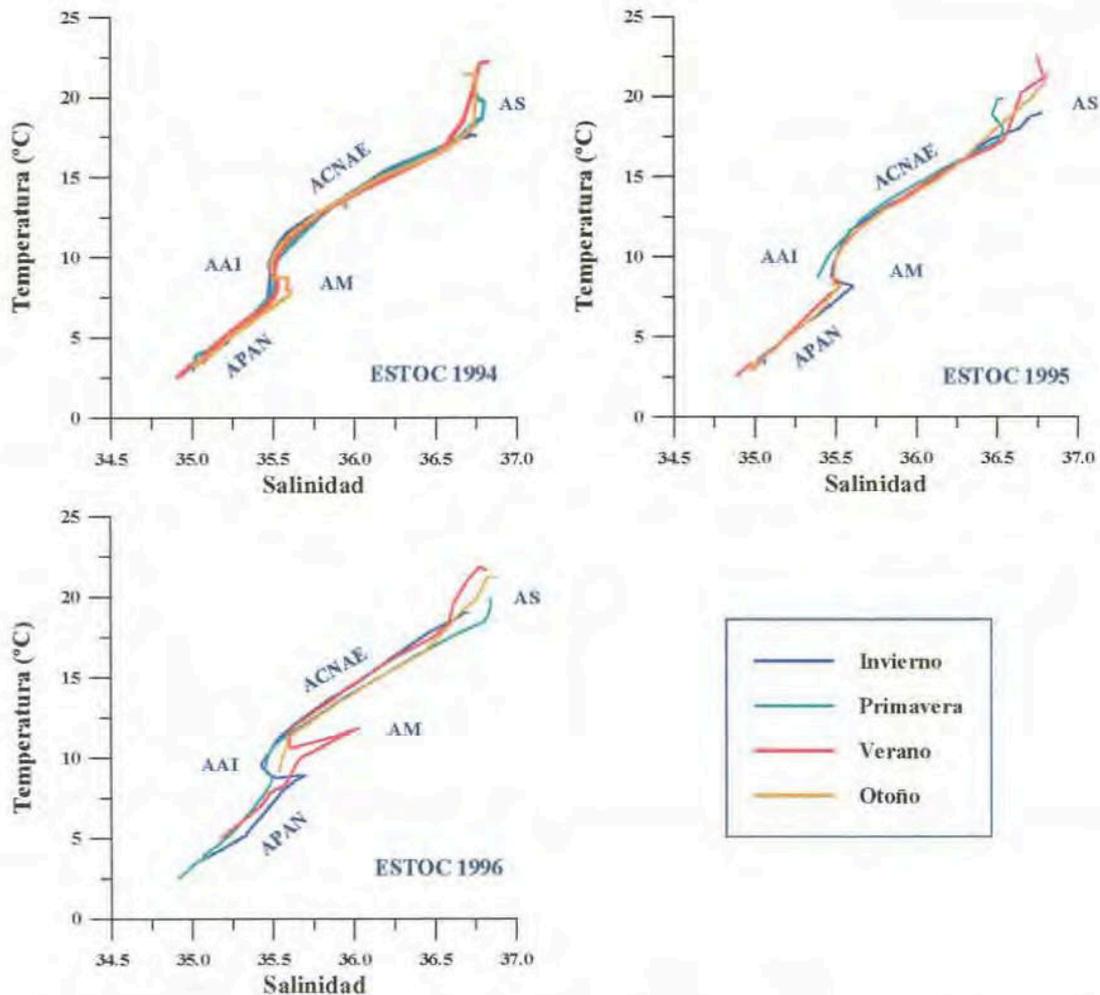


Figura 4-21. Diagramas Temperatura/Salinidad estacionales para cada uno de los tres primeros años de muestreo en la estación fija ESTOC.

El diagrama T/S (figura 4-21) permite identificar cuatro regiones de diferente variabilidad que se corresponden con diferentes masas de agua, cada una de las cuales presenta un diferente comportamiento estacional. La mayor variabilidad de toda la columna de agua se concentra cerca de la superficie debido al intercambio atmosférico, es la cambiante Agua Superficial (AS). La otra región de alta variabilidad es la situada a

profundidades intermedias (alrededor de 1000 m) dónde se produce la mezcla con el Agua Antártica Intermedia (AAI) y con el Agua Mediterránea (AM). La menor variabilidad es presentada en la termoclina principal por el Agua Central Noratlántica Este (ACNAE) y en la región más profunda por el Agua Profunda del Atlántico Norte (APAN). En cada uno de los años puede observarse como cada estación presenta una curva T/S característica, aunque sólo en la capa superficial puede observarse un marcado ciclo anual.

La tabla 4-1 muestra los rangos observados para cada parámetro en cada una de las masas de agua presentes y la tabla 4-2 muestra para cada uno de los LAMs detectados mediante el muestreo mensual, la profundidad y valor medido de los parámetros físicos en el punto dónde la anomalía de salinidad era máxima.

	Prof. (m)	T (°C)	S	O <sub>2</sub> (ml/l)	NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> (µmol/l)	PO <sub>4</sub> (µmol/l)	Si(OH) <sub>4</sub> (µmol/l)
<b>AS</b>	0-200	18.0-23.5	36.70-37.00	4.5-6.0	0-3	0-0.3	0-3
<b>ACNA</b>	100-700	10.5-18.0	35.52-36.70	3.8-5.1	1-20	0.1-1.2	1-10
<b>AAI</b>	700-1100	8.0-10.0	35.25-35.55	3.1-3.9	20-25	1.2-1.7	10-22
<b>AM</b>	1000-1400	7.0-9.5	35.50-35.75	3.8-4.6	17-22	1.0-1.5	9-19
<b>APAN</b>	1400-3700	2.0-7.0	34.80-35.50	4.6-5.7	19-25	1.2-1.7	18-44

*Tabla 4-1. Rangos observados para cada parámetro en las diferentes masas de agua que se encuentran en ESTOC (los valores extremos de los LAMs no han sido considerados).*

ESTOC	Prof. (m)	T (°C)	S	Anomalía S
<b>E1194</b>	1389	8.94	35.909	0.4
<b>E1294</b>	993	9.37	35.730	0.2
<b>E0395</b>	1238	8.73	35.752	0.3
<b>E0796</b>	798	11.84	36.034	0.6

*Tabla 4-2. Caracterización de los cuatro LAMs observados mediante el muestreo mensual en la estación ESTOC entre 1994 y 1996.*

#### 4.2.1.2.1.- VARIABILIDAD ESTACIONAL DEL AGUA CENTRAL NORATLÁNTICA.

Debajo de la capa de mezcla superficial se encuentra el Agua Central Noratlántica, que puede definirse desde una profundidad que varía entre los 100 y los 200 m, hasta una profundidad máxima en torno a los 700 m. Sin embargo, esta profundidad máxima es poco clara debido a la mezcla con el Agua Mediterránea y el Agua Antártica Intermedia. *Mascareño (1972)* sitúa el ACNA en torno a Canarias bien definido entre 100 y 800 m de profundidad como promedio, señalando la variación espacial de la profundidad máxima de dicha masa de agua. *Siedler y Onken (1996)* sitúan frecuentemente los valores próximos a los 800 m de profundidad en la zona Norte de la región de recirculación este del Giro Subtropical, mientras que lo próximos a 1000 m al Sur. *Llinás (1988)* demuestra a partir de un extensivo estudio de la distribución de esta masa de agua en la zona de Canarias, como la distribución de nutrientes permite su mejor caracterización especialmente en sus límites.

El ACNA se corresponde con un segmento entre dos puntos extremos en el diagrama T/S, dos aguas tipo. Los valores asignados a estas aguas tipo según los diferentes autores se muestran en la tabla 4-3. Las desviaciones de la estricta linealidad pueden ser debidas, como sugirió *Ingham (1966)*, a las diferentes difusividades para el calor y la sal. El rango de temperatura y salinidad encontrado en el ESTOC para esta masa de agua, entre 10.5 y 18°C y entre 35.52 y 36.7 de salinidad, es muy próximo al observado por *Tomczak (1981a)*.

	<i>S mín.</i>	<i>S máx.</i>	<i>T mín.</i>	<i>T máx.</i>
<i>Tomczak (1981 a)</i>	35.47	36.76	11	18.65
<i>Fraga et al. (1985)</i>	34.9	36.57	6.5	18
<i>Emery y Meincke (1986)</i>	35.2	36.7	8	18
<b>ESTOC</b>	35.52	36.7	10.5	18

**Tabla 4-3. Rangos de temperatura y salinidad entre los que se encuentra el ACNAE según los diferentes autores.**

Existen algunos estudios muy significativos de la variabilidad de la estructura termohalina del Atlántico Norte (*Emery y Dewar, 1982; Emery, 1983; Levitus, 1989 a, b, c, 1990, 1994; Greatbach et al., 1991; Gratbach y Xu, 1993*) Sin embargo, los estudios locales de estas variaciones son escasos (*Pérez et al., 1995*).

*Siedler y Onken (1996)* sugirieron, a partir de la observación de cambios en los campos de temperatura y salinidad, una posible variación estacional en esta masa de agua central, aunque estas variaciones no podían ser identificadas en las medidas directas de corriente en la región. *Oren (1972c)* fue el primero en hablar de tal variabilidad, al observar cambios en sus diagramas T/S de las aguas de la costa oeste africana al cambiar de estación, pero el número de observaciones era muy limitado, por lo que le fue imposible formar un detallado cuadro estacional. *Armi y Stommel (1983)* concluyeron de sus repetidas campañas en el "Beta Triangle" (un área de estudio triangular con vértices en 26.5°Nx38.5°W, 32.5°Nx30.0°W y 22.5°Nx28.5°W), que el giro fluctuaba, aunque es difícil juzgar si en sus datos dominaron escalas temporales anuales o más cortas. *Stramma y Siedler (1988)* combinando mapas de transporte geostrófico y series temporales de temperatura del anclaje KIEL 276, encontraron variaciones estacionales en la forma del giro este, aunque no identificaron cambios significantes en la magnitud de los transportes, definieron la variación estacional del Giro Subtropical descrita como la deriva hacia el sur de la Corriente de las Azores y el Frente de las Azores en verano y un transporte hacia el sur cerca de la costa africana más extenso desde abril a septiembre, que desde octubre a marzo, cuando el Giro Subtropical es más fuerte al oeste de las Islas Canarias (aptdo. 1.2.1.2). *Klein y Siedler (1989)* apuntaron adicionalmente un incremento de la energía de mesoescala de invierno a verano. Durante verano-otoño ha sido descrito además más intenso el afloramiento del Noroeste Africano al norte de 25°N (*Mittelstaedt, 1983*).

En la actualidad no existe una descripción de la variabilidad estacional del Agua Central Noratlántica. La serie temporal de tres años en la estación fija ESTOC que se presenta nos da una visión de la la misma. Las distribuciones de los diferentes parámetros en la termoclina principal a lo largo de los tres años de estudio (figuras 4-22

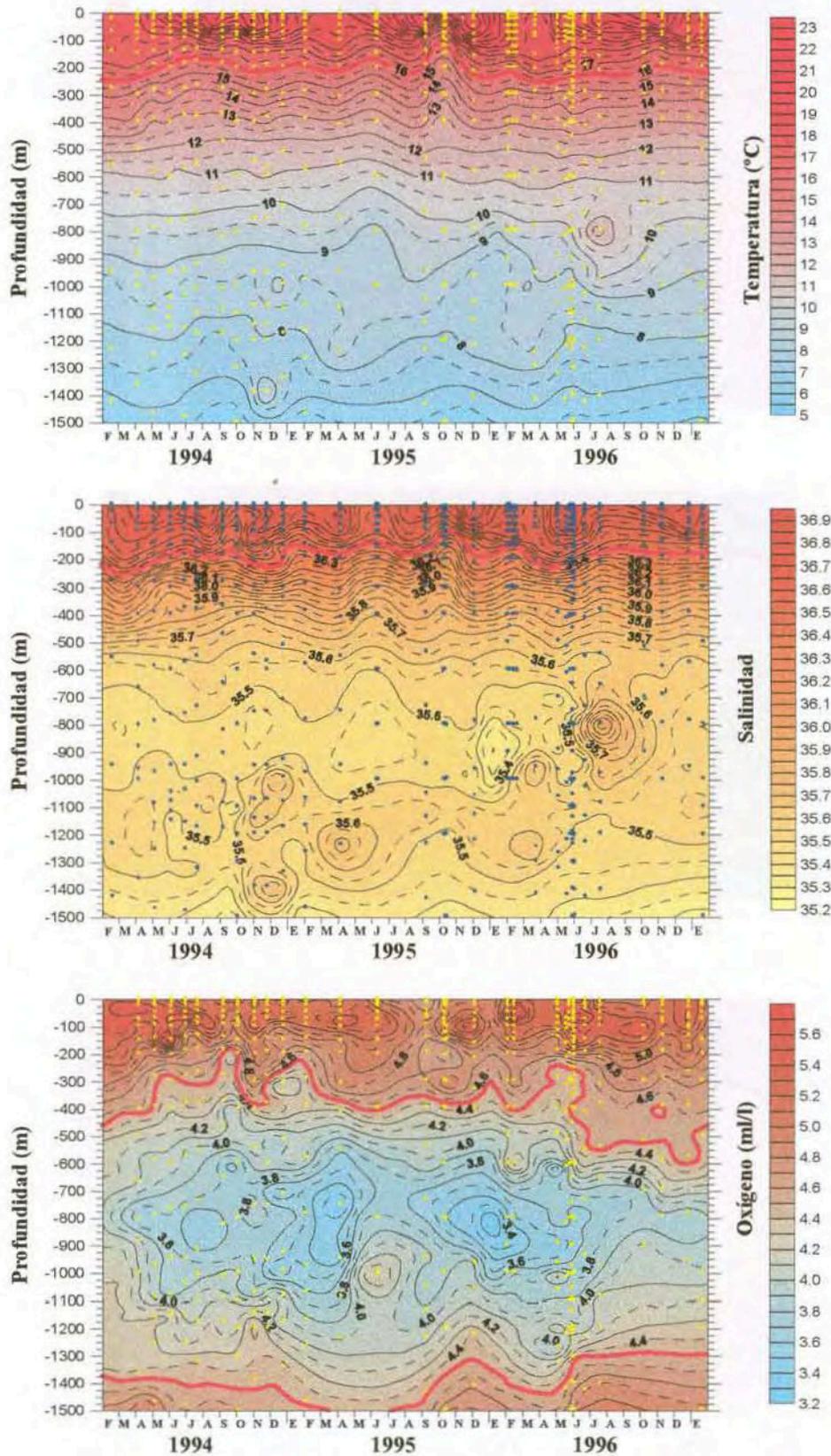


Figura 4-22. Variabilidad de la temperatura, salinidad y concentración de oxígeno en el Agua Central Noratlántica, a lo largo de los tres años estudiados en la estación fija ESTOC.

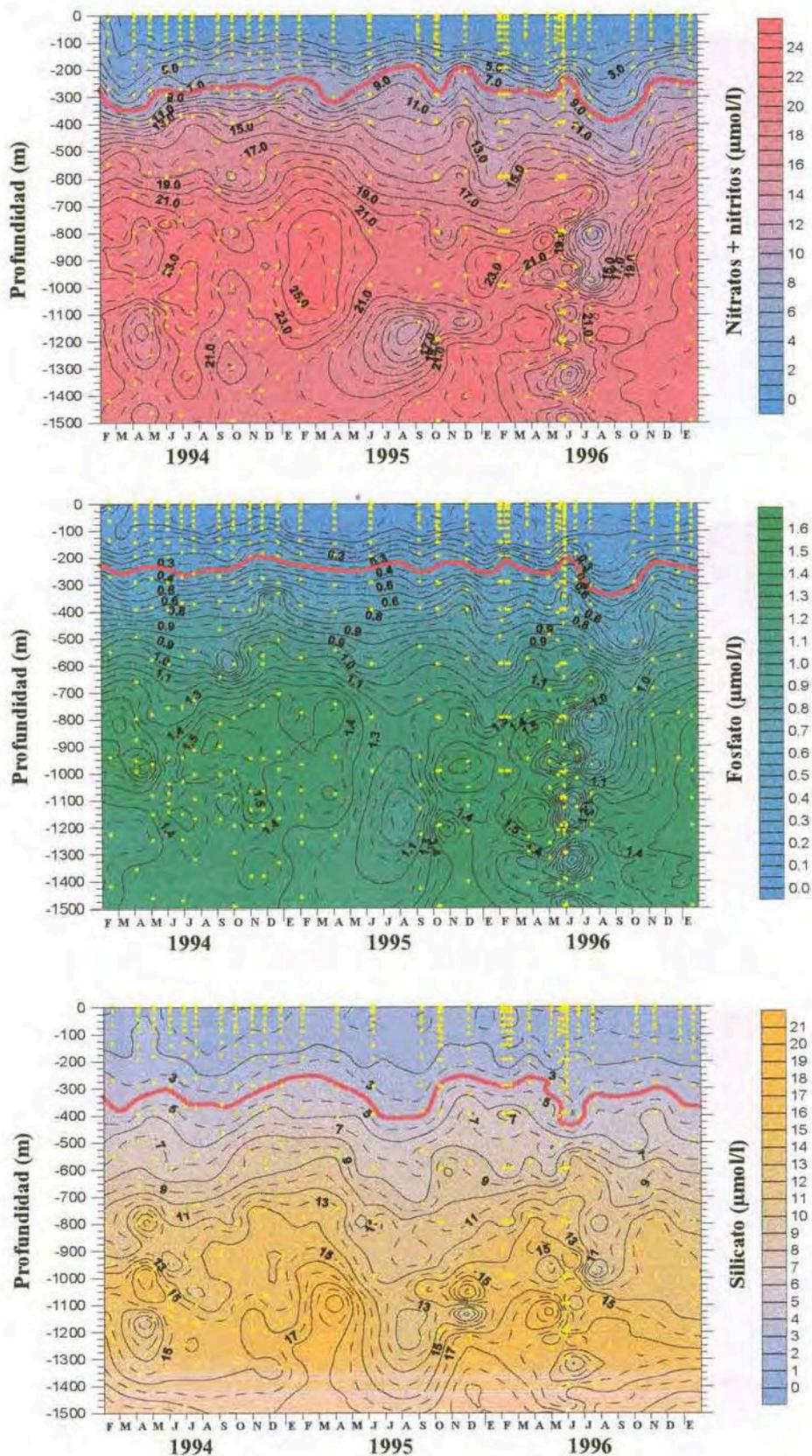


Figura 4-23. Variabilidad de la concentración de nutrientes: nitratos+nitritos, fosfatos y silicatos, en el Agua Central Noratlántica, a lo largo de los tres años estudiados en la estación fija ESTOC.

y 4-23) nos muestran una cierta tendencia a lo largo de cada ciclo anual. Los desplazamientos de las diferentes isóneas muestran diferencias significativas, en cuanto a intensidad y duración de cada período, en relación con la manifiesta predominancia de variabilidad sobre el flujo medio que puede apreciarse de la observación directa de corrientes en toda la región de recirculación este (Müller y Siedler, 1992).

La figura 4-24 nos da la velocidad y dirección de la corriente, obtenida a partir del anclaje de correntímetros que la Universidad de Kiel tiene fondeado desde septiembre de 1994 en ESTOC, nos permite observar la muy alta variabilidad de mesoescala existente. Se desprende asimismo una menor intensidad de la corriente durante 1996 que se refleja en una mayor suavidad de las isóneas de cada uno de los parámetros observados, en este año.

La observación de las distribuciones de temperatura y salinidad conduce a establecer entre los 400-500 m un límite entre dos regiones de diferente variabilidad. La isoterma de 12°C, concretamente, es la que menor variabilidad presenta dentro del ACNA para el período estudiado y separa las dos regiones de distinta variabilidad.

En invierno (febrero, marzo, abril) el proceso dominante es la mezcla que está teniendo lugar en las capas superficiales, las isotermas e isohalinas de los niveles superiores de la termoclina principal (hasta unos 400 m) aparecen ligeramente más profundas. A finales de abril conforme se va debilitando la mezcla invernal la situación va restableciéndose, observándose en primavera (mayo, junio) las isopleas un poco más someras. Este comportamiento invierno – primavera se repite de forma muy similar los tres años estudiados y afecta principalmente a los 400 – 500 m superficiales de la termoclina principal.

El comportamiento de las isotermas e isohalinas en la segunda mitad del año es más complicado. En 1995 y 1996 parece existir un ligero enfriamiento en otoño, posterior a un ligero calentamiento en verano, en 1994 el enfriamiento tiene lugar desde verano hasta principios de otoño y el calentamiento a finales de otoño, principalmente

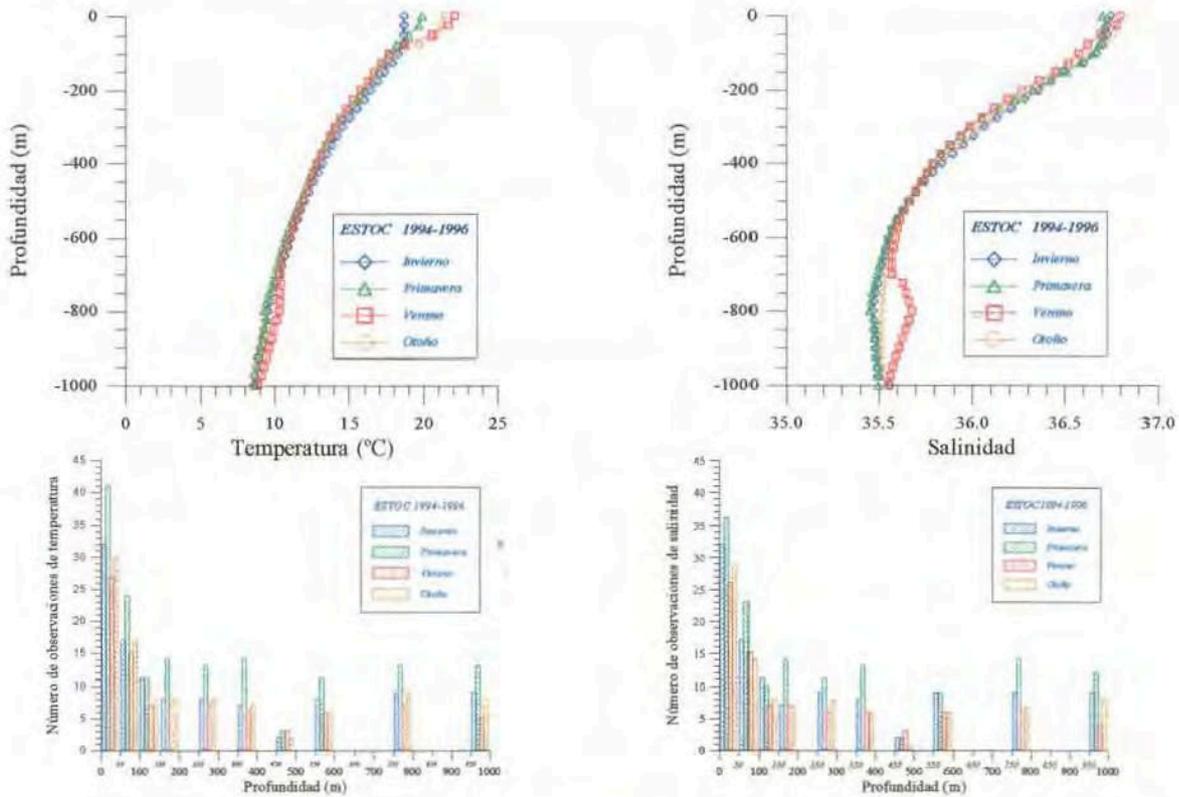


Figura 4-25. Perfiles verticales estacionales promedio de temperatura y salinidad en ESTOC.

Dado que a 798 m es encontrado un LAM en julio de 1996 con marcadas características de Agua Mediterránea, podríamos pensar a priori que la desviación hacia una mayor temperatura y salinidad observada en torno a esta profundidad es debida al mismo. La figura 4-26 es idéntica a la figura 4-25 pero eliminando del promedio los valores correspondientes al mes de julio de 1996.

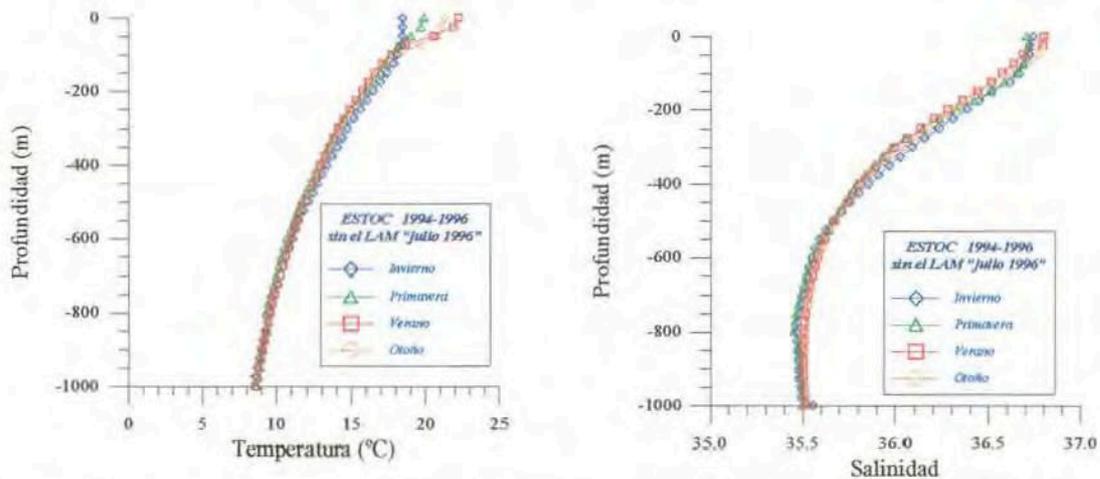


Figura 4-26. Perfiles verticales estacionales de temperatura y salinidad en ESTOC promediados entre 1994 y 1996 sin considerar el LAM observado en julio de 1996.

en noviembre y diciembre. La variabilidad observada depende de procesos de alta variabilidad de mesoescala como son la deriva anual del giro subtropical, la influencia del afloramiento del Noroeste Africano o la diferente intensidad en la presencia de las aguas intermedias, los dos primeros procesos descritos como de mayor intensidad en esta segunda mitad del año.

La diferente intensidad de la presencia de las aguas intermedias a lo largo del año produce ligeros desplazamientos de las isotermas que forman la termoclina principal hacia una mayor temperatura y salinidad si es mayor la influencia del AM y hacia una menor temperatura y salinidad si es mayor la influencia del AAI. La ocasional aparición de LAMs produce una distorsión en la columna de agua sobre ellos.

La distribución de los parámetros químicos refleja también esta compleja variabilidad estacional (figuras 4-22 y 4-23). La concentración de silicato nos muestra una señal más clara que la de nitrato, fosfato, u oxígeno, consecuencia de la diferencia en los procesos de regeneración a que está sometido. Parece existir una tendencia en las concentraciones de silicato hacia más altos valores en otoño-invierno que en verano-primavera. La concentración de oxígeno es el parámetro que muestra el comportamiento más irregular en la termoclina principal, consecuencia de la influencia de los procesos de ventilación y actividad biológica.

Una estimación de la variabilidad estacional promedio para cada uno de los parámetros puede ser observada en el perfil vertical estacional de cada uno de ellos. Los perfiles verticales de los valores promediados de temperatura y salinidad para cada estación (figura 4-25) nos muestran como las curvas correspondientes al verano y al otoño, presentan un distanciamiento máximo en torno a los 800 m, nivel dónde la presencia de Agua Antártica Intermedia es más intensa en ESTOC. Este distanciamiento podría entonces estar causado por la diferente intensidad en la presencia de esta masa de agua, así como de la masa de agua mediterránea con la que se mezcla, siendo mayor la presencia de AAI en invierno y mayor la presencia de AM en verano. La mayor o menor intensidad en la presencia de estas agua intermedias parece afectar a los niveles más profundos del Agua Central Noratlántica situada sobre ellas.

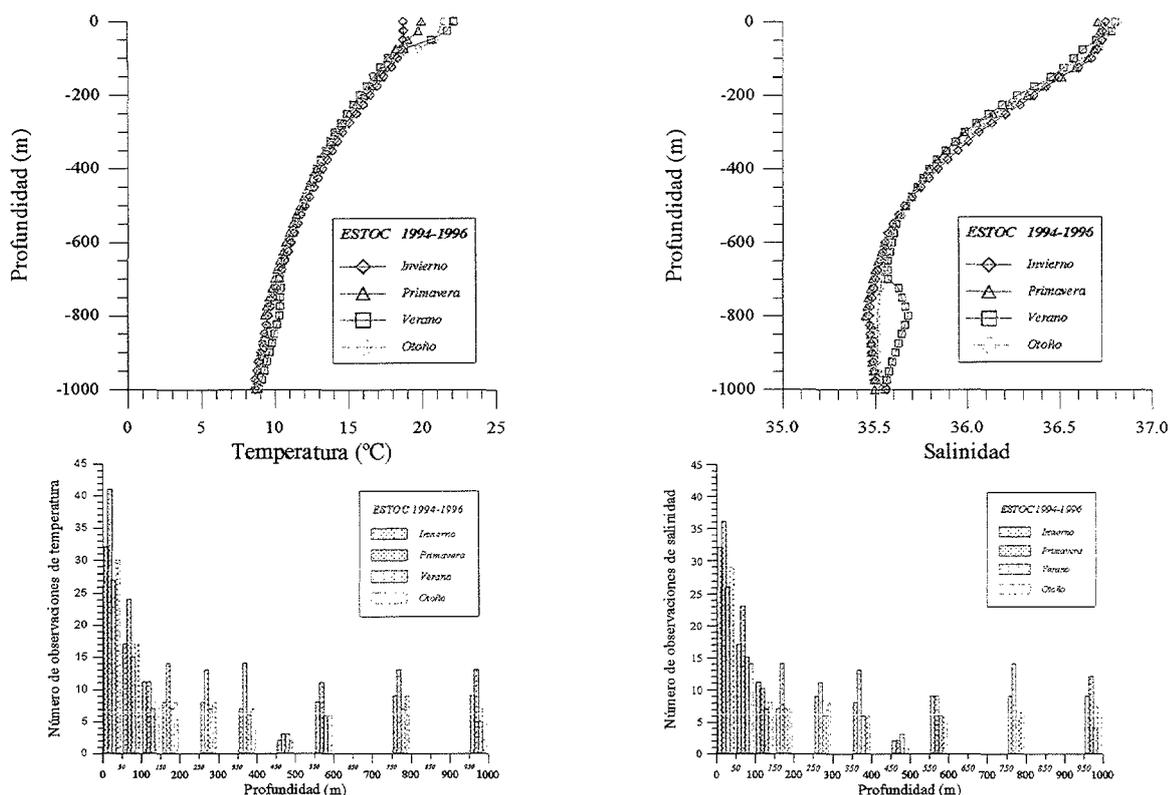


Figura 4-25. Perfiles verticales estacionales promedio de temperatura y salinidad en ESTOC.

Dado que a 798 m es encontrado un LAM en julio de 1996 con marcadas características de Agua Mediterránea, podríamos pensar a priori que la desviación hacia una mayor temperatura y salinidad observada en torno a esta profundidad es debida al mismo. La figura 4-26 es idéntica a la figura 4-25 pero eliminando del promedio los valores correspondientes al mes de julio de 1996.

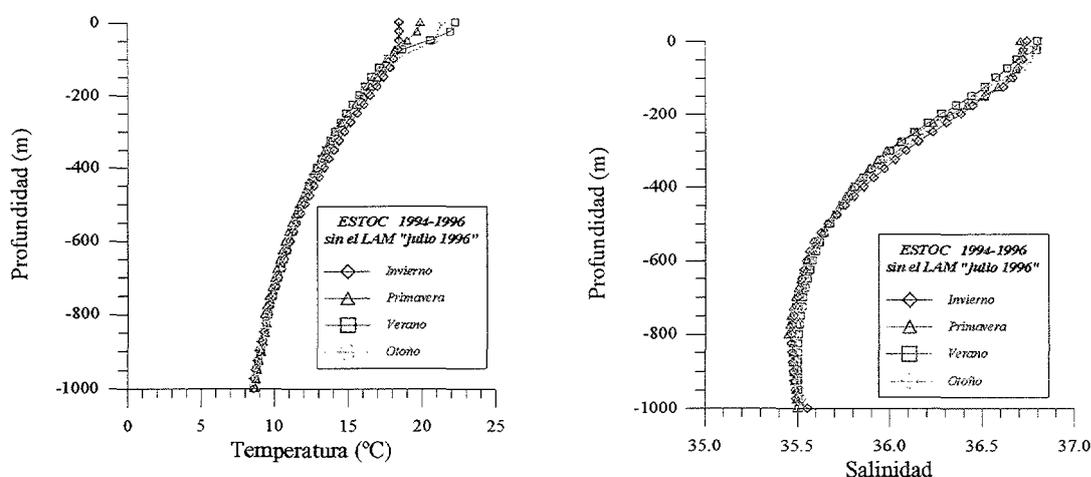


Figura 4-26. Perfiles verticales estacionales de temperatura y salinidad en ESTOC promediados entre 1994 y 1996 sin considerar el LAM observado en julio de 1996.

La diferencia estacional a 800 m se ha reducido, sin embargo, la salinidad continúa reflejando la variabilidad estacional de las aguas intermedias mencionada y que tiene su influencia hasta unos 500 m. Desde esta profundidad hasta los 100 m la tendencia estacional es invertida observándose un desplazamiento hacia mayores salinidades en invierno que en verano, efecto ya mencionado, causado por la inclinación de las isotermas e isohalinas en el proceso de mezcla convectiva que tiene lugar en las capas superficiales en invierno, disminuyendo en intensidad conforme aumenta la profundidad. En la distribución de temperatura parece dominar este proceso en toda la termoclina estacional, posiblemente debido a la menor diferencia que tiene este parámetro en las aguas intermedias.

Los parámetros químicos reflejan con mejor claridad la influencia de la distinta intensidad de la presencia de las aguas intermedias en el Agua Central Noratlántica, a lo largo del ciclo anual promedio (figuras 4-27 y 4-28).

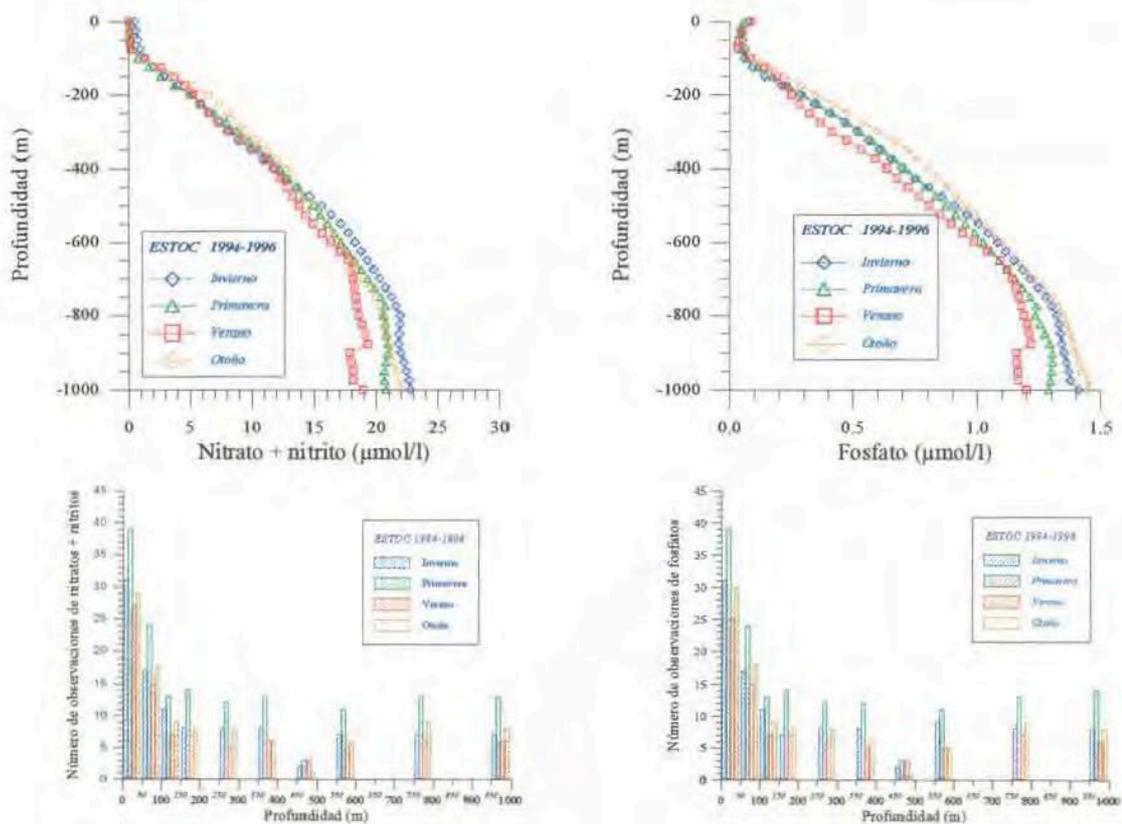


Figura 4-27. Perfiles verticales estacionales de nitrato+nitrito y fosfato en ESTOC promediados entre 1994 y 1996.

