

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Hidrografía y batimetría del Atlántico Sur	3
1.2. Caracterización química de las masas de agua	10
1.3. Estequiometría de la degradación del material biogénico	11
1.4. Tasas de degradación del material biogénico	13
1.5. El programa WOCE.....	15
1.6. Objetivos de esta tesis doctoral.....	16
2. Bases de datos: muestreo, técnicas analíticas y control de calidad	19
2.1. Salinidad.....	23
2.2. Oxígeno disuelto.....	24
2.3. Sales nutrientes	25
2.3.1. Métodos	25
2.3.2. Calibración.....	26
2.3.3. Reproducibilidad.....	27
2.3.4. Validación de las medidas	31
2.4. Clorofluorometanos (CFCs)	40
2.4.1. Método.....	41
2.4.2. Calibración.....	42
2.4.3. Reproducibilidad.....	44
2.5. Variables del sistema del ácido carbónico	46
3. Métodos numéricos	49
3.1. Método inverso multiparamétrico de las masas de agua del Atlántico Sur....	51
3.1.1. Caracterización físico-química de las masas de agua en el Atlántico Sur	56
3.1.2. Restricciones al OMP. Criterios oceanográficos de mezcla.....	63
3.1.3. Fiabilidad y robustez del OMP	67
3.2. Estimación de edades aparentes a partir de CFCs.....	71
3.3. Análisis objetivo de la componente física y biogeoquímica de las variables químicas.....	74
3.4. Modelo estequiométrico	76
3.5. Modelo de regresión lineal	79
3.6. Cálculo de los valores típicos de cada masa de agua	82

3.7. Test de comparación de pendientes	82
4. Distribución y circulación de las masas de agua en el Atlántico Sur	85
4.1. Aguas centrales	100
4.2. AAIW	108
4.3. CDW	114
4.4. NADW	119
4.5. AABW	128
4.5.1. La discontinuidad de 2°C (TDD).....	130
4.5.2. La densidad de 46.06 (σ_4) y la línea del 50% de WSDW	133
5. Estequiometría de la materia orgánica mineralizada en el Atlántico Sur	137
5.1. Contribución relativa de los procesos físicos frente a los biogeoquímicos en las distribuciones de los nutrientes	144
5.1.1. Valores tipo y valores típicos de las masas de agua.....	144
5.1.2. Ventilación vs envejecimiento durante la mezcla	146
5.2. Variabilidad de las relaciones N/P y N/Si: mezcla física y procesos biológicos	150
5.3. Fraccionamiento en la mineralización de la materia orgánica en el Atlántico Sur	154
5.4. Breve visita crítica a las estequiometrías propuestas por otros autores.....	161
6. Tasas de mineralización en las masas de agua del Atlántico Sur.....	165
6.1. Tasas de mineralización.....	168
6.2. Relación entre tasas de mineralización y calidad del material mineralizado	175
7. Conclusiones.....	181
8. Referencias	187

GLOSARIO

- θ temperatura potencial
- Δ anomalías o residuales
- AABW 'Antarctic Bottom Water', Agua de Fondo Antártica
- AAIW 'Antarctic Intermediate Water', Agua Intermedia Antártica
- AC 'Agulhas Current', Corriente de Agulhas
- ACC 'Antarctic Circumpolar Current', Corriente Circumpolar Antártica
- AGAGE 'Advanced Global Atmospheric Gases Experiment program', programa avanzado del experimento global de gases en la atmósfera
- AIMS Analysis, Interpretation, Modelling and Synthesis phase of WOCE
- ALE 'Atmospheric Lifetime Experiment', experimento del tiempo de vida media atmosférico
- AOU 'Apparent oxygen utilisation', utilización aparente de oxígeno
- B/O Buque Oceanográfico
- BCF 'Brazil Current Front', frente de la Corriente de Brasil
- BeC 'Benguela Current', Corriente de Benguela
- BrC 'Brazil Current', Corriente de Brasil
- CDW 'Circumpolar Deep Water', Agua Profunda Circumpolar
- CFC 'Clorofluorocarbon', clorofluorocarbono
- CFZ 'Chain Fracture Zone', Fractura de Chain
- CITHER 'Circulation THERmohaline', Circulación Termohalina
- CRM 'certified reference material', patrón de referencia certificado
- C_T 'Total inorganic carbon', carbono inorgánico total
- CV valor absoluto de la diferencia entre análisis duplicados, en %
- CV cm valor absoluto de la diferencia entre análisis duplicados referido a la concentración máxima, en %
- DE desviación estándar
- DMSO Dimetilsulfóxido
- DWBC 'Deep Western Boundary Current', Corriente profunda del margen oeste
- ECS 'Equatorial Current System', sistema ecuatorial de corrientes
- ETS 'Electron Transport System', Sistema de Transporte de Electrones
- EUC 'Equatorial Undercurrent', Corriente Subsuperficial Ecuatorial

- GAGE 'Global Atmospheric Gases Experiment', experimento global de gases atmosféricos
- HSUR agua de 13°C del Hemisferio Sur
- IDW 'Indian Deep Water', Agua Profunda del Océano Índico
- IFREMER 'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer', Instituto Francés de Investigación para la Explotación del Mar
- IODW 'Indian Ocean Deep Water', Agua Profunda del Océano Índico
- L.P.O. 'Laboratoire de Physique des Océans', Laboratorio de Física de los Océanos
- LCDW 'lower CDW', CDW inferior
- LCPW 'lower Circumpolar Water', Agua Circumpolar inferior
- LNADW 'lower NADW', NADW inferior
- LNSW 'low nutrients sea water', agua de mar con bajo contenido en nutrientes
- LODYC 'Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie', Laboratorio de Oceanografía Dinámica y Climatología
- MAR 'Mid-Atlantic Ridge', Dorsal Mesoatlántica
- MC 'Malvinas Current', Corriente de Malvinas
- MF 'Malvinas Escarpment Front', Frente de Malvinas
- MNADW 'middle NADW', NADW intermedia
- MOW 'Mediterranean Overflow Water', Agua Mediterránea
- NADW 'North Atlantic Deep Water', Agua Profunda Noratlántica
- NADW1 componente 1 del NADW
- NADW2 componente 2 del NADW
- NBC 'North Brazil Current', Corriente del Norte de Brasil
- NBUC 'North Brazil Undercurrent', Corriente Subsuperficial del Norte de Brasil
- NEC 'North Equatorial Current', Corriente Norecuatorial
- NECC 'North Equatorial Countercurrent', Contracorriente Norecuatorial
- NED N-(1-naftil)-etilendiamina
- NEUC 'North Equatorial Undercurrent', Corriente Subsuperficial Norecuatorial
- NICC 'North Intermediate Countercurrent', Contracorriente Intermedia del Norte
- NNLS 'NonNegative Least Squares method', método de ajuste de mínimos cuadrados no negativos

NO	= $O_2 + R_N \cdot NO_3$
NO ₃	Nitrato
NPDW	'North Pacific Deep Water', Agua Profunda del Pacífico Norte
NSEC	'North South Equatorial Current', Corriente Surecuatorial en el Norte
O ₂	Oxígeno disuelto
OMP	'Optimum Multiparameter Analysis', análisis inverso multiparamétrico
OUR	'Oxygen utilisation rate', tasa de utilización de oxígeno
PF	'Polar Front', Frente Polar
PSS78	'practical salinity scale 1978', escala de 1978 para la salinidad
RFZ	'Romanche Fracture Zone', fractura Romanche
R _N	moles de oxígeno consumido para producir 1 mol de nitrato
R _P	moles de oxígeno consumido para producir 1 mol de fosfato
R _C	moles de oxígeno consumido para degradar 1 mol de carbono orgánico
RSOW	'Red Sea Overflow Water', agua del Mar Rojo
S	salinidad
SAC	'South Atlantic Current', Corriente Suratlántica
SACW	'South Atlantic Central Water', Agua Central del Atlántico Sur
SACWE	SACW subecuatorial
SACWT	SACW subtropical
SAF	'Subantarctic Front', Frente Subantártico
SAMW	'Subantarctic Mode Water', Agua Modal Subantártica
SASW	'Subantarctic Surface Water', Agua Superficial Subantártica
SAVE	'South Atlantic Ventilation Experiment', Experimento de ventilación del Atlántico Sur
SAZ	'Subantarctic Zone', Zona Subantártica
SEC	'South Equatorial Current', Corriente Surecuatorial
SECC	'South Equatorial Countercurrent', Contracorriente Surecuatorial
SEUC	'South Equatorial Undercurrent', Corriente Subsuperficial Surecuatorial
SICC	'South Intermediate Countercurrent', Contracorriente Intermedia del Sur
SIO	'Scripps Institution of Oceanography'
SiO ₂	Silicato
SMW	'Salinity Maximum Water', Agua del Máximo de Salinidad

- SPDW 'Southeast Pacific Deep Water', agua profunda del Pacífico sudeste
- SSS subpatrones de agua de mar
- STF 'Subtropical Front', Frente Subtropical
- STG 'Subtropical Gyre', Giro Subtropical
- STMW 'Subtropical Mode Water', Agua Modal Subtropical
- STSEF 'Subtropical-Subequatorial Front', Frente Subtropical-Subecuatorial
- SWT 'Source Water Type', tipo de agua / masa de agua
- TAp/TA 'Total alkalinity', alcalinidad total/potencial
- TDD 'Two Degree Discontinuity', discontinuidad de 2°C
- TTO 'Transient Tracers in the Ocean', Trazadores transitorios en el océano
- UCDW 'upper CDW', CDW superior
- UCPW 'upper Circumpolar Water', Agua Circumpolar superior
- UNADW 'upper NADW', NADW superior
- Upper IW 'upper Intermediate Water', Agua Intermedia superior
- WCRP 'World Climate Research Program', Programa mundial de investigación del clima
- WDW 'Warm Deep Water', Agua Cálida Profunda
- WOCE 'World Ocean Circulation Experiment', Experimento de circulación oceánica global
- WPH 'WOCE Hydrographic Programme', Programa Hidrográfico del WOCE
- WSBW 'Weddell Sea Bottom Water', Agua de Fondo del Mar de Weddell
- WSDW 'Weddell Sea Deep Water', Agua Profunda del Mar de Weddell

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Hidrografía y batimetría del Atlántico Sur

Los océanos ocupan casi el 71% de la superficie de nuestro planeta, de los que el Océano Atlántico representa un 25% (sin tener en cuenta los mares adyacentes como el Caribe, el Mediterráneo o el Mar del Norte). El Atlántico es un océano alargado y estrecho, con una anchura media de 6000 km y una superficie de $93 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ [Pinet, 1992].

El Atlántico desempeña un papel clave en la circulación general de los océanos (Figura 1.1) al funcionar como intercambiador de agua con el Océano Ártico. El Agua Profunda Noratlántica (NADW), que se forma en las regiones polares y subpolares del Atlántico Norte, accede a los océanos Antártico, Índico y Pacífico cruzando el Atlántico de norte a sur a profundidades superiores a los 1500 metros. Por el contrario, el agua intermedia formada en el Océano Antártico y las aguas centrales formadas en los océanos Pacífico e Índico, retornan al Ártico cruzando el Océano Atlántico de sur a norte a profundidades de 500-1500 m y 100-500 m, respectivamente [Siedler *et al.*, 1996]. Las características principales de este modelo de circulación fueron propuestas por Stommel [1957] y Stommel y Arons [1960] e inspiraron la metáfora de Broecker y Peng [1982] sobre la circulación general oceánica vista como una gran “cinta transportadora” de materia y energía.

El motor de la circulación general oceánica es el hundimiento de NADW a un tasa de $\sim 20 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ debido al enfriamiento del agua superficial en los mares de Labrador, Groenlandia e Irminger [e.g., Broecker y Peng, 1982]. El NADW se desplaza hacia el sur siguiendo el margen occidental del Océano Atlántico, hasta que alcanza la Corriente Circumpolar Antártica (ACC). Parte del NADW que llega a la ACC continúa hacia el Índico y el Pacífico Norte, donde aflora para alimentar las aguas centrales de ambos océanos. Las aguas centrales del Pacífico Norte pasan al Océano Índico a través de los mares de Indonesia, donde se mezclan con las aguas centrales del Índico y fluyen hacia el este y el sur en las corrientes superficiales que circundan el giro subtropical. Los remolinos de

la Corriente de Agulhas transportan las aguas centrales del Índico hacia el Atlántico, donde se distribuyen hacia el norte con las corrientes de Benguela y de Brasil en el Hemisferio Sur, y con la Corriente del Golfo en el Hemisferio Norte, volviendo al punto de partida, los mares de Labrador, Groenlandia e Irminger, un milenio después. Parte del NADW aflora en la ACC donde se transforma en Agua Intermedia Antártica (AAIW), que fluye hacia el norte aprovechando las corrientes que circundan los giros subtropicales del Atlántico Sur y Norte, hasta alcanzar también los mares de Labrador, Groenlandia e Irminger. Allí, tanto las aguas centrales como las intermedias que llegan del sur se enfrían y se hunden de nuevo, completando así un ciclo de la circulación general de los océanos.

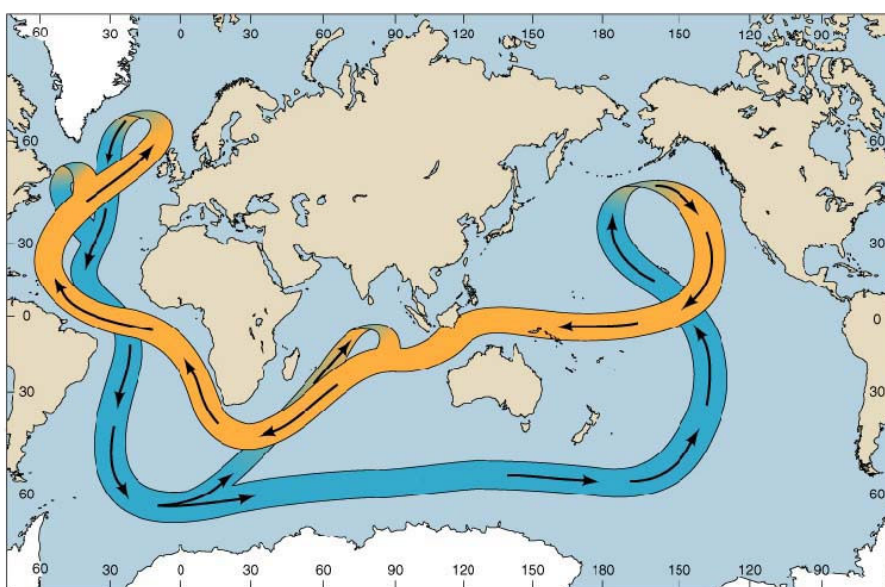


Figura 1.1. Cinta transportadora de la circulación general de los océanos. En naranja se representan las aguas cálidas y más superficiales y en azul las aguas frías y más profundas. Adaptada de: <http://geosci.uchicago.edu/> (Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc.).

El Atlántico Sur es un océano poco estudiado en comparación con el Atlántico Norte. Está conectado con el Atlántico Norte, el Pacífico, el Índico y el Antártico. Es un océano complejo por el que circulan y se mezclan una gran variedad de masas de agua. Así, conecta el NADW con las aguas del Antártico,

Pacífico e Índico, y el AAIW, Agua Profunda Circumpolar (CDW) y Agua de Fondo Antártica (AABW) con el Atlántico Norte [Reid, 1989]. La complejidad de la circulación profunda del Atlántico Sur es consecuencia de su intrincada batimetría. La Dorsal Mesoatlántica (MAR, Mid-Atlantic Ridge), la cordillera de Río Grande y la Dorsal de Walvis dividen el Atlántico Sur en las cuencas de Argentina, Brasil, Angola y el Cabo (Figura 1.2), interconectadas por los canales de Vema y Hunter, fracturas Romanche y Chain y el paso de Walvis [Onken, 1995; Larqué et al., 1997].

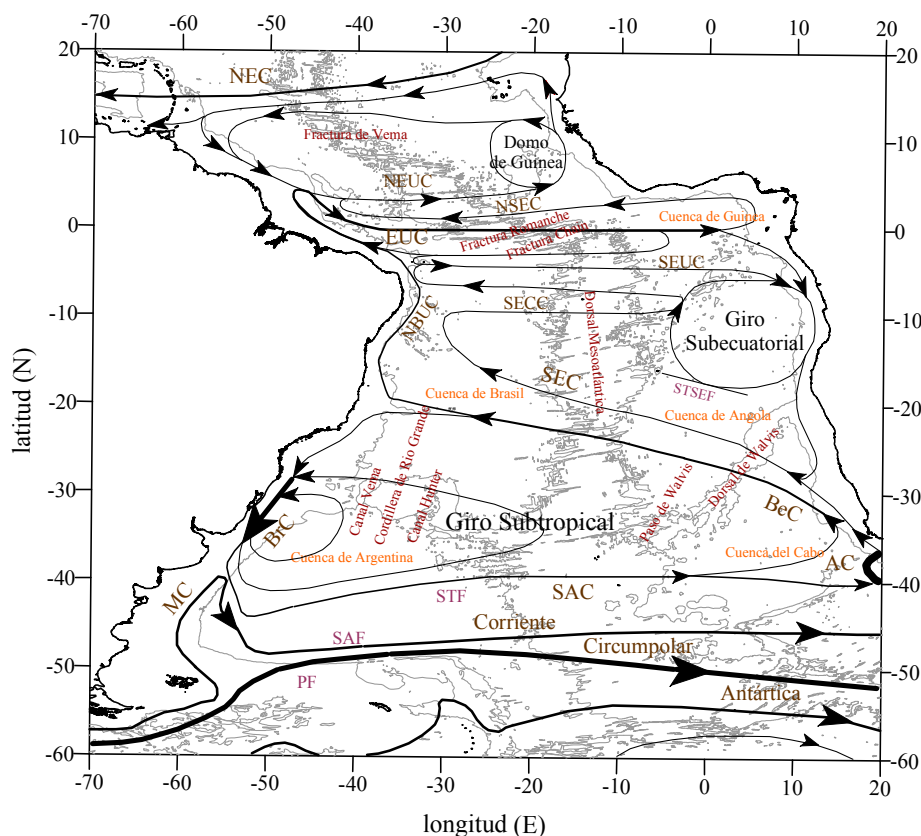


Figura 1.2. Mapa del Atlántico Sur en el se muestran las principales características de la circulación superficial (100-500 m) (adaptado de Stramma y England [1999] y Stramma y Schott [1999]). También se incluye la isobata de 4000 m, para separar las cuatro grandes cuencas en que se divide, que son las cuencas del Cabo, de Angola, de Brasil y de Argentina. AC, Agulhas Current; BrC, Brazil Current; BeC, Benguela Current; EUC, Equatorial Under Current; MC, Malvinas Current; NBUC, North Brazil Under Current; NEC, North Equatorial Current; NEUC, North Equatorial Under Current; NSEC, North South Equatorial Current; SAC, South Atlantic Current; SECC, South Equatorial Counter Current; SEUC, South Equatorial Under Current; SEC, South Equatorial Current.