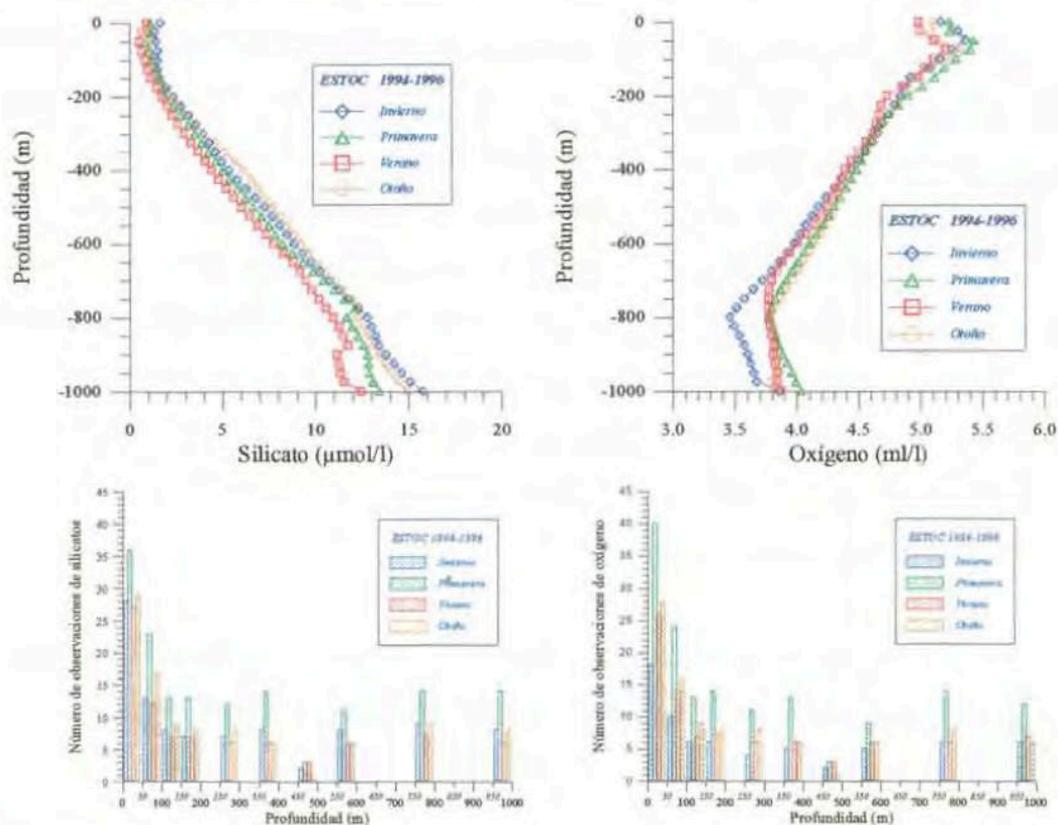


Figura 4-28. Perfiles verticales estacionales de silicato y oxígeno en ESTOC promediados entre 1994 y 1996.

El parámetro “NO” dado que en su cálculo hemos eliminado el posible efecto de oxidación bacteriana y que se considera la información aportada por dos parámetros, nitratos+nitritos y oxígeno, nos da una visión más precisa de la variabilidad de estas masas de agua (figura 4-29). Se aprecia una diferente variabilidad estacional en los niveles superiores del ACNA, a la de los niveles más profundos donde la influencia de las aguas intermedias parece ser el proceso condicionante de la variabilidad observada.

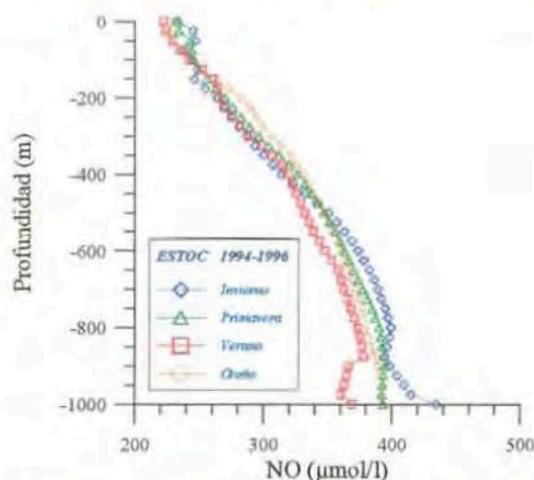


Figura 4-29. Perfil vertical estacional de “NO”, promediado entre 1994-1996 en ESTOC.

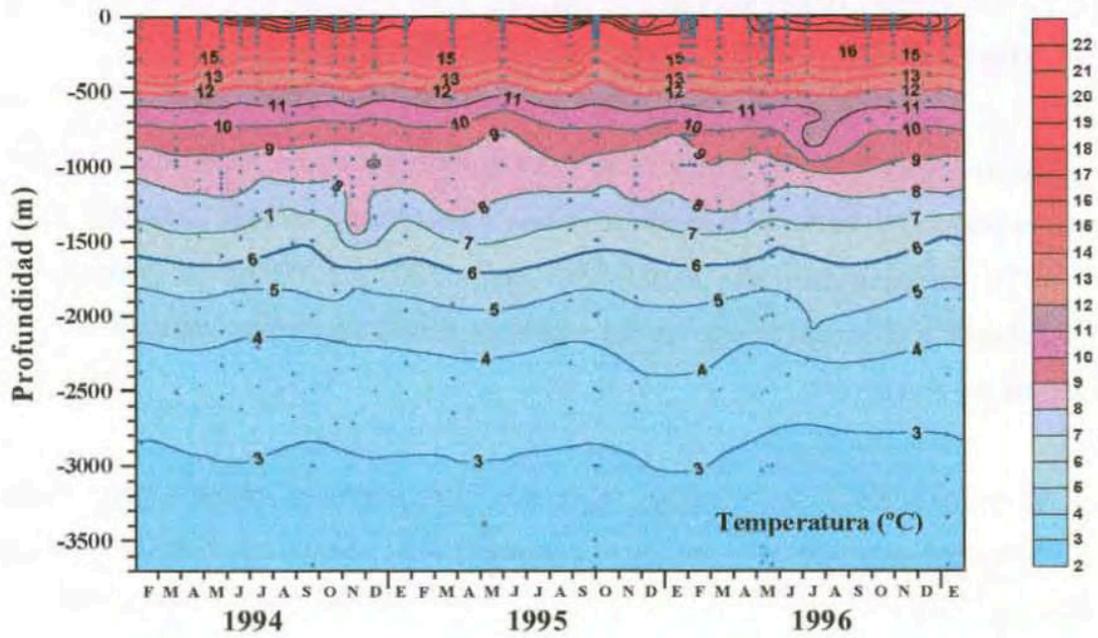


Figura 4-30. Distribución de temperatura en la estación ESTOC entre 1994 y 1996.

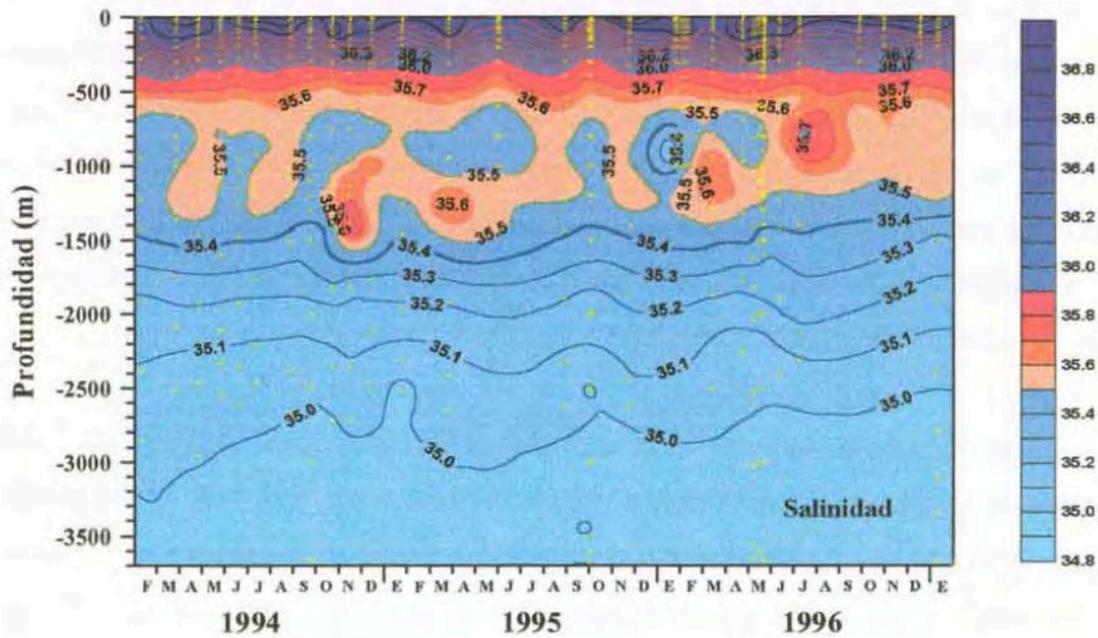


Figura 4-31. Distribución de salinidad en ESTOC entre 1994 y 1996.

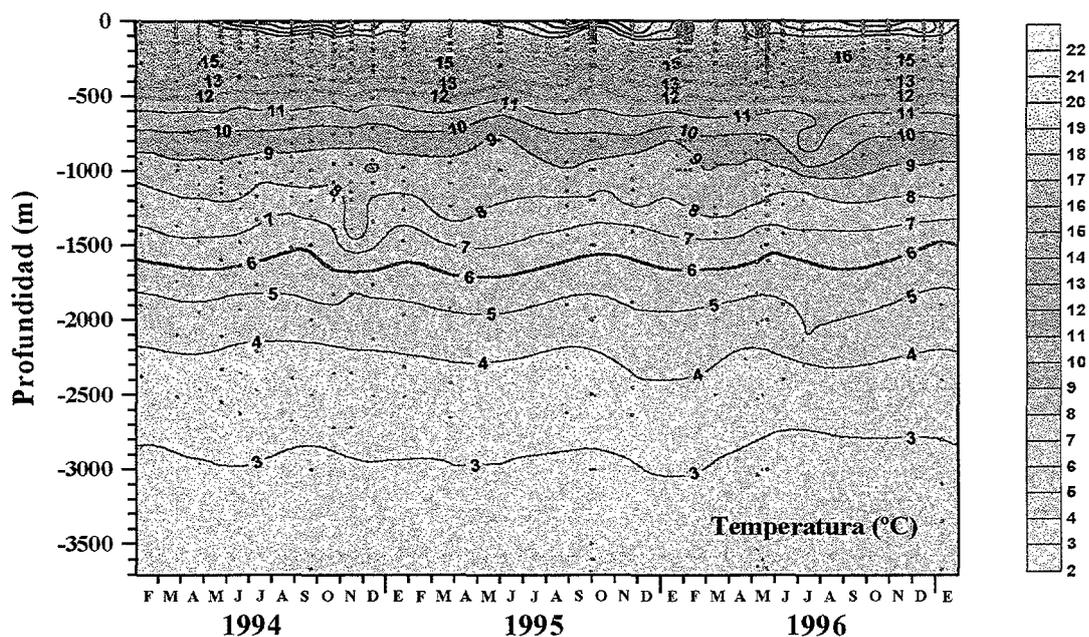


Figura 4-30. Distribución de temperatura en la estación ESTOC entre 1994 y 1996.

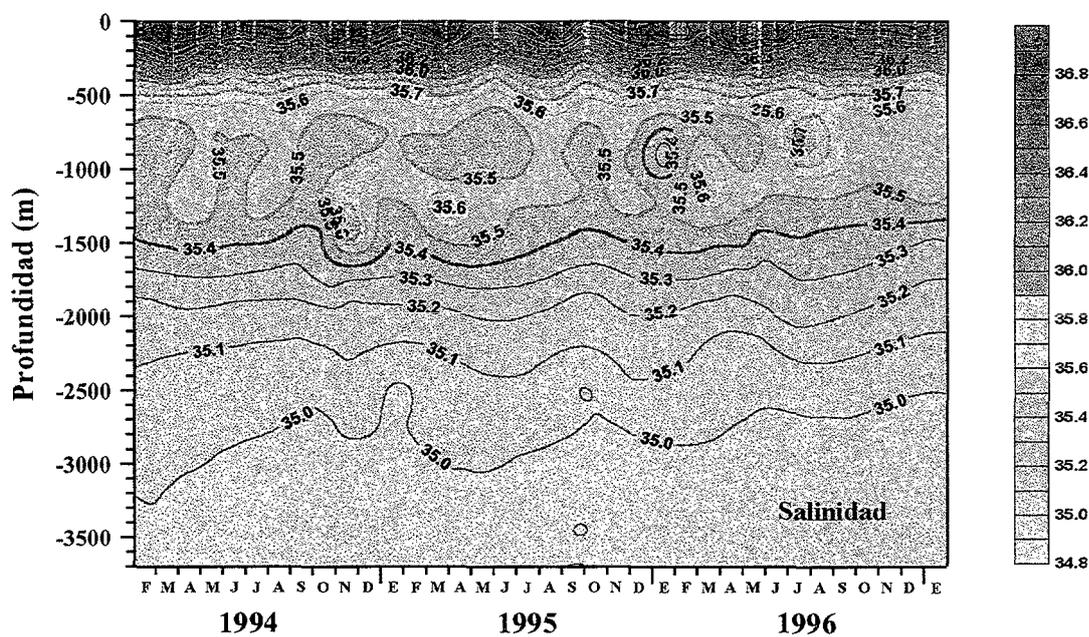


Figura 4-31. Distribución de salinidad en ESTOC entre 1994 y 1996.

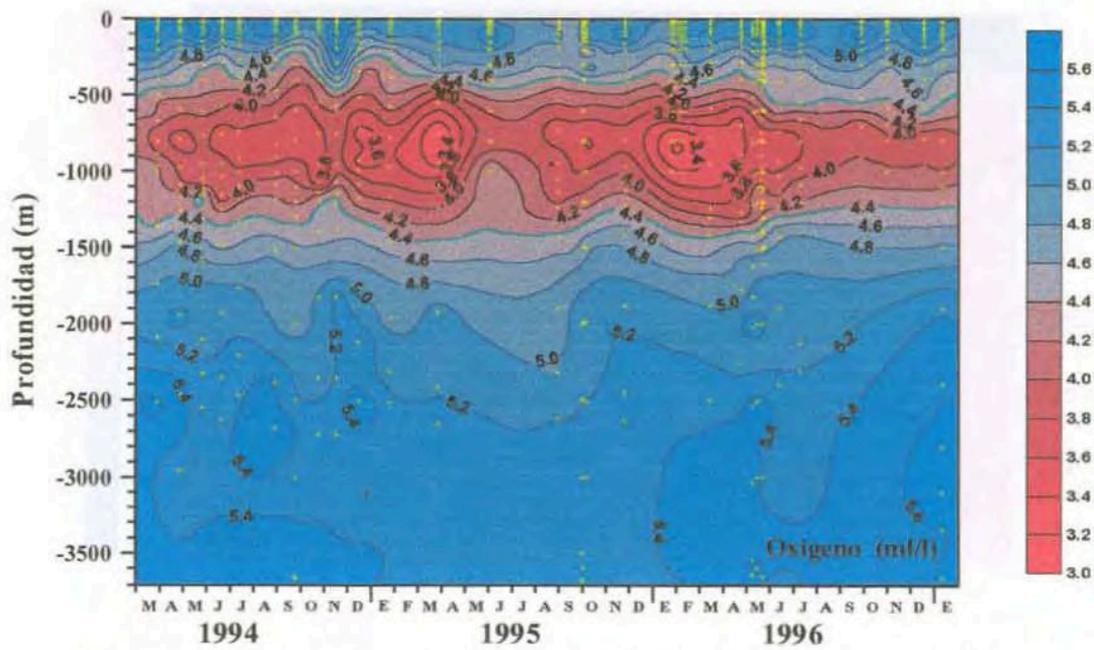


Figura 4-32. Distribución de oxígeno disuelto en la estación ESTOC entre 1994 y 1996.

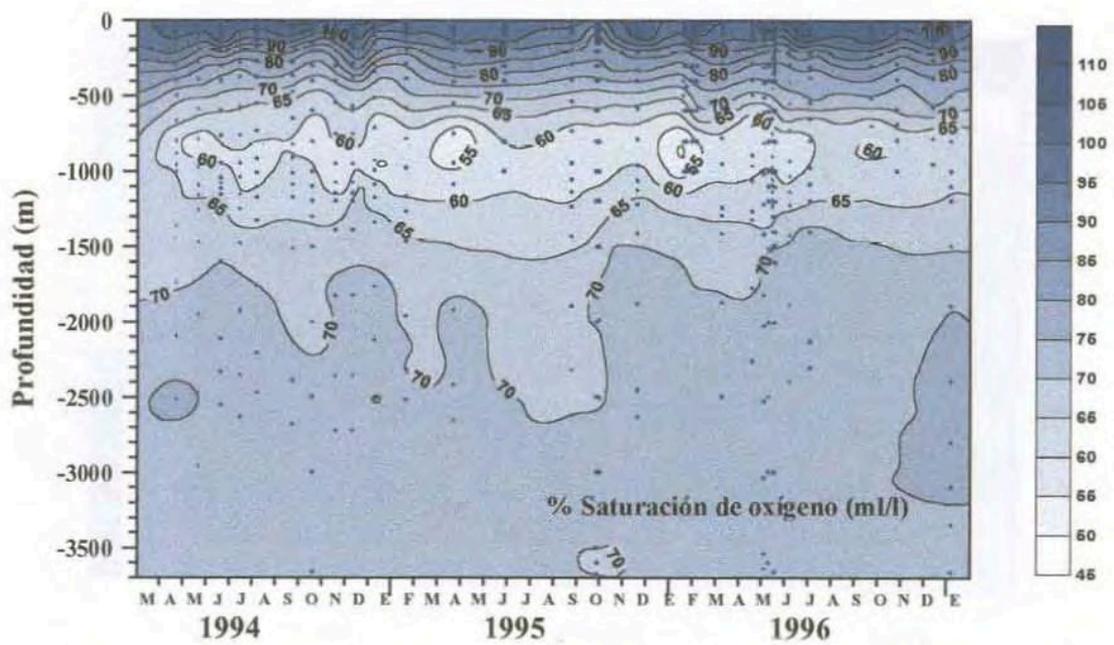


Figura 4-33. Distribución del porcentaje de saturación de oxígeno en ESTOC entre 1994 y 1996.

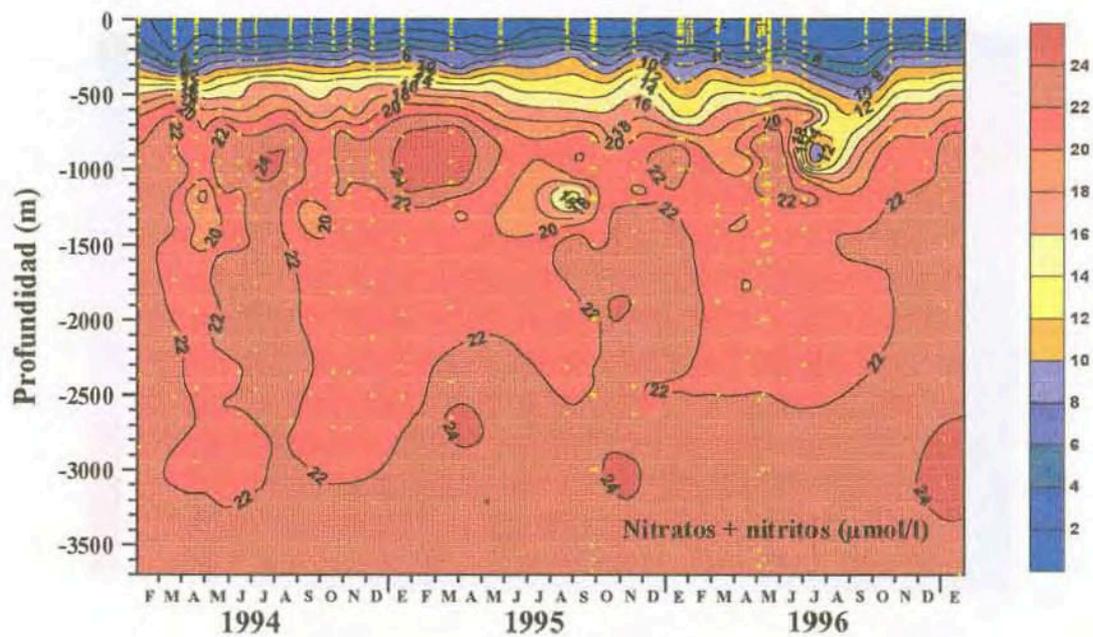


Figura 4-34. Distribución de nitratos + nitritos entre 1994 y 1995 en ESTOC.

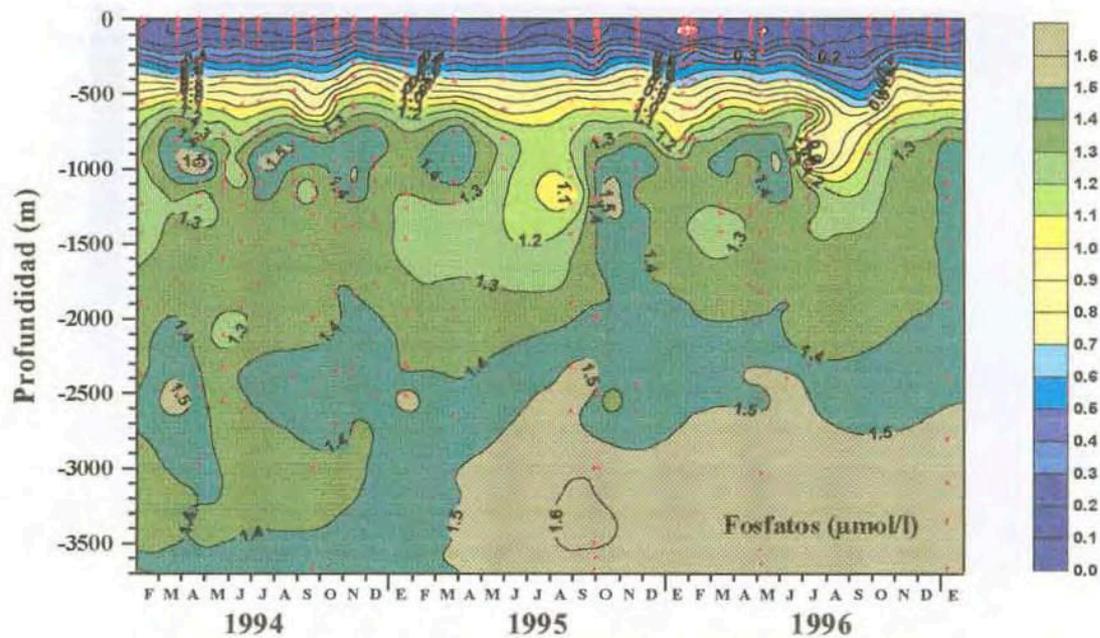


Figura 4-35. Distribución de fosfatos en ESTOC, entre 1994 y 1996.

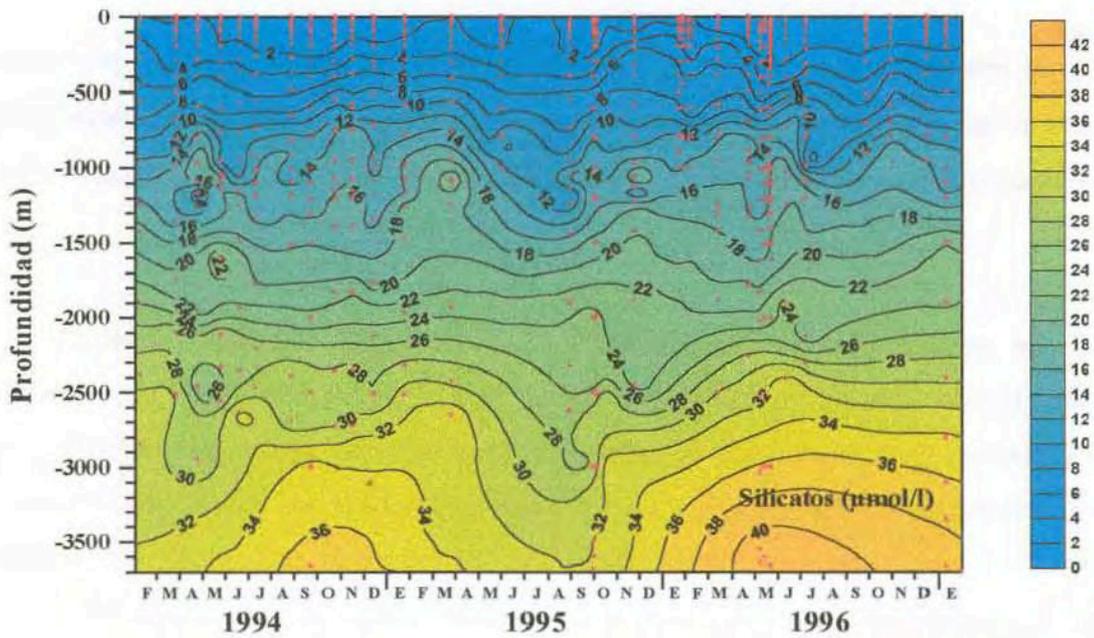


Figura 4-36. Distribución de silicatos en ESTOC, entre 1994 y 1996.

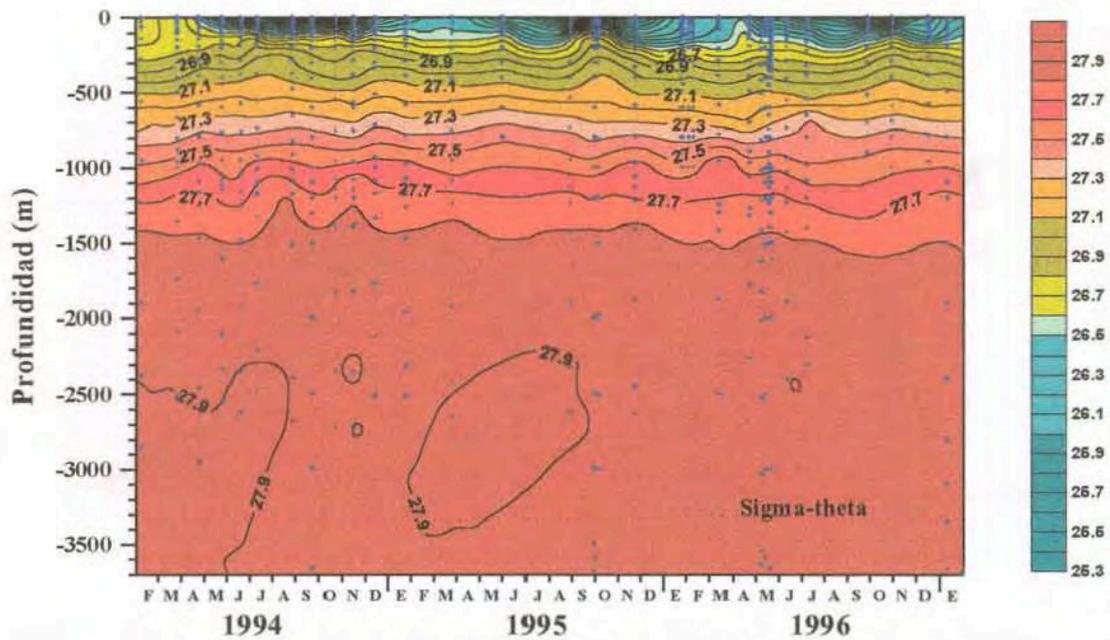


Figura 4-37. Distribución de sigma-θ en ESTOC, entre 1994 y 1996.

## EL AGUA ANTÁRTICA INTERMEDIA

El mínimo de salinidad, bajo las capas de la esfera de agua cálida, que se ha definido como característico de la presencia de Agua Antártica Intermedia, aunque muy débil, es encontrado con diferente intensidad a lo largo de todo el año en la estación fija ESTOC.

De todos los parámetros estudiados es, sin embargo, el mínimo absoluto de oxígeno, la característica que más diferencia esta masa de agua del resto de las masas de agua presentes. La concentración de nutrientes es también un trazador adecuado para su identificación, ya que las masas de agua procedentes del sur son mucho más ricas en nutrientes, los valores de nitratos y fosfatos son claramente más altos mientras que las concentraciones de silicato sólo aparecen algo incrementadas. En la estación de estudio observamos que, para una variación máxima de salinidad en la mezcla entre AM y AAI de 0.5 unidades, la concentración de nitratos+nitritos varía en un rango de 8  $\mu\text{mol/l}$ .

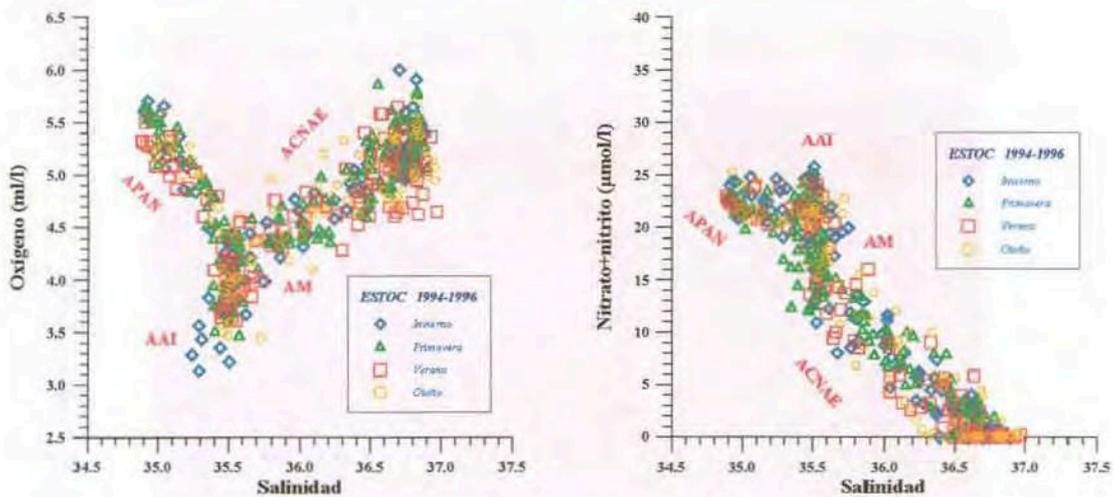
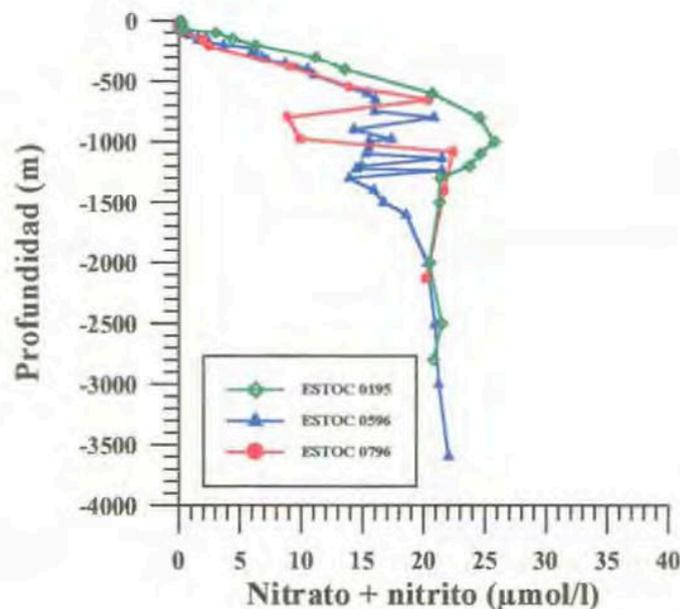


Figura 4-38. Relación Oxígeno/Salinidad y Nitratos+nitritos/Salinidad mostrando el Agua Antártica Intermedia.

## LA MASA DE AGUA MEDITERRÁNEA

La presencia de Agua Mediterránea queda señalada por un mínimo en la distribución de los principales nutrientes. Estos mínimos relativos pueden presentar características muy variadas dentro de los perfiles verticales de cada uno de los nutrientes, señalando claramente las estructuras de distribución con distinto grado de complejidad. En la estación ESTOC (figura 4-39) aparecen estructuras que van desde tránsitos suaves, en que apenas una inflexión señala la presencia de AM, la más común, indicando la llegada de Agua Mediterránea como una lengua cálida y salina débilmente debajo del Agua Antártica Intermedia, hasta estructuras abruptas que señalan la presencia de LAMs, pasando por estructuras con un número variable de interdigitaciones. La variabilidad de estas estructuras ha podido quedar enmascarada en muchos casos como consecuencia del muestreo ya que hasta el presente no existen instrumentos de análisis continuo operativos para la determinación de nutrientes.



*Figura 4-39. Perfil vertical de la concentración de nitratos + nitritos en tres Campañas ESTOC donde se aprecia la variabilidad en la señal de la masa de Agua Mediterránea.*

A diferencia de los muestreos típicos realizados en la estación ESTOC en los que se realiza un perfil en cada salida mensual, en el mes de mayo de 1996 fueron realizados seis perfiles, cinco desde el R/V POSEIDON y uno desde el R/V METEOR. El muestreo fue exhaustivo en los niveles de las aguas superficiales e intermedias. La distribución vertical de salinidad obtenida (figura 4-40, línea continua) permite vislumbrar con mayor claridad la existencia de masas de agua de diferentes características entre los 700 y 1500 m, que las distribuciones típicas (el promedio de todos los datos obtenidos entre 1994 y 1996 puede verse en la misma figura, línea discontinua).

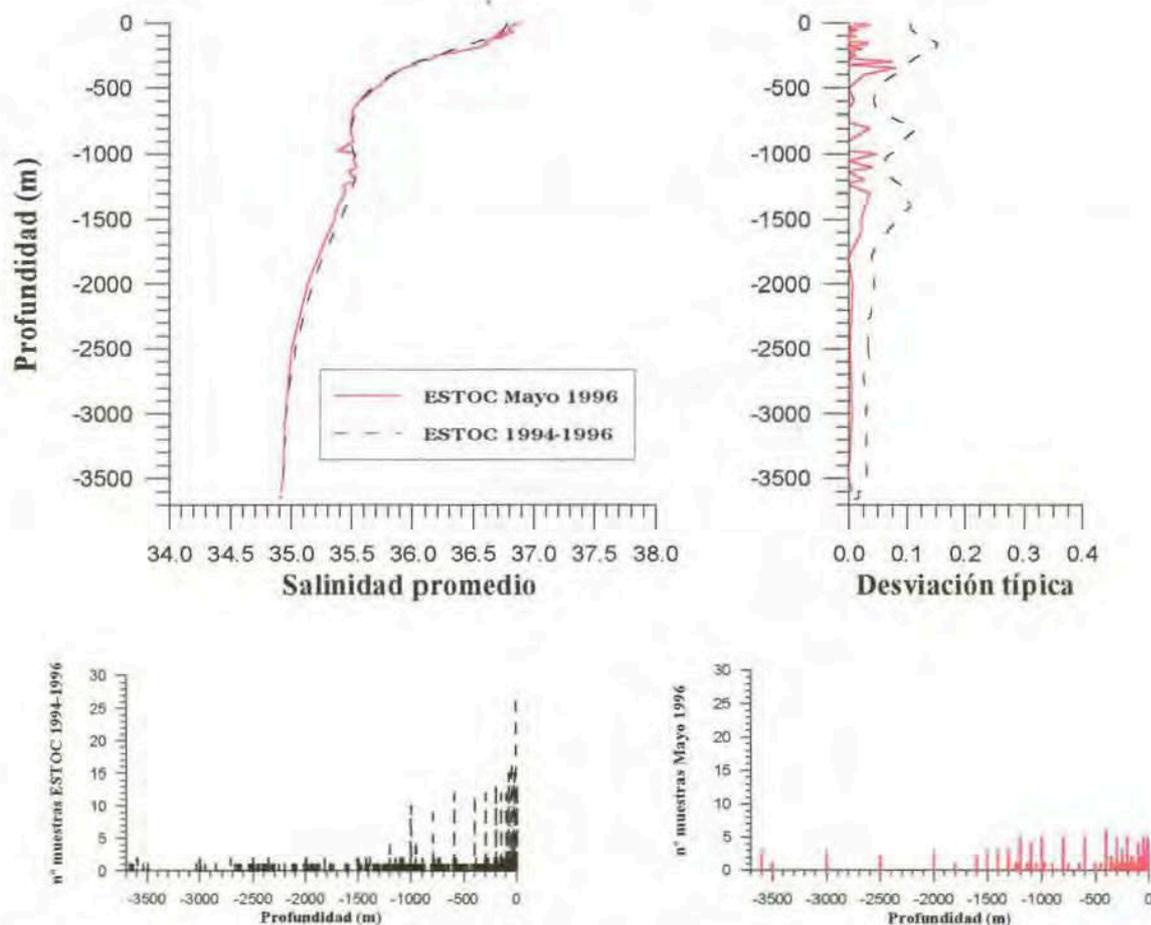


Figura 4-40. Promedio y desviación típica de la distribución de salinidad en la columna de agua en Mayo de 1996 (línea continua) y comparación con la distribución promedio de 1994, 1995 y 1996 (línea discontinua), en el ESTOC.

La distribución vertical de nitratos+nitritos en mayo de 1996 (figura 4-41, línea continua) da una visión considerablemente más clara de la existencia de diferentes masas de agua en la región, las concentraciones de nitratos+nitritos entre 700 y 1500 m presentan desviaciones típicas de entre 1.5 y 4  $\mu\text{mol/l}$ . Los datos promediados entre 1994 y 1996 muestran una desviación típica (línea discontinua) bastante similar en esta región lo cual podría explicarse por la diferencia, hasta 8  $\mu\text{mol/l}$ , que presenta la concentración de nitratos+nitritos en las distintas masas de agua.

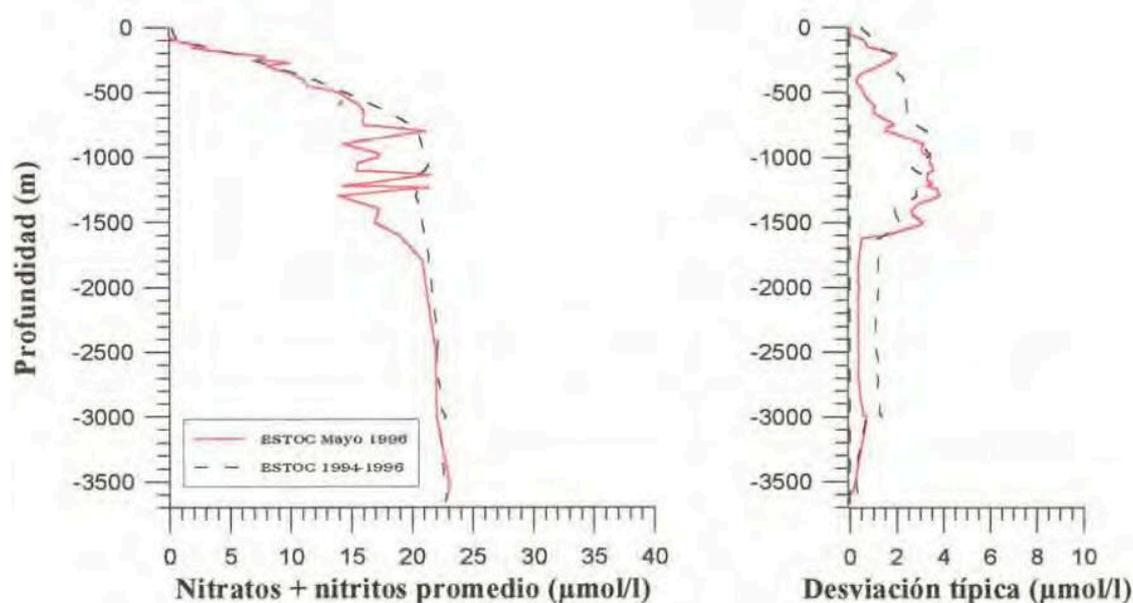


Figura 4-41. Promedio y desviación típica de la distribución de nitratos + nitritos en Mayo de 1996 (línea continua) y comparación con la distribución promedio de 1994, 1995 y 1996 (línea discontinua), en la estación ESTOC.

Esta situación de mezcla queda enmascarada en el muestreo a las profundidades estándar. Los parámetros utilizados tradicionalmente para el estudio de las masas de agua, temperatura y salinidad, no permiten ver con la claridad mostrada por la distribución de nitratos + nitritos la mezcla de las masas de agua intermedias. En la figura pueden observarse las distribuciones verticales de salinidad y nitratos+nitritos de cada uno de los perfiles realizados en el ESTOC en mayo de 1996, el detallado muestreo de nutrientes en las capas intermedias muestra intrusiones entre las aguas Mediterránea y Antártica, no mostradas en un perfil estándar, como es el realizado desde el R/V METEOR, ni en los perfiles de salinidad.

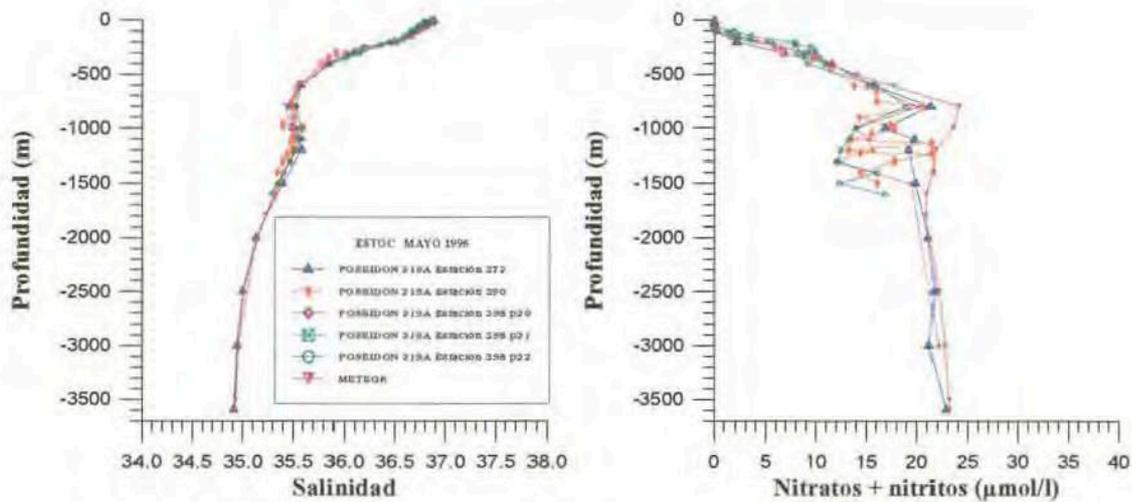


Figura 4-42. Perfiles verticales de salinidad y nitratos+nitritos en Mayo de 1996 en ESTOC.

Los rangos de los diferentes parámetros entre 1000 y 1400 m, profundidades dónde existe comúnmente una mayor proporción de Agua Mediterránea en la mezcla son expuestos en la tabla 4-1. Las características típicas de la Masa de Agua Mediterránea son según *Emery y Meincke (1986)*, 2.6-11.0°C y 35.0-36.2 de salinidad, los valores superiores son únicamente alcanzados en ESTOC en las grandes bolsas de agua mediterránea dado que la lengua salina que llega continuamente esta latitud está muy mezclada. Mediante el muestreo mensual realizado en el punto ESTOC entre 1994 y 1996 se han detectado cuatro LAMs, que aparecen caracterizados por los valores máximos para cada uno de los parámetros en la tabla 4-2. Mediante el anclaje de correntímetros (figura 4-24), de estos cuatro LAMs únicamente pudo detectarse el de marzo de 1995 y además se detectó en enero-febrero de 1996 otro a 1200 m, que no pudo verse mediante el muestreo mensual dado que en estos meses la profundidad máxima de muestreo fue de 1000 m. Ha de considerarse que realizamos un muestreo discreto, por tanto no sabemos a priori en qué zona del LAM hemos muestreado, por los valores obtenidos de los diferentes parámetros parece posible que en julio de 1996 muestreásemos próximos a su centro y que en diciembre de 1994 muestreásemos el mismo LAM que en noviembre, según esto último la frecuencia de observaciones durante los tres años de estudio ha sido de 1.3 LAMs por año.

## EL AGUA PROFUNDA DEL ATLÁNTICO NORTE

Bajo las aguas intermedias se encuentra el Agua Profunda del Atlántico Norte, la más importante volumétricamente, cuyo estudio puede ser de gran interés para la comparación de fenómenos a largas escalas espacio-temporales. Se caracteriza por su baja salinidad y temperatura (34.8-35.4 de salinidad, 2-6.5°C), máximo relativo de oxígeno (4.6-5.7 ml/l) y altas concentraciones de nutrientes (20-25  $\mu\text{mol/l}$  de nitratos+nitritos, 1.2-1.7  $\mu\text{mol/l}$  de fosfatos y 1-44  $\mu\text{mol/l}$  de silicatos). Con particularmente altas salinidades y temperaturas y bajas concentraciones de nutrientes en las capas superficiales que están influenciadas por el Agua Mediterránea. *Emery y Meincke (1986)* definieron un rango de 1.5-4°C y 34.8-35.0 para esta masa de agua.

Como puede deducirse de las relaciones temperatura potencial-silicato y nitrato-silicato (figura 4-43), la concentración de este parámetro es la que mayor variabilidad presenta en esta región de la columna de agua. Mientras la temperatura potencial no varía más de 3°C en todo el rango de profundidad donde se encuentra esta masa de agua y la concentración de nitratos presenta un máximo de variación de 5  $\mu\text{mol/l}$ , la concentración de silicatos varía en 26  $\mu\text{mol/l}$ .

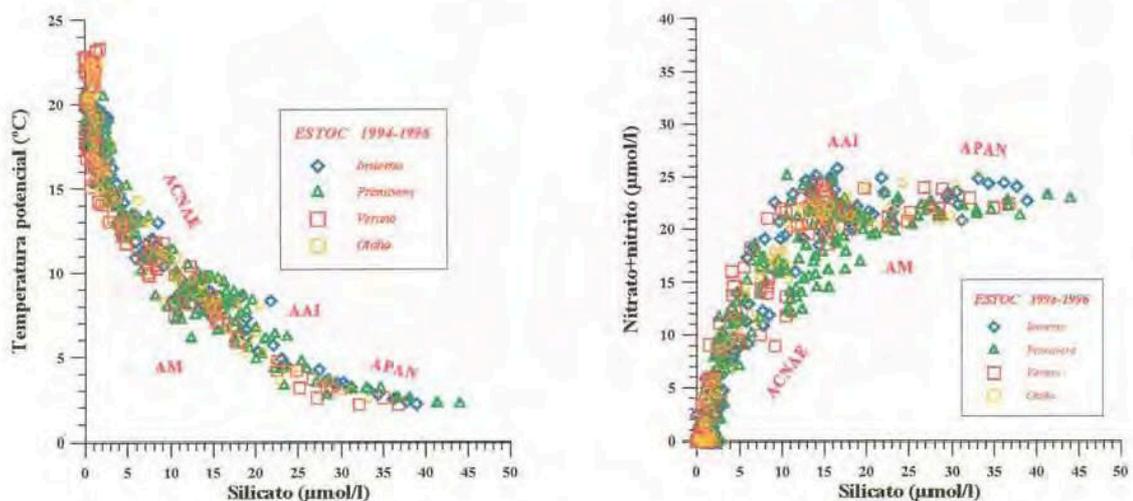


Figura 4-43. Relación Temperatura potencial/Silicato y Nitrato+nitrato/Silicato en ESTOC.

4.2.1.2.3.- CUANTIFICACIÓN DE LA VARIABILIDAD ESTACIONAL.

Una cuantificación de la diferente variabilidad estacional de las distintas masas de agua, a lo largo del ciclo anual, queda reflejada en las figuras 4-45 a 4-50. Para cada uno de los parámetros, se muestran las desviaciones típicas de los promedios de los datos obtenidos durante cada ciclo anual. Dado que la profundidad real de muestreo en cada salida ESTOC depende las condiciones meteorológicas y lógicas que se den en ese momento, se hizo necesaria una interpolación antes de promediar todos los perfiles realizados cada año, para lo que se utilizó un intervalo de interpolación de 25 m. En el caso de los elementos nutrientes, teniendo en cuenta el rango de variación que presentan, se calculó la desviación típica normalizada respecto al promedio con el fin de comparar la diferente variabilidad que presenta cada uno de ellos a través de la columna de agua. La profundidad máxima de muestreo para cada uno de los meses en que se ha realizado una campaña ESTOC, entre 1994 y 1996, es mostrada en la figura 4-44.

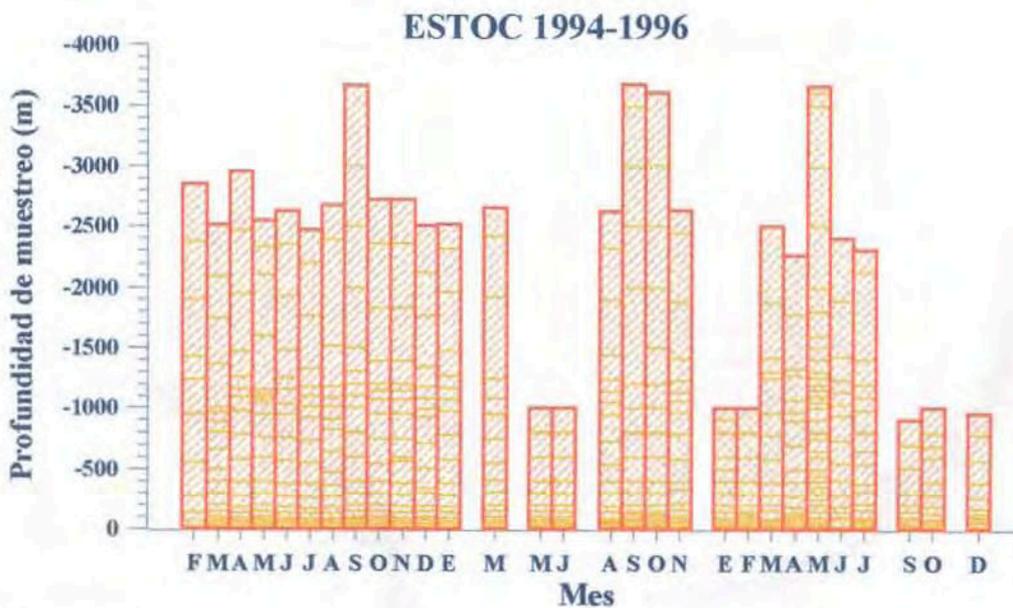
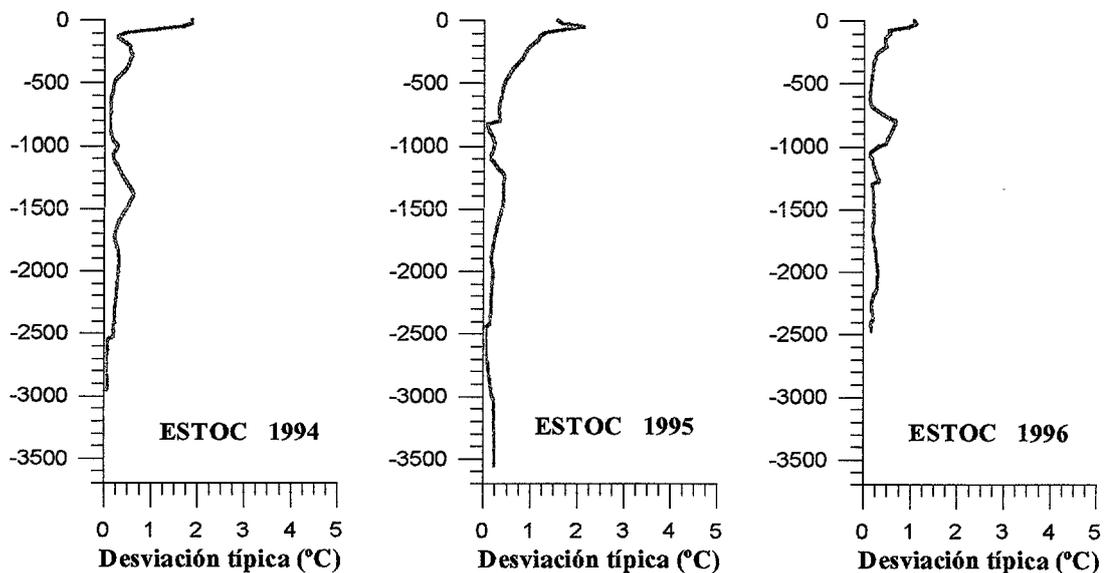


Figura 4-44. Profundidad de muestreo de cada salida a la estación fija ESTOC entre 1994 y 1996.

Los perfiles de desviación típica de la temperatura (figura 4-45) nos muestran, en cada uno de los años, el máximo absoluto en los 100 primeros metros,  $1.9^{\circ}\text{C}$  a 25 m en 1994,  $2.1^{\circ}\text{C}$  a 50 m en 1995 y  $1.1^{\circ}\text{C}$  a 25 m en 1996. En la termoclina principal disminuye progresivamente con la profundidad, hasta los 700-800 m, a excepción del año 1994 en que hay un máximo relativo centrado en 300 m. La desviación típica a 600 m en 1994 fue  $0.16^{\circ}\text{C}$ , en 1995  $0.39^{\circ}\text{C}$  y en 1996  $0.13^{\circ}\text{C}$ .

La variabilidad en la zona de mezcla con las aguas intermedias presenta una distribución diferente cada uno de los años estudiados, se extiende hasta unos 1600 m, con un máximo relativo de variabilidad coincidente con la profundidad dónde han sido observados LAMs cada uno de los años (tabla 4-2). En 1994, se observa una desviación típica máxima en esta región de  $0.63^{\circ}\text{C}$  a 1400 m, en 1995 de  $0.45^{\circ}\text{C}$  a 1250 m y en 1996 a esta misma profundidad con un valor de  $0.69^{\circ}\text{C}$ . La región del Agua Profunda del Atlántico Norte presenta una variabilidad mínima, inferior a  $0.3^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4-45.** Desviación típica de los datos de temperatura promediados para cada año de muestreo, 1994, 1995 y 1996, en la estación ESTOC.

La distribución en la columna de agua de la variabilidad estacional presentada por la salinidad (figura 4-46) es muy similar a la de temperatura (figura 4-45). Sin embargo, el máximo de variabilidad superficial no se encuentra en la capa en contacto directo con la atmósfera, sino en torno a los 100-200 m, profundidad a la que puede llegar a ESTOC el Agua Subtropical de Salinidad Máxima. En 1995 fue observado con mayor intensidad, 0.18 unidades entre 100 y 150 m. En 1994, 0.13 unidades en 1994 a 200 m, y en 1995, 0.11 entre 150 y 200 m.

El perfil vertical de la desviación típica de la salinidad promediada para cada uno de los años, nos muestra como la variabilidad disminuye progresivamente a lo largo de la haloclina y aumenta en la región de mezcla con las aguas intermedias, para hacerse máxima a las profundidades correspondientes a los LAMs, variabilidad máxima en 1996 a 800 m, 0.17 unidades, seguida por 1994, 0.14 unidades a 1400 m y 1995 0.11 unidades a 1250 m. En 1994 y 1996 estos valores de desviación típica superan a los valores superficiales. La menor variabilidad es encontrada en el APAN, inferior a 0.06 unidades, similar a la encontrada en los niveles más profundos del ACNA.

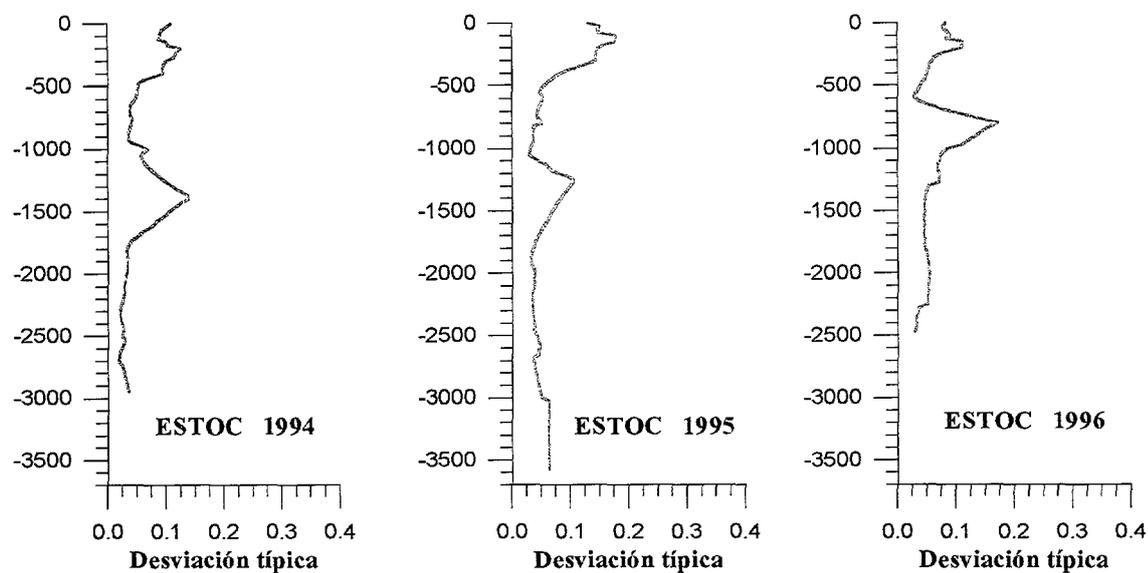
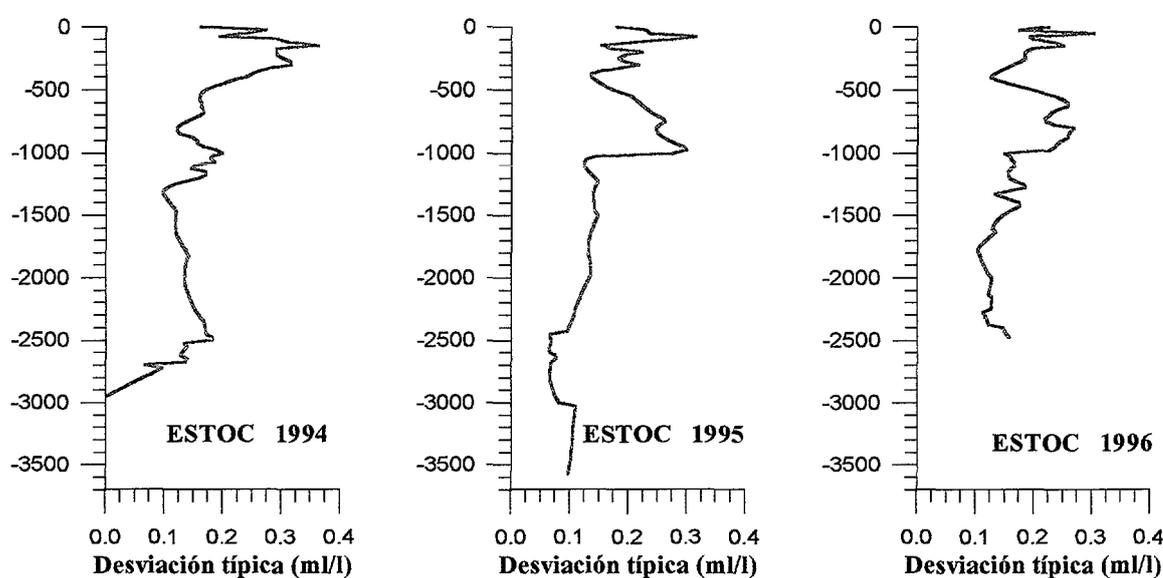


Figura 4-46. Desviación típica de la salinidad promediada para cada año de muestreo en ESTOC.

La máxima variabilidad de la concentración de oxígeno (figura 4-47), tiene lugar en los 200 m superficiales, relacionada con la distinta profundidad e intensidad del máximo superficial, condicionado por la actividad fitoplanctónica, 0.37 ml/l a 150 m en 1994, 0.32 ml/l a 75 m en 1995 y 0.31 ml/l a 50 m en 1996.

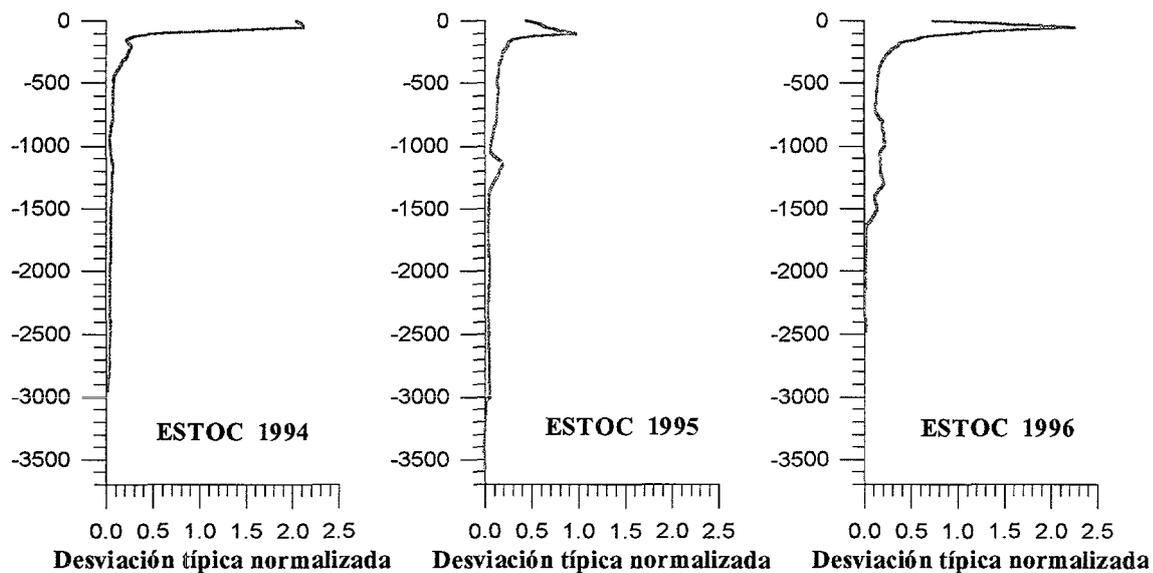
La región de mezcla con las aguas intermedias también es, para la concentración de oxígeno, una zona que presenta una importante variabilidad, hasta 0.3 ml/l. El aumento de variabilidad en este parámetro, a diferencia de los anteriormente observados, comienza en 500 m y exceptuando la variabilidad ocasionada por la aparición aleatoria de LAMs, no es tan profunda, en torno a los 1000 m. Es necesario considerar aquí, que la concentración de oxígeno es el parámetro que más diferencia presenta entre el AAI y las aguas circundantes, por tanto el rango de profundidad dónde llega al ESTOC esta masa de agua, es una región de significativamente alta variabilidad.

La región del APAN presenta una variabilidad en torno a 0.15 ml/l, aunque ésta no es continua en la columna de agua.



**Figura 4-47.** Desviación típica de la concentración de oxígeno promediada para cada año de muestreo en la estación ESTOC.

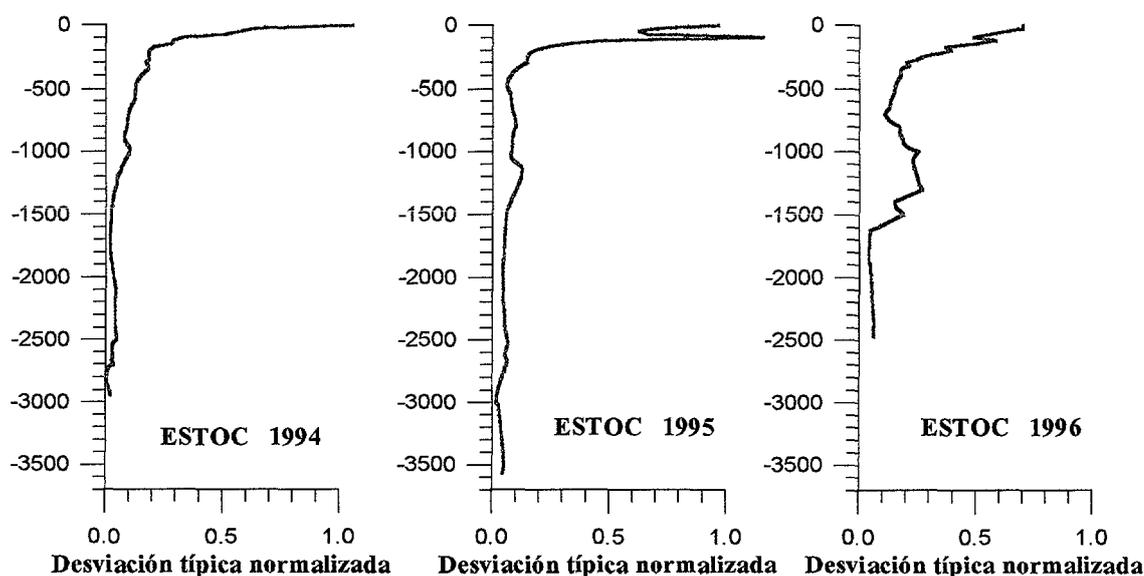
Las distribuciones de las desviaciones típicas de los datos promediados de nitrato + nitritos, fosfatos y silicatos con la profundidad para cada año (figuras 4-48, 4-49 y 4-50), muestran una muy alta variabilidad superficial en los 200 primeros metros, dónde tiene lugar el establecimiento de la nitraclina, estando la profundidad de su límite superior fuertemente relacionada con la profundidad de la capa de mezcla y condicionando la actividad fitoplanctónica. A lo largo del año las concentraciones en la capa de mezcla estan muy cercanas o por debajo del límite de detección dado que nos encontramos en una región oligotrófica donde cualquier flujo de nutrientes a través de la nitraclina es inmediatamente consumido por el fitoplancton, imposibilitándose así su detección, a ecepción de los fenómenos de muy alta intensidad como es la fuerte mezcla invernal que tiene lugar en 1994. Para el silicato es necesario considerar además el aporte adicional de aerosoles saharianos.



**Figura 4-48. Desviación típica normalizada respecto al promedio de la concentración de nitratos+nitritos para cada año de muestreo en la estación ESTOC.**

En el Agua Central Noratlántica la variabilidad de nutrientes disminuye conforme aumenta la profundidad. En la región de mezcla con las aguas intermedias se produce un aumento de variabilidad dado que aunque a la latitud de estudio llegan muy

mezcladas, las concentraciones de nutrientes son muy diferentes en cada una de ellas, la proporción de cada masa de agua en la mezcla se deduce de una alta variabilidad estacional. En el Agua Profunda del Atlántico Norte la concentración de nitratos+nitritos presenta una desviación típica normalizada mínima y prácticamente constante, sin embargo la concentración de fosfatos y más aún la de silicatos presentan más elevados valores de desviación, que fueron también observados en oxígeno y mucho menores en salinidad.



**Figura 4-49.** Desviación típica normalizada respecto al promedio de la concentración de fosfatos para cada año de muestreo en la estación ESTOC.

Esta variabilidad observada en la concentración de silicato es el resultado, además del error estándar cometido en su estimación, del balance entre la variabilidad de los distintos procesos que controlan la concentración de silicato en esta área:

- (i) la disolución conforme se hunde en la columna de agua, del silicato que forma parte de las estructuras de sostén de organismos fitoplanctónicos.
- (ii) el hundimiento de las relativamente altas y variables concentraciones de silicato que existen en superficie como consecuencia de los aportes de aerosoles saharianos.

- (iii) procesos de resuspensión y redisolución desde el sedimento.
- (iv) la advección de masas de agua de distinto origen y por tanto de diferente concentración.

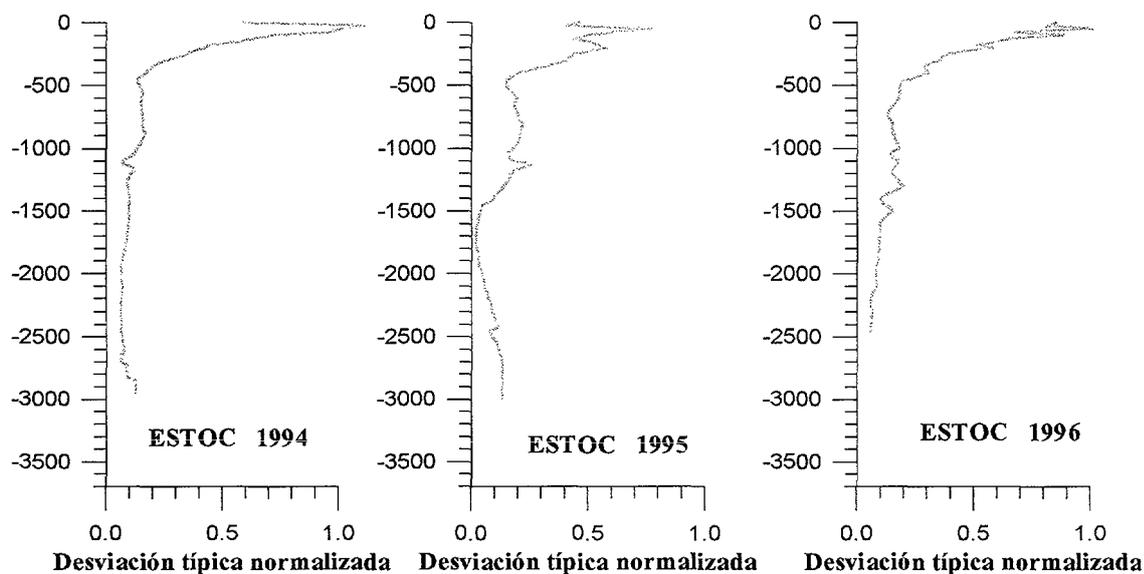


Figura 4-50. Desviación típica normalizada respecto al promedio de la concentración de silicatos para cada año de muestreo en la estación ESTOC.

La mayor desviación estándar en la determinación de los parámetros químicos no parece ser suficiente para justificar la variabilidad observada tomando parámetros independientes. Los procesos de disolución y resuspensión no parecen a priori sufrir una marcada variabilidad anual. La posible causa del progresivo aumento de la concentración de silicato en las aguas profundas del Atlántico Norte en la advección de aguas abisales de alto contenido en nutrientes ha sido anteriormente considerada (Reid *et al.*, 1977; Mantyla y Reid, 1983; McCartney, 1992). En ESTOC el fondo oceánico no alcanza más de 3700 m de profundidad, la topografía del fondo dificulta la llegada de aguas abisales, sin embargo el conjunto de parámetros observados nos aporta indicios de la advección de masas de aguas con una significativa proporción de aguas ricas en silicato en la mezcla, es una cuestión abierta que una serie temporal en la estación que incluya un muestreo profundo más exhaustivo ayudaría a responder.

#### 4.2.1.2.4.- CUANTIFICACIÓN DE LA VARIABILIDAD MENSUAL.

La variabilidad existente dentro de cada estación será debida a diferencias en las propiedades oceanográficas para cada uno de los meses. La variabilidad a la más corta escala temporal a la que se ha tenido la capacidad de enfrentar, a partir de la serie temporal establecida, la variabilidad mensual, es obtenida a partir de la desviación típica del promedio para cada una de las estaciones.

En la interpretación de esta variabilidad, más que en ninguna otra, es necesario tener en cuenta el número de datos de que disponemos ya que una estación está compuesta únicamente por tres meses y la falta de uno de ellos o de parte del muestreo tiene exactamente el mismo efecto que la no existencia de variabilidad (figura 4-44).

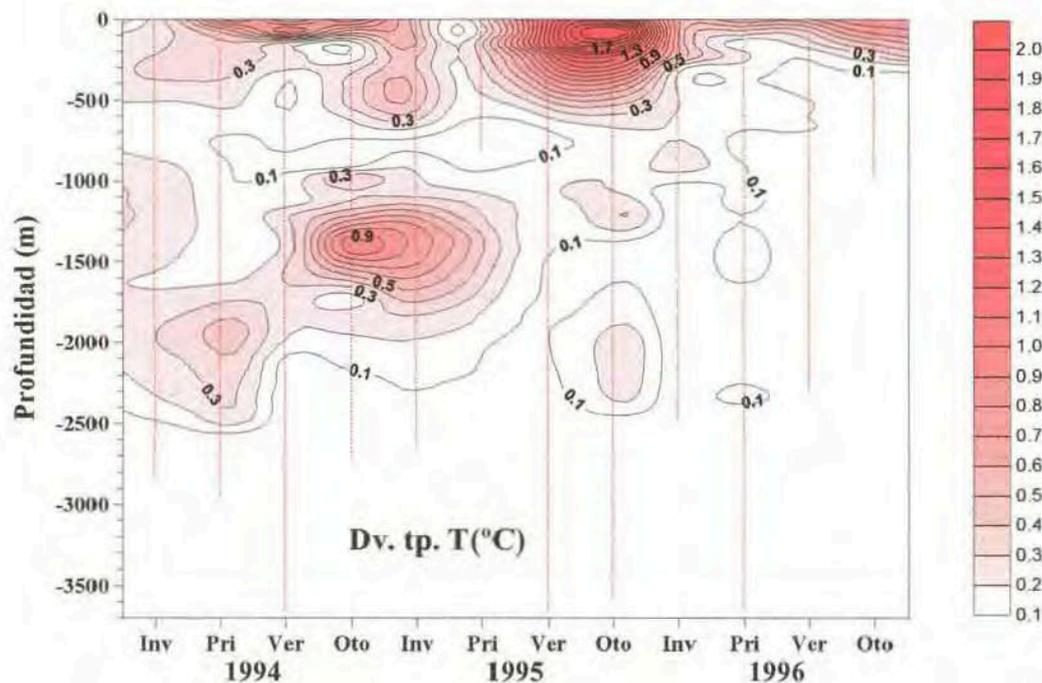


Figura 4-51. Distribución de la desviación típica de la temperatura calculada para cada estación en el ESTOC entre 1994 y 1996.

Las distribuciones de las desviaciones típicas de temperatura (figura 4-51) y salinidad (figura 4-52) muestran una elevada correspondencia. Destacan los máximos a unos 1400 m en otoño de 1994 e invierno de 1995, causados por los LAMs encontrados

en noviembre y diciembre de 1994 y marzo de 1995; y los máximos superficiales de verano - otoño, consecuencia de la máxima estratificación que se alcanza a lo largo de los meses de verano y que va desapareciendo conforme se enfrían las capas superficiales en otoño.