La Dorsal Mesoatlántica divide el océano Atlántico en dos cuencas, al oeste y al este de la dorsal. Las fracturas de la dorsal, que permiten el paso de aguas profundas y de fondo entre cuencas, son un pieza clave para comprender la ventilación y la circulación de los niveles profundos del océano [Mantyla y Reid, 1983; Messias *et al.*, 1999]. La Fractura de Vema, en torno a 11°N (Figura 1.3) permite el paso de NADW y AABW desde la cuenca occidental del Atlántico Norte a la cuenca oriental [McCartney *et al.*, 1991; Schmitz, 1996]. Las fracturas Romanche (RFZ) y Chain (CFZ) (Figura 1.3) son zonas de paso de la componente más profunda del NADW (LNADW) y el AABW entre las cuencas de Brasil y Guinea [Mercier y Morin, 1997]. Böhnecke [1927] y Wüst [1936] fueron los primeros en reconocer la existencia de un paso a través de la Dorsal Mesoatlántica de las aguas de fondo de origen antártico en la zona ecuatorial. Tres décadas más tarde, Metcalf *et al.* [1964] y Heezen *et al.* [1964] demostraron que ese paso estaba formado por dos fracturas en la Dorsal Mesoatlántica: la Fractura Romanche (RFZ) y la Fractura Chain (CFZ). Desde entonces, estudios de las distribuciones de distintas variables han confirmado que estas fracturas ecuatoriales son un paso para el AABW [ej. Mantyla y Reid, 1983; Van Bennekom y Berger, 1984], y para el LNADW [Speer y McCartney, 1991]. La componente profunda del CDW (LCDW) también atraviesa estas fracturas para llegar a las cuencas de Sierra Leona y Angola, aunque en el suroeste de la cuenca de Angola también se encuentra LCDW que, procedente de la cuenca de Agulhas, atraviesa el paso de Walvis (Figura 1.3) [Mercier y Morin, 1997]. Las propiedades termohalinas de las aguas profundas sufren grandes cambios debido a una intensa mezcla vertical mientras atraviesan estas fracturas [Ferrón *et al.*, 1998].

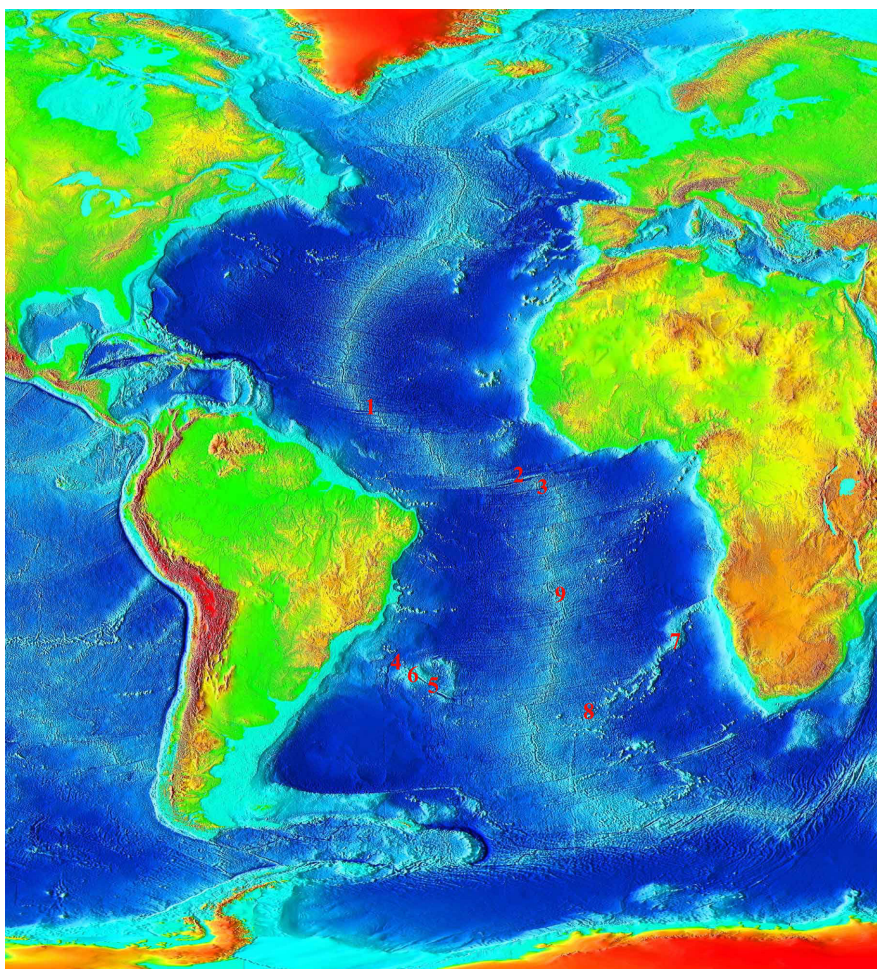


Figura 1.3. Batimetría del océano Atlántico, mostrando las principales fracturas y pasos en las cordilleras submarinas. 1: Fractura de Vema; 2: Fractura Romanche; 3: Fractura Chain; 4: Canal Vema; 5: Canal Hunter; 6: Cordillera de Río Grande; 7: Dorsal de Walvis; 8: Paso de Walvis; 9: Dorsal Mesoatlántica (MAR).

La cordillera de Río Grande ($\sim 30^{\circ}\text{S}$) separa las cuencas de Argentina y Brasil (Figura 1.3) y actúa como una barrera natural para el acceso del AABW al Atlántico Sur subtropical [Jungclaus y Vanicek, 1999; Zenk et al., 1999]. Sin embargo, existen dos pasos profundos (Figura 1.3), el canal de Vema ($\sim 40^{\circ}\text{W}$, ~ 4660 m) y el canal de Hunter ($\sim 30^{\circ}\text{W}$, ~ 4200 m), a través de los cuales el AABW continúa hacia el norte [Zenk et al., 1999; McDonagh et al., 2002]. El canal de Vema es el más profundo, y se le atribuye la mayor parte del flujo de

AABW desde la cuenca de Argentina a la de Brasil. Además, el canal de Vema es el único paso para la componente más profunda del AABW, la llamada Agua Profunda del Mar de Weddell (WSDW) desde el sur, que representa el 40% del transporte de aguas profundas hacia el norte [*Jungclaus y Vanicek, 1999*].

En el dominio de las aguas superficiales (0-100 m), centrales (100-500 m) e intermedias (500-1500 m) la circulación está muy afectada por la climatología del Atlántico Sur. La Figura 1.2 muestra las corrientes y frentes a nivel de superficie. En la zona subtropical, centrado entre 40° y 50°W se observa un gran giro anticiclónico, el giro subtropical. En la zona subecuatorial hay un giro ciclónico de menores dimensiones centrado entre 0° y 10°E, el giro subecuatorial. Por otra parte hay que destacar la existencia de numerosos frentes termohalinos, que separan las distintas provincias biogeoquímicas existentes en el Atlántico Sur: ecuatorial, subecuatorial, subtropical y subantártica. Son el frente polar (PF), el frente subantártico (SAF), donde se forma el AAIW, y el frente subtropical (STF), que separa la Corriente Suratlántica (SAC) y el giro subtropical. Estos frentes se observan a lo ancho de todo el Atlántico Sur. Además, en el margen occidental está el frente de las corrientes de Brasil y Malvinas, que transportan Agua Central (SACW) y Agua Modal Subantártica (SAMW), respectivamente, y en el margen oriental el frente de las corrientes de Angola y Benguela (STSEF). Por otra parte, se observa también una gran variedad de corrientes. De sur a norte, primero se encuentra la ACC que circula alrededor de la Antártida en sentido horario. Rodeando el giro subtropical están la SAC como límite sur del giro, la Corriente de Benguela (BeC) que circula cerca del continente africano, la Corriente Surecuatorial (SEC) que fluye hacia el noroeste como límite norte del giro subtropical y, por último cerrando el giro la Corriente de Brasil (BC). Al norte está el giro subecuatorial, cerrado por la Contracorriente Surecuatorial (SEC). Por otra parte, en el margen occidental y próxima al continente sudamericano, fluye hacia el norte la Corriente de Malvinas (MC) que introduce

agua subantártica en el Atlántico Sur. En el margen oriental penetra agua subtropical del Índico a través de la Corriente de Agulhas (AC).

La Corriente de Agulhas transporta agua más salina y de mayor temperatura desde la zona subtropical del Índico al Atlántico Sur (Figura 1.4), mecanismo que se ve intensificado por los filamentos y numerosos remolinos que se sueltan de esta corriente [Duncombe Rae *et al.*, 1996; Garzoli y Gordon, 1996; Lutjeharms y Cooper, 1996], afectando a los balances de calor y salinidad del Atlántico Sur.