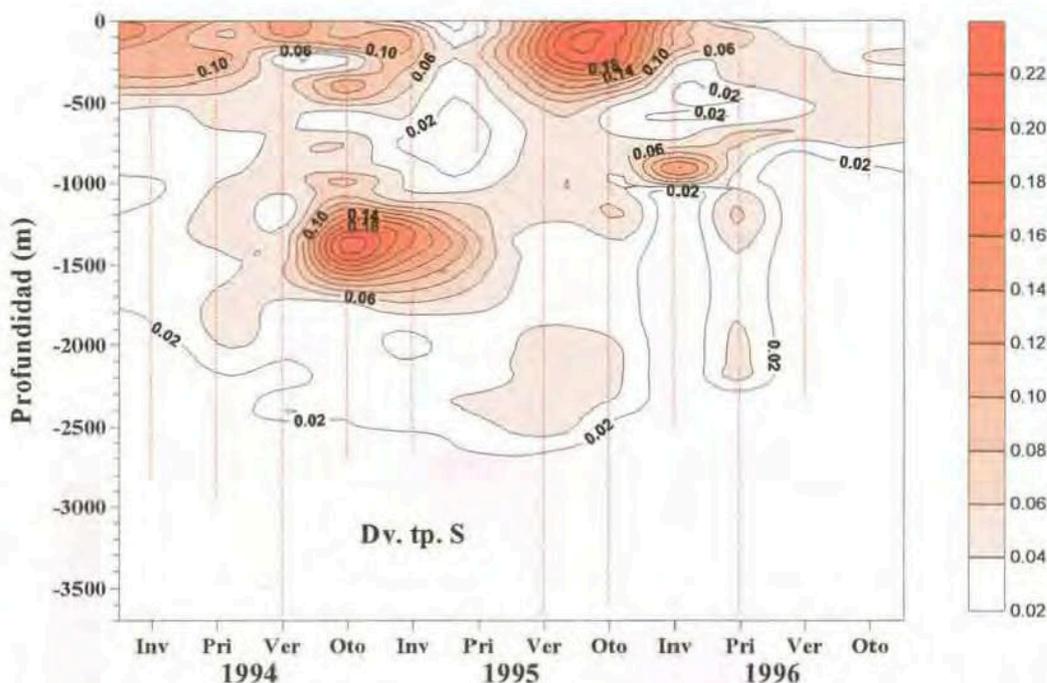


Figura 4-52. Distribución de la desviación típica de la salinidad calculada para cada estación, entre 1994 y 1996 en ESTOC.

Los parámetros químicos estudiados no presentan máximos relativos de variabilidad, entre los tres meses que forman cada estación, coincidentes con los que aparecían para los valores superficiales de los parámetros físicos. La región de máxima variabilidad es dónde tiene lugar la mezcla de las aguas intermedias, entre 700 y 1500 m. El Agua Central Noratlántica presenta máximos relativos que no parecen tener un ciclo anual y que no siempre se corresponden entre los cuatro parámetros. Los LAMs de otoño de 1994 e invierno de 1995 no quedan reflejados, porque los parámetros químicos no aparecen tan diferenciados como la temperatura o la salinidad, mientras que sí se observa un aumento de variabilidad en verano de 1996 que se corresponde con el LAM muestreado en el mes de julio (figuras 4-53 a 4-56).

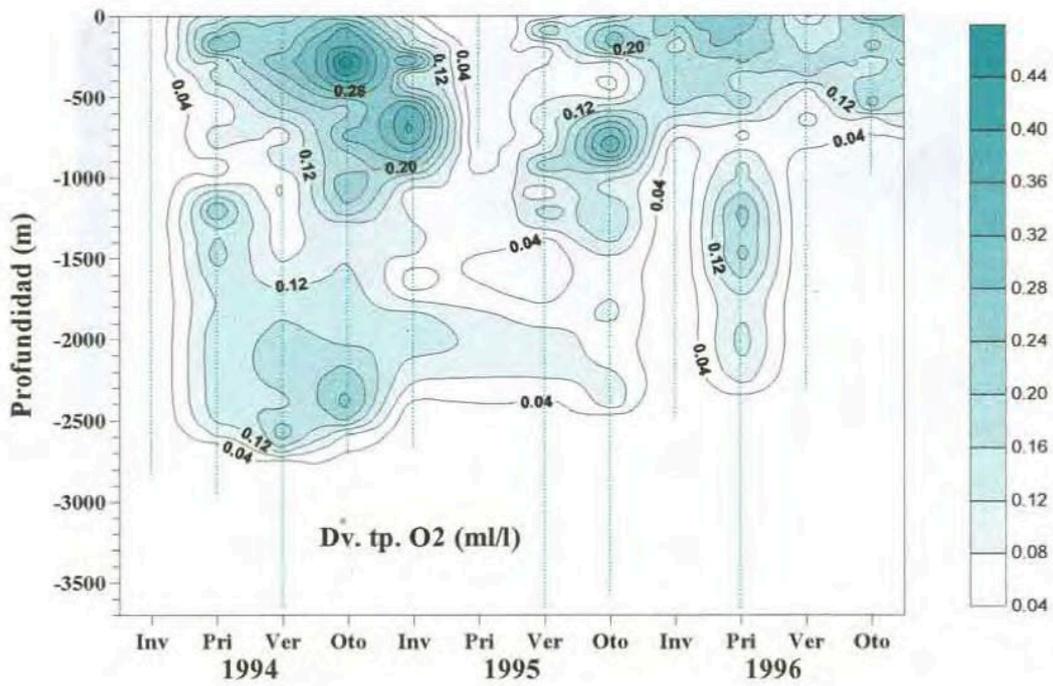


Figura 4-53. Distribución de la desviación típica de la concentración de oxígeno calculada para cada estación en el ESTOC entre 1994 y 1996.

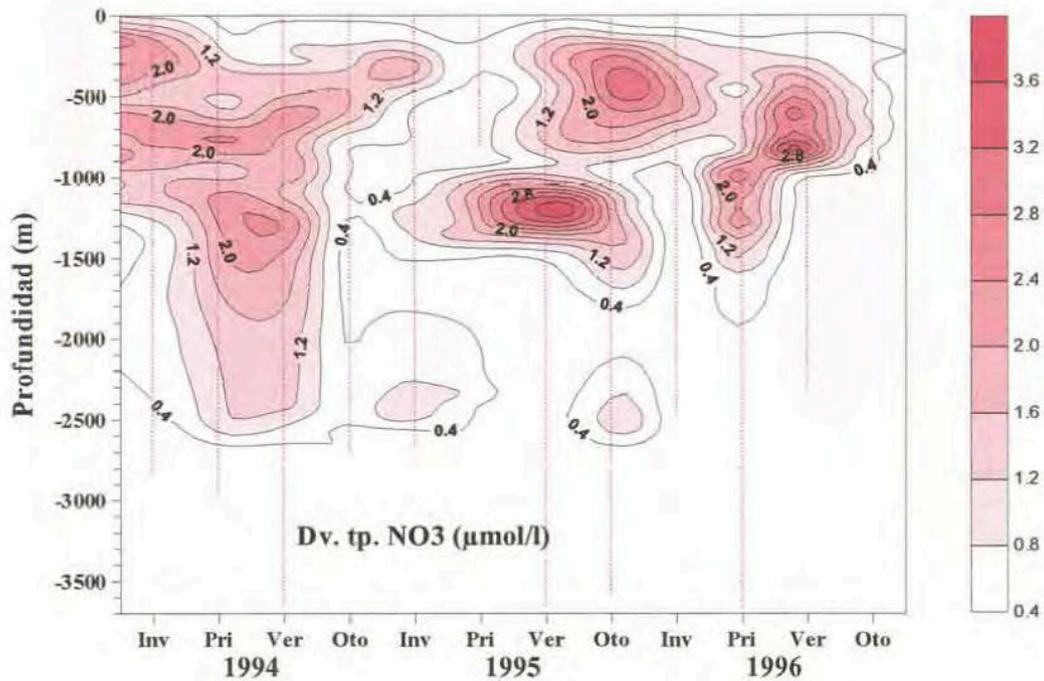


Figura 4-54. Distribución de la desviación típica de la concentración de nitratos + nitritos calculada para cada estación en el ESTOC entre 1994 y 1996.

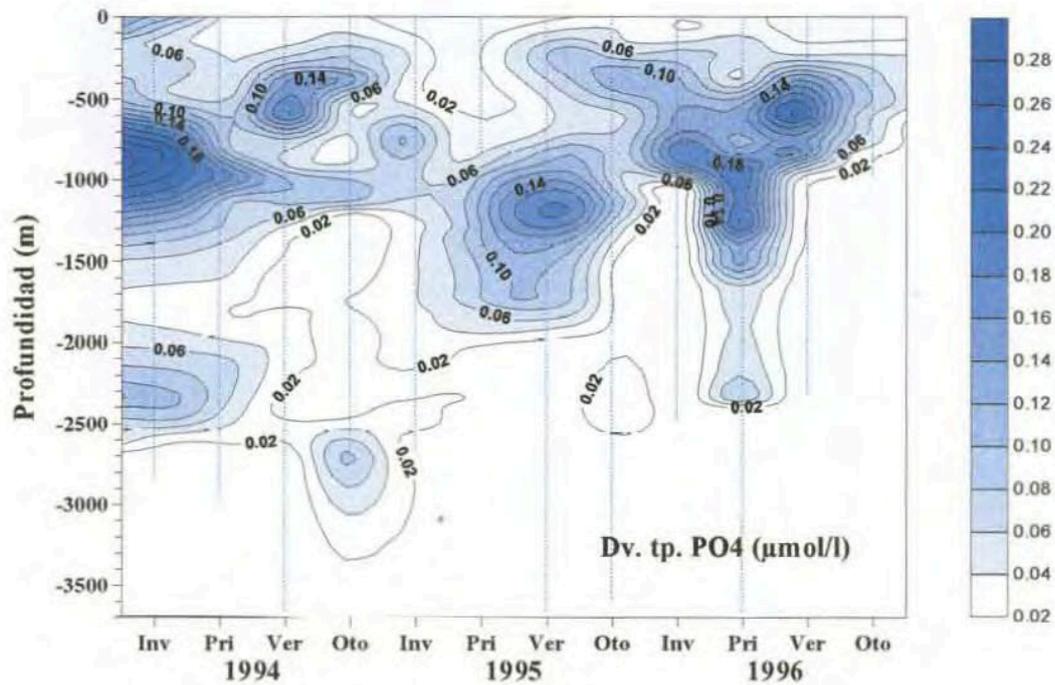


Figura 4-55. Distribución de la desviación típica de la concentración de fosfatos calculada para cada estación en el ESTOC entre 1994 y 1996.

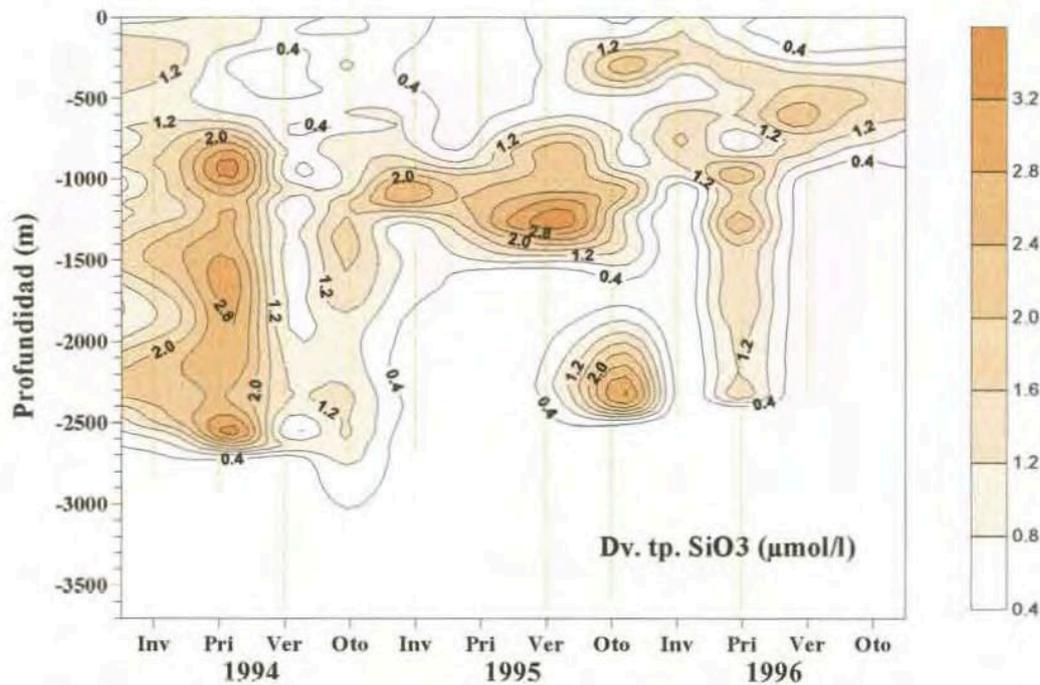


Figura 4-56. Distribución de la desviación típica de la concentración de silicatos calculada para cada estación en el ESTOC entre 1994 y 1996.

#### 4.2.2.- VARIABILIDAD INTERANUAL.

Para el estudio de la variabilidad interanual de las masas de agua entre 1994 y 1996 en el ESTOC, se dispone de un total de 614 datos de temperatura, 581 de salinidad, 567 de oxígeno, 614 de nitrato, 616 de fosfato y 587 de silicato, distribuidos en la columna de agua como se muestra en la figura 4-57 para su conjunto.

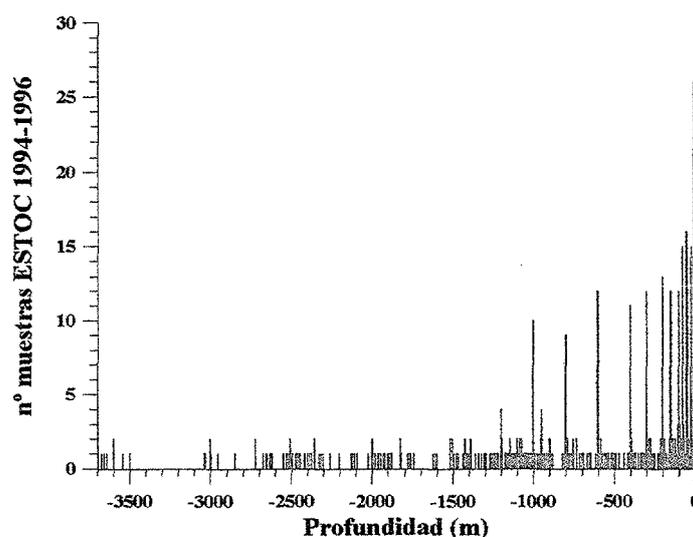


Figura 4-57. N° total de muestras tomadas en la estación ESTOC entre 1994-1996.

Los datos de cada uno de los parámetros fueron interpolados cada 25 m y calculados los perfiles promedios para cada uno de ellos. La combinación de estas curvas nos da una comprensiva visión de la estructura de las masas de agua en la columna de agua. Las correspondientes desviaciones típicas marcan los límites de las masas de agua y revelan regiones de mezcla entre las mismas.

Tendencias a larga escala en la temperatura y salinidad superficial han sido discutidas en un número de publicaciones (*Smed, 1943; Bjerknnes, 1964; Rodewald, 1972; Dickson y Lamb, 1972; Weare, 1977; Colebrook y Taylor, 1979*), algunas de las cuales (*Colebrook, 1976; Servain, 1980; Taylor y Stephens, 1980*) han sugerido que las variaciones año a año pueden contener elementos periódicos.

*Taylor (1983)* concluyó en su estudio el Noratlántico Este que el ciclo anual de temperatura es conducido principalmente por variaciones en los flujos de calor, existiendo poca indicación de los efectos de advección. Según este autor en lo referente a la variación en salinidad, los cambios estacionales en la evaporación parecen ser menos importantes que la deriva a lo largo del ciclo anual de agua con diferente concentración de salinidad.

Los cambios en temperatura y salinidad superficial de período más largo parecen ser causados principalmente por movimientos de agua, quizás relacionados con las derivas a larga escala en la circulación del Atlántico Norte en respuesta a cambios en el viento. *Daly (1978)* mostró que el desarrollo de las anomalías de temperatura en los períodos más cortos podía ser simulada en el Noratlántico Este usando estimaciones de fuerza local del viento.

#### **4.2.2.1.- CUANTIFICACIÓN DE LA VARIABILIDAD INTERANUAL EN LA CAPA SUPERFICIAL.**

Una cuantificación de la variabilidad interanual de los diferentes parámetros en la capa superficial es obtenida en los perfiles verticales de la desviación típica de todos los datos existentes para cada uno de ellos en cada profundidad.

La máxima variabilidad en temperatura (figura 4-58) tiene lugar en los 50 m superficiales dónde la diferencia entre el valor que presenta este parámetro en invierno y verano es máxima. La variabilidad disminuye lentamente entre los 50 y 100 m, región dónde se desarrolla la termoclina estacional y disminuye de forma más pronunciada en la termoclina principal.

La desviación típica de la salinidad (figura 4-59) presenta en esta capa un comportamiento diferente a la temperatura. Aumenta desde superficie hasta unos 100 m, y es máxima entre esta profundidad y 200 m, dónde puede encontrarse el Agua

Subtropical de Salinidad Máxima, proceso de muy alta variabilidad temporal, anual e interanual, 0.15 unidades de salinidad.

La concentración de clorofila "a" (figura 4-60) presenta dos picos absolutos de variabilidad, a 25 m y a 100 m. El primero es debido al bloom fitoplanctónico que se desarrolla en invierno, mientras que a esta profundidad prácticamente no se puede encontrar el resto del año, a excepción de los máximos relativos que pueden aparecer en relación a enfriamientos y enriquecimientos en superficie. El segundo máximo absoluto es encontrado a la profundidad dónde se sitúa, con distinta intensidad, el máximo de clorofila durante todo el año.

La concentración de oxígeno (figura 4-61) presenta una variabilidad directamente relacionada con la concentración de clorofila "a". Observándose dos máximos absolutos, a 50 y 150 m, ambos ligeramente más profundos que los máximos absolutos de clorofila.

La concentración de nitratos+nitritos (figura 4-62) presenta un comportamiento idéntico a la temperatura, la variabilidad es máxima en los 50 m superficiales dónde se produce la mayor variación entre la mezcla invernal y la estratificación en verano. En la región de la termoclina estacional disminuye gradualmente la variabilidad hasta la profundidad donde comienza a desarrollarse la nitraclina, entonces la disminución tiene lugar de forma más rápida.

La variabilidad de la concentración de fosfatos (figura 4-63) es algo diferente a la de nitratos+ nitritos. Presenta un máximo absoluto en superficie, para disminuir a continuación hasta unos 25 m, a partir de dónde la variabilidad se mantiene estable hasta 100 m. La disminución en la termoclina principal no es tan brusca como la de nitratos+nitritos.

La concentración de silicatos (figura 4-64) presenta un máximo absoluto de variabilidad en 50 m. La variabilidad disminuye progresivamente tanto en la termoclina estacional como en la permanente.

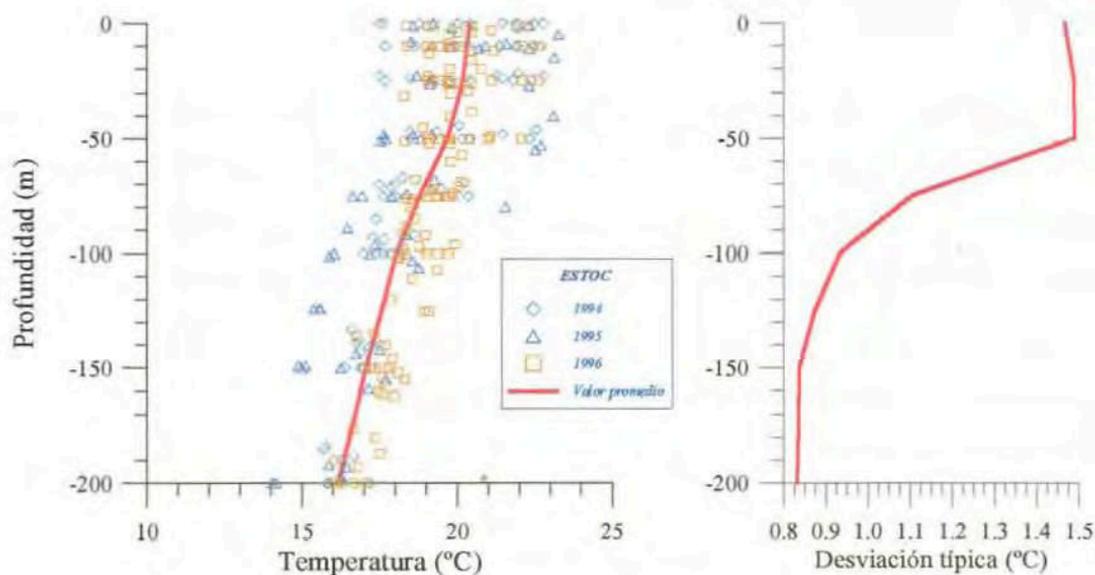


Figura 4-58. Promedio y desviación típica de la temperatura calculada entre 1994 y 1996 en el ESTOC, en la capa superficial.

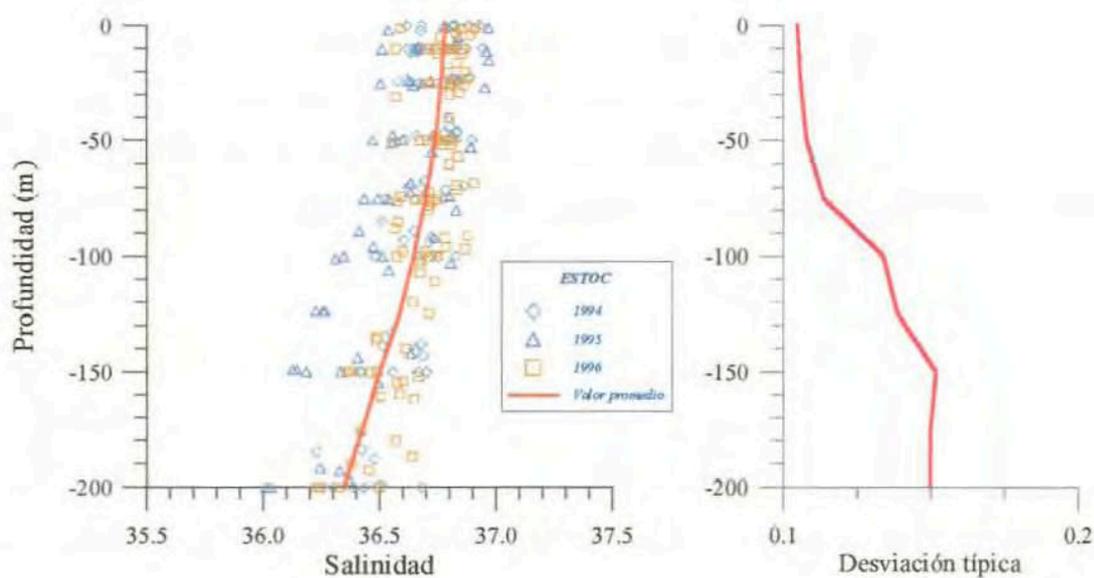


Figura 4-59. Promedio y desviación típicas de la salinidad calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC, en la capa superficial.

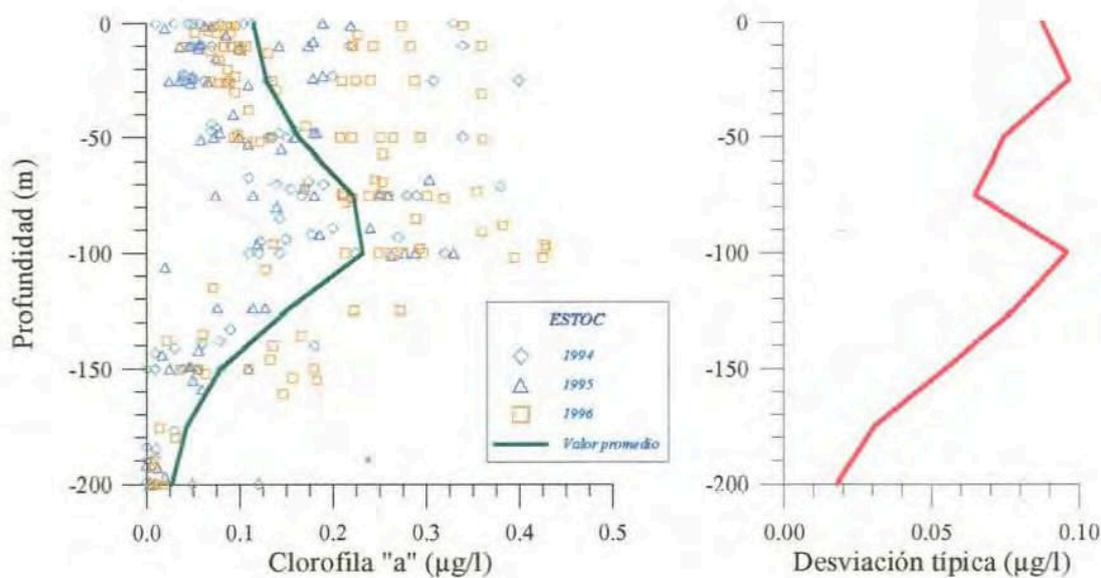


Figura 4-60. Promedio y desviación típica de la concentración de clorofila "a" calculada entre 1994 y 1996 en el ESTOC, en la capa superficial.

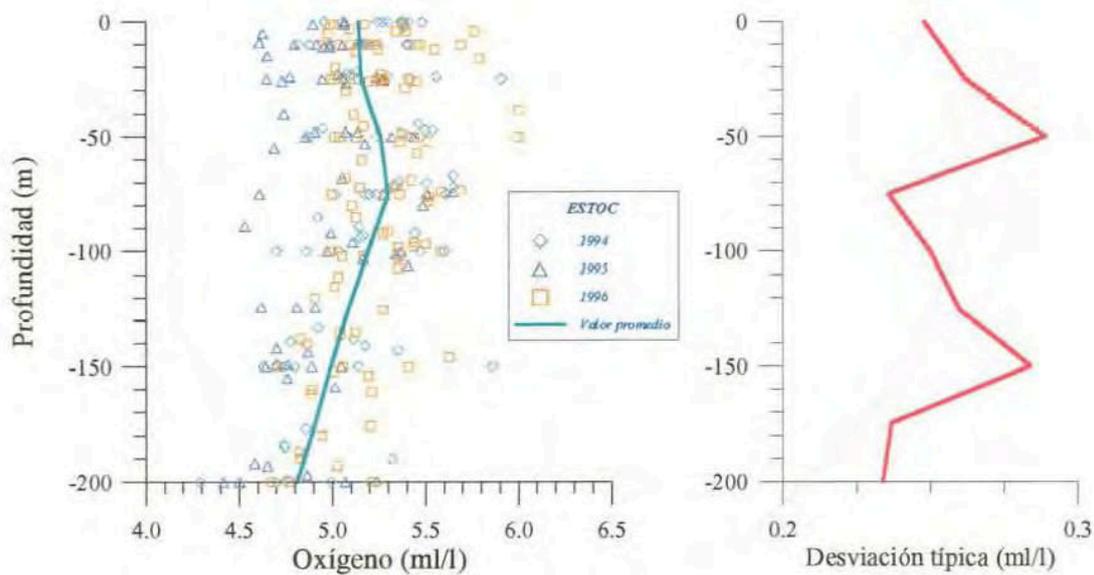


Figura 4-61. Promedio y desviación típicas de la concentración de oxígeno calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC, en la capa superficial.

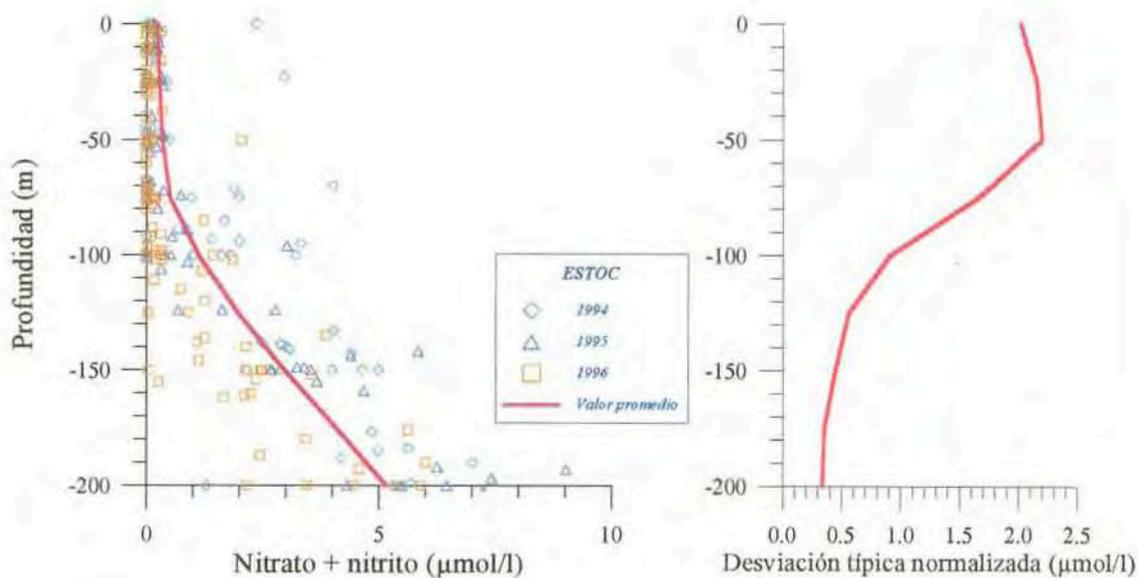


Figura 4-62. Promedio y desviación típicas de la concentración de nitratos + nitritos calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC, en la capa superficial.

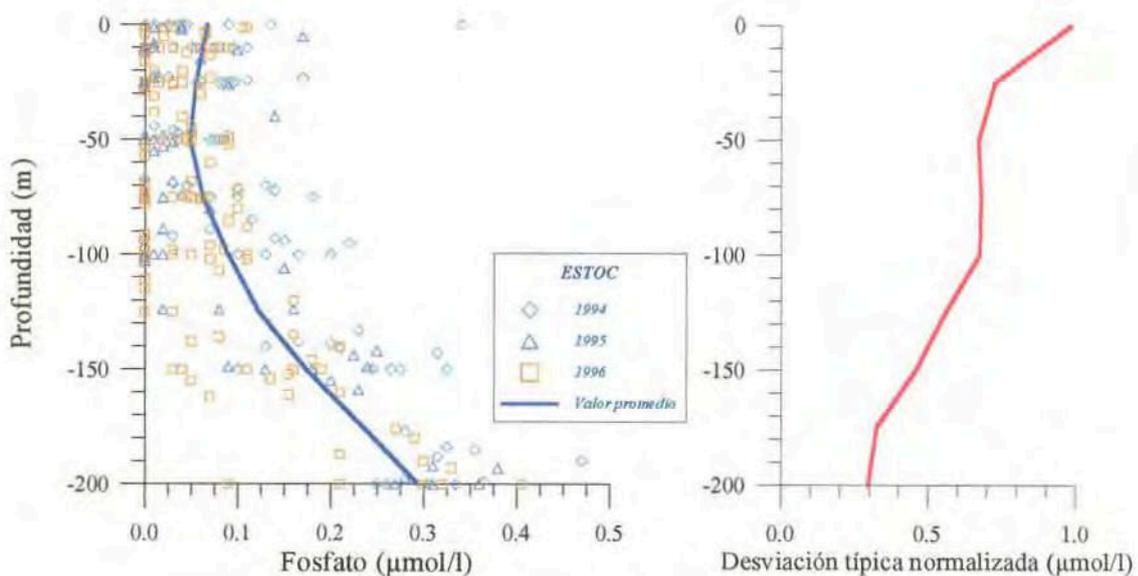
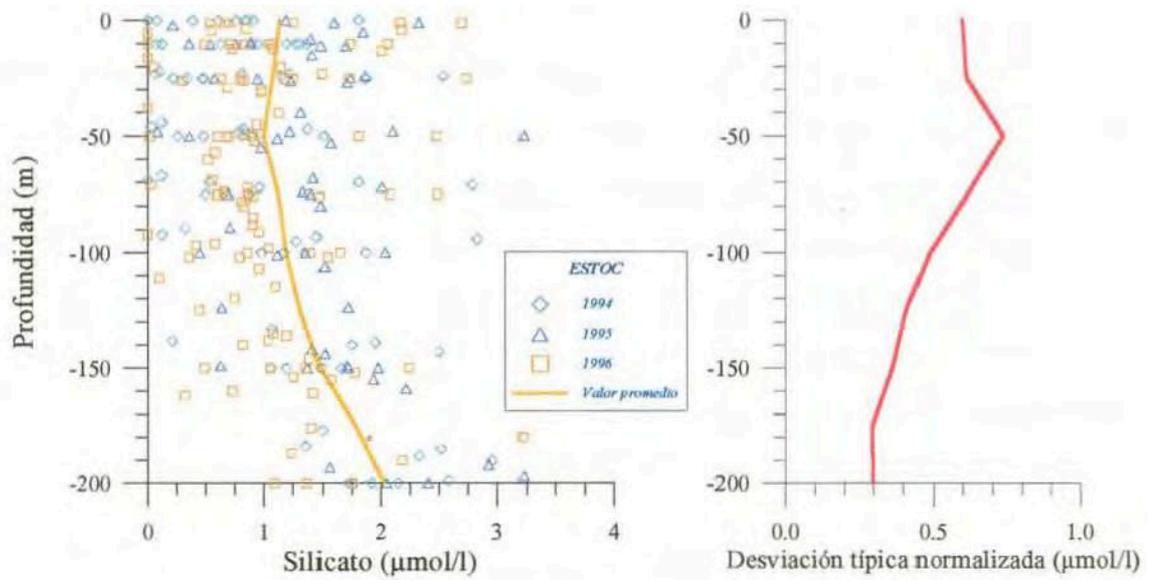


Figura 4-63. Promedio y desviación típica de la concentración de fosfatos calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC, en la capa superficial.



**Figura 4-64.** Promedio y desviación típica de la concentración de silicatos calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC, en la capa superficial.

#### **4.2.2.2.- CUANTIFICACIÓN DE LA VARIABILIDAD INTERANUAL EN PROFUNDIDAD.**

En la estación ESTOC todos los parámetros estudiados presentan a 200 m un límite entre la región de alta variabilidad superficial y la región del Agua Central Noratlántica, dónde todos los parámetros muestran una clara disminución de la desviación típica (normalizada para nutrientes), del promedio de los tres años de muestreo, conforme aumenta la profundidad (figuras 4-65 a 4-70). El nivel más estable dentro de esta masa de agua se sitúa entre 500 y 700 m, dónde la variabilidad en temperatura es de 0.24°C y en salinidad de 0.04 unidades, temperatura entre 11 y 12°C, salinidad entre 35.5 y 35.6, y sigma-t entre 27.1 y 27.2.

La desviación típica de todos los parámetros aumenta entre 700 y 1500 m. La temperatura y la salinidad presentan desviaciones típicas máximas en relación con los LAMs encontrados, a 1100 m ambos parámetros muestran un mínimo de variabilidad, donde están compensadas las diferentes proporciones de cada masa de agua en la mezcla. Sin embargo, los parámetros químicos presentan una alta variabilidad en toda región de mezcla deduciéndose por tanto que la proporción de cada masa de agua en la mezcla es altamente variable en el tiempo. La extensión hasta 1500 m de la región de variabilidad significativa así como los valores altos de nitratos y fosfatos que pueden ser observados en los perfiles verticales de ambos parámetros a estas profundidades podrían estar relacionados con la recirculación del AAI ya citada por Rueda (1999), y que puede ser explicada a partir de la distribución de corrientes en el área (figura 4-24), a 800 y 1200 m de profundidad podemos observar alternancias de la dirección norte o sur de la circulación que llevarían a ESTOC aguas procedentes del norte (Agua Mediterránea) o del sur (Agua Antártica Intermedia).

La menor variabilidad interanual para todos los parámetros es observada en el Agua Profunda del Atlántico Norte, aunque no parece ser despreciable, especialmente para las concentraciones de silicato y oxígeno.

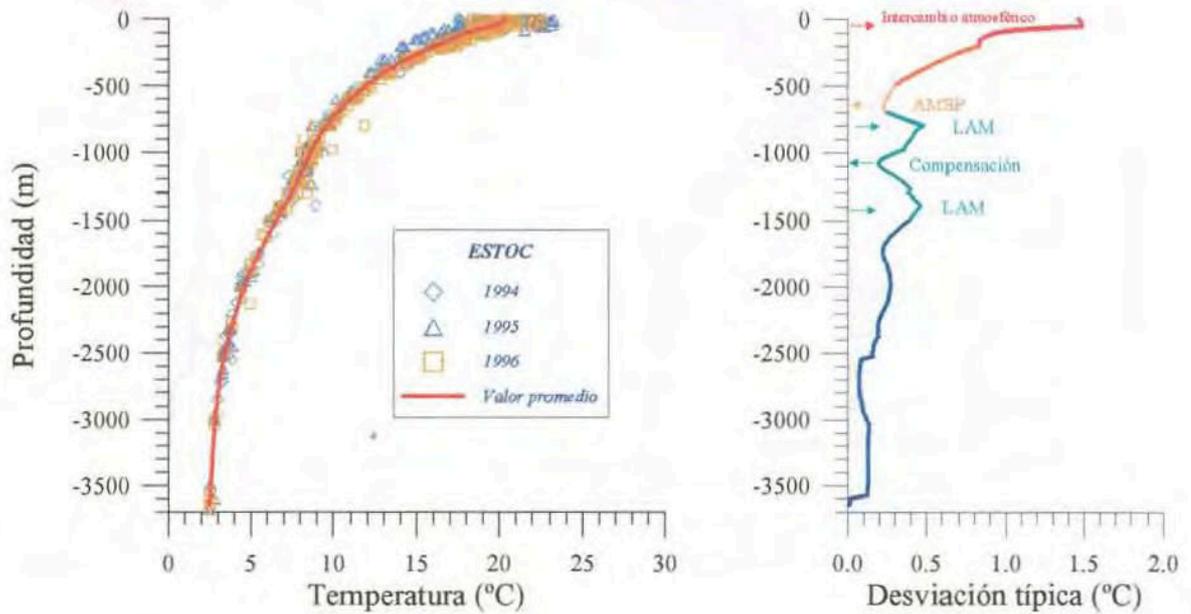


Figura 4-65. Distribución promedio y desviación típica de la temperatura entre 1994 y 1996 en ESTOC.

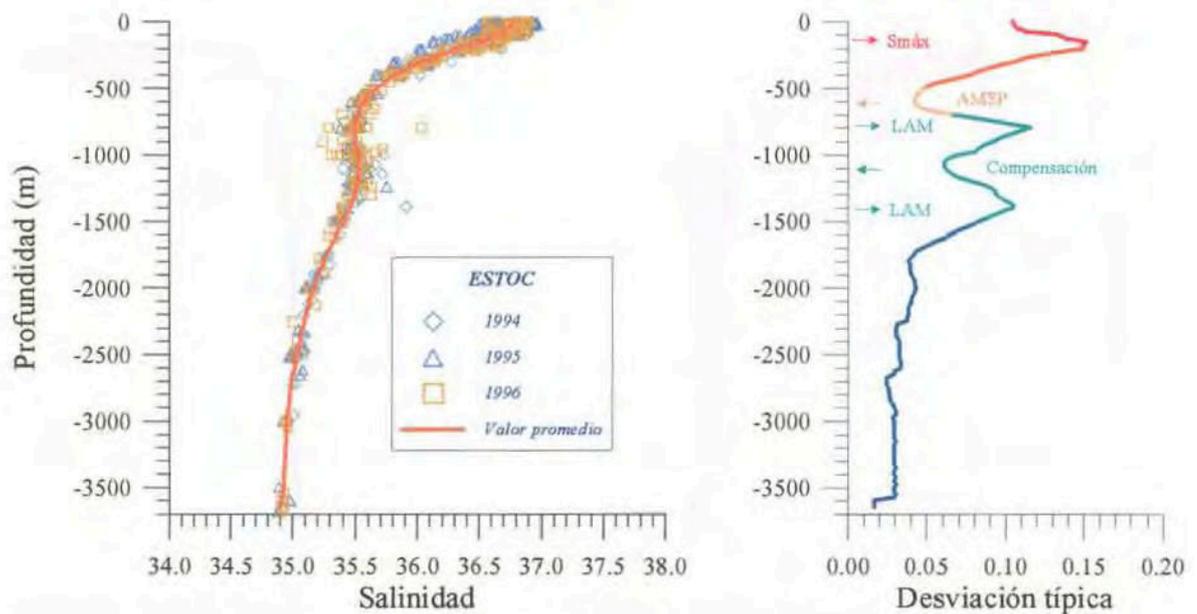


Figura 4-66. Distribución promedio y desviación típica de la salinidad entre 1994 y 1996 en ESTOC.

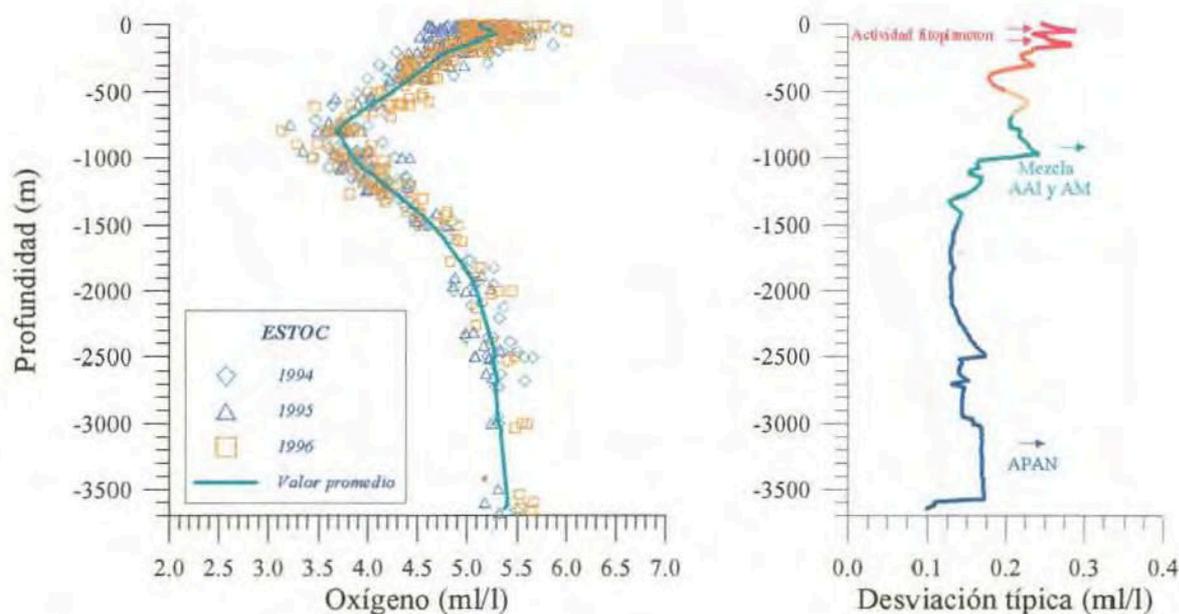


Figura 4-67. Promedio y desviación típica de la concentración de oxígeno calculada entre 1994 y 1996 en el ESTOC.

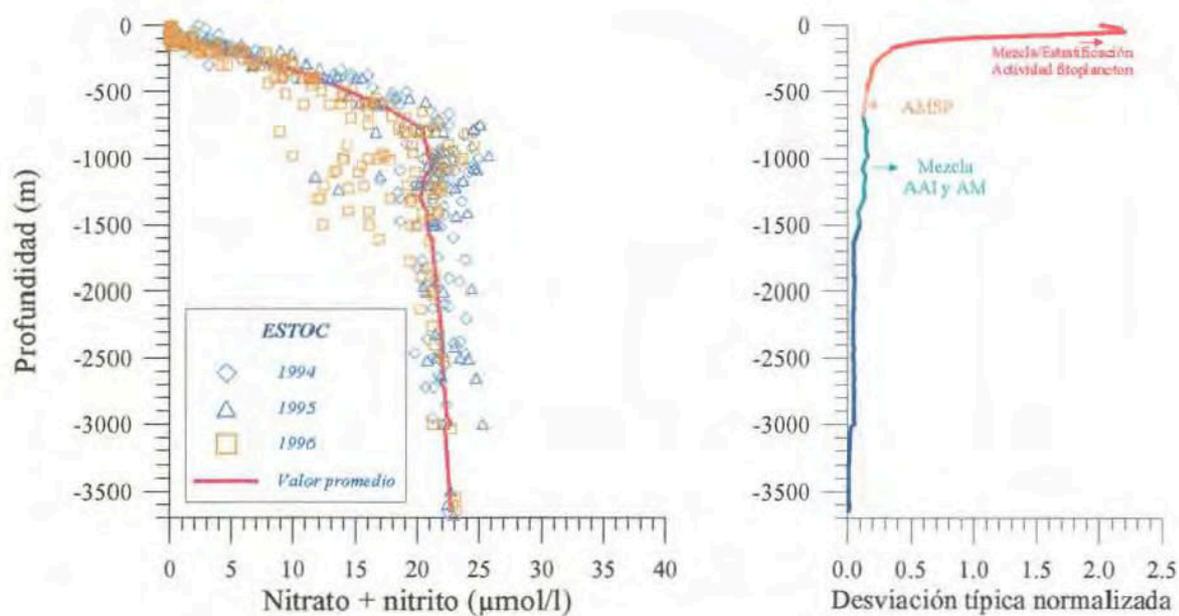


Figura 4-68. Promedio y desviación típicas de la concentración de nitratos + nitritos calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC.

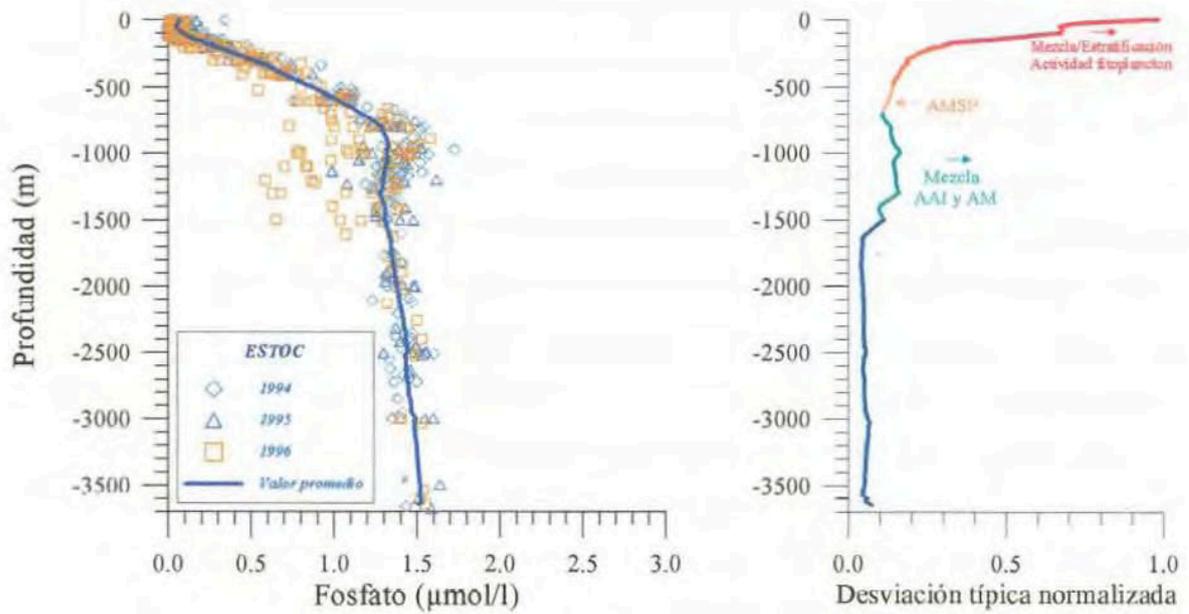


Figura 4-69. Promedio y desviación típica de la concentración de fosfatos calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC.

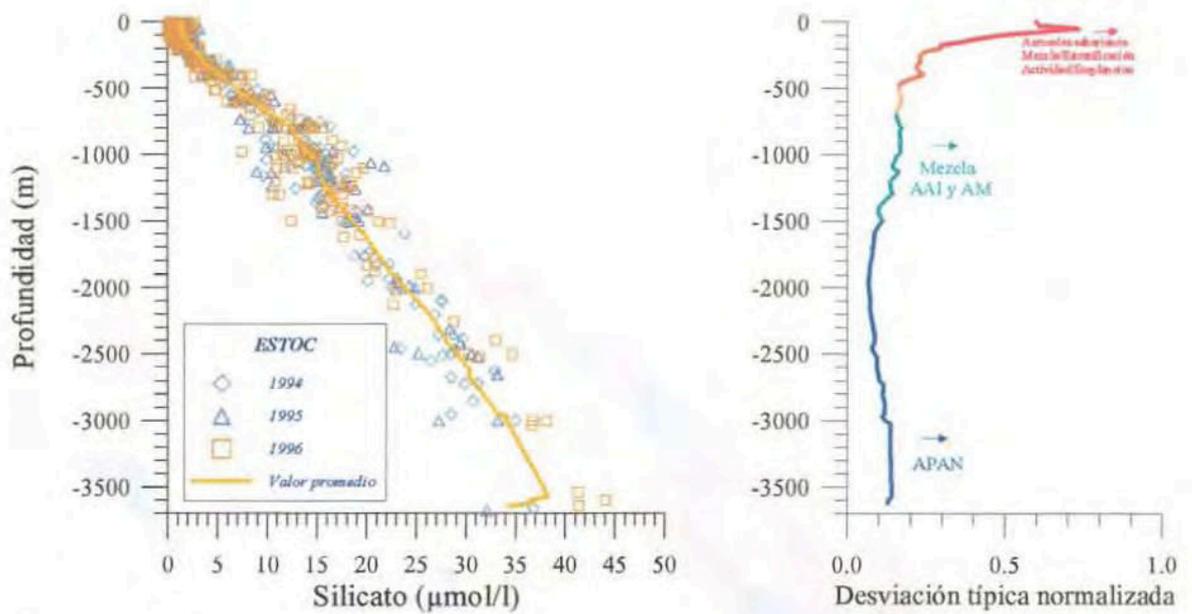


Figura 4-70. Promedio y desviación típica de la concentración de silicatos calculada entre 1994 y 1996 en ESTOC.

Para la identificación de las masas de agua correspondientes a los diferentes niveles, el método más común desde su primera utilización por *Helland-Hansen (1916)*, es el diagrama Temperatura/Salinidad. La introducción de las correlaciones T/S volumétricas se deben a *Cochrane y Pollak (1958)*. Sus censos volumétricos de las masas de agua por intervalos de temperatura y salinidad mostraron fuertes modos representando las masas de agua dominantes en las principales cuencas oceánicas y demostraron las diferencias en temperatura y salinidad de un océano a otro. La utilidad de su tabulación volumétrica ha sido demostrada en muchos aspectos de los estudios oceánicos (*Luyten et al., 1993; Lutjeharms y Valentine, 1987; Harvey y Arhan, 1988*), de entre los que destacamos la correlación T/S volumétrica presentada por *Wright y Worthington (1970)* para el Atlántico Norte, basada principalmente en observaciones realizadas durante el IGY. En la figura 4-71 se muestra el diagrama correspondiente a la subárea que engloba la estación ESTOC.

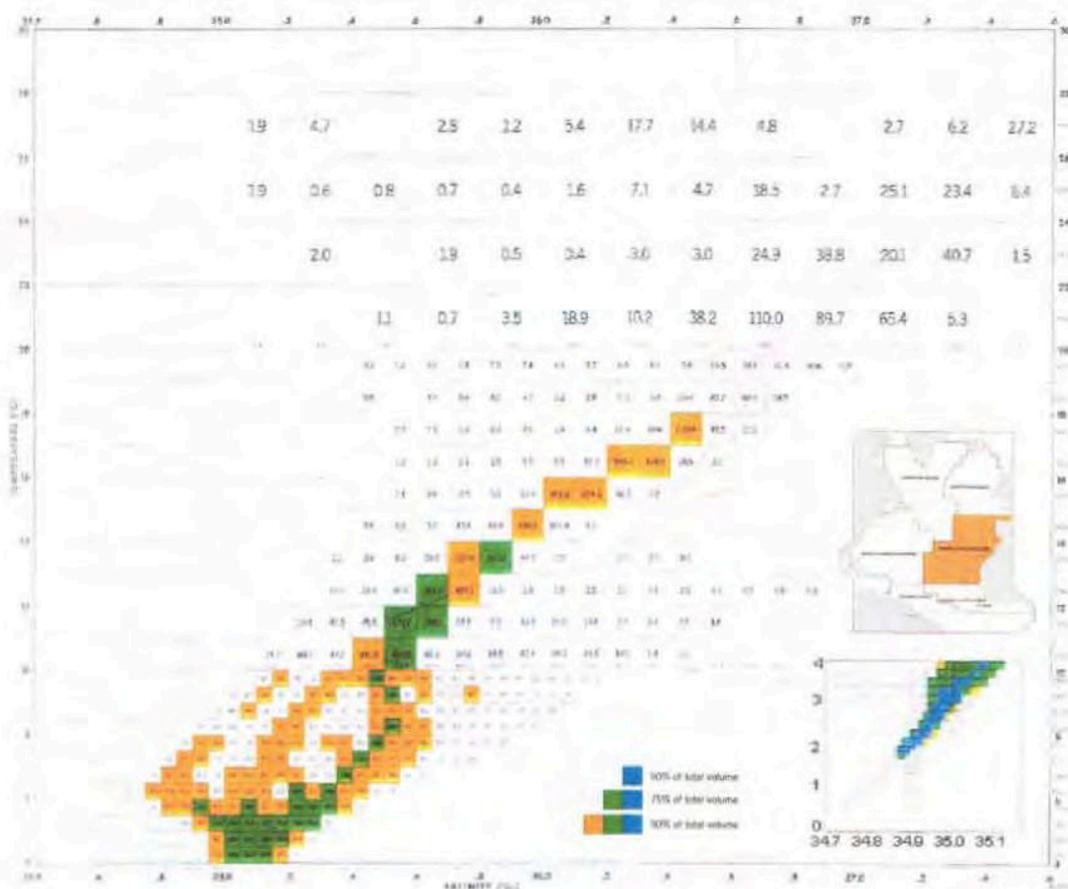


Figura 4-71. Censo volumétrico de temperatura y salinidad para la región denominada Cuenca Norafricana por *Wright y Worthington (1970)*.

El diagrama estadístico  $\theta/S$  del ESTOC entre 1994-1996 se muestra en la figura 4-72. Este diagrama permite estimar la frecuencia de valores característicos en cada intervalo de clase. Puede ser utilizado para determinar la extensión vertical del agua en intervalos de clase específicos de las dos variables. El tamaño del intervalo de clase es importante, debe ser lo bastante pequeño para mantener la integridad de la identificación de la masa de agua, pero también lo bastante grande para filtrar la variabilidad espacial y conducir a un diagrama conciso. Para el presente trabajo se ha elegido un intervalo de clase de 0.05 de salinidad y 0.5°C de temperatura.

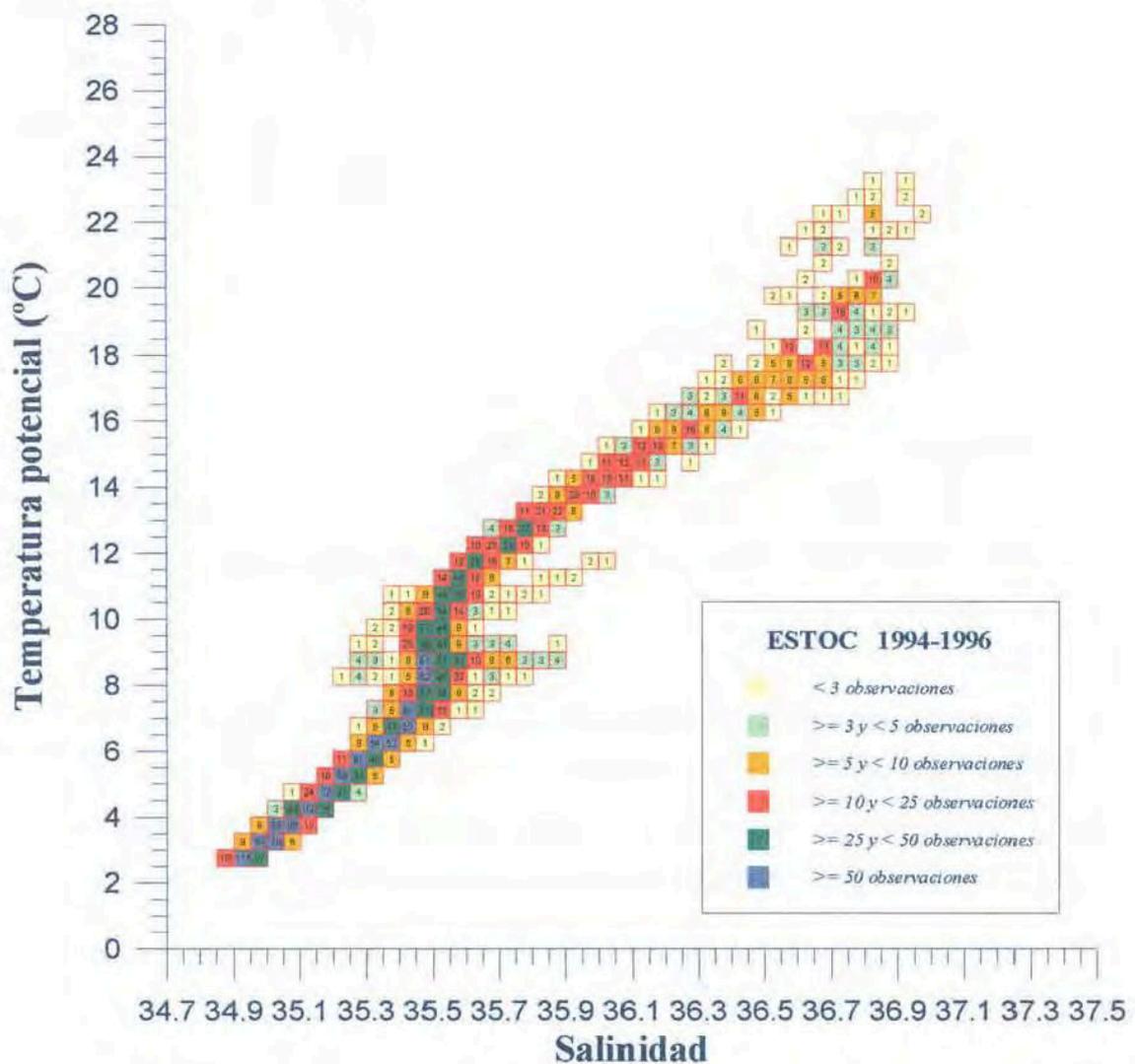


Figura 4-72. Censo  $\theta/S$ . Frecuencia de observaciones para intervalo de clase de 0.05 de salinidad y 0.5°C de temperatura, en ESTOC entre 1994 y 1996.

El diagrama estadístico presentado muestra la mayor dispersión de las observaciones en la capa superficial. A partir de los 18°C se agrupan, encontrando el mayor número de pares de valores en la termoclina principal, en sus niveles más profundos, entre 11-12 °C. Estos niveles superiores e inferiores del ACNA son el Agua Modal de Madeira (AMM) y el Agua Modal Subpolar (AMSP):

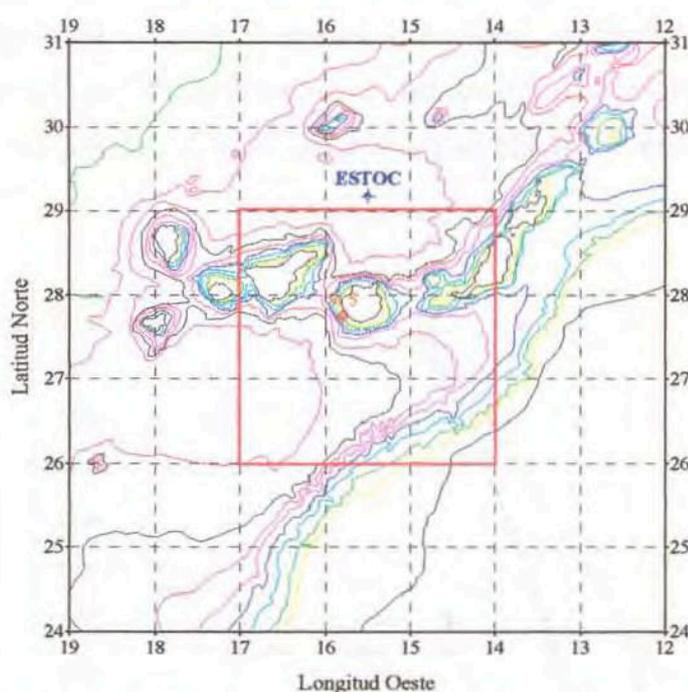
- El AMM o Agua de 18°C (17-18°C, salinidad entre 36.5 y 36.7 y  $\sigma\text{-}\theta$  entre 26.6 y 26.8) aparece en ESTOC más salina que la definida por *Siedler et al. (1987)* en su región de formación (36.4-36.5).
- El Agua de 11-12°C ha sido descrita como el Agua Modal Subpolar predominante al sur de 47°N (*McCartney y Talley; 1982*). Presenta una salinidad entre 35.5-35.6,  $\sigma\text{-}\theta = 27.1$ . Se encuentra a una profundidad comprendida entre los 500 y 600 m, que se corresponde con el nivel más estable del Agua Central Noratlántica y las concentraciones de los parámetros químicos son las siguientes: oxígeno entre 4 y 4.4, nitrato+nitrito entre 14 y 18  $\mu\text{mol/l}$ , fosfato entre 1-1.1  $\mu\text{mol/l}$  y silicato entre 6 y 8  $\mu\text{mol/l}$ .

En la región de mezcla con las aguas intermedias las observaciones se dispersan conforme nos aproximamos a un mayor volumen de Agua Antártica o Mediterránea en la mezcla, encontrando la mayor concentración de puntos en una región intermedia entre estos dos extremos.

En el Agua Profunda del Atlántico Norte, la distribución de las observaciones se corresponde con la presentada por *Wright y Worthington (1970)*, aunque en estos niveles intermedios y profundos sólo es posible dar una visión cualitativa debido, como ya se ha mencionado, al espaciado del muestreo para estos niveles.

#### 4.3.- COMPARACIÓN CON LA VARIABILIDAD ENCONTRADA EN DATOS HISTÓRICOS.

Se presenta una comparación entre los valores promedios de nutrientes, apoyándonos en los promedios de temperatura, salinidad y oxígeno, en el ESTOC y los promedios de los mismos parámetros en las estaciones existentes en el Banco Mundial de Datos Oceanográficos A de Washington, de la cuadrícula de  $3^\circ \times 3^\circ$  entre  $14^\circ\text{-}17^\circ\text{O}$  y  $26^\circ\text{-}29^\circ\text{N}$ , en cuyo límite superior se encuentra el ESTOC. Se realiza asimismo una comparación con una estación situada a  $27^\circ 41.8'\text{N}$  y  $15^\circ 49.8'\text{O}$ , al sur de Gran Canaria y sobre su talud continental, incluida en la cuadrícula casi en su posición central y muestreada hasta 1000 m de profundidad. Ésta es la última de cinco estaciones, st5, a profundidades crecientes en una sección perpendicular a la costa realizada por el Departamento de Oceanografía del ICCM entre 1981 y 1991.



*Figura 4-73. Posición de la estación ESTOC, st5 y cuadrícula de  $3^\circ \times 3^\circ$ .*

La temperatura y la salinidad han acumulado un número importante de observaciones de calidad a escala global, lo que tiene su reflejo en el número de observaciones disponibles, mucho mayor al de oxígeno y nutrientes.

En la figura 4-74 se muestra la distribución vertical de los valores de concentración de oxígeno, expresados en ml/l. Se puede observar que hasta la profundidad de 50 m los valores medidos para el ESTOC son muy similares a los de la st5 y ligeramente inferiores a los de la cuadrícula. El máximo es alcanzado a los 75 m con un valor superior al de la cuadrícula, manteniéndose superior en todas las profundidades separándose de la st5 a partir de 300 m aproximadamente.

Hasta la profundidad de 150 m la desviación típica respecto al promedio, es del orden de dos veces mayor en la st5 que en la cuadrícula, haciéndose igual o menor desde ésta hasta los 1000 m, lo que debe estar ligado a procesos de producción fitoplanctónica que por su proximidad a la costa son superiores a los que ocurren en la mayor parte del resto de la cuadrícula, que es más oceánica (Llinás *et al.*, 1988, 1993). Las desviaciones en la estación ESTOC son inferiores o similares, exceptuando los niveles de 800 a 1000 m, en que llegan a ser superiores a las de la st5 y similares a las de la cuadrícula, reflejando su condición oceánica. El mínimo de oxígeno se sitúa entre los 700 y los 800 m de profundidad, aproximadamente, en los tres casos y se corresponden bien con lo referido para esta zona (Jones y Folkard, 1970; Oren, 1972a; Braun *et al.*, 1987).

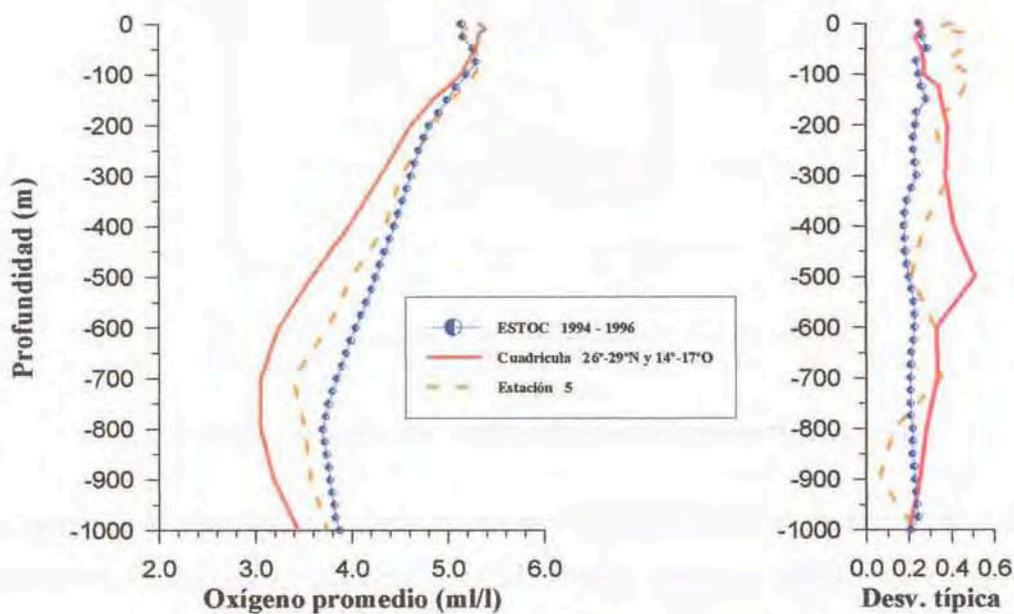


Figura 4-74. Distribución vertical de la concentración de oxígeno.

En las distribuciones de nutrientes que pueden verse en las figuras 4-75, 4-76, y 4-77, queda reflejada la existencia de una capa superficial de profundidad variable a partir de la cual y hasta los 900 - 1000 m de profundidad, los valores medios de las observaciones en el ESTOC se mantienen claramente inferiores a los de la st5 y estos ligeramente inferiores a los de la cuadrícula de 3° x 3°. Los valores en general se corresponden bien con los publicados para el área por Jones y Folkard (1970); Oren (1972b); Leon y Braun (1973); Schemainda et al., (1975); Schulz et al. (1978); Braun (1980); Braun et al. (1987 y 1990), cuyos datos no se encuentran incluidos en la colección del Banco Mundial.

En el caso de la concentración de nitrato+nitrito, la capa superficial en la que las concentraciones en la st5 son iguales o superiores a las de la cuadrícula, y en el ESTOC son ligeramente inferiores, alcanza aproximadamente los 200 m. A partir de esta profundidad y hasta los 900 m, en que se igualan prácticamente, las concentraciones en la st5 se mantienen ligeramente inferiores a la cuadrícula con un paralelismo significativo. En la estación ESTOC las concentraciones se mantienen siempre inferiores a la st5 y a la cuadrícula, aumentando las diferencias conforme aumenta la profundidad, llegándose a tener a 1000 m una diferencia de unos 5  $\mu\text{mol/l}$ . El máximo en los tres casos se sitúa a mayor profundidad que el mínimo de oxígeno como se observa también en las distribuciones de fosfatos y silicatos.

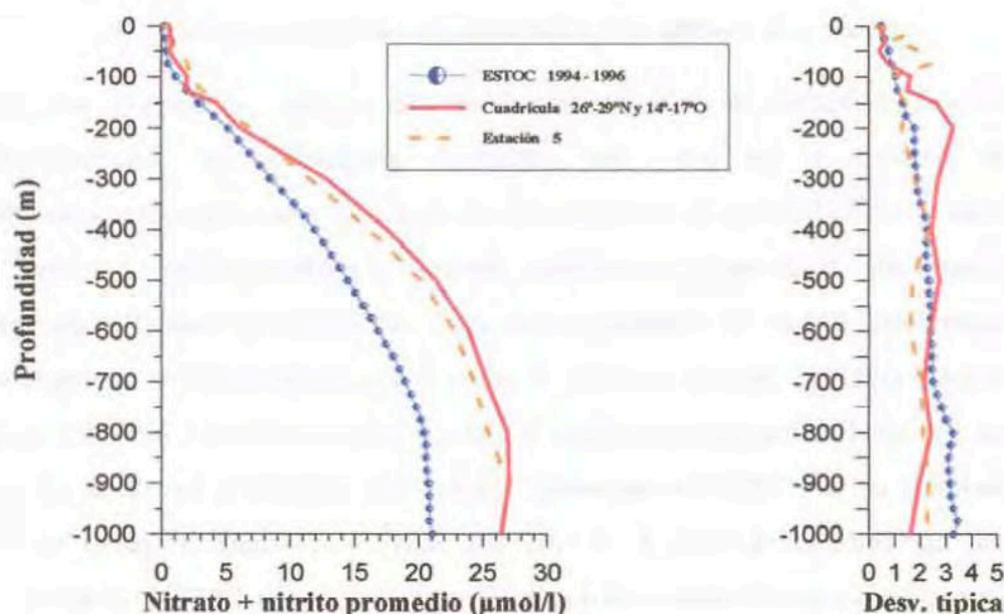


Figura 4-75. Distribución vertical de la concentración de nitrato+nitrito.

Los valores promediados de las concentraciones de fosfato en la st5 se mantienen, en general, iguales o más bajos que los obtenidos para la cuadrícula, con la salvedad que se produce a 900 m, como consecuencia de una importante disminución del valor promedio de la concentración de fosfato en la cuadrícula. Las concentraciones en la estación ESTOC son más bajas en toda la columna de agua estudiada, encontrándonos una diferencia de aproximadamente 0.1  $\mu\text{mol/l}$  en superficie y unos 0.25  $\mu\text{mol/l}$  a 1000 m. El límite de la capa superficial es menos significativo y podría fijarse en los 100 o 200 m.

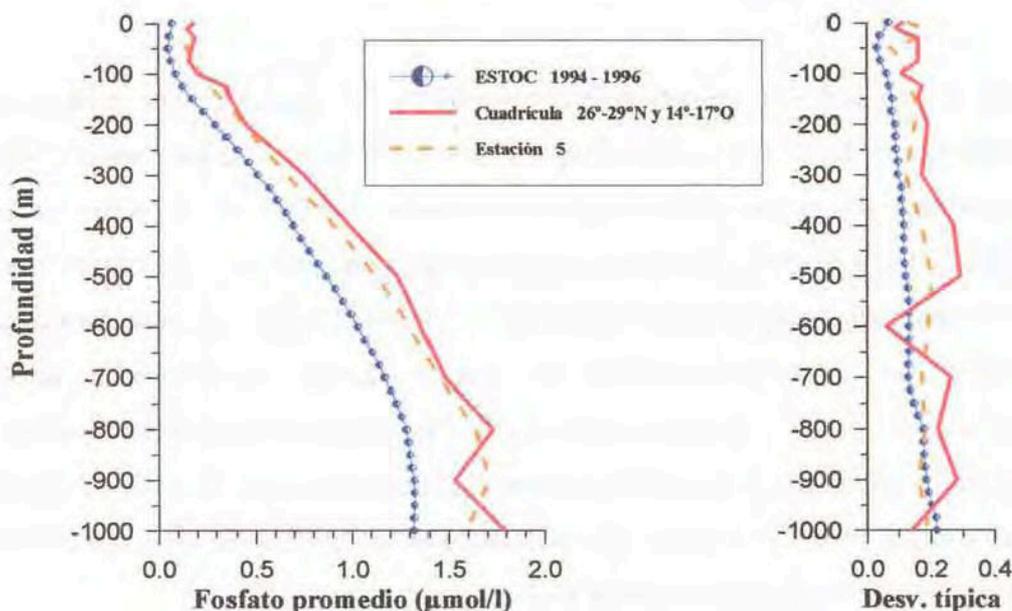


Figura 4-76. Distribución vertical de la concentración de fosfato.

En la distribución de las concentraciones de silicato, se observa una clara diferencia respecto a los otros dos nutrientes estudiados, las concentraciones superficiales en el ESTOC hasta unos 100 m son superiores a las concentraciones en la st5 y la cuadrícula, dónde son muy similares, desde esta profundidad hasta el límite de la capa superficial, 200 m, las concentraciones en la cuadrícula son más altas que en el ESTOC y éstas más altas que las de la st5. A partir de esta profundidad se mantiene una semejanza con las distribuciones de nitrato y fosfato, aunque hasta los 700 - 800 m las concentraciones en el ESTOC no presentan valores tan alejados a los de la st5 y la cuadrícula, habiendo entre éstos a su vez, una mayor diferencia. A partir de esta profundidad la curva característica correspondiente a la estación ESTOC se separa de las otras dos curvas para llegar a una diferencia máxima de unos 5  $\mu\text{mol/l}$  a 1000 m.