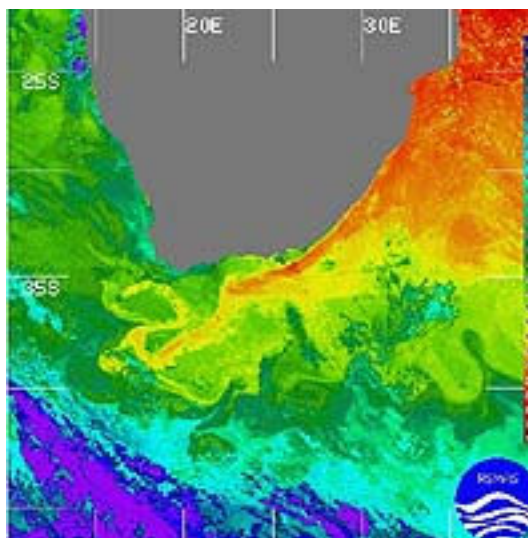


Figura 1.4. Temperatura superficial en la Corriente de Agulhas. Tomada de <http://www.rsmas.miami.edu>

La zona de la confluencia de las corrientes de Brasil y Malvinas (Figura 1.5) también es una región de formación de remolinos debido al encuentro de aguas subantárticas frías, poco salinas y ricas en sales nutrientes que fluyen hacia el norte con la Corriente de Malvinas, con aguas más cálidas, más salinas y con pocas sales nutrientes transportadas por la Corriente de Brasil hacia el sur [Gordon, 1981; 1989; Legeckis y Gordon, 1982; Gordon y Greengrove, 1986; Peterson y Whithworth, 1989; Maamaatuaiahutapu *et al.*, 1992]. Según Legeckis y Gordon [1982], el retorno hacia el norte de la Corriente de Brasil entre 38°S y 46°S debido a fluctuaciones en el transporte de la corriente de Malvinas [Lebedev

y *Nof*, 1996], provoca la formación de estos remolinos anticiclónicos (aproximadamente uno por semana). El agua de origen subtropical que entra en la zona de la confluencia sufre un proceso de enfriamiento muy intenso, lo que afecta al flujo de sal y reduce los niveles de la presión de CO_2 (pCO_2) en superficie, y por tanto se produce un aumento en la captación del CO_2 antropogénico acumulado en la atmósfera [*Maamaatuaiahutapu et al.*, 1994].

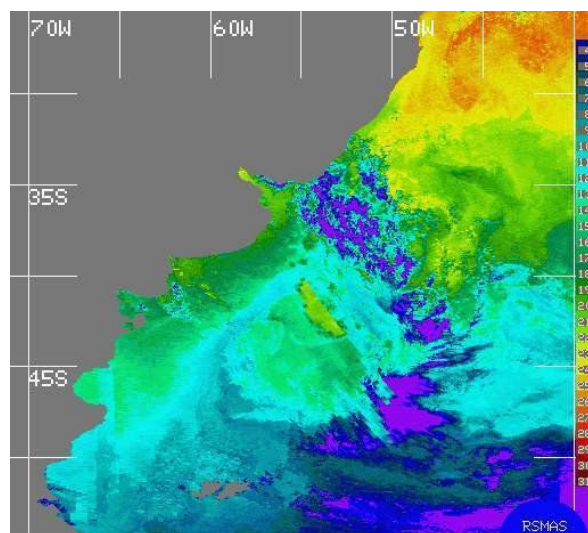


Figura 1.5. Temperatura superficial en la zona de la confluencia de las corrientes de Brasil y Malvinas. Tomada de <http://www.rsmas.miami.edu>

1.2. Caracterización química de las masas de agua

Las variables tradicionalmente utilizadas en Oceanografía Física para trazar la distribución de masas de agua y los regímenes hidrográficos, han sido salinidad, temperatura y oxígeno disuelto [*Broecker y Peng*, 1982; *Reid*, 1989; *Levitus et al.*, 1993]. En este trabajo se complementan con las sales nutrientes y los clorofluorocarbonos (CFCs). Las distribuciones de las sales nutrientes en aguas subsuperficiales dependen de:

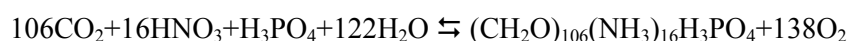
- a) su concentración inicial, determinada por las condiciones meteorológicas e hidrográficas en el lugar y momento de formación,

- b) la ventilación y mezcla de las distintas masas de agua que se forman y/o fluyen a través de la región estudiada, en este caso el Atlántico Sur,
- c) los procesos de degradación del material biogénico, como la oxidación de materia orgánica (a la que se asocia consumo de oxígeno y alcalinidad, producción de CO₂, nitrato y fosfato y descenso de pH) y la disolución de estructuras silíceas (SiO₂) y calcáreas (CaCO₃), que producen silicato y CO₂ respectivamente, consumen alcalinidad y descienden el pH [Broecker y Peng, 1982; Takahashi et al., 1985; Anderson y Sarmiento, 1994],

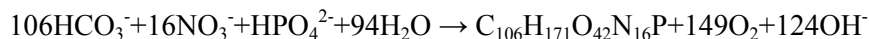
La mayoría de los estudios más recientes en Oceanografía Química del Atlántico Sur se han centrado en la capacidad de este océano de captar el CO₂ antropogénico acumulado en la atmósfera [ej., Gruber, 1998; Holfort et al., 1998; Ríos et al., 2003]. Sin embargo, no se le ha prestado atención a la influencia de la circulación en los patrones espaciales y temporales de mineralización de las sales nutrientes, tanto en lo referente a su estequiometría como a sus tasas de degradación.

1.3. Estequiometría de la degradación del material biogénico

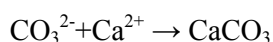
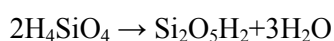
Ya en 1934 Redfield observó que, independientemente de las concentraciones de nitrato y fosfato en el agua de mar, existía una relación constante entre ambas sales nutrientes. El fitoplancton toma del medio marino esos elementos en unas determinadas proporciones, elementos que se vuelven a poner en disolución a la muerte de estos organismos. Los análisis del plancton marino, realizados por Flemming [1940], mostraban que éste tenía una relación C/N/P de 106/16/1. Sin embargo, fue el artículo de Redfield et al. [1963] el que popularizó el concepto de relaciones estequiométricas entre los oceanógrafos. Según estos autores, la fotosíntesis (o la descomposición) del plancton marino produce (o consume) 138 moles de O₂ por cada mol de P, según la reacción:



Sin embargo, actualmente se sabe que esta fórmula química no era correcta al proponer contenidos de oxígeno e hidrógeno demasiado elevados [Anderson, 1995; Fraga *et al.*, 1998; Fraga y Álvarez-Salgado, 2005]. Así estos autores han propuesto la fórmula:



La abundancia de datos de sales nutrientes y oxígeno disuelto ha permitido su utilización para deducir los cocientes estequiométricos durante la oxidación del material biogénico exportado desde la capa fótica hacia los niveles meso- y batipelágico de los océanos [ej. Redfield *et al.*, 1963; Takahashi *et al.*, 1985; Minster y Boulahtid, 1987; Anderson y Sarmiento, 1994]. La composición del material biogénico exportado depende, en primer lugar, de la composición del fitoplancton marino, la cual no tiene por qué ceñirse al valor promedio de $\text{C}_{106}\text{H}_{171}\text{O}_{42}\text{N}_{16}\text{P}$ sino que está determinada por las condiciones hidrográficas de la provincia biogeoquímica en la que se encuentra [Longhurst, 1995]. De este modo, puede decirse que la composición del fitoplancton es una desviación del valor medio obtenido originalmente por Redfield *et al.* [1963], y posteriormente revisado por Anderson [1995] y Fraga *et al.* [1998], a causa de la producción en exceso o defecto de alguno de los principales grupos de moléculas orgánicas que constituyen el fitoplancton marino: carbohidratos, lípidos, proteínas y compuestos de fósforo [Redfield *et al.*, 1963; Laws, 1991; Anderson, 1995; Fraga *et al.*, 1998; Fraga y Álvarez-Salgado, 2005], así como el silicio de las estructuras silíceas (ej. frústulo de diatoméas) y el CaCO_3 de las calcáreas (ej. cocolitos de los cocolitoforales):



En segundo lugar, la composición final del material exportado depende de los procesos que afectan al reciclado de los elementos nutrientes,

esencialmente la diferente labilidad de los compuestos [compuestos de fósforo > proteínas > carbohidratos > lípidos; *Torres-López et al.*, 2005] y su tiempo de residencia en la zona epipelágica, condicionado por el tipo de red trófica dominante (metazoa o microbiana), que a su vez está íntimamente ligado al tamaño del fitoplancton, y éste a los niveles de nutrientes ambientales [oligotrófico o eutrófico; *Sherr y Sherr*, 1988].

Los cocientes estequiométricos son muy útiles en Oceanografía para estimar la utilización o producción de un nutriente a partir de otro. Aunque pueden verse afectados por el consumo preferente de los compuestos más reactivos en las capas más someras, *Anderson y Sarmiento* [1994] llegaron a la conclusión de que no varían significativamente a profundidades >400 m. Según estos autores, la materia orgánica biogénica en forma de grandes agregados (del orden de cm), que se hunde rápidamente (de decenas a cientos de metros por día), es la responsable del consumo de oxígeno en las aguas profundas. Sin embargo, autores como *Li et al.* [2000] consideran que existen cambios notables en los cocientes estequiométricos de mineralización de las sales nutrientes de las aguas profundas que ocupan las distintas cuencas oceánicas. Por último, otros autores [ej. *Shaffer et al.*, 1999] consideran que los cocientes de mineralización varían con la profundidad dentro de cada cuenca oceánica, lo que indicaría que existe un fraccionamiento durante la mineralización de la materia orgánica en sedimentación.

1.4 Tasas de degradación del material biogénico

Los procesos de ventilación, como la mezcla invernal, la mezcla diapícnica o el hundimiento, son muy difíciles de observar directamente, ya que ocurren en momentos y zonas muy concretas. Una forma de salvar esta dificultad consiste en observar variables afectadas por la ventilación [*Jenkins*, 1987].

La tasa de utilización de oxígeno (OUR) se define como el cambio temporal de la utilización aparente de oxígeno ($AOU = O_2\text{sat} - O_2$) a

consecuencia de la respiración de la materia orgánica biogénica. Generalmente, se ha estimado combinando medidas de AOU con estimaciones de la edad aparente del agua, obtenidas a su vez a partir de la concentración de trazadores transitorios como $^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C , $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ o CFCs [Sarmiento y Gruber, 2006]. La aproximación más utilizada ha sido la de dividir directamente el gradiente de AOU entre el gradiente de edad aparente a lo largo de superficies isopícnicas [ej. Jenkins 1987; 1998; Sarmiento et al., 1990; Doney y Bullister, 1992; Reverdin et al., 1993; Warner et al., 1996; Feely et al., 2004]. Otra forma de calcular OURs es mediante modelos de cajas que estimen la ventilación de masas de agua a partir de medidas de $^3\text{H}/^3\text{He}$ y ^{228}Ra [Jenkins, 1980; Sarmiento, 1983; Sarmiento et al., 1990] o de ^{232}Th [Murnane et al., 1990]. Sin embargo, los errores en el cálculo de la edad de las masas de agua a partir de trazadores transitorios son importantes. Las diferencias entre los distintos métodos resultan de las incertidumbres en el cálculo de la edad a partir de varios trazadores, en particular el comportamiento no lineal de la edad durante a la mezcla, ya que la mayor parte de estos trazadores asumen que el flujo es advectivo y con una mínima dispersión. En el caso del $^3\text{H}/^3\text{He}$ o ^{228}Ra , su degradación con el tiempo es exponencial y no lineal [Sarmiento et al., 1990; Robbins et al., 2000]. Por ejemplo, Doney et al. [1993] han demostrado que las edades calculadas a partir del modelo de cajas basado en el tritio son demasiado elevadas, lo que produce valores de OURs menores a los reales, sobre todo en aguas superficiales. Jenkins y Wallace [1992] concluyeron que la mezcla produce una incertidumbre del ~20% en las estimaciones de OUR. Una forma de disminuir las incertidumbres debidas a estas estimaciones de la edad es utilizar varios trazadores con escalas de tiempo diferentes, lo que permite el cálculo de un amplio rango de edades [ej. Hall y Haine, 2002]. Una tercera alternativa para el cálculo de las OURs es la estimación directa de la respiración microbiana en el océano mediante incubaciones *in vitro* de oxígeno [Duarte y Agustí, 1998; Williams, 1998] o mediante la cuantificación de la actividad del sistema de transporte de electrones,

ETS [Aristegui *et al.*, 2003]. El problema de estos métodos *in vitro* es que no son representativos de las escalas espaciales y temporales involucradas en la circulación oceánica.

En esta memoria se ha mejorado el cálculo de las tasas de mineralización, utilizando un método alternativo basado en el análisis objetivo por optimización multiparamétrica de masas de agua (OMP; ver sección 3.4).

1.5 El programa WOCE

En la última década del siglo XX se prestó gran atención a la circulación general oceánica y su influencia sobre la regulación del clima. A este efecto se diseñó el Experimento de Circulación Oceánica Global (WOCE, World Ocean Circulation Experiment; <http://www.soc.soton.ac.uk/OTHERS/woceipo/ipo.html>; <http://whpo.ucsd.edu/>; <http://www.ewoce.org/>) que se articuló a través de varios programas, entre ellos el Programa Hidrográfico (WHP, WOCE Hydrographic Program), en el que se recogieron muestras de todos los océanos siguiendo secciones previamente consensuadas. También se desarrollaron sofisticados modelos numéricos, que se usarán para interpretar las observaciones y predecir el estado futuro de los océanos.

El objetivo del WOCE era conocer la circulación general oceánica con alta resolución espacial y temporal. El Programa Hidrográfico se encargó de dar forma a esa idea a través de un muestreo intensivo, tanto en la vertical (tomándose muestras cada 300 m como máximo) como en la horizontal (la separación entre estaciones fue menor de 50 km). Las características generales de la circulación oceánica se conocían con anterioridad, pero fue necesario esperar hasta la última década del siglo XX para aumentar su resolución espacial y temporal. Con el programa WOCE se dispuso de los medios técnicos (CTD, roseta, buques oceanográficos, métodos analíticos) para evaluar y, finalmente, comprender la importancia de los océanos sobre la regulación del clima, y para valorar futuros cambios. WOCE fue una parte del Programa de Investigación del

Clima Global (World Climate Research Program, WCRP) y continúa siendo el experimento oceanográfico más ambicioso llevado a cabo hasta la fecha.

Aproximadamente unos 30 países participaron en el programa de observación, utilizando barcos para realizar los transectos o secciones y empleando instrumentos de fondeo y de deriva. Las observaciones también se hicieron a partir de sensores instalados en satélites. El trabajo de campo tuvo lugar entre 1990 y 1998, a esta fase le siguió otra de análisis, interpretación, modelado y síntesis (AIMS), la cual continuó oficialmente hasta finales del 2002.

Dos de estas secciones (la A14 en el Sureste Atlántico, y la A17 en el Suroeste Atlántico; Figura 1.6) son el objeto de estudio de este trabajo.

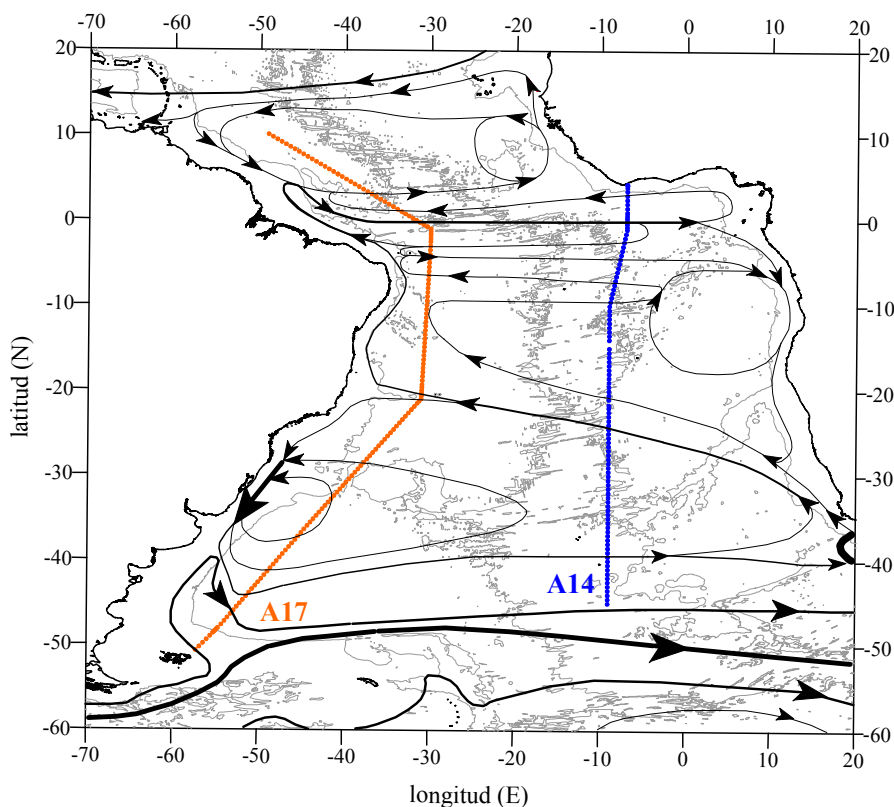


Figura 1.6. Secciones A14 y A17 del programa WOCE.

1.6. Objetivos de esta tesis doctoral

El principal objetivo de esta tesis es revelar la influencia de la ventilación, circulación y mezcla de las masas de agua que se forman y/o fluyen por el Atlántico Sur sobre: 1) la variabilidad de las tasas de mineralización del material biogénico, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica; y 2) la importancia del fraccionamiento durante la degradación de dicho material. Para separar el papel de los procesos físicos y biogeoquímicos en la distribución de las variables químicas se ha desarrollado un método objetivo de análisis multiparamétrico por mínimos cuadrados de las masas de agua del Atlántico Sur (OMP). Este método cuantifica las proporciones de los distintos tipos de agua que se mezclan para componer una determinada muestra [ej. *Mackas et al.*, 1987; *Tomczak*, 1981] minimizando los residuales de las ecuaciones lineales de mezcla para variables conservativas y no conservativas, de manera que se conserve la masa y la contribución de cada tipo de agua sea positiva. A partir de los resultados del OMP se propone un método alternativo para estimar las tasas de utilización de oxígeno (OURs) usando la concentración de CFCs (para calcular la edad) y la utilización aparente de oxígeno (AOU) de cada muestra de agua. Además, también se utiliza un ajuste lineal por mínimos cuadrados alternativo para el cálculo de las pendientes de las regresiones lineales. Por último, utilizando un análisis de mezcla para aquellas muestras con una proporción $\geq 50\%$ de cada masa de agua, combinado con el modelo estequiométrico propuesto por *Fraga et al.* [1998] se cuantifica la importancia del fraccionamiento durante la degradación de la materia orgánica.