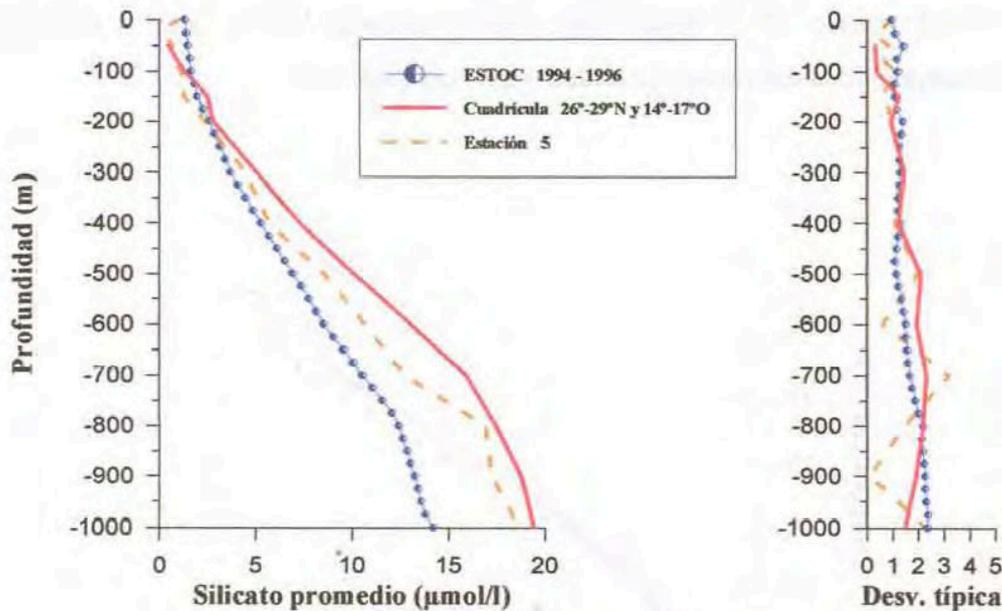


Figura 4-77. Distribución vertical de silicato.

Los valores de los diferentes parámetros obtenidos en la estación ESTOC, se encuentran dentro del margen de desviación encontrado para los datos históricos en la cuadrícula y para la st5, y concuerdan bien con los existentes en la bibliografía para la zona. No obstante, los datos de la estación presentan una separación sistemática de los de la estación 5 y éstos a su vez respecto de los de la cuadrícula.

Hay que tener en cuenta que, a pesar de haber sido medidos con metodologías diferentes, las desviaciones están en el mismo rango para cada uno de los parámetros. Como bien señala *Llinás et al. (1993)*, en su comparación entre la st5 y la cuadrícula, utilizando una representación similar donde todos los datos están referidos a profundidad, un error sistemático en la medida o en el cálculo de las profundidades podría producir la segregación de los datos encontrados. En un diagrama T/S, sin embargo, los puntos se representan sin influencia de la profundidad a la que han sido obtenidos. En la figura 4-78 se presenta el diagrama T/S promedio para cada uno de los tres conjuntos de datos, en el que puede observarse una concurrencia evidente en la segregación de los puntos representativos de cada colección, como ya se observó en los perfiles verticales de los otros parámetros, encontrándonos en la misma situación, ya que los tres diagramas se encuentran entre los "normales" para la zona (*Oren, 1972c*;

Fraga, 1974; Mamayev, 1975; Willenbrink, 1982; Jianping, 1992) y la st5 y el ESTOC dentro del margen de la desviación calculado para la cuadrícula.

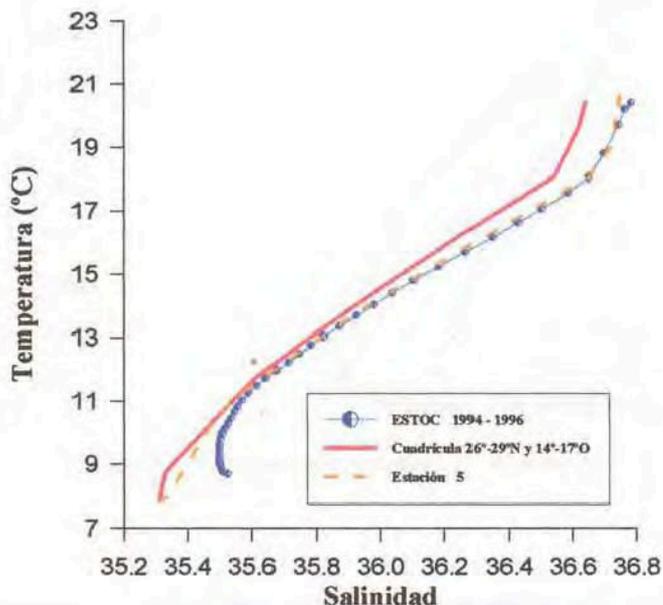


Figura 4-78. Diagrama Temperatura/Salinidad.

En los tres diagramas T/S podemos separar lo que es la capa superficial, que se extendería hasta los 18°C de temperatura, que señala el inicio del Agua Central Noratlántica, formada por el Agua Modal de 18°C de temperatura o Agua Modal de Madeira (Worthington, 1959, 1976; Masuzawa, 1969; Fraga, 1974; Siedler et al., 1987), es donde más diferencia se observa entre la cuadrícula y la st5 y el ESTOC que presentan valores muy similares. La cuadrícula se extiende hasta una longitud más al este que el ESTOC y la st5 cuya longitud es muy similar, las aguas en torno al Archipiélago Canario presentan un gradiente Norte-Sur en las propiedades hidrográficas básicas temperatura y salinidad, que va transformándose en Este-Oeste a medida que disminuye la profundidad.

Esta característica es consecuencia de la interacción de las aguas del Atlántico Central con las afloradas en la costa africana próxima, lo que se ha manifestado con claridad en los estudios de meso y larga escala del Atlántico (Mascareño, 1972; Ruiz-Cañavate et al., 1990; Fukumori et al., 1991). Llinas et al., (1994b), a partir de observaciones realizadas sobre las plataformas insulares de cada una de las islas del

Archipiélago Canario, observaron un marcado gradiente Este-Oeste debido a la influencia del afloramiento costero del Noroeste Africano. Para el período de finales de primavera, encontraron que de un lado las aguas afloradas en la costa africana alcanzaban plenamente las islas más orientales (Lanzarote y Fuerteventura), donde el agua aflorada podía ocupar desde la superficie hasta el fondo o hasta la profundidad máxima muestreada (150 m) y de otro lado, encontraron bien señalada la tendencia a emerger de las aguas subsuperficiales caracterizadas por gradientes máximos Este-Oeste de 1.88°C y 0.403 de salinidad, a las profundidades máximas estudiadas. Los valores de nutrientes en la zona fótica se encontraron muy condicionados por los procesos productivos locales aunque encontraron indicios del gradiente longitudinal en los niveles más profundos muestreados.

Los "segmentos" representativos del ACNA son muy similares para la st5 y el ESTOC, desviadas hacia mayores densidades respecto a la cuadrícula. Esta diferencia disminuye conforme aumenta la profundidad y su explicación se encuentra en la circulación del giro subtropical (aptdo 1.2.1.3) y en las diferentes características termohalinas del agua transportada hasta el ESTOC o hasta los diferentes puntos de la cuadrícula.

Los "segmentos" TS se curvan al mezclarse con las aguas intermedias, Antártica y Mediterránea, y es aquí dónde vuelve a aumentar la separación entre el ESTOC y la cuadrícula, y donde la st5 se separa del ESTOC para acercarse a la cuadrícula. Esta distribución en la última parte del segmento TS representado, se explica teniendo en cuenta que nos encontramos en una región limítrofe de las influencias de las aguas Antártica Intermedia y Mediterránea. En la estación ESTOC, situada fuera de la cuadrícula al Norte, es mayor la influencia del Agua Mediterránea. En la cuadrícula y en la st5 que se encuentra en el centro de la misma, pesa más la influencia del Agua Antártica Intermedia, que llega al ESTOC en menor proporción, esta agua es mucho más rica en sales nutrientes y algo más pobre en oxígeno, lo que concuerda con las diferencias observadas en las distribuciones verticales.

La st5 se encuentra en la zona de la isla donde se produce un disturbio significativo en la circulación de las aguas superficiales, y que queda bien señalado por un calentamiento que puede ser observado a sotavento de las islas en imágenes térmicas superficiales obtenidas desde satélite, siendo ésta una circunstancia muy frecuente en el área (*Llinás et al., 1990; Vancamp et al., 1991, Pérez-Marrero, 1998*). *Llinás et al. (1993)* justificaron las diferencias entre la st5 y la cuadrícula en el aumento de la turbulencia inducida por la isla en el seno de la circulación dominante en el área. En el conjunto de la cuadrícula predominan las características definidas por los fenómenos de mesoescala que tienen lugar en esta región del Atlántico Centro Oriental.

#### 4.4.- VENTILACIÓN TERMOCLINA.

##### 4.4.1.- FORMACIÓN DE AGUA MODAL EN ESTOC.

La formación de masas de agua por convección invernal superficial y posterior incorporación en la termoclina estacional, advección y mezcla isopícnica en la termoclina permanente, fue definida en términos de los procesos físicos dominantes por *Montgomery (1938)*. *Whorthington (1959, 1976)* estudió el principal ejemplo de este tipo de agua: el "Agua de 18°C" en el Mar de los Sargassos, que podía encontrarse durante todo el año fuera de su área de generación en el Noratlántico Oeste. En otras partes del océano mundial fueron encontradas aguas tipo similares, y *Masuzawa (1969)* introdujo el nombre de "Agua Modal Subtropical" indicando el significativo modo volumétrico en los diagramas Temperatura/Salinidad. *McCartney (1977)* usó el término "Agua Modal" para un tipo de agua que era formada en la superficie contribuyendo así a la ventilación de la termoclina (aumento de su contenido en oxígeno) y podía ser trazada después de aislada bajo la termoclina estacional ya que mantenía las características físico-químicas que se daban en ellas en el momento de su formación y que contribuía sustancialmente a los modos volumétricos de las masas de agua centrales.

*Siedler et al. (1987)* demostraron la existencia de un área de formación de Agua Modal Subtropical en el Noratlántico Este centrada en Madeira y que en contraste a otros tipos de agua modal, contribuía al modo volumétrico del Agua Central Noratlántica sólo durante parte del ciclo anual, fue denominada "Agua Modal de Madeira", o "Agua tipo A" según *Fraga et al. (1985)*. Había sido observada por *Whorthington (1976)* como una estabilización térmica, termostato, en el rango entre 16-19°C encontrado a menudo en esta región en conexión con la corriente de las Azores, considerándola como un remanente de la convección invernal local en la Cuenca de Canarias Norte, similar al Agua de 18°C del Mar de los Sargassos. Ha sido identificada en trabajos posteriores en la Cuenca de Canarias, al sur de su región de formación (*Tsuchiya, 1992; Pérez-Marrero, 1998*).

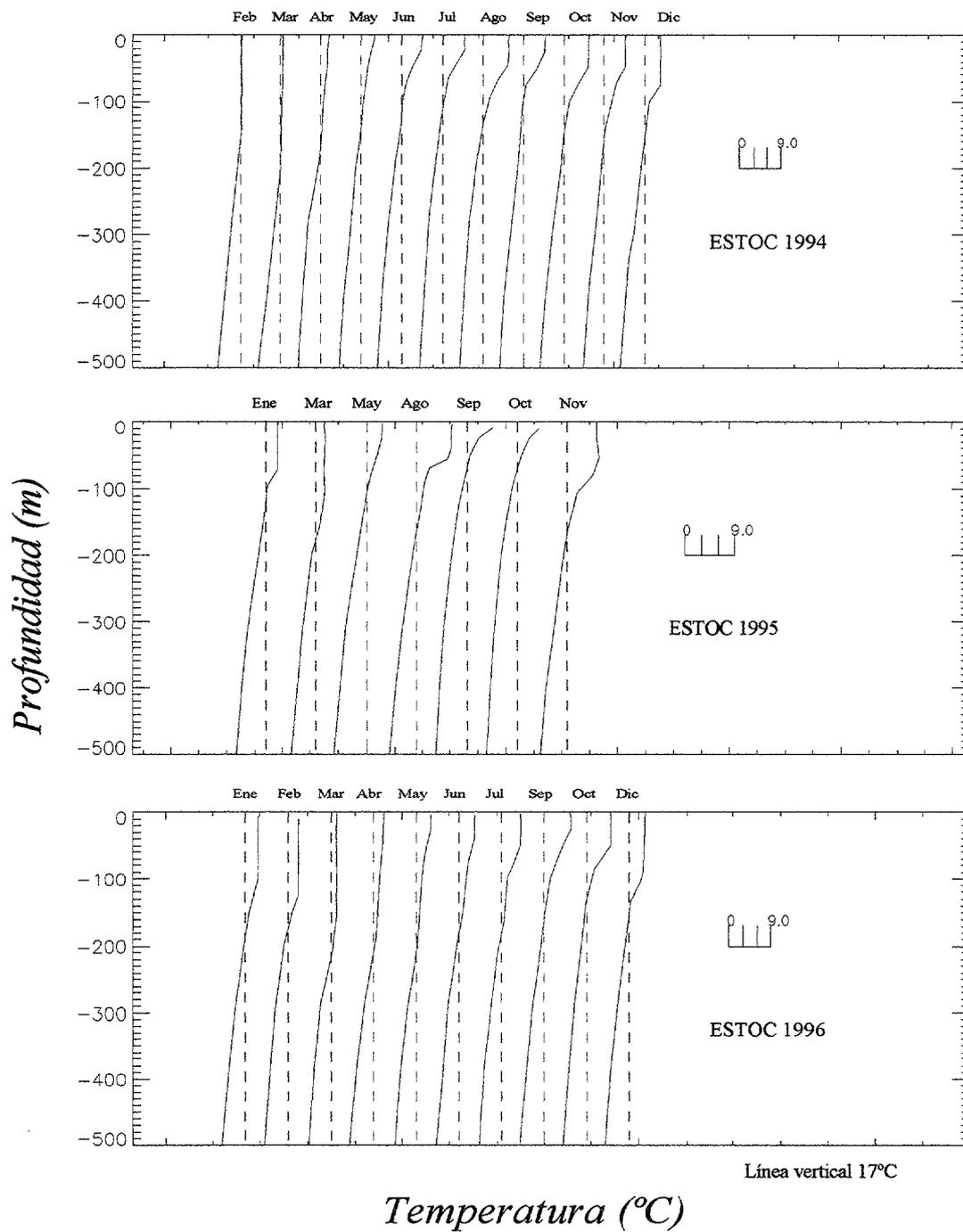


Figura 4-79. Perfiles verticales de temperatura (°C) en ESTOC.

Los perfiles verticales de temperatura para cada uno de los meses muestreados en ESTOC (figura 4-79) muestran el ciclo estacional que tiene lugar cada año. En invierno se forman capas homogéneas bien mezcladas en la superficie debido a los procesos convectivos asociados a un transporte importante de calor desde el océano a la atmósfera, cuando la temperatura media de ésta es sensiblemente inferior a la del mar. A medida que transcurre el año el calentamiento progresivo de las capas superficiales da lugar a la formación de una termoclina estacional que aísla el agua subsuperficial del contacto con la atmósfera.

Un hecho característico sobre los 300 m es el termostato en el rango 16-18°C, encontrado a diferente profundidad y con diferente grosor a lo largo del año. Para estudiar la variabilidad de esta capa homogénea se realiza el estudio, para cada uno de los meses, del gradiente térmico a estas profundidades. Dado que se trabaja con datos puntuales a partir de un muestreo realizado con botellas y se necesita disponer de una distribución continua de temperatura para el cálculo del gradiente, se ajusta la curva que se aproxima a los puntos disponibles con un mejor coeficiente de correlación. Se define como termostato la región dónde la variación de temperatura en 100 m es inferior a 1.5°C, este criterio es elegido teniendo en cuenta posibles errores en la medida y el efecto de suavizado de los datos. La figura 4-80 representa la temperatura que le corresponde al termostato a lo largo de los tres años estudiados.

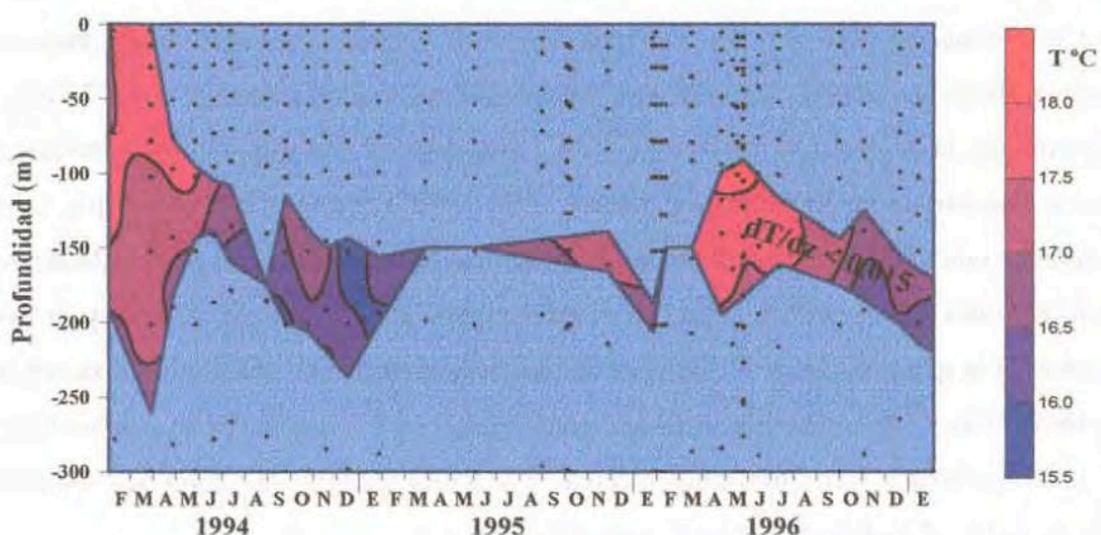


Figura 4-80. Distribución de la temperatura del Agua Modal de Madeira entre 1994 y 1996 en ESTOC.

La fuerte mezcla invernal que ocurre en 1994 da lugar a una capa superficial homogénea de unos 200 m de espesor, con una temperatura comprendida entre 17° y 18°C. Estas bajas temperaturas superficiales se corresponden con relativamente altas concentraciones de nutrientes y un posterior máximo de clorofila relacionado con la mayor mezcla vertical encontrada en todos los años de muestreo en la estación ESTOC hasta estos días. Esta capa es incorporada a final de abril a la termoclina permanente, durante la formación de la termoclina estacional, contribuyendo a la renovación de las aguas centrales del Atlántico. La posición que le corresponde dada su densidad,  $\sigma\text{-}\theta$  entre 26.6 y 26.8, en la termoclina principal coincide con la profundidad a la que llega a la latitud del ESTOC el Agua Modal formada en Madeira. En los inviernos (febrero, marzo) de 1995 y 1996, no se observa formación de Agua Modal en el ESTOC, y tampoco existe a este nivel de densidad, una variación de temperatura en 100 m inferior a 1.5°C, éste es el período definido por *Siedler et al. (1987)* como de su formación en Madeira.

En primavera (abril, mayo), una vez ha sido incorporada en la termoclina principal donde tiene lugar la advección y mezcla isopícnica, es cuando mayor volumen de AMM puede observarse, disminuyendo este a lo largo del año, llegando incluso a desaparecer en verano (agosto de 1994). Los valores aumentan en otoño (octubre-diciembre), período en que *Siedler et al. (1987)* también notaron un incremento en su región de formación, considerándolo indicativo de convección debida al enfriamiento que se produce al final del año. El Agua Modal de Madeira es encontrada a mayores profundidades durante el curso del año, disminuyendo la proporción del tipo 17-18°C y aumentando la proporción del tipo 16-17°C. Esta distribución también se corresponde con la encontrada en Madeira por *Siedler et al. (1987)*, quienes apuntaron que debía esperarse una fuerte componente hacia el sur de la advección de AMM dadas las distribuciones del campo de flujo baroclínico en este área (*Stramma, 1984a*) y es esta advección la que transporta el AMM en la proporción en que se encuentra en su región de formación. El área de formación del rango entre 17-18°C fue definido por *Siedler et al. (1987)* centrado aproximadamente cerca de Madeira mientras la región de formación del rango 16-17°C descansa unos 5° más al Norte.

Debido a su limitada distribución temporal y espacial, el Agua Modal de Madeira es un trazador útil para estudios de ventilación del Agua Central.

El AMM formada en 1994 en ESTOC aparece caracterizada en la figura 4-81. El diagrama de la izquierda muestra la capa superficial homogénea formada por convección invernal. El diagrama de la derecha muestra la situación en primavera, con la termoclina estacional formándose y la capa de mezcla sobre ella y una capa de bajo gradiente de temperatura con temperaturas próximas a los 18°C en el rango de profundidad entre 75 y 150 m. Las propiedades de esta capa casi-homogénea se corresponden aproximadamente con las de la capa superficial en invierno, una temperatura entre 17-18°C, una salinidad entre 36.6-36.7 y una sigma- $\theta$  entre 26.6-26.8.

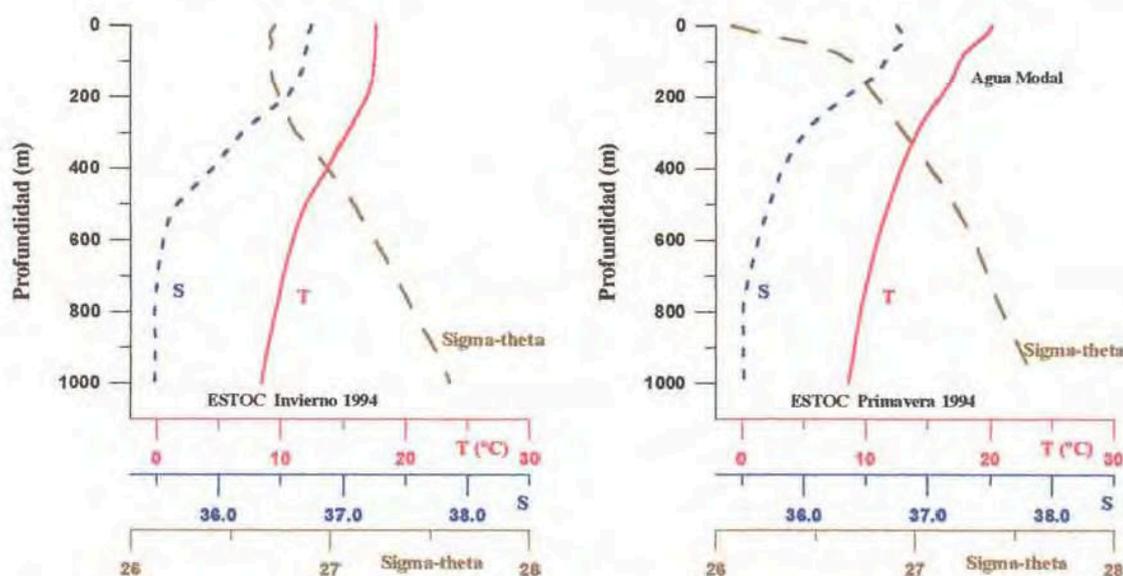


Figura 4-81. Perfiles verticales promedio de temperatura  $T$ , salinidad  $S$  y densidad  $\text{Sigma-theta}$ , en invierno (izda) y primavera (dcha) de 1994 en el ESTOC.

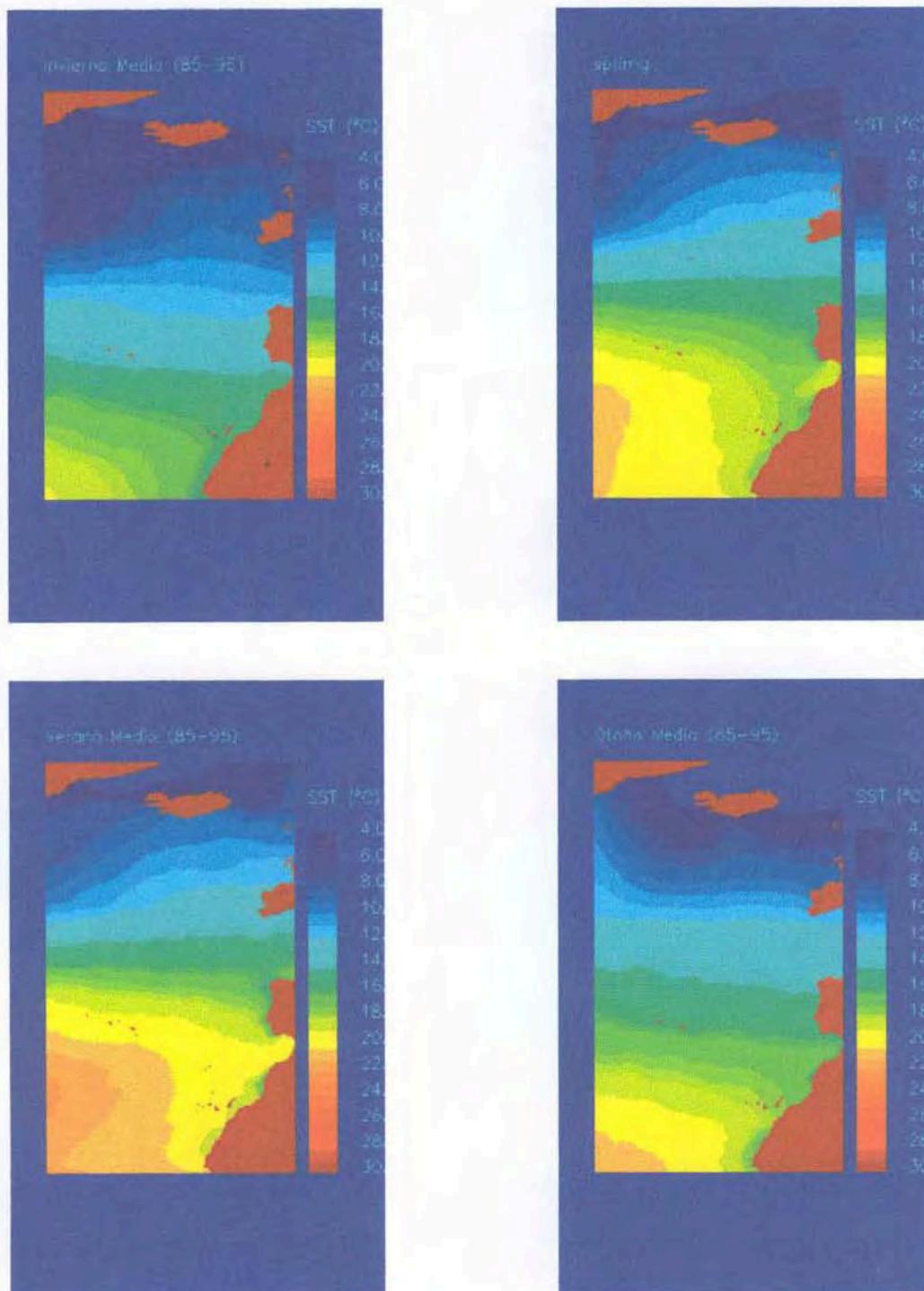
#### 4.4.2.- FORMACIÓN Y CIRCULACIÓN DEL AGUA CENTRAL NORATLÁNTICA EN EL ATLÁNTICO CENTRO ORIENTAL.

Es comúnmente asumida la utilidad de complementar las medidas realizadas en una estación fija, con observaciones capaces de proveer de un contexto espacial para la variabilidad observada en la propia estación (*Mitchum, 1996*).

Disponemos de una serie temporal de 10 años, desde 1985 a 1995, de imágenes infrarrojas (IR) de Temperatura Superficial del Mar (TSM), obtenidas desde sensores AVHRR situados en satélites de la serie NOAA, procesadas para el área comprendida entre 20 y 70<sup>a</sup>N y entre 6 y 36°W. Pretendemos a partir de un promedio de esta serie estimar las condiciones térmicas superficiales de las áreas de formación del Agua Central Noratlántica Este, para investigar el “*outcrop*” de las isoterms que caracterizan la termoclina principal de la estación ESTOC.

Las distribuciones observadas de temperatura se corresponden con las distribuciones de los restantes parámetros oceanográficos estudiados. En relación a los nutrientes, debe citarse la correlación inversa entre temperatura y nutrientes definida por *Zentara y Kamydowski (1977)*. Estos autores señalan que un aumento en la temperatura está asociado con una disminución de nutrientes en los océanos más importantes, de tal forma que las diferencias en las distribuciones globales de nutrientes están unidas a los modelos de circulación. En este trabajo y en publicaciones posteriores (*Kamykowski y Zentara, 1986; Kamykowski, 1987*), los autores dan una visión de la capacidad actual de predecir las concentraciones superficiales de nutrientes en la superficie oceánica, a partir de imágenes térmicas obtenidas desde sensores remotos.

La bibliografía referente a los diferentes tipos de agua englobados en lo que en un principio se denominó genéricamente Agua Central Noratlántica es cada vez más concreta. Con el propósito de clarificar la masa de agua presente en la termoclina principal de la estación ESTOC, se expone a continuación una somera visión de la misma. El agua de la termoclina principal del Noratlántico Este es predominantemente el tipo de ACNA de alta salinidad, Agua Central Noratlántica Este, ACNAE (*Harvey,*



**Figura 4-82.** Distribución de la temperatura superficial del mar (SST) promediada para cada estación del año. Obtenida a partir de los datos del sensor AVHRR, situado a bordo de satélites de la serie NOAA, cubriendo el período desde 1985 a 1995. Los datos han sido proporcionados por el proyecto NASA/NOAA: OCEANS. Pathfinder.



1982), formada en el Atlántico Noreste donde la convección invernal es capaz de transferir directamente sal desde la capa superficial en el Agua Central, resultando en salinidades para el ACNAE de 0.1-0.2 unidades más altas, influenciada también por el Agua Subártica Intermedia del Atlántico Este, que es más salina debido a su proximidad con el Mediterráneo. En contraposición, el Agua Central Noratlántica Oeste, ACNAO (Wright y Worthington, 1970) es formada en la porción oeste del Giro Subtropical dominada por la intensa recirculación de la corriente del Golfo y en mayor contacto con el Agua Intermedia Subártica del Atlántico Oeste, presentando isopícnas generalmente más profundas. El frente de las Azores actúa de barrera separando el ACNAO y el ACNAE y suponiendo asimismo un obstáculo para la entrada al sur del Agua Modal Subpolar y del Agua del Mar del Labrador (Jianping, 1992).

El Agua Central Noratlántica Este puede ser dividida en dos variedades de distinto origen (Fiuza, 1984; Ríos et al., 1992; Pollard et al., 1996; Fiuza et al., 1998). Una más ligera, relativamente cálida y salina ( $S > 35.7$ ), de origen subtropical, ACNAEst, formada a lo largo del Frente de las Azores, a unos 35-40°N, como resultado de la subducción de gruesas capas de aguas modales superficiales ("Agua Modal del Frente de las Azores") causada localmente por fuerte evaporación y enfriamiento en invierno y la subsiguiente advección hacia el este por la Corriente de las Azores y entonces por su continuación hacia el ecuador y hacia el polo frente a las costas del Noroeste de África y del Oeste de la Península Ibérica, respectivamente (Fiuza, 1984; McCartney y Talley, 1982; Pollard y Pu, 1985), las características de este agua son similares a las del "Agua Modal de Madeira" de Siedler et al. (1987). La otra masa de agua menos salina ( $S < 35.6$ ) y más fría, de origen subpolar, ACNAEsp (Harvey, 1982; Fraga et al., 1982; Ríos et al., 1992), y relacionada con el Agua Modal Subpolar, que es formada en el Noratlántico Este al norte de 46-47°N por enfriamiento invernal y convección profunda. Ambas variedades tienen su salinidad modificada por convección invernal. Fraga et al. (1982) describió la presencia de una zona frontal casi permanente situada al noroeste de la Península Ibérica, cercana a Cabo Finisterre, en que estos dos cuerpos de Agua Central Noratlántica de distinto origen se encuentran.

Llinás *et al.* (sometido) en un estudio del “*outcrop*” de los modos inferiores y superiores del ACNAE, al Agua Modal Subpolar (AMSP) y el Agua Modal de Madeira (AMM), encontraron un área de formación promedio para el AMSP de unos  $0.8 \times 10^6$  Km<sup>2</sup>, mientras que para el AMM fue como promedio  $1.4 \times 10^6$  Km<sup>2</sup>. Observaron, para ambos modos, variabilidades interanuales del orden de 10 a 15% de estas cantidades, y concluyeron que desde 1985 a 1995, la tendencia fue muy similar, una disminución inicial en el área de formación en los primeros años, seguida de un débil y constante incremento.

De acuerdo con el concepto de ventilación, la ventilación de las masas de agua en la termoclina principal es desarrollada en una primera etapa de formación por mezcla convectiva invernal y una segunda etapa de subducción (*Marshall, 1999*). Este proceso implica que propiedades de capas isopícnas sean congeladas a sus valores de subducción antes de moverse a lo largo de sus trayectorias en la termoclina principal.

En orden a estudiar este proceso, hemos obtenido una visión sinóptica de las condiciones térmicas superficiales de la región de formación del ACNAE para cada estación del año. Para lo cual se realizó un promedio estacional del conjunto de datos de TSM, desde 1985 a 1995 (figura 4-82).

Disponemos asimismo del promedio de temperatura para cada profundidad en ESTOC, es posible por tanto trazar las trayectorias idealizadas de flujo de las correspondientes parcelas de agua a sus respectivas áreas de subducción. Los valores de las propiedades, sin embargo, son alterados por la mezcla a lo largo de sus trayectorias, y no es posible reconstruir con exactitud el proceso de ventilación dado que se desconocen magnitudes tales como la mezcla. La representación de las líneas de flujo idealizadas de invierno y verano se muestran en la figura 4-83, donde aparece sombreada la región hipotética dónde se desarrolla la mezcla convectiva superficial en invierno y la termoclina estacional en verano, quedando sin sombrear la región dónde se desarrolla la termoclina principal en ambas estaciones.

En invierno las isotermas de 16 a 18°C se sitúan en torno a 35°N. La isoterma de 18°C que se encuentra en ESTOC a 110 m presenta su “outcrop” a 32°N, y la isoterma de 16°C que se encuentra en ESTOC a 225 m presenta su “outcrop” a 37.4°N, región que se corresponde con la descrita de formación de Agua Modal de Madeira.

El Agua Modal Subpolar caracterizada por una temperatura entre 11 y 12°C es encontrado en ESTOC a una profundidad entre 615 y 500 m, presenta su “outcrop” entre 47.7 y 50.1 °C.

En verano, la isoterma de 18°C se ha desplazado hasta 46.5°N, 14.6 grados, y la isoterma de 11°C hasta 63°N, 12.9 grados, una distancia de unos 1500 Km, de invierno a verano. Sin embargo, se observa en la estación ESTOC, un desplazamiento mínimo en profundidad, 21 m la isoterma de 18°C, y únicamente 7 m la isoterma de 11°C.

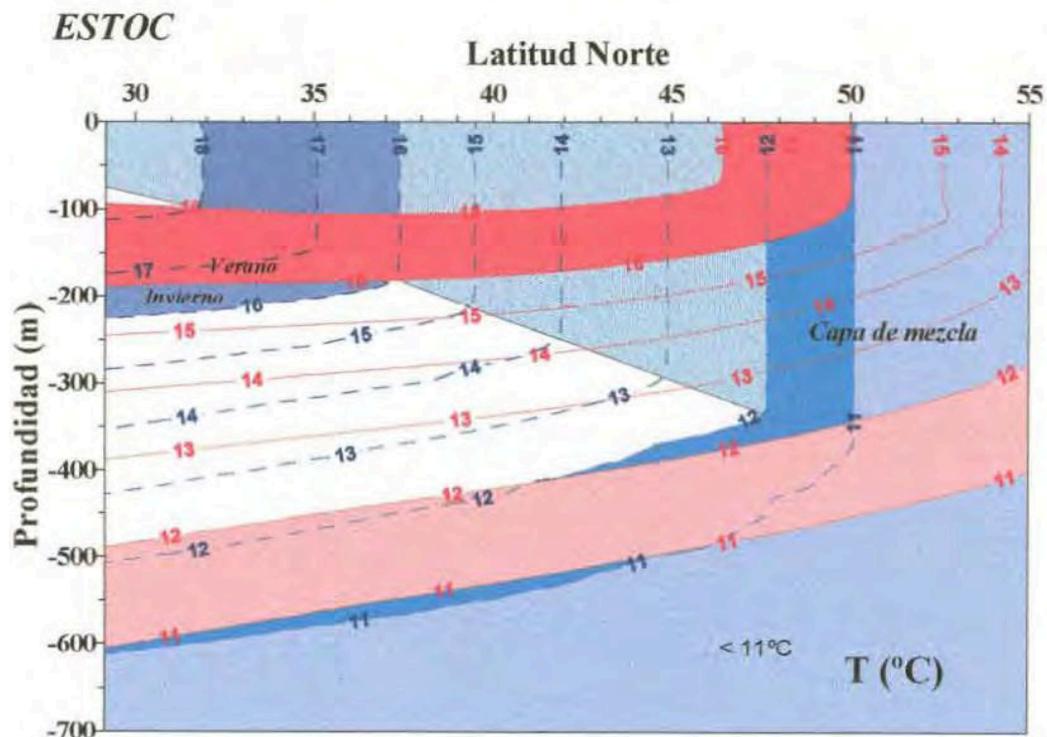


Figura 4-83. Trayectorias idealizadas del “outcrop” de las masas de agua modales presentes en ESTOC. Representada en tonos rojos la situación en verano y en tonos azul la situación en invierno. La región sombreada corresponde a la capa de mezcla invernal.