La estructura de esta memoria es la siguiente: después de esta introducción (Capítulo 1), en primer lugar se explica como se prepararon las bases de datos con las que se trabaja en esta memoria, desde la toma de muestras hasta los métodos analíticos y de control de calidad empleados durante las campañas oceanográficas (Capítulo 2). A continuación (Capítulo 3) se describen los métodos numéricos empleados: el método inverso desarrollado para calcular

el porcentaje de cada una de las masas de agua presentes en el Atlántico Sur, el cálculo de la edad, la separación de las componentes física y biogeoquímica de las variables químicas, y el cálculo de ordenadas y pendientes de las regresiones lineales y el modelo estequiométrico para calcular los cocientes y las tasas de mineralización. A partir de los resultados obtenidos se hace una descripción de la circulación del Atlántico Sur en base a las campañas estudiadas (Capítulo 4). En los dos capítulos siguientes se exponen los resultados del los análisis de la estequiometría (Capítulo 5) y las tasas de degradación (Capítulo 6) del material biogénico. Por último, se incluye un capítulo con las conclusiones más importantes que se pueden extraer de este estudio (Capítulo 7), para terminar con el listado de referencias citadas en la memoria.

2. BASES DE DATOS:
MUESTREO,
TÉCNICAS ANALÍTICAS Y
CONTROL DE CALIDAD

Los datos de campo utilizados en esta memoria se recogieron durante las campañas CITHER 2 y CITHER 3, cuyas características principales se resumen en la Tabla 2.1 y su localización geográfica en la Figura 2.1.

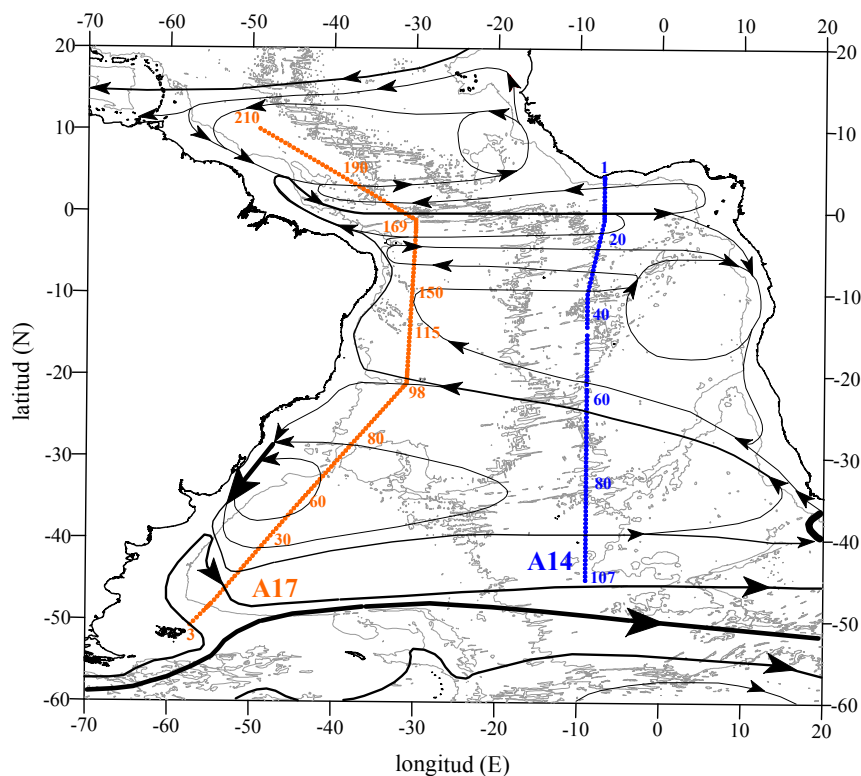


Figura 2.1. Secciones A14 y A17 del programa WOCE.

La campaña CITHER 2 consta de una línea principal (sección A17) desde 52°S hasta 10°N a 600 km del talud continental de América del Sur (Figura 2.1) y de tres líneas transversales a 35°S, 13°S y 10°N. La campaña CITHER 3 consta de dos partes, la primera (sección A14) a lo largo de ~9°W, es decir, al este de la Dorsal Mesoatlántica, desde 4°N hasta 45°S, y la segunda (sección A13) a lo largo de ~5°E. En esta memoria solamente se utilizarán los datos de la sección principal de la campaña CITHER 2 (sección A17, 161 estaciones), y los de la primera parte de la campaña CITHER 3 (sección A14, 106 estaciones). En todas las estaciones

se midieron las variables hidrográficas y geoquímicas recomendadas por el Programa Hidrográfico del WOCE, desde la superficie hasta el fondo.

Tabla 2.1. Características principales de las campañas.

Campaña	CITHER 2	CITHER 3
Sección	A17	A14
Fechas	04/01-21/03 1994	11/01-16/02 1995
Barco	B/O Maurice Ewing	B/O Atalante
Armador	Lamont Doherty Earth Observatory Universidad de Columbia (EEUU)	IFREMER (Francia)
Localización	600 km costa este América del sur 52°S-10°N	~ 9°W costa oeste África 4°N-45°S
n° estaciones	235	107

Utilizando una sonda CTD del tipo Neil-Brown Mark IIIB (n° de serie 2521 en CITHER 2 y 2782 en CITHER 3) se obtuvieron perfiles continuos de conductividad (\equiv salinidad), temperatura, oxígeno y presión (\equiv profundidad). Se recogieron muestras discretas en botellas de PVC de 8 litros de capacidad con cierre de tipo Niskin, colocadas en una roseta PASH 6000, construida en el LPO ('Laboratoire de Phisique des Océans', IFREMER-Brest). El orden de muestreo fue el siguiente: CFCs, helio, oxígeno disuelto, carbono inorgánico disuelto, alcalinidad, pH, sales nutrientes, tritio y salinidad. Las botellas se cerraron durante el ascenso de la roseta. La diferencia máxima entre dos niveles de cierre de botellas fue de 300 m. Una vez a bordo, se recogieron muestras de cada botella para los diferentes análisis (32 botellas en CITHER 2 y 30 botellas en CITHER 3).

En las botellas más cercanas al fondo se colocaron tres termómetros de inversión del tipo SIS para calibrar la medida de la temperatura de la sonda CTD.

Para estimar el error de muestreo, en cada estación se cerraron dos botellas a la misma profundidad. Estos duplicados se realizaron a distinta profundidad en cada estación para cubrir toda la columna de agua. Además, en la estación 45 de la sección A14 y en las estaciones 42, 116 y 211 de la sección A17

todas las botellas se cerraron a la misma profundidad para estudiar la reproducibilidad en las medidas.

A continuación se describen brevemente los métodos analíticos utilizados. Para mayor detalle se deben consultar los manuales de ambas campañas [*Recueil de données, Campagne CITHER 2*, 1995 y 1996; *Recueil de données, Campagne CITHER 3*, 1996 y 1998].

2.1. Salinidad

Las muestras para el análisis de salinidad se recogieron en botellas de 125 ml cerradas con tapones de caucho. Se almacenaron en el laboratorio-contenedor de análisis a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Los análisis se efectuaron entre 20 y 30 horas después del muestreo, una vez estabilizadas térmicamente. Conviene recordar que los rangos de temperatura *in situ* del agua recogida oscilaron entre 0.8°C y 29.1°C en la sección A14, y entre -0.2°C y 28.8°C en la sección A17.

La salinidad de las muestras se determinó a partir de medidas de conductividad con la ecuación PSS78 [‘practical salinity scale 1978’; UNESCO, 1981]. El salinómetro, un PORTASAL, se calibró utilizando ampollas de Agua Normal (lote P125, $K_{15} = 0.99982$ para CITHER 3; lote P123, $K_{15} = 0.99994$ para CITHER 2) certificadas por el distribuidor oficial ‘Ocean Scientific’ (Wormley, Inglaterra). La temperatura del baño termostático del salinómetro se mantuvo a 21°C en ambas campañas.

El salinómetro se calibraba antes de empezar el lote de análisis de cada día, y, después de analizar cada estación, se verificaba la calibración con una nueva ampolla de Agua Normal. La célula de medida se enjuagaba tres veces para cada muestra y se realizaban 2-3 lecturas de la misma. A continuación de cada lectura se hacía un nuevo lavado de la célula.

Las muestras de ambas campañas se analizaron con el mismo salinómetro. La estabilidad del aparato fue muy buena y en pocas ocasiones fue necesario ajustar la calibración. La salinidad del Agua Normal varió como máximo 0.0009 (CITHER 3) y 0.0010 (CITHER 2) después de un día de análisis

(unas 130 muestras). En caso de ser necesario, las medidas de salinidad se corrigieron asumiendo una deriva lineal.

En la estación 45 (A14), donde todas las botellas se cerraron a la misma profundidad, la salinidad se desvió como máximo ± 0.004 del valor medio y la desviación típica fue inferior a ± 0.002 . Para aquellas estaciones de la sección A14 en las que se cerraron dos botellas a la misma profundidad, en el 52% de los casos la diferencia de salinidad entre las dos botellas fue inferior a ± 0.001 y en el 88% inferior a ± 0.003 .

En el caso de las estaciones 1, 2, 42, 116, 117 y 211 (A17), donde todas las botellas se cerraron a la misma profundidad, la salinidad se desvió como máximo ± 0.004 del valor medio y la desviación típica obtenida para cada una de las series indica que la reproducibilidad de las medidas de salinidad fue inferior a ± 0.002 , en el caso de muestras de una masa de agua homogénea. En cuanto a las botellas duplicadas de la sección A17, en el 41% de los casos la diferencia de salinidad fue inferior a ± 0.001 , y en el 83% inferior a ± 0.003 .

Los análisis de salinidad fueron realizados por personal del LPO.

2.2. Oxígeno disuelto

Las muestras para el análisis del oxígeno disuelto se recogieron en frascos de 120 ml y su temperatura se midió en el momento de llenarlos. Se mantuvieron a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, analizándolas después de 4 horas para permitir que se formara cuantitativamente el precipitado de Mn(III), y antes de 24 horas para impedir que éste se degradara. El método utilizado para obtener la concentración de oxígeno disuelto fue el clásico Winkler, siguiendo las recomendaciones del '*WOCE Operations Manual*' [1991]. Las valoraciones se realizaron con tiosulfato sódico a punto final determinado con un electrodo de platino.

Los resultados de la estación 45 (A14) indican que las medidas de oxígeno se desviaron $\pm 0.65 \mu\text{mol kg}^{-1}$ del valor medio. Además se observó que, para la totalidad de las botellas duplicadas, el 52% de las diferencias de oxígeno fueron menores de $\pm 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y el 86% menores de $\pm 0.65 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Los resultados de las estaciones 1, 42, 116, 117 y 211 (A17) indican que las medidas de oxígeno se desviaron $\pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ del valor medio. También se observa que para la totalidad de las botellas duplicadas el 43% de las diferencias de oxígeno fueron inferiores a $\pm 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y el 78% menores de $\pm 0.65 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Al igual que los de salinidad, estos análisis fueron realizados por personal del LPO.

2.3. Sales nutrientes

Las muestras se recogieron en botes de polietileno de 50 ml y se analizaron tan pronto como fue posible. En el caso de transcurrir más de una hora, las muestras se conservaban en la oscuridad a 4°C. En cualquier caso, los análisis se completaron antes de transcurridas 12 horas de su recogida.

Los análisis de sales nutrientes fueron realizados por personal del Instituto de Investigaciones Marinas (IIM), mediante análisis en flujo continuo segmentado con autoanalizadores TECHNICON AAII®. Se obtuvieron simultáneamente las concentraciones de nitrato+nitrito (a partir de ahora nitrato), fosfato y silicato.

2.3.1. Métodos

La determinación del nitrato, fosfato y silicato se llevó a cabo siguiendo los métodos descritos por *Hansen y Grasshoff* [1983], con la diferencia de que todos los reactivos con amonio se sustituyeron por sales sódicas. El cambio más significativo afectó a la disolución tampón utilizada en la determinación de nitrato.

El nitrato se reduce a nitrito, y posteriormente se hace reaccionar con N-(1-naftil)-etilendiamina (NED) y sulfanilamida en medio ácido para formar un colorante azoico que absorbe a 543 nm. La reducción del nitrato se realiza en una columna de 5.4 cm³ rellena de gránulos de cadmio recubiertos de cobre. El rendimiento de la reducción se verifica mediante la comparación de las señales

producidas por patrones de nitrato y nitrito de concentración similar. La columna de Cu/Cd se reactivó tres veces durante cada una de las dos campañas, cuando el rendimiento se hizo menor del 90%. Se utilizó como disolución tampón una mezcla de ácido cítrico y citrato sódico [Mouriño y Fraga, 1985], en lugar de cloruro amónico.

El silicato se hace reaccionar con molibdato sódico, para producir ácido β -1:12 silicio-molibdico. Debido a que dicho ácido es inestable y tiene una absorbancia molar baja, se reduce a un poliácido azulado que tiene una absorbancia molar mucho más alta a 660 nm. Se utiliza ácido ascórbico como reductor. Además, se añade ácido oxálico para evitar posibles interferencias debido a la formación de 1:12 poliácidos similares con fosfato y arseniato. El ácido oxálico descompone los ácidos fósforo-molibdico y arsénico-molibdico que se forman. La reacción se termostata a 37°C para reducir el efecto de los cambios de temperatura sobre la velocidad de reacción.

En el caso del fosfato, la reacción de determinación es la misma que la del silicato: se hace reaccionar con molibdato sódico en medio ácido. Bajo estas condiciones se forma un complejo azul de fósforo-molibdeno, detectable a 880 nm. Al igual que en el caso del silicato la reacción se realizaba a 37°C, utilizando ácido ascórbico como agente reductor.

2.3.2. Calibración

Los patrones primarios para nitrato, fosfato y silicato se prepararon a partir de KNO_3 , KH_2PO_4 y NaSiF_6 respectivamente. Las disoluciones primarias se prepararon con agua milli-Q mezclando los tres patrones primarios. No se añadió ningún conservante, simplemente se mantuvieron en la oscuridad a 4°C. Por último, se prepararon los patrones secundarios disolviendo distintos volúmenes de las disoluciones primarias en agua de mar con baja concentración de nutrientes ('Low Nutrient SeaWater', LNSW), filtrada a 0.45 μm \varnothing , para calibrar simultáneamente los tres canales, en los rangos de concentración encontrados

normalmente en la zona de estudio. Estos patrones secundarios se preparaban cada dos días y se conservaban en la oscuridad a 4°C.

También se preparó un patrón primario de nitrito disolviendo NaNO_2 en agua milli-Q y patrones secundarios mezclando los patrones primarios de nitrito y fosfato. La eficiencia diaria de la columna de Cu/Cd se comprobó analizando estos patrones secundarios diluidos en LNSW.

Las absorbancias obtenidas con los sistemas de análisis en flujo continuo segmentado, sistemáticamente mayores que las obtenidas con los métodos manuales [*Hansen y Grashoff*, 1983], son debidas a la diferencia de índice de refracción entre el agua de mar y el agua milli-Q. Cuando se usan cubetas de flujo continuo de cristal soplado, el cambio en el índice de refracción al pasar de agua milli-Q al agua de mar provoca dispersión de la luz, con el consiguiente cambio de la señal óptica [*Froelich y Pilson*, 1978]. Para resolver este problema, se preparó un blanco con aproximadamente el mismo índice de refracción que la LNSW, disolviendo 35 g de NaCl, calcinado a 600°C, en un litro de agua milli-Q. Durante la calcinación, se elimina totalmente el nitrato y el amonio, mientras que el silicato se polimeriza transformándose en una forma no reactiva. Sin embargo, el cloruro sódico calcinado aún presenta un contenido residual en fosfato. Por esta razón, para el fosfato se utilizó el método descrito por *Álvarez-Salgado et al.* [1992] para corregir el efecto del índice de refracción, que consiste en la eliminación del fósforo disuelto con hidróxido férrico.

2.3.3. Reproducibilidad

La precisión recomendada por WOCE es del 0.2% de la concentración máxima de silicato ($0.22 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la sección A14; $0.30 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la sección A17); el 0.2% de la concentración máxima de nitrato ($0.08 \mu\text{mol kg}^{-1}$, A14 y A17) y el 0.4% de la concentración máxima de fosfato ($0.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$, A14 y A17).

La Tabla 2.2 muestra la media del valor absoluto de las diferencias entre muestras de pares de botellas que se cerraron a la misma profundidad. Los valores

obtenidos para el coeficiente de variación referido a la concentración máxima (CV cm %) fueron menores que los exigidos por WOCE.

Tabla 2.2. Media del valor absoluto de las diferencias entre muestras de botellas cerradas a la misma profundidad ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) para la A14 y la A17. CV cm (%) es el coeficiente de variación referido a la concentración máxima.

	Nitrato A14/A17	Fosfato A14/A17	Silicato A14/A17
Valor absoluto de la diferencia	0.05 / 0.05	0.004 / 0.004	0.09 / 0.09
CV cm (%)	0.13 / 0.12	0.16 / 0.16	0.08 / 0.06
Requerimientos de WOCE	0.2 / 0.2	0.4 / 0.4	0.2 / 0.2

En la sección A14, las distribuciones del valor absoluto de las diferencias entre muestras de botellas cerradas a la misma profundidad no muestran ninguna tendencia para nitrato, fosfato o silicato.

En la sección A17 no se observa ninguna tendencia para nitrato y fosfato, pero en el caso del silicato, al comienzo de la campaña se encontró una mayor dispersión, debido probablemente a los cambios en la temperatura del laboratorio de análisis, ya que las medidas de silicato dependen de la temperatura. Durante el resto de la campaña un estricto control de la temperatura del laboratorio hizo que la dispersión disminuyera.