## ***CONCLUSIONES***

---

## V.- CONCLUSIONES

1. Las propiedades superficiales del agua de mar muestran un patrón estacional caracterizado por el enfriamiento superficial y la mezcla convectiva que causan en invierno un aumento de la capa de mezcla. Esta capa se extiende hasta profundidades más ricas en nutrientes introduciéndolos en la zona fótica, lo que conduce al desarrollo de un bloom fitoplanctónico desde superficie hasta unos 100 m de profundidad, centrado en el mes de marzo. Una vez comienza a estratificarse la capa mezclada en abril, el máximo fitoplanctónico se sitúa bajo la termoclina estacional, entre 75 y 125 m, profundidad dónde se mantiene aunque con menor intensidad en verano y otoño. La máxima estratificación tiene lugar en septiembre.
2. El comportamiento estacional de las propiedades estudiadas presenta importantes especificidades en cada uno de los años estudiados. La concentración de clorofila "a" a lo largo del año está relacionada con los movimientos de las capas superiores de la nitraclina y de la termoclina principal. En septiembre-octubre de 1994 y 1995 tuvo lugar un enfriamiento y enriquecimiento de las capas superficiales que condujo a un segundo máximo relativo de clorofila. En 1996 se observó un segundo máximo muy intenso centrado en los meses de junio y julio, posterior a un ascenso de la nitraclina.
3. La máxima variabilidad temporal en temperatura se produce en la capa superficial en contacto con la atmósfera, dónde tiene lugar la mezcla invernal que cada año presenta distinta duración e intensidad. En los tres años, abarca el período comprendido desde febrero a abril, observándose un ligero retraso en los últimos años. Esta mezcla convectiva invernal se presenta más intensa en 1994, alcanzándose los 17°C desde superficie hasta unos 200 m, mientras que en 1995 y 1996 las temperaturas

superficiales fueron de 18°C, extendiéndose hasta unos 100 m en 1995 y unos 150 m en 1996.

4. La máxima variabilidad en salinidad se produce en torno a los 150 m, dónde puede encontrarse Agua Subtropical de Salinidad Máxima.
5. Los parámetros químicos presentan en superficie la mayor variabilidad debido a las condiciones claramente diferenciadas de mezcla invernal o estratificación y a la actividad fotosintética que tiene lugar.
6. La concentración de silicato superficial presenta valores relativamente altos en muchos de los meses observados, a profundidades dónde las concentraciones de nitratos+nitritos y fosfatos permanecen muy bajas o indetectables, reflejando la importancia de la influencia de los aportes de aerosoles saharianos en ESTOC.
7. El Agua Central Noratlántica presenta una cierta variación estacional. En invierno (enero, febrero, marzo), cuando domina la mezcla invernal, puede observarse en ESTOC un descenso de las isothermas e isohalinas. A comienzos de primavera (abril, mayo), cuando la mezcla invernal se debilita, las isothermas ascienden, recuperando su posición. Este comportamiento domina en los 400 m superficiales, repitiéndose de forma muy similar los tres años estudiados.
8. La variabilidad observada en los niveles más profundos de la termoclina principal, depende de procesos de alta variabilidad de mesoescala con una no tan clara periodicidad, que parecen ser dominantes en la segunda mitad del año. Se encuentra una mayor intensidad en la presencia de AM en verano mientras que la mayor intensidad en la presencia de AAI parece centrarse en invierno, afectando ambas a la distribución de las isothermas en la termoclina principal, la aparición de LAMs es el proceso que más distorsiona la señal. Estos movimientos se corresponden con

desplazamientos de las isopletas de salinidad y concentración de oxígeno y son opuestos a los desplazamientos de las líneas de constante concentración de nutrientes.

9. La variabilidad de los parámetros físicos en el Agua Central Noratlántica disminuye progresivamente conforme aumenta la profundidad dado que las capas más superficiales estaban más recientemente sometidas al intercambio atmósfera-océano. Los parámetros químicos presentan un comportamiento similar, disminuyendo la variabilidad conforme se alejan de las capas superficiales dónde se encuentran sometidos a diferentes condiciones físicas durante la mezcla o la estratificación, y a la actividad fitoplanctónica, y conforme disminuye la importancia de los procesos de remineralización.
10. El nivel más superficial del ACNA, el Agua Modal de Madeira, es formado ocasionalmente, bajo condiciones específicas, en ESTOC.
11. El nivel más estable del Agua Central Noratlántica en ESTOC se encuentra a 600 m de profundidad, correspondiéndose con el Agua Modal Subpolar.
12. Entre 700 y 1500 m encontramos Agua Antártica Intermedia y Agua Mediterránea mezclada en distinta proporción a lo largo del año con el Agua Central Noratlántica y el Agua Profunda del Atlántico Norte. El AAI aunque llega continuamente a ESTOC muestra una señal muy débil y su proporción en la mezcla es altamente variable. La lengua de Agua Mediterránea llega de forma continua a la latitud del ESTOC, siendo la aparición de LAMs bastante frecuente (cuatro LAMs en los tres años estudiados), lo que produce la máxima variabilidad. A 1100 m se observa un mínimo de variabilidad anual e interanual representando una región dónde las diferentes características de las masas de agua se compensan.

13. La variabilidad temporal de todos los parámetros observados en la región comprendida entre 1500 m y el fondo, el Agua Noratlántica Profunda, es mínima. Esta variabilidad sin embargo no es despreciable en los parámetros químicos principalmente silicato, aunque puede apreciarse también muy ligera en fosfato y oxígeno, a ella debe contribuir la advección de masas de agua de distinto origen.
  
14. Aunque evidentemente un estudio multiparamétrico aporta mayor información, para determinados análisis es necesario contar con un parámetro como trazador más adecuado. La temperatura se muestra adecuada para el estudio del Agua Central Noratlántica, y dentro de la misma del Agua Modal de Madeira y el Agua Modal Subtropical. La salinidad para el Agua Mediterránea. La concentración de oxígeno y de nitratos+nitritos para la Masa de Agua Antártica Intermedia. Y la concentración de silicato para el Agua Profunda del Atlántico Norte.

# ***BIBLIOGRAFÍA***

---

## VI.- BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez-Salgado, X.A., Fraga, F., Perez, F.F.**, 1992. Determination of nutrient salts by automatic methods both in seawater and brackish water: The phosphate blank. *Mar. Chem.*, 39, 311-319.
- Analytical Methods Committee**, 1989. Report on a experiment test of recommendation for the conduct and interpretation of cooperative trials. *Analyst*, 114, 1489.
- Anderson, L.**, 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Analytica chim. Acta*, 110, 123-128.
- Arhan, M., King, B.**, 1995. Lateral mixing of the Mediterranean Water in the eastern North Atlantic. *J. Mar. Res.*, 53, 865-895.
- Armi, L., Hebert, D., Oakey, N., Price, J.F., Richardson, P.L., Rossby, H.T., Ruddick, B.**, 1989. Two years in the life of a Mediterranean salt lens. *J. Phys. Oceanogr.*, 19, 354-370.
- Armi, L., Stommel, H.**, 1983. Four views of a porcion of the North Atlantic subtropical gyre. *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 828-857.
- Armi, L., Zenk, W.**, 1984. Large lenses of highly saline Mediterranean Water. *J. Phys. Oceanogr.*, 14, 1560-1576.
- Armstrong, F.A.J.**, 1963. Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry. *Analyt. Chem.*, 35, 1,292-1,294.
- Armstrong, F.A.J., Stearns, C.R., Strickland, J.D.H.**, 1967. The measurements of upwelling and subsequent biological processes by mean of the Technicon Autoanalyzer and associated equipment. *Deep-Sea Res.*, 14, 381-398.
- Atkins, W.R.G.**, 1923. The phosphate content of fresh and salt waters in its relationship to the growth of the algal plankton. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 13, 119-150.
- Atlas, E.L., Hager, S.W., Gordon, L.I., Park, P.K.**, 1971. A practical manual for use of the Technicon Autoanalyser in sea water nutrient analyses. *Revised Tech. Rep. 215, Ref. 71-22. Oregon State Univ.*, 48 pp.
- Ballester, A.**, 1968. Métodes moderns de treball en Oceanografia. *Treballs Soc. Catalana de Biologia XXIV. Arxius de la Secció de Ciències XXXIX*.
- Ballester, A., Cruzado, A., Juliá, A., Manriquez, M., Salat, J.**, 1972. Análisis automático y continuo de las características físicas, químicas y biológicas del mar. *Publs. Técnicas Patr. "J. Cierva" Supl. Inv. Pesq.*, 1, 1-72.
- Barton, E.D.**, 1987. Meanders, eddies and intrusions in the thermohaline front off Northwest Africa. *Oceanol. Acta*, 10, 267-283.
- Barton, E.D., Huyer, A., Smith, R.L.**, 1977. Temporal variation observed in the hydrographic regime near Cabo Corveiro in the Northwest African Upwelling Region. February to April 1974. *Deep-Sea Res.*, 24, 7-23.

- Bauer, E., Siedler, G.,** 1988. The relative contribution of advection and isopycnal and diapycnal mixing below the subtropical salinity maximum. *Deep-Sea Res.*, 35, 811-837.
- Belkin, I.M., Emelianov, A.G., Kostianoy, A.G., Fedorov, K.N.,** 1986. Thermohaline structure of Intermediate Water of the ocean and intrathermocline eddies. *Intrathermocline Eddies in the Oceans. K. N. Fedorov (ed.). Shirshov Institute of Oceanology*, 8-34.
- Ben-Yaakov, S., Kaplan, I.R.,** 1968. pH-temperature profiles in oceans and lakes using a in situ probe. *Limnol. Oceanogr.*, 13, 688-693.
- Berezutskii, V., Maximov, S.E., Rodionov, V.B., Sklyarov, V.E.,** 1994. Mediterranean water structure in the Central Atlantic: Results of remote acoustic and conductivity-temperature-depth measurements. *J. Geophys. Res.*, 99, 20375-20379.
- Bernhard, M., Macchi, G.,** 1965. Automation in analytical chemistry. *Technicon Symposium, Mediad Inc. New York*, 255-259.
- Bersch, M.,** 1995. On the circulation of the northeastern North Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, 42, 1583-1607.
- Bjerknes, J.,** 1964. Atlantic air-sea interaction. *Adv. Geophys.*, 10, 1.
- Boebel, O., Schmid, C., Zenk, W.,** 1996. Flow and recirculation of Antarctic Intermediate Water across the Rio Grande Rise. *J. Geophys. Res.*, 102, C9, 20967-20986.
- Bower, A.S., Hogg, N.G.,** 1996. On the structure of the Gulf Stream and its recirculations at 55°N. *J. Phys. Oceanogr.*, 26, 1002-1022.
- Bower, C.E., Holm-Hansen, T.,** 1980. A Salicylate-Hypochlorite method for determining ammonia in seawater. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37, 794-798.
- BRAN+LUBBE, 1971.** Operation Manual. *Analyzing Technologies AutoAnalyzer II. Technical Publication No. TAO-0219-20.*
- Braun, J.G.,** 1980. Estudios de producción en aguas de las islas Canarias. I. Hidrografía, nutrientes y producción primaria. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 285, 149-154.
- Braun, J.G., de Armas, J.D., Escánez, J.E., Real, F., Santamaría, M.T.G., Vargas, C., Orzaiz, I., Villamandos, J.E.,** 1990. Condiciones oceanográficas en primavera en aguas de la isla de Tenerife. I. Hidrografía y Química. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 6, 21-28.
- Braun, J.G., de Armas, J.D., Real, F., Escánez, J.E., Villamandos, J.E., Santamaría, M.T.G.,** 1987. Condiciones oceanográficas en aguas de las islas Canarias. *IV Seminario de Química Marina. Serv. Publ., Univ. Cádiz*, 109-115.
- Brewer, P.G., Riley, J.P.,** 1965. The automatic determination of nitrate in sea water. *Deep-Sea Res.*, 12, 765-771.
- Broecker, W.S.,** 1974. "NO" a conservative water-mass tracer. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23, 100-107.

- Broecker, W.S., Takahashi, T., Takahashi, T.T., 1985. Sources and flow patterns of deep ocean waters as deduced from potential temperature, salinity and initial phosphate concentration. *J. Geophys. Res.*, 90, 6925-6939.
- Burton, J.D., 1973. Problems in the analysis of phosphorus compounds. *Wat. Res.*, 7, 291-307.
- Burton, J.D., Riley, J.P., 1956. Determination of soluble phosphate and total phosphorus in sea water and of total phosphorus in marine muds. *Microchim. Acta*, 1350-1356.
- Buscaglia, J.L., 1971. On the circulation of the intermediate water in the southwestern Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.*, 29, 245-255.
- Celardin, F., Marcantonatos, M., Monnier, D., 1974. Analytical study of two diazotization-coupling reactions. Application to the determination of nano-amounts of nitrite in water. *Analyt. Chim. Acta*, 68, 61-71.
- Cessi, P., 1992. Ventilation of eastern subtropical gyres. *J. Phys. Oceanogr.*, 22, 683-685.
- Chow, D.T.-W., Robinson, R.J., 1953. Forms of silicate available for colorimetric determination. *Analyt. Chem.*, 25, 646-648.
- Chow, T.J., Johnstone, M.S., 1962. Determination of nitrate in sea water. *Analytica chim. Acta*, 27, 441-446.
- Clarke, R.A., 1984. Transport through the Cape Farewell-Flemish Cap section. *Rapports et Procés Verbaux des Reunions Extrait du Journal du Conseil International Pour l'Exploration de la Mer*, 185, 120-130.
- Clarke, R.A., Gascard, J.C., 1983. The formation of Labrador Sea Water. Part I: Large-scale Processes. *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 1764-1778.
- Clementson, L.A., Wayte, S.E., 1992. The effect of frozen storage of open-ocean seawater samples on the concentration of dissolved phosphate and nitrate. *Wat. Res.*, 26, 1171-1176.
- Cochrane, J.O., 1958. The frequency distribution of water characteristics in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, 5, 111-127.
- Cofino, W.P., Wells, D.E., 1994. Design and evaluation of the QUASIMEME inter-laboratory performance studies: a test case for robust statistics. *Mar. Poll. Bull.*, 29, 149-158.
- Colebrook, J.M., 1976. Trends in the climate of the North Atlantic Ocean over the last century. *Nature*, 263, 576.
- Colebrook, J.M., Taylor, A.H., 1979. Year to year changes in sea-surface temperature, North Atlantic and North Sea 1948-1974. *Deep-Sea Res.*, 26A, 825.
- Cornillon, P., 1986. The effect of the New England seamounts on Gulf Stream meandering as observed from satellite IR imagery. *J. Phys. Oceanogr.*, 16, 386-389.
- Cox, M.D., 1985. An eddy resolving model of the ventilated thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 15, 1312-1324.

- Cox, M.D., Bryan, K.,** 1984. A numerical model of the ventilated thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 14, 674-687.
- Craig, H., Hayward, T.,** 1985. Oxygen supersaturation in the oceans: biology vs. physical contribution. *Science*, 217, 1,140-1,142.
- Cruces, M.M.,** 1986. Conservation of samples for the analysis of nutrients. *An. Inst. Hidrogr., Lisb.*, 61-64.
- Cushman-Roisin, B.,** 1987. On the role of heat flux in the Gulf Stream-Sargasso Sea subtropical gyre system. *J. Phys. Oceanogr.*, 17, 2,189-2,202.
- Daly, A. W.,** 1978. The response of North Atlantic sea surface temperature to atmospheric forcing processes. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 104, 363.
- Daniel, A., Birot, D., Blain, S., Tréguer, P., Leïldé, B., Menut, E.,** 1995. A submersible flow-injection analyser for the in-situ determination of nitrite and nitrate in coastal waters. *Mar. Chem.*, 51, 67-77.
- Dantzler, H.L.Jr.,** 1977. Potential energy maxima in the tropical and subtropical North Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.*, 7, 512-519.
- Deacon, G.E.R.,** 1933. A general account of the hydrology of the South Atlantic Ocean. *Discovery Reports*, 7, 171-238.
- Deacon, G.E.R.,** 1937. The hydrology of the Southern Ocean. *Discovery Reports*, 15, 1-124.
- Deacon, M.B.,** 1978. Oceanography concepts and history. *Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg*, 394 pp.
- Dénigés, S.,** 1920, 1921. Détermination quantitative des plus faibles quantités des phosphates dans les biologiques par la méthode céruléomolybdique. *Compt. Rend. Soc. Biol. Paris*, 84, 876-877 (1921) y *C. R. Acad. Sc.* 171, 802 (1920).
- Dickey, T.D.,** 1991. The emergence of concurrent high-resolution physical and bio-optical measurements in the upper ocean and their applications. *Reviews of Geophysics*, 29, 383-413.
- Dickson, R.R.,** 1983. Global summaries and intercomparison: flow statistics from long-term currentmeter moorings. *Eddies in Marine Science. A. R. Robinson (ed.). Springer-Verlag*, 278-353.
- Dickson, R.R., Lamb, H.H.,** 1972. A review of recent hydrometeorological events in the North Atlantic sector. *Spec. Publ. Int. Comm. N.W. Atl. Fish.*, 8, 36.
- Dietrich, G.,** 1969. Atlas of the hydrography of the northern North Atlantic Ocean. *International Council of the Exploration of the Sea, Copenhagen*. 140 pp.
- Dugdale, R.C.,** 1967. Nutrient limitation in the sea: dynamics, identification, and significance. *Limnol. Oceanogr.*, 12, 685-695.
- Dugdale, R.C., Goering, J.J.,** 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. Oceanogr.*, 12, 196-206.

- Emery, W.J., Dewar, J.S., 1982. Mean Temperature-Salinity, Salinity-Depth and Temperature-Depth for the North Atlantic and the North Pacific. *Prog. Oceanog.*, 11, 219-305.
- Emery, W.J., Ebbesmeyer, C.C., Dugan, J.P., 1980. The fraction of vertical isotherm deflections associated with eddies: An estimate from multi-ship XBT surveys. *J. Phys. Oceanogr.*, 10, 885-899.
- Emery, W.J., Meincke, J., 1986. Global water masses: Summary and review. *Oceanol. Acta*, 9, 383-391.
- Evans, D.L., Signorini, S.R., 1985. Vertical structure of the Brazil Current. *Nature*, 315, 48-50.
- Fernández, E., Pingree, R.D., 1996. Coupling between physical and biological fields in the North Atlantic subtropical front southeast of the Azores. *Deep-Sea Res.*, 43, 1369-1393.
- Fiekas, V., Elken, T.J., Müller, T.J., Aitsam, A., Zenk, W., 1992. A view of the canary basin thermocline circulation in winter. *J. Geophys. Res.*, 97, 12495-12510.
- Fiúza, A.F.G., 1984. Hidrologia e dinamica das águas costeiras de Portugal. *These Doctoral Science. University Lisbonne, Portugal*, 294 pp.
- Fiúza, A.F.G., Halpern, D., 1982. Hydrographic observations of the Canary Current between 21°N and 25.5°N in March/April 1974. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer.*, 58-64.
- Fiúza, A.F.G., Hamann, M., Ambar, I., Díaz del Río, G., González, N.C.J.M., 1998. Water masses and their circulation off western Iberia during May 1993. *Deep-Sea Res. I*, 45, 1,127-1,160.
- Foyn E., 1965. The oxymeter. *Progress in oceanography, Vol. 3. M. Sears (ed.). Pergamon Press, Oxford*, 137-144.
- Fraga, F., 1974. Distribution des masses d'eau dans l'upwelling de Mauritanie. *Téthys*, 6, 5-10.
- Fraga, F., Barton, E.D., Llinás, O., 1985. The concentration of nutrient salts in "pure" North and South Atlantic Central Waters. *Simp. Int. Afl. O. Afr., Ins. Inv. Pesq., Barcelona*, I, 25-36.
- Fraga, F., Mouriño, C., Manriquez, M., 1982. Las masas de agua en la costa de Galicia: junio-octubre. *Res. Exp. Cient.*, 10, 51-77.
- Froelich, P.N., Pilson, M.E.Q., 1978. Systematic absorbance errors with Technicon AutoAnalyzer II colorimeters. *Wat. Res.*, 12, 599-603.
- Fukumori, I., Martel, F., Wunsch, C., 1991. The hydrography of the North Atlantic in the early 1980s. *An Atlas. Prog. Oceanogr.*, 27, 1-110.
- Gabric, A.J., Garcia, L., Van Camp, L., Nykjaer, L., 1993. Offshore export of shelf production in the Cape Balnc (Mauritania) giant filament as derived from coastal zone color scanner imagery. *J. Geophys. Res.*, 40, 1068-1093.
- Garside, G., 1982. A chemiluminescent technique for the determination of nanomolar concentrations of nitrate and nitrite in seawater. *Mar. Chem.*, 11, 159-167.

- Garside, C.**, 1993. Nitrate reductor efficiency as an error source in seawater analysis. *Mar. Chem.*, 44, 25-30.
- Gelado-Caballero, M.D.; Torres-Padrón, M.E.; Hernández-Brito, J.J.; Herrera-Melian, J.A.; Pérez-Peña, J.**, 1996. Aluminium distributions in Central East Atlantic waters (Canary Islands). *Mar. Chem.*, 51, 4, 359-372.
- Georgi, D.T.**, 1979. Modal properties of Antarctic Intermediate Water in the Southeast Pacific and South Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.*, 9, 456-468.
- González-Muñoz, A.**, 1995. Análisis de la variabilidad espacio temporal del afloramiento del Noroeste Africano. *Tesis doctoral. Departamento de Física. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*, 175 pp.
- Gordon, A.L., Georgi, D.T., Taylor, H.W.**, 1977. Antarctic Polar Front Zone in the western Scotia Sea-Summer 1975. *J. Phys. Oceanogr.*, 7, 309-328.
- Gordon, L.I., Jennings, Jr.J.C., Ross, A.A., Krest, J.M.**, 1993. A Suggested Protocol for Continuous Flow Automated Analysis of Seawater Nutrients (Phosphate, Nitrate, Nitrite and Silicic Acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint global Ocean Fluxes Study. *OSU Coll. of Oc. Descriptive. Chem. Oc. Grp. Tech. Rpt. 93-1. WOCE Hydrographic Program Office, Methods Manual, Section NNNNNNN*, 51 pp.
- Gould, W.J.**, 1985. Physical Oceanography of the Azores front. *Prog. Oceanog.*, 14, 167-190.
- Grasshoff, K.**, 1964. On the determination of silica in sea water. *Deep-Sea Res.*, II, 597-604.
- Grasshoff, K.**, 1976. Methods of seawater analysis. *Verlag Chemie, Weinheim*, 317 pp.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K.**, 1983. Methods of seawater analysis. *Verlag Chemie, Weinheim*, 419 pp.
- Greatbatch, R.J., Fanning, A.F., Goulding, A.D., Levitus, S.**, 1991. A diagnosis of interpentadal circulation changes in the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 96, 22009-22023.
- Greatbatch, R.J., Xu, J.**, 1993. On the transport of volume and heat through sections across the North Atlantic: Climatology and the Pentads 1955-1970, 1970-1974. *J. Geophys. Res.*, 98, C6, 10125-10143.
- Greenfield, L.J., Kalber, F.A.**, 1955. Inorganic phosphate measurements in sea water. *Bull. mar. Sci. Gulf Caribb.*, 4, 323-335.
- Hagebo, M., Rey, F.**, 1984. Storage of seawater for nutrient analysis. *Fisken Hav.*, 4, 1-12.
- Hagen, E., Schemainda, R.**, 1989. Mittlere und jahrezeitliche Strukturen im Unterstrom (UUC) des Auftriebsgebietes vor Nordwestafrika. *Beitr. Meereskd.*, 59, 19-45.
- Hagen, E., Zahn, W.**, 1992. Observations of meso-scale mass field structures in the central subtropical northern Atlantic. *Beitr. Meereskd.*, 63, 54-64.
- Halpern, D., Smith, R.L., Mittelstaedt, E.**, 1977. Cross-shelf circulation on the continental shelf off Northwest Africa during upwelling. *J. Mar. Res.*, 35, 787-796.

- Hartley, A.M., Asai, R.I., 1963. Spectrophotometric determination of nitrate with 2,6-xylenol reagent. *Analyt. Chem.* 35, 1207-1213.
- Harvey, J., 1982. T-S relationship and water masses in the eastern North Atlantic. *Deep-Sea Res.*, 29, 1021-1033.
- Harvey, J. Arhan, M., 1988. The Water Masses of the Central North Atlantic in 1983-84. *J. Phys. Oceanogr.*, 18, 1855-1875.
- Helland-Hansen, B., 1916. Nogen hydrografiske metoder. *Forhandl. Skandinav. Naturforskerermote*, 16, 357-359.
- Hellerman, S., Rosenstein, R., 1983. Normal monthly wind stress over the world ocean with error estimates. *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 1,093-1,104.
- Henriksen, A., 1965. An automatic method for determining nitrate and nitrite in fresh and saline waters. *Analyst, Lond.*, 90, 83-88.
- Huang, R.X., 1991. The three-dimensional structure of wind-driven gyres: ventilation and subduction. *Rev. Geophys.*, Suppl., 590-609.
- Hydes, D.J., Hill, N.C., 1985. Determination of nitrate in seawater: nitrate to nitrite reduction with copper-cadmium alloy. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 21, 127-130.
- Ingham, M.C., 1966. The salinity extrema of the World Ocean. *Ph. D. dissertation, Oregon State University, Corvallis*, 63 pp.
- Iselin, C.O'D., 1939. The influence of vertical and lateral turbulence on the characteristics of the water at mid-depths. *Trans., Amer. Geophys. Union*, 20, 414-417.
- ISO/IEC Guide 43-1, 1996. Proficiency testing by laboratory comparisons. Geneva.
- Isshiki, K., Sohrin, Y., Nakayama, E., 1991. Form of dissolved silicon in seawater. *Mar. Chem.*, 32, 1-8.
- Ivers, W.D., 1975. The Deep Circulation in the Northern North Atlantic, with Especial Reference to the Labrador Sea. *Ph. D. dissertation. University of California, San Diego*, 179 pp.
- Jacobs, S.S., Georgi, D.T., 1977. Observations on the southwest Indian/Antartic Ocean. *A voyage of Discovery, M. Angel, Ed., supplement to Deep-Sea Res.*, 24, 43-84.
- Jacobsen, J.P., 1929. Contribution to the hydrography of the North Atlantic. *The Danish Dana Exped., 1920-1922*, 22.
- Jeffrey, S.W., Humphrey, G.F., 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflazen*, 191-194.
- Jenkins, W.J., 1982. Oxygen utilization rates in North Atlantic subtropical gyre and primary production in oligotrophic systems. *Nature*, 300, 246-248.
- Jenkins, W.J., Goldman, J.C., 1985. Seasonal oxygen cycling and primary production in the

- Sargasso Sea. *J. Mar. Res.*, 43, 465-491.
- JGOFS, 1994. Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study. *Man. Guides IOC*, 29, 126 pp
- Jianping, X., 1992. Hydrographic structure and circulation in the central area of the north eastern Atlantic. *Acta Oceanol. Sin. Haiyang Xuebao*, 11, 343-356.
- Johnson, D.R., Barton, E.D., Hughes, P., Mooers, C.N.K., 1975. Circulation in the Canary Current region off Cabo Bojador in August 1972. *Deep-Sea Res.*, 22, 547-558.
- Johnson, K.S., Sakamoto-Arnold, C.M., Beehler, C.L., 1989. Continuous determination of nitrate concentrations in situ. *Deep-Sea Res. A. Oceanogr. Res. Pap.*, 36, 1407-1413.
- Jones, D.M., Harrison, P.J., Clifford, K.Y., John, M.S., 1991. A computer-based system for the acquisition and display of continuous vertical profiles of temperature, salinity, fluorescence and nutrients. *Wat. Res.*, 25, 1545-1548.
- Jones, P.G.W., Folkard, A.R., 1970. Chemical oceanographic observations off the coast of NW Africa with special reference to the process of upwelling. *Rapp. P.-v. Cons. int. Explor. Mer*, 159, 38-60.
- Jones, P.G.W., Spencer, C.P., 1963. Comparison of several methods of determining inorganic phosphate in sea water. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 43, 251-273.
- Jordan, C., Dinsmore, P., 1985. Determination of biologically available phosphorus using a radiobioassay technique. *Freshwat. Biol.*, 15, 597-603.
- Joyce, T.M., Luyten, J.R., 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.
- Joyce, T.M., Zenk, W., Toole, J.M., 1978. Anatomy of the Antarctic Polar Front in the Drake Passage. *J. Geophys. Res.*, 83, 6,093-6,113.
- Kamykosky, D., 1987. A preliminary biophysical model of the relationship between temperature and plant nutrient in the upper ocean. *Deep-Sea Res.*, 34, 7, 1067-1079.
- Kamykosky, D., Zentara, S.J., 1986. Predicting plant nutrient concentration from temperature and sigma-t in the upper kilometer of the world ocean. *Deep-Sea Res.*, 33, 1, 89-105.
- Karl, D.M., Tien, G., 1992. MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environment. *Limnol. Oceanogr.*, 37, 105-116.
- Käse, R.H., Price, J.F., Richardson, P.L., Zenk, W., 1986. A quasi-synoptic survey of the thermocline circulation and water mass distribution within the Canary Basin. *J. Geophys. Res.*, 91, 9739-9748.
- Käse, R.H., Siedler, G., 1982. Meandering of the subtropical front southeast of the Azores. *Nature*, 300, 245-246.
- Käse, R.H., Zenk, W., 1996. Structure of the Mediterranean Water and Meddy Characteristics in the Northeastern Atlantic. *The Warmwatersphere of the North Atlantic Ocean. W. Krauss (ed.). Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart*, 365-395.

- Käse, R.H., Zenk, W., Sandford, T.B., Hiller, W.,** 1985. Currents, fronts and eddy fluxes in the Canary Basin. *Prog. Oceanogr.*, 14, 231-257.
- Kempers, A.J., Van der Velde, G.,** 1992. Determination of nitrate in eutrophic coastal seawater by reduction to nitrite with hydrazine. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 47, 1-6.
- Kester, D., Crocker, K.T., Miller, G.R.Jr.,** 1973. Small-scale variations in the thermocline. *Deep-Sea Res.*, 409-412.
- Kielmann, J., Käse, R.H.,** 1987. Numerical modelling and eddy formation in the Azores Current frontal zone. *J. Phys. Oceanogr.*, 17, 529-541.
- Kirwan, A.D.,** 1963. Circulation of Antarctic Intermediate Water deduced from isentropic analysis. *Texas A&M University, Reference 63-34F*, 34 pp.
- Klein, B., Siedler, G.,** 1989. On the origin of the Azores Current. *J. Geophys. Res.*, 94, 6159-6168.
- Klein, B., Siedler, G.,** 1995. Isopycnal and diapycnal mixing at the Cape Verde Frontal Zone. *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 1,771-1,787.
- Klein, B., Tomczak, M.Jr.,** 1994. Identification of diapycnal mixing through optimum multiparameter analysis. 2. Evidence for unidirectional diapycnal mixing in the front between North and South Atlantic Central Water. *J. Geophys. Res.*, 99, C12, 25275-25280.
- Koroleff, F.,** 1971. ICES C. M., 43.
- Koroleff, F.,** 1983a. Determinación of dissolved inorganic phosphate. *Methods of Seawater Analysis*. K. Grasshoff, A. Ehrhard, K. Kremling (eds.). Verlag Chemie, 126-129.
- Krauss, W.,** 1986. The North Atlantic Current. *J. Geophys. Res.*, 91, 5061-5074.
- Krauss, W., Böning, C.W.,** 1987. Lagrangian properties of eddy fields in the northern North Atlantic as deduced from satellite-tracked buoys. *J. Mar. Res.*, 45, 259-291.
- Krauss, W., Käse, R.H.,** 1984. Mean circulation and eddy kinetic energy in the eastern North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 89, 3407-3415.
- Krauss, W., Meincke, J.,** 1982. Drift buoy trajectories in the North Atlantic current. *Nature*, 296, 737-740.
- Krauss, W., Wuebber, C.,** 1982. Response of the North Atlantic to annual wind variations along the eastern coast. *Deep-Sea Res.*, 29, 851-868.
- Kremling, K., Wenck, A.,** 1986. On the storage of dissolved inorganic phosphate, nitrate and reactive silicate in Atlantic Ocean water samples. *Meeresforsch*, 31, 69-74.
- Krom, M.D., Brenner, S., Kress, N.N.A., Gordon, L.I.,** 1993. Nutrient distributions during an annual cycle across a warm-core eddy from the E. Mediterranean. *Deep-Sea Res. I*, 40, 805-825.
- Lambert, R.B., Sturges, W.,** 1977. A thermohaline staircase and vertical mixing in the

- thermocline. *Deep-Sea Res.*, 24, 211-222.
- Langmuir, D.Jacobson, L.**, 1970. Specific-ion electrode determination of nitrate in some freshwaters and sewage effluents. *Environ. Sci. Tech.*, 4, 834-838.
- Le Traon, P.Y.**, 1991. Time scales of mesoscale variability and their relationship with space scales in the North Atlantic. *J. Mar. Res.*, 49, 467-492.
- Le Traon, P.Y., De Mey, F.**, 1994. The eddy field associated with the Azores Front east of the Mid-Atlantic Ridge as observed by the Geosat altimeter. *J. Geophys. Res.*, 99, 9907-9923.
- Lee, A., Ellett, D.**, 1965. On the contribution of overflow water from the Norwegian Sea to the hydrographic structure of the North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, 12, 129-142.
- Lee, A., Ellett, D.**, 1967. On the water masses of the Northwest Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, 14, 183-190.
- León, A.R., Braun, J.G.**, 1973. Ciclo anual de la producción primaria y su relación con los nutrientes en aguas canarias. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 167, 24 pp.
- Levitus, S.**, 1982. Climatological atlas of the world ocean. *NOAA Professional Paper*, 13, 173 pp.
- Levitus, S.**, 1989a. Interpentadal variability of temperature and salinity at intermediate depths of the North Atlantic Ocean, 1970-1974 versus 1955-1959. *J. Geophys. Res.*, 94, 6,091-6,131.
- Levitus, S.**, 1989b. Interpentadal variability of salinity in the upper 150 m of the North Atlantic Ocean, 1970-1974 versus 1955-1959. *J. Geophys. Res.*, 94, 9,679-9,685.
- Levitus, S.**, 1989c. Interpentadal variability of temperature and salinity in the Deep North Atlantic, 1970-1974 versus 1955-1959. *J. Geophys. Res.*, 94, 16,125-16,131.
- Levitus, S.**, 1990. Interpentadal variability of steric sea level and geopotential thickness of the North Atlantic Ocean, 1970-1974 versus 1955-1959. *J. Geophys. Res.*, 95, 5,233-5,238.
- Levitus, S., Antonov, J.I., Boyer, T.P.**, 1994. Interannual variability of temperature at a depth of 125 meters in the North Atlantic. *Ocean. Science*, 266, 96-99.
- Lewis, M.R., Harrison, W.G., Oakey, N.S., Hebert, D., Platt, T.**, 1986. Vertical nitrate fluxes in the oligotrophic ocean. *Science*, 234, 870-872.
- Liss, P.S., Spencer, C.P.**, 1969. An investigation of some methods used for the determination of silicate in sea water. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 49, 589-601.
- Llinás, O.**, 1988. Analisis de nutrientes en la Masa de Agua Central Noratlantica. *Tesis doctoral. Departamento de Química. Universidad de La Laguna*, 252 pp.
- Llinás, O., Fraga, F., Barton, E.D.**, 1985. Nutrient distributions in the Central Water Mass front near Cabo Blanco, October 1981. *Simp. Int. Afl. O Afr., Ins. Inv. Pesq., Barcelona*, I, 26-37.

- Llinás, O., Pérez-Marrero, J.; Rueda, M.J., 1999. Interannual variability of Mode Water formation areas in the eastern subtropical gyre. (*Sometido*).
- Llinás, O., Rodríguez-León, A., Siedler, G., Wefer, G., 1994a. The ESTOC time series station started operation. *International WOCE Newsletter*, nº 17, 20.
- Llinás, O., Rodríguez-León, A., Siedler, G., Wefer, G., 1997. ESTOC. DATA REPORT 1994. *Inf. Téc. Inst. Canario Cienc. Mar.*, nº3, 72 pp.
- Llinás, O., Rodríguez-León, A., Siedler, G., Wefer, G., 1999. ESTOC. DATA REPORT 1995-1996. *Inf. Téc. Inst. Canario Cienc. Mar.*, nº7, 152 pp.
- Llinás, O., Rueda, M.J., González-Muñoz, A., Santana, R., Pérez-Marrero, J., Pérez-Martell, E., Rodríguez, C., Cianca, A., Delgado, E., Clemente-Colón, P., 1996. Diez años de observaciones desde el B/H Esperanza del Mar, 1985-1995. *Inf. Téc. Inst. Canario Cienc. Mar.*, nº2, 80 pp.
- Llinás, O., Rueda, M.J., Pérez-Martell, E., 1990. Aportación de la teledetección a la cuantificación de algunos fenómenos oceanográficos de interés en Canarias. *III Reunión Científica del grupo de Trabajo en Teledetección. C. Antón-Pacheco, J. L. Labrandero (eds.), Madrid, Octubre de 1989*, 327-336.
- Llinás, O., Rueda, M.J., Pérez-Martell, E., 1993. Variabilidad de parámetros oceanográficos en aguas de Canarias. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 9, 89-100.
- Llinás, O., Rueda, M.J., Pérez-Martell, E., 1994b. Características termohalinas y nutrientes en aguas de las plataformas insulares canarias a finales de primavera. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 10, 177-189.
- Lodes, T.C., Glibert, P.M., 1977. Blank and salinity corrections for automated nutrient analysis of estuarine and sea Waters. *NewHampshire University. Sea grant programs Report UNH-SG-JR-101. (N.D.)*, 31 pp.
- Lutjeharms, J.R.E., Valentine, H.R., 1987. Water types and volumetric considerations of the south-east Atlantic Upwelling Regime. *The Benguela and Comparable Ecosystems. A. I. L. Payne, J. A. Gulland, K. H. Brink (eds.). S. Afr. J. Mar.Sci.*, 5, 63-71.
- Luyten, J.R., McCartney, M., Stommel, H., Dickson, R., Gmitrowicz, E., 1993. On the Sources of North Atlantic Deep Water. *J. Phys. Oceanogr.* 23, 8, 1886-1892.
- Luyten, J.R., Pedlosky, J., Stommel, H., 1983. The Ventilated Thermocline. *J. Phys. Oceanogr.* 13, 292-309.
- Luyten, J.R., Stommel, H., 1986. Gyres driven by combined wind and buoyancy flux. *J. Phys. Oceanogr.*, 16, 1551-1560.
- Maillard, C., 1986. Atlas Hydrologique de L'Atlantique Nord-Est. *Atlas Hydrologique de L'Atlantique Nord-Est. IFREMER*, 133 plates.
- Maillard, C., Käse, R., 1989. The near-surface flow in the subtropical gyre south of the Azores. *J. Geophys. Res.*, 94 (CII), 16133-16140.
- Mamayev, O.I., 1975. Temperature-salinity analysis of World Ocean Waters. *Elsevier*,

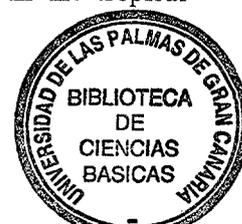
Amsterdam, 374 pp.

- Marshall, J.C., Jamous, D., Nilsson, J.,** 1999. Reconciling thermodynamic and dynamic methods of computation of water-mass transformation rates. *Deep-Sea Res.*, 545-572.
- Marshall, J.C., Nurser, A.J.G.,** 1991. A continuously stratified thermocline model incorporating a mixed layer of variable thickness and density. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 1780-1792.
- Marshall, J.C., Nurser, A.J.G., Williams, R.G.,** 1993. Inferring the subduction rate and period over the North Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.*, 23, 1315-1329.
- Martineau, D.P.,** 1953. The influence of the current systems and lateral mixing upon Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic. *Woods Hole Oceanographic Institution Reference*.
- Mascareño, A.D.,** 1972. Algunas consideraciones oceanográficas de las aguas del Archipiélago Canario. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 158, 79 pp.
- Masuzawa, J.,** 1969. Subtropical Mode Water. *Deep-Sea Res.*, 16, 463-472.
- McCartney, M.S.,** 1977. Subantarctic Mode Water. *A Voyage of Discovery, George Deacon 70th Anniversary Volume. M. V. Angel (ed.). Deep-Sea Res., Suppl.* 103-119.
- McCartney, M.S.,** 1982. The subtropical recirculation of Mode Waters. *J. Mar. Res.*, 40, 427-464.
- McCartney, M.S., Talley, L.D.,** 1982. The Subpolar Mode Water of the North Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, 12, 1,169-1,188.
- McDonald, R.W., McLaughlin, F.A.,** 1982. The effect of storage by freezing of disolute inorganic phosphate, nitrate and reactive silicate for samples from coastal and internal water. *Wat. Res.*, 16, 95-104.
- McDonald, R.W., McLaughlin, F.S., Wong, C.S.,** 1986. The storage of reactive silicate samples by freezing. *Limnol. Oceanogr.*, 31, 1,139-1,142.
- McNally, G.J., White, W.B.,** 1985. Wind driven flow in the mixed layer observed by drifting buoys during autumn-winter in the midlatitude North Pacific. *J. Phys. Oceanogr.*, 15, 684-694.
- Medina, L.,** 1995. Análisis multidisciplinar del ecosistema costero insular, balance energético, capa de mezcla y modelo biológico. *Tesis Doctoral. Departamento de Física. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*, 334 pp.
- MEDOC Group,** 1970. Observations of formations of deep water in the Mediterranean Sea. *Nature*, 227, 1037-1040.
- Menzel, D.W., Ryther, J.H.,** 1960. The annual cycle of primary production in the Sargasso Sea off Bermuda. *Deep-Sea Res.*, 6, 351-367.
- Menzel, D.W., Ryther, J.H.,** 1961. Annual variations in primary production of the Sargasso Sea of Bermuda. *Deep-Sea Res.*, 7, 282-288.

- Michaels, A.F., Knap, A.H.**, 1996. Overview of the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study and the Hydrostation S program. *Deep-Sea Res. II*, 43, 157-198.
- Michaels, A.F., Knap, A.H., Dow, R.L., Gundersen, K., Johnson, R.J., Sorensen, J.C.A., Knauer, G.A., Lohrenz, S.E., Asper, V.A., Tuel, M., Bidigare, R.**, 1994. Seasonal patterns of ocean biogeochemistry at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study site. *Deep-Sea Res. I*, 41, 1013-1038.
- Millero, F.J.**, 1996. Chemical Oceanography. *M. J. Kennish, P. L. Lutz (eds.). CRC Marine Science Series*, 469 pp.
- Mittelstaedt, E.**, 1983. The upwelling area off Northwest Africa - a description of phenomena related to coastal upwelling. *Prog. Oceanog.*, 12, 307-331.
- Mittelstaedt, E.**, 1991. The ocean boundary along the northwest African coast: Circulation and oceanographic properties at the sea surface. *Prog. Oceanog.*, 26, 307-355.
- Mittelstaedt, E.P.D., Smith, R.L.**, 1975. Flow patterns in the Northwest African Upwelling Area. *Dt. Hydrogr.*, 28, 145-167.
- Molinelli, E.J.**, 1981. The Antarctic influence on Antarctic Intermediate Water. *J. Mar. Res.*, 39, 267-293.
- Montgomery, R.B.**, 1938. Circulation in the upper layer of the southern North Atlantic deduced with the aid of isentropic analysis. *Papers in Physical Oceanography and Meteorology*, 6, 55.
- Morris, A.W., Riley, J.P.**, 1963. The determination of nitrate in sea water. *Analytica chim. Acta*, 29, 272-279.
- Morse, J.W., Hunt, M., Zulling, J., Mucci, A., Mendez, T.**, 1982. A comparison of techniques for preserving dissolved nutrients in open ocean seawater. *Ocean Sci. Engng.*, 7, 75-106.
- Mostert, S.A.**, 1988. Notes on improvements and modifications to the automatic methods for determining dissolved micronutrients in seawater. *S. Afr. J. mar. Sci.*, 7, 295-298.
- Mouriño, C., Fraga, F.**, 1985. Determinación de nitratos en agua de mar. *Invest. Pesq. Barc.*, 49, 81-96.
- Müller, T.J., Siedler, G.**, 1992. Multi-year current time series in the eastern North Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.*, 50, 63-98.
- Mullin, J.B., Riley, J.P.**, 1955a. The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters with particular reference to sea-water. *Analytica chim. Acta*, 12, 464-480.
- Mullin, J.B., Riley, J.P.**, 1955b. The spectrophotometric determination of silicate in sea-water. *Analytica chim. Acta*, 12, 162.
- Murphy, J., Riley, J.P.**, 1958. A single-solution method for the determination of soluble phosphate in sea water. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 37, 9-14.
- Murphy, J., Riley, J.P.**, 1962. A modified single solution method for the determination of

- phosphate in natural waters. *Analytica chim. Acta*, 27, 31-36.
- Nagata, H., Kitani, K.**, 1989. Construction of Multi-item Continuous Marine Environment Monitor System-II. Addition of Depth Sensor and Nutrient Analysis System. *Bull. Japan Sea Reg. Fish. Res. Lab.*, 39, 135-139.
- Neuer, S., Rueda, M.J.**, 1997. European Time-Series Station in operation North of Canary Islands. *U.S. JGOFS Newsletter*, March 1997, 9.
- New, A.L., Bleck, R., Jia, Y., Marsh, R., Huddleston, M., Barnard, S.**, 1995. An isopycnic model study of the North Atlantic. Part 1: Model experiment and water mass formation. *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 2679-2711.
- Nydahl, F.**, 1976. On the optimum conditions for the reduction of nitrate to nitrite by cadmium. *Talanta*, 23, 349-357.
- Ochoa, J., Bray, N.A.**, 1991. Water mass exchange in the Gulf of Cadiz. *Deep-Sea Res.*, 38, 5,465-5,503.
- Olbers, D.J., Wenzel, M., Willebrand, J.**, 1985. The inference of North Atlantic circulation patterns from climatological hydrographic data. *Rev. Geophys.*, 23, 313-356.
- Olson, R.J.**, 1980. Phosphate interference in the cadmium reduction analysis of nitrate. *Limnol. Oceanogr.*, 25, 758-760.
- Onken, R., Klein, B.**, 1991. A model of baroclinic instability and waves between the ventilated gyre and the shadow zone of the North Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 53-67.
- Oren, O.H.**, 1972a. Results of the UNDP(SF)/FAO Regional Fisheries Survey in West Africa. Report No. 2. Preliminary Note on Dissolved Oxygen in the Canary Current. *Mar. Biol.*, 17, 1-3.
- Oren, O.H.**, 1972b. Results of the UNDP(SF)/FAO Regional Fisheries Survey in West Africa. Report No. 3. Silicates in the Canary Current Area. *Mar. Biol.*, 17, 4-6.
- Oren, O.H.**, 1972c. Results of the UNDP (SF)/FAO Regional Fisheries Survey in West Africa. Report No. 4. T/S Relationship in the Canary Current Area. *Mar. Biol.*, 17, 187-200.
- Oudot, C., Montel, Y.**, 1988. A high sensitivity method for the determination of nanomolar concentrations of nitrate and nitrite in seawater with a Technicon AutoAnalyzer II. *Mar. Chem.*, 24, 239-252.
- Paillet, J., Arhan, M.**, 1996a. Shallow pycnoclines and Mode Water in the eastern North Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.*, 96-114.
- Paillet, J., Arhan, M.**, 1996b. Oceanic ventilation in the eastern North Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.*, 2036-2052.
- Paillet, J., Mercier, H.**, 1997. An inverse model of the eastern North Atlantic general circulation and thermocline ventilation. *Deep-Sea Res. I*, 44, 1293-1328.
- Parrilla, G., Lavín, A., Bryden, H., García, M., Millard, R.**, 1994. Rising temperatures in the subtropical North Atlantic Ocean over the past 35 years. *Nature*, 369, 48-51.

- Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M.**, 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. *Pergamon Press.*, 173 pp.
- Pedlosky, J.**, 1983. Eastern boundary ventilation and the structure of the thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 2038-2044.
- Pedlosky, J.**, 1986. The bouyancy and wind-driven ventilated thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 16, 1077-1087.
- Pedlosky, J., Robbins, P.**, 1991. The role of finite mixed-layer thickness in the structure of the ventilated thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 1018-1031.
- Pérez, F.F., Mouriño, C.; Fraga, F.; Ríos, A.F.**, 1993. Displacement of water masses and remineralization rates off the Iberian Peninsula by nutrient anomalies. *J. Mar. Res.*, 51, 869-892.
- Pérez, F.F., Ríos, A.F. King, B.A., Pollard, R.T.**, 1995. Decadal changes of the  $\theta/S$  relationship of the Eastern North Atlantic Central Water. *Deep-Sea Res. I.*, 42, 11/12, 1849-1864.
- Pérez-Marrero, J.**, 1998. Aplicación de la radiometría infrarroja a las observaciones oceanográficas en el Atlántico Centro-Oriental. *Tesis Doctoral. Departamento de Física. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.* 198 pp.
- Pérez-Marrero, J., Llinás, O., Clemente-Colón, P.**, 1997. Efecto de los aerosoles saharianos sobre la temperatura superficial del mar detectada por satélite. *Teledetección aplicada a la gestión de los recursos naturales y el medio ambiente marino. VIII Congreso nacional de teledetección, Santiago de Compostela, 26-28 junio, 1997*, 143-146.
- Pérez-Marrero, J., Rueda, M.J., Llinás, O.**, 1993. Aplicación de la metodología de alta sensibilidad a la determinación de nitritos en agua de mar. Algunos ejemplos. *Series de Química Oceanográfica. Serie II, 2/3*, 38-47.
- Pingree, R.D.**, 1997. The Eastern subtropical gyre (North Atlantic): Flow rings recirculations structure and subduction. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 98, 20169-20185.
- Pingree, R.D., Le Cann, B.**, 1993a. Structure of a meddy (Bobby 92) southeast of the Azores. *Deep-Sea Res. I.*, 40, 2077-2103.
- Pingree, R.D., Le Cann, B.**, 1993b. A Shallow Meddy (A Smeddy) From the Secondary Mediterranean Salinity Maximum. *J. Geophys. Res.*, 98, 20169-20185.
- Piola, A.R., Georgi, D.T.**, 1981. Sea-air heat freshwater fluxes in the Drake Passage and western Scotia Sea. *J. Phys. Oceanogr.*, 11, 121-126.
- Piola, A.R., Georgi, D.T.**, 1982. Circumpolar properties of Antarctic Intermediate and Subantarctic Mode Water. *Deep-Sea Res.*, 29, 687-711.
- Piola, A.R., Gordon, A.L.**, 1989. Intermediate waters in the southwest South Atlantic. *Deep-Sea Res.*, 36, 1-16.
- Podewski, S., Saure, G., Eppley, R.W., Koeve, W., Peinert, R., Zeitzschel, B.**, 1993. The Nose: A characteristic inversion within the salinity maximum water in the tropical



- North east Atlantic. *Deep-Sea Res. II*, 40, 537-557.
- Pollack, M.J.**, 1958. Frequency distribution of potential temperatures and salinities in the Indian Ocean. *Deep-Sea Res.*, 5, 128-133.
- Pollard, R.T., Griffiths, M.J., Cunningham, S.A., Read, J.F., Pérez, F.F., Ríos, A.F.**, 1996. Vivaldi 1991 - A study of the formation, circulation and ventilation of Eastern North Atlantic Central Water. *Prog. Oceanog.*, 37, 167-192.
- Pollard, R.T., Pu, S.**, 1985. Structure and circulation of the upper Atlantic Ocean northeast of the Azores. *Prog. Oceanog.*, 14, 443-462.
- Potzl, L., Reiter, R.**, 1960. Eine einfache Methode zur Bestimmung von Nitrat-Ionen im atmosphärischen Niederschlag und in Aerosol-Kondensaten mit Anwendung auf Probleme der Luftelektrizität während Niederschlägen. *Z. Aerosol Forsch. Ther.*, 8, 252-264.
- Qiu, B., Huang, R.X.**, 1995. Ventilation of the North Atlantic and North Pacific: subduction versus obduction. *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 2374-2390.
- QUASIMEME Laboratory Performance Studies**, 1996. QUASIMEME II International Laboratory Performance Studies. Round 6. June-November 1996. Exercise 260 AQ-1, 23 pp.
- Redfield, A.C.**, 1934. On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. *James Johnstone Memorial Volume, Liverpool*, 177-192.
- Redfield, A.C.**, 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Amer. Sci.*, 46, 205-221.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A.**, 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. *The Sea. M. N. Hill (ed.). Wiley Interscience, New York*, 2, 26-77.
- Reid, J.L.**, 1989. On the total geostrophic circulation of the South Atlantic Ocean: Flow patterns, tracers and transports. *Prog. Oceanog.*, 23, 3, 149-244.
- Reid, J.L.**, 1994. On the total geostrophic circulation of the North Atlantic Ocean: Flow patterns, tracers and transports. *Prog. Oceanog.*, 33, 1-94.
- Reid, J.L.**, 1996. On the Circulation of the South Atlantic Ocean. *The South Atlantic: Present and Past Circulation. G. Weffer, W. H. Berger, G. Siedler, D. J. Webb (eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 13-44.
- Reid, J.L., Nowlin, W.D.Jr., Patzert, W.C.**, 1977. On the characteristics and circulation of the southwestern Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, 7, 62-91.
- Reynaud, T.H., Weaver, A.J., Greatbach, R.J.**, 1995. Summer mean circulation of the northwestern Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res. (C. Oceans)*, 100, 779-816.
- Richardson, P.L.**, 1983. Eddy kinetic energy in the North Atlantic from surface drifters. *J. Geophys. Res.*, 88, 4355-4367.

- Richardson, P.L., McCartney, M.S., Maillard, C.**, 1991. A search for meddies in historical data. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15, 241-265.
- Richardson, P.L., Schmitz, W. J.**, 1993. Deep cross-equatorial flows in the Atlantic measured with SOFAR floats. *J. Geophys. Res.*, 98, C5, 8373-8387.
- Richardson, P.L., Walsh, D., Armi, L., Schröder, M., Price, J.F.**, 1989. Tracking three meddies with Sofar floats. *J. Phys. Oceanogr.*, 19, 371-383.
- Riley, J.P.**, 1975. Analytical chemistry of sea water. *Chemical Oceanography, Vol. 3*. J. P. Riley, G. Skirrow (eds.). Academic Press, London, 193-514.
- Riley, J.P., Chester, R.**, 1971. Micronutrient element. *Introduction to Marine Chemistry*. J. P. Riley, R. Chester (eds.). Academic Press, London, 152-181.
- Ríos, A.F., Fraga, F., Figueiras, F.G., Pérez, F.F.**, 1998. A modeling approach to the ratio deviations in the ocean. *Scient. Mar.*, 62, 1/2, 169-176.
- Ríos, A.F., Perez, A.F., Fraga, F.**, 1992. Water masses in the upper and middle North Atlantic Ocean east of the Azores. *Deep-Sea Res.*, 39, 645-658.
- Robinson, R.J., Thompson, T.G.**, 1948. The determination of silicate in sea water. *J. Mar. Res.*, 7, 49-55.
- Rodewald, M.**, 1972. Temperature conditions in the North and Northwest Atlantic during the decade 1959-1970. *Spec. Publ. Int. Commn. N.W. Atl. Fish.*, 8, 9.
- Rueda, M.J.**, 1999. Determinación de Mezclas Finales de Masas de Agua. Método Multiparamétrico, Estadístico y otros. *Tesis doctoral. Departamento de Química. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*, 195 pp.
- Ruiz Cañavate, A., Villanueva Guimerans, P., Rico Palma, J.A., Morales, F., Villalobos Roca, J.A.**, 1990. Campaña Oceanográfica Cararias 88, distribución de parámetros físicos. *Instituto Hidrográfico de la Marina, Cádiz*, 58 pp.
- Saunders, P.M.**, 1982. Circulation in the eastern North Atlantic. *J. Mar. Res.*, 40, Suppl., 641-657.
- Schemainda, R., Nehring, D., Schulz, S.**, 1975. Ozeanologische Untersuchungen zum produktionspotential dem nordwestafrikanischen, Wasserauftriebsregion, 1970-1973. *Geodaet Geophys Veroeffentlichungen Reihe IV, H.*, 16, 88 pp.
- Schmitz, W.J.Jr., McCartney, M.S.**, 1993. On the North Atlantic circulation. *Rev. Geophys.*, 31, 29-49.
- Schott, F.A., Stramma, L., Fischer, J.**, 1995. The warm water inflow into the western tropical Atlantic boundary regime, spring 1994. *J. Geophys. Res.*, 100, C12, 24745-24760.
- Schulenberger, E.L., Reid, J.L.**, 1981. The Pacific shallow oxygen maximum, deep chlorophyll maximum, and primary productivity, reconsidered. *Deep-Sea Res.*, 28A, 909-919.
- Schultz, S.S.R., Nehring, D.**, 1978. Seasonal variations in the physical, chemical and biological

- features in the CINECA region. *Symposium on the Canary Current Upwelling and Living Resources (11-14 de abril, 1978. Las Palmas, España)*, 56 pp.
- Schultz Tokos, K.L., Hirichsen, H.H., Zenk, W.**, 1994. Mergin and migration of two meddies. *J. Phys. Oceanogr.*, 24, 2129-2141.
- Schultz Tokos, K.L., Rossby, T.**, 1991. Kinematic and dynamics of a Mediterranean salt lens. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 879-892.
- Servain, J.**, 1980. Analyse correlations des temperatures de surface sur le Proche Atlantique. *Oceanol. Acta*, 3, 3.
- Shaffer, G.**, 1974. On the North West African coastal upwelling system. *Kiel (dissertation)*.
- Shapiro, G.I., Meschanov, S.L., Emelianov, M.V.**, 1995. Mediterranean lens "irving" after collision with seamounts. *Oceanol. Acta*, 18, 309-318.
- Shapiro, G.I., Zenk, W., Meschanov, S.L., Schultz Tokos, K.L.**, 1995. Shelf-similarity of the meddy family in the eastern North Atlantic. *Oceanol. Acta*, 18, 29-42.
- Shpigun, L.K., Kolotyrkina, I.Y., Zolotov, Y.A.**, 1992. Experience with flow-injection analysis in marine chemical research. *Analytica chim. Acta*, 261, 307-314.
- Siedler, G., Finke, O.**, 1993. Long-period transport changes in the eastern North Atlantic and their simulation by propagating waves. *J. Geophys. Res.*, 98, C2, 2393-2406.
- Siedler, G., Kuhl, A., Zenk, W.**, 1987. The Madeira Mode Water. *J. Phys. Oceanogr.*, 17, 1561-1570.
- Siedler, G., Llinás, O.**, 1999. Time Series: Five years of ESTOC station operation. *GOOS News*, April 1999, 3-5.
- Siedler, G., Müller, T.J., Onken, R., Arhan, M., Mercier, H., King, B.A., Saunders, P.M.**, 1996. The Zonal WOCE Sections in the South Atlantic. *The South Atlantic: Present and Past Circulation. G. Weffer, W. H. Berger, G. Siedler, D. J. Webb (eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 83-104.
- Siedler, G., Onken, R.**, 1996. Eastern Recirculation. *The Warmwatersphere of the North Atlantic Ocean. Drauss, W. (ed.). Gebrüder Borntraeger. Berlin. Stuttgart*, 399-364.
- Siedler, G., Zenk, W., Emery, W.J.**, 1985. Strong current events related to a subtropical front in the Northeast Atlantic. *J. Phys. Oceanogr.*, 15, 885-897.
- SKALAR**, 1990. Manual San plus Analyzer. *Skalar Analytical B.V., Breda, The Netherlands*.
- Skeggs, L.T.**, 1957. A automatic method for colorimetric analysis. *Am. J. Clin. Pathol.*, 28, 311-322.
- Smed, J.**, 1943. Annual and seasonal variations in the salinity of North Atlantic surface water. *Rapp. Cons. Int. Explor. Mer*, 112, 79.
- Spall, M.A.**, 1990. Circulation in the Canary Basin: A model/data analysis. *J. Geophys. Res.*, 95, 9611-9628.

- Spencer, C.P.**, 1975. The Micronutrient Element. *Chemical Oceanography*. J. P. Riley, G. Skirrow (eds.). Academic Press, London, 2, 245-297.
- Sprintall, J., Tomczak, M.**, 1993. On the formation of Central Water and thermocline ventilation in the southern hemisphere. *Deep-Sea Res.*, 10, 4, 827-848.
- Stainton, M.P.**, 1974. A simple, efficient reduction column for use in the automated determination of nitrate in water. *Analyt. Chem.*, 46, 1616-1621.
- Stanev, E.V.**, 1992. Numerical experiment on the spreading of Mediterranean water in the North Atlantic. *Deep-Sea Res.*, 39, 1747-1766.
- 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. USA*, 76, 3051-3055.
- Stramma, L.**, 1984a. Geostrophic transport in the Warm Water Sphere of the eastern subtropical North Atlantic. *J. Mar. Res. (C. Oceans)*, 42, 537-558.
- Stramma, L.**, 1984b. Potential vorticity and volume transport in the eastern North Atlantic from two long CTD sections. *Dtsch. Hydrogr. Z.*, 37, 147-155.
- Stramma, L., Isemer, H.-J.**, 1988. Seasonal variability of meridional temperature fluxes in the eastern North Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.*, 46, 281-289.
- Stramma, L., Müller, T.J.**, 1989. Some observations of the Azores Current and the North Equatorial Current. *J. Geophys. Res.*, 94, 3181-3186.
- Stramma, L., Siedler, G.**, 1988. Seasonal changes in the North Atlantic subtropical gyre. *J. Geophys. Res. (C. Oceans)*, 93, 8, 1111-1118.
- Strickland, J.H.D.**, 1952. The preparation and properties of silicomolibdic acid. I. The properties of alpha silicomolibdic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 862-867.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R.**, 1968. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can. Bull.*, 167, 311 pp.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R.**, 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Fish. Res. Can. Bull.*, 167 pp.
- Sverdrup, H.U., Johnson, M.W., Fleming, R.H.**, 1942. The Oceans. Their physics, chemistry and general biology. *Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J.*, 1087 pp.
- Sy, A.**, 1988. Investigations of large-scale circulation patterns in the central North Atlantic: the North Atlantic Current, the Azores Current, and the Mediterranean Water plume in the area of the Mid-Atlantic Ridge. *Deep-Sea Res.*, 35, 383-413.
- Sy, A., Schauer, U., Meincke, J.**, 1992. The North Atlantic Current and its associated hydrographic structure above and eastwards of the Mid-Atlantic Ridge. *Deep-Sea Res.*, 39, 825-853.
- Taft, B.A.**, 1963. Distribution of salinity and dissolved oxygen on surfaces of uniform specific volume in the South Atlantic, South Pacific and Indian Oceans. *J. Mar. Res.*, 21, 129-

146.

- Takahashi, T., Broecker, W.S., Langer, S.,** 1985. Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *J. Geophys. Res.*, 90, 6907-6924.
- Talley, L.D.,** 1996. Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic. *The South Atlantic: Present and Past Circulation*. G. Weffer, W. H. Berger, G. Siedler, D. J. Webb (eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 219-238.
- Talley, L.D., McCartney, M.S.,** 1982. Distribution and circulation of Labrador Sea Water. *J. Phys. Oceanogr.*, 12, 1189-1205.
- Taylor, A.H.,** 1983. Fluctuations in the surface temperature and surface salinity of the north-east Atlantic at frequencies of one cycle per year and below. *Journal of Climatology*, 3, 253-269.
- Taylor, A.H., Stephens, J.A.,** 1980. Seasonal and year-to-year variations in surface salinity at the nine North Atlantic Ocean Weather Stations. *Oceanol. Acta*, 3, 421.
- TECHNICON,** 1970. Industrial Method 43-69 W. *Technicon Industrial System*, Tarrytown, N.Y.
- Thompson, M., Wood, R.,** 1993. The international harmonised protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. IUPAC/ISO/AOAC. *J. Pure Appl. Chem.*, 65, 2123-2144.
- Tokmakian, R.T., Challenor, P.G.,** 1993. Observations in the Canary Basin and the Azores frontal region using Geosat data. *J. Geophys. Res.*, 98, 4761-4773.
- Tomczak, M.Jr.,** 1981a. A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Prog. Oceanog.*, 10, 147-171.
- Tomczak, M.Jr.,** 1981b. An analysis of mixing in the frontal zone of South and North Atlantic Central Water off North-West Africa. *Oprog. Oceanog.*, 10, 173-192.
- Tomczak, M.Jr.,** 1984. On the spreading and mixing of central water in the tropical areas of the oceans 1: Atlantic Ocean. *Oceanol. Acta*, 7, 2, 145-158.
- Tomczak, M., Hughes, P.,** 1980. Three dimensional variability of water masses and currents in the Canary upwelling region. *"Meteor" Forsch-Ergebnisse. Reihe A.*, 21, 1-24.
- Treguer, P., Le Corre, P.,** 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer (utilisation de l'AutoAnalyzer II Technicon). *Laboratoire D'Océanologie Chimique, Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 110 pp .
- Truesdale, V.W., Smith, P.J., Smith, C.J.,** 1979. Kinetics of alfa and beta-molybdosilicic acid formation. *The Analyst (London)*, 104, 897-918.
- Tsuchiya, M.,** 1989. Circulation of the Antarctic Intermediate Water in the North Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.*, 47, 747-755.
- Tsuchiya, M., Talley, L.D., McCartney, M.S.,** 1992. An eastern Atlantic section from Iceland southward across equator. *Deep Sea Res.*, 39, 11/12A, 1885-1917.

- UNESCO, 1978. Eighth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards. *Woods Hole, March 1977. UNESCO Tech. Pap. in Mar. Sci.*, 32 pp.
- UNESCO, 1983. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. *Unesco Tech. Pap. in Mar. Sci.*, by N. P. ofonoff, R. C., Jr. Millard. Endorsed by Unesco/SCOR/ICES/IAPSO Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards and SCOR Working Group 51, 44, 54 pp.
- Van Aken, H.M., Becker, G., 1996. Hydrography and through-flow in the north-eastern North Atlantic Ocean: the NANSEN project. *Prog. Oceanogr.*, 38, 297-346.
- Van Camp, L., Nykjaer, L., Mittelstaedt, E., Schlittenhardt, P., 1991. Upwelling and boundary circulation off Northwest Africa as depicted by infrared and visible satellite observations. *Prog. Oceanogr.*, 26, 357-402.
- Van Staden, J.F., Joubert, A.E., Van Vliet, H.R., 1986. Flow-injection determination of nitrate in natural waters with copper- and copperised cadmium tubes in the reaction manifold system. *Z. analyt. Chem.*, 325, 150-152.
- Ward, B.B., Kilpatrick, K.A., Renger, E.H., Eppley, R.W., 1989. Biological nitrogen cycling in the nitracline. *Limnol. Oceanogr.*, 34, 493-513.
- Warner, M.J., Weiss, R.F., 1992. Chlorofluoromethanes in South Atlantic Antarctic Intermediate Water. *Deep-Sea Res.*, 39, 2053-2075.
- Warren, B.A., 1981. Deep Circulation of the World Ocean. *Evolution of Physical Oceanography*. B. A. Warren, C. Wunsch (eds.). The MIT Press, England, 1, 6-41.
- Weare, B.C., 1977. Empirical orthogonal analysis of Atlantic Ocean surface temperatures. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 103, 467.
- Welschmeyer, N.A., 1994. Fluorimetric Analysis of Chlorophyll a in presence of Chlorophyll b and Phaeopigments. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1985-1992.
- Willenbrink, E., 1982. Analysis of water masses in the tropical and subtropical North-East Atlantic. *Ber. Inst. f. Meereskunde, Kiel*, 96, 73 pp.
- Willey, J.M., Waterbury, J.B., 1989. Chemotaxis toward nitrogenous compounds by swimming strains of marine *Synechococcus* spp. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1888-1894.
- Williams, R.G., 1989. The influence of air-sea interaction on the ventilated thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 1255-1267.
- Williams, R.G., 1991. The role of the mixed layer in setting the potential vorticity of the main thermocline. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 1803-1814.
- Williams, R.G., Spall, M.A., Marshall, J.C., 1995. Does Stommel's Mixed-Layer 'Demon' work? *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 3089-3102.
- Winkler, L.W., 1888. Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 21, 2843-2855.

- WOCE Operations manual**, 1994. WHP Office Report WHP WHPO 91-1. WOCE Report No. 68/91.
- Woods, J.D.**, 1984. The Warmwatersphere of the North East Atlantic-A Miscellany. *Ber. Int. f. Meeresk. Kiel*, 128, 39 pp.
- Woods, J.D.**, 1985. Physics of thermocline ventilation. *Coupled Atmosphere-Ocean Models*. J. C. J. Nihoul (ed.). Elsevier, 543-590.
- Wood, E.D., Armstrong, F.A., Richards, F.A.**, 1967. Determination of nitrate in seawater by cadmium-copper reduction to nitrate. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 47, 31-43.
- Worthington, L.V.**, 1959. The 18° Water in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.*, 5, 297-305.
- Worthington, L.V.**, 1970. The Norwegian Sea as a Mediterranean basin. *Deep-Sea Res.*, 17, 77-84.
- Worthington, L.V.**, 1972. Anticyclogenesis in the oceans as a result of outbreaks of continental polar air. *Studies in Physical Oceanography. A tribute to Georg Wüst on his 80th birthday, Vol. 1*. A. L. Gordon (ed.). Gordon and Breach, 169-178.
- Worthington, L.V.**, 1976. On the North Atlantic Circulation. *John Hopkins Oceanographic Studies No. 6*. The Hopkins University Press, 110 pp.
- Worthington, L.V., Wright, W.R.**, 1970. North Atlantic Ocean Atlas of potential temperature and salinity in the deep water including temperature, salinity and oxygen profiles from the Erika Dan cruise of 1962. *Woods Hole Oceanographic Institution Atlas Series 2*, 24 pp, 58 plates.
- Wright, W.R., Worthington, L.V.**, 1970. The water masses of the North Atlantic Ocean: a volumetric census of temperature and salinity. *Serial atlas of the Marine environment, Folio 19*. American Geographic Society, New York, 8 pp, 7 plates.
- Wüst, G.**, 1935. Schichtung und Zirkulation des Atlantischen Ozeans. Die Stratosphäre. *Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forschungs- und Vermessungsschiff "Meteor" 1925-1927.*, 6, 109-288.
- Wüst, G., Defant, A.**, 1936. Atlas zur Schichtung und Zirkulation des Atlantischen Ozeans. Schnitte und Karten von Temperatur, Salzgehalt und Dichte. *Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forschungs - und Vermessungsschiff "Meteor" 1925-1927*, 6 Atlas, 103 plates.
- Zenk, W., Klein, B., Schröder, M.**, 1991. Cape Verde Frontal Zone. *Deep-Sea Res.*, 38, Suppl. 1, 505-530.
- Zenk, W., Müller, T.**, 1988. Seven-year currentimeter record in the eastern North Atlantic. *Deep-Sea Res.*, 35, 1,259-1,268.
- Zentara, S.J., Kamykosky, D.**, 1977. Latitudinal relationships among temperature and selected plant nutrients along the west coast of North and South America. *J. Mar. Res.*, 35, 321-337.

# ***APÉNDICE***

---

## VII.- APÉNDICE

### Lista de Acrónimos y Términos Especiales

AAF	Agua Antártica de Fondo (Antartic Bottom Water, AABW)
AAI	Agua Antártica Intermedia (Antarctic Intermediate Water, AAIW)
ACNA	Agua Central Noratlántica (North Atlantic Central Water, NACW)
ACNAE	Agua Central Noratlántica Este
ACNAO	Agua Central Noratlántica Oeste
ACSA	Agua Central Suratlántica (South Atlantic Central Water, SACW)
ADCP	Acoustic Doppler Current Profiler
AFCS	Autoanalizador de Flujo Continuo Segmentado
AL	Agua del Labrador (Labrador Water, LW)
ALOHA	A Long-term Oligotrophic Habitat Assessment
AM	Agua Mediterránea (Mediterranean Water, MW)
AMM	Agua Modal de Madeira (Madeira Mode Water, MMW)
AMSP	Agua Modal Subpolar (Subpolar Mode Water, SPMW)
AMST	Agua Modal Subtropical (Subtropical Mode Water, STMW)
APAN	Agua Profunda del Atlántico Norte (North Atlantic Deep Water, NADW)
AS	Agua Superficial (Surface Water, SW)
ATSR	Along Track Scanning Radiometer
AVHRR	Advanced Very High Resolution Radiometer
BATS	Bermuda Atlantic Time-Series Study
B/O	Buque Oceanográfico
CANIGO	Canary Islands Azores Gibraltar Observations
CAZ	Corriente de las Azores
CC	Corriente de Canarias
CLIVAR	Climatic Variability and Predictability
CNA	Corriente Noratlántica
CNE	Corriente Norecuatorial
CST	Convergencia Subtropical
CTD	Conductivity Temperature Depth probe
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
ERS	European Satellite
ESTOC	Estación Europea de Series Temporales Oceánicas de Canarias
FST	Frente Subtropical
GFC	Glass Microfibre Filter, Type C

GFF	Glass Microfibre Filter, Type F
GOOS	Global Ocean Observing System
HOTS	Hawaii Ocean Time-Series Station
IAPSO	International Association for the Physical Sciences of the Ocean
ICCM	Instituto Canario de Ciencias Marinas
IEC	International Electrotechnical Commission
IEO	Instituto Español de Oceanografía
IFMK	Institut für Meereskunde, Kiel
IGY	International Geophysical Year
IRIS	Indian Remote Sensing Satellite
ISO	International Association Standarization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
LPS	Laboratory Performance Studies
MAST	Marine Science and Technology
MOS	Modular Optoelectronic Scanner
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
QUASIMEME	Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe
RAFOS	Ranging And Fixing Ocean Sound
R/V	Research Vessel
S	Salinidad
SeaWIFS	Sea-Viewing Wide Field-of-View Sensor
Sv	Unidad de transporte de masa: Sverdrup ( $1\text{Sv} = 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ )
T	Temperatura
TSM	Temperatura Superficial del Mar (Sea Surface Temperature, SST)
UAO	Utilización aparente de oxígeno (Apparent oxygen utilization, AOU)
UBG	Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen
UNESCO	United Nations Education Science and Culture Organization
WOCE	World Ocean Circulation Experiment
XBT	Expandable Bathythermograph
ZCIT	Zona de Convergencia Intertropical
ZFCV	Zona Frontal de Cabo Verde
$\theta$	Temperatura potencial