Las distribuciones de frecuencia (%) del valor absoluto de las diferencias en la sección A14 (Figura 2.2) siguen la distribución normal esperada con un ~80% de las muestras duplicadas por debajo de $0.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para el nitrato, $0.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para el fosfato y $0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para el silicato. En el caso de la sección A17, el 82% de las muestras está por debajo de $0.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para el nitrato, el 92% de las muestras por debajo de $0.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para el fosfato y el 82% de las muestras por debajo de $0.15 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para el silicato (Figura. 2.3).

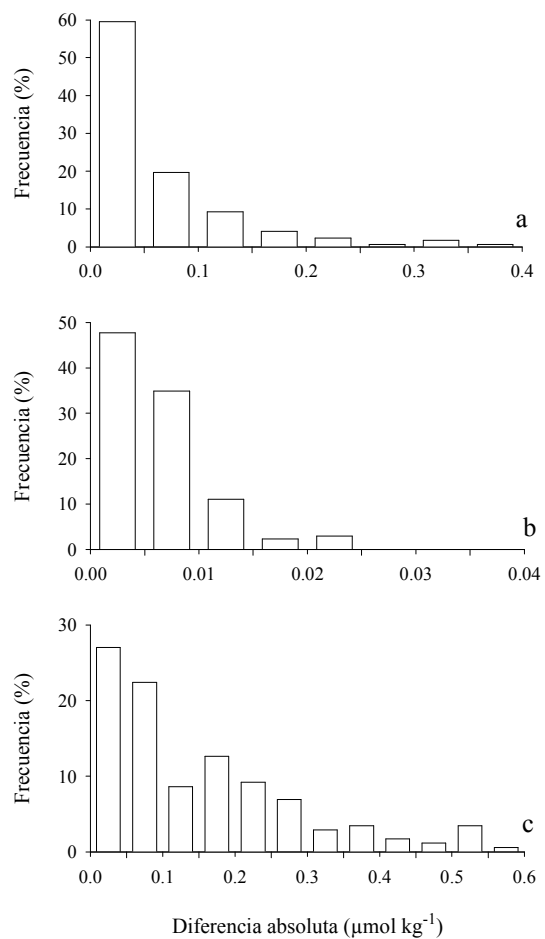


Figura 2.2. Distribuciones de frecuencia (%) del valor absoluto de las diferencias en la sección A14, a) nitrato; b) fosfato; c) silicato.

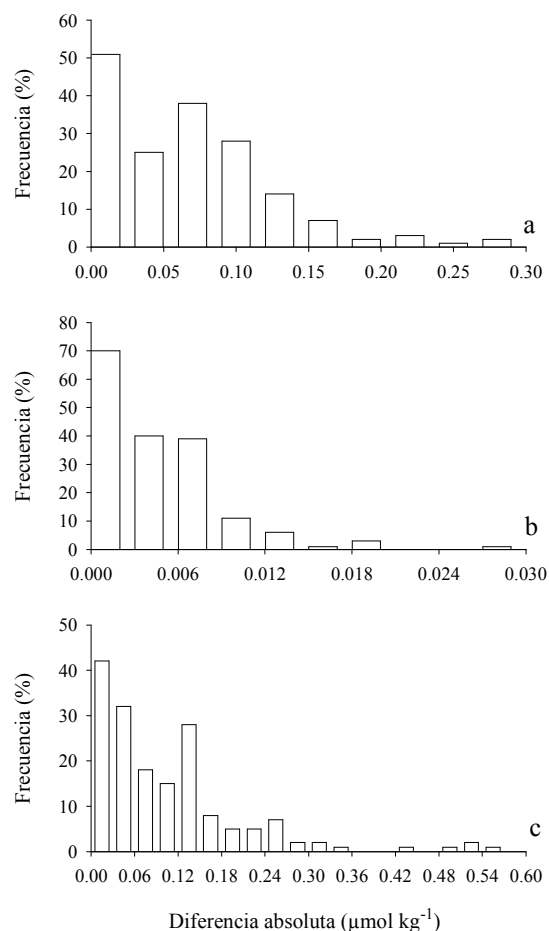


Figura 2.3. Distribuciones de frecuencia (%) del valor absoluto de las diferencias en la sección A17, a) nitrato; b) fosfato; c) silicato.

Los resultados de la estación 45 (A14) y de las estaciones 42, 116 y 211 (A17), donde todas las botellas se cerraron a la misma profundidad, se muestran en la Tabla 2.3. Para la estación 45 la desviación estándar (DE) para el nitrato fue $<0.07 \mu\text{mol kg}^{-1}$, para el fosfato $<0.004 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y para el silicato $<0.25 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Para las estaciones 42, 116 y 211 la DE para el nitrato fue $<0.07 \mu\text{mol kg}^{-1}$, para el fosfato $<0.004 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y para el silicato $<0.30 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El CV cm % cumplió las exigencias del programa hidrográfico de WOCE para las tres sales nutrientes.

Tabla 2.3. Resumen de la concentración media, desviación estándar (DE), coeficiente de variación (CV) y coeficiente de variación con respecto a la concentración máxima (CV cm) de las medidas de nutrientes en las estaciones de control de calidad. Estación 45, A14; estaciones 42, 116 y 211, A17.

	Estación	Media	DE	CV	CV cm
Nitrato	45 (A14)	22.92	0.07	0.29	0.18
	42 (A17)	23.68	0.07	0.31	0.17
	116 (A17)	21.25	0.07	0.32	0.17
	211 (A17)	21.05	0.03	0.13	0.07
Fosfato	45 (A14)	1.511	0.004	0.28	0.16
	42 (A17)	1.591	0.004	0.24	0.16
	116 (A17)	1.433	0.006	0.41	0.24
	211 (A17)	1.391	0.005	0.35	0.20
Silicato	45 (A14)	45.48	0.27	0.60	0.25
	42 (A17)	48.65	0.30	0.62	0.20
	116 (A17)	37.58	0.17	0.46	0.13
	211 (A17)	34.67	0.23	0.66	0.15

2.3.4. Validación de las medidas

Se realizó una comparación con datos históricos, pertenecientes a las campañas TTO y SAVE. SAVE ('South Atlantic Ventilation Experiment') fue un programa desarrollado por los EEUU entre 1987 y 1988, y TTO ('Transient Tracers in the Ocean') fue un programa desarrollado también por los EEUU entre 1982 y 1983. Las estaciones comparadas están muy próximas geográficamente. En el caso de la sección A17, las estaciones comparadas fueron la 15 (183-SAVE4), 86 (116-SAVE3), 149 (19-SAVE1), 153 (125-TTO), 195 (61-TTO) y 210 (22-TTO). Para la sección A14 se compararon las estaciones 44, 75 y 89 con las estaciones 77 (SAVE2), 134 (SAVE3) y 209 (SAVE4), respectivamente.

Las concentraciones de nitrato se solapan con los datos históricos en todas las estaciones comparadas de la sección A14 (Figura 2.4). Las diferencias no son significativas y están dentro de las exigencias del WOCE. Sin embargo, en la sección A17 (Figura 2.5) se observan diferencias entre las estaciones 125 (TTO) y 153 (A17), a profundidades en las que la masa de agua predominante es el Agua Profunda Nortatlántica (NADW). Estas diferencias son del orden de $3 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Por otra parte, la Figura 2.6 muestra que en la estación 183 (SAVE4) las concentraciones de nitrato son menores ($0.69 \mu\text{mol kg}^{-1}$) que en la estación 15 (A17), para profundidades mayores de 4000 m.

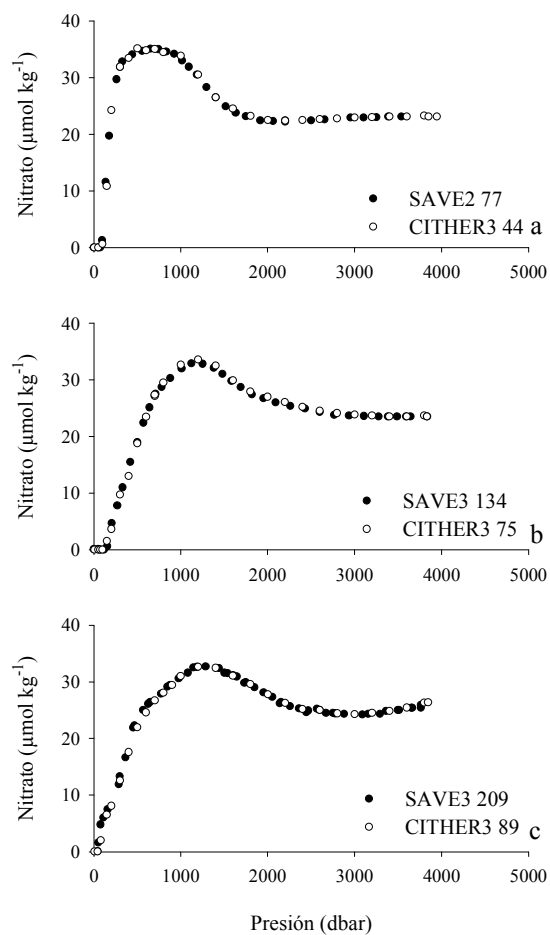


Figura 2.4. Comparación de las concentraciones de nitrato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER3 (A14) y SAVE.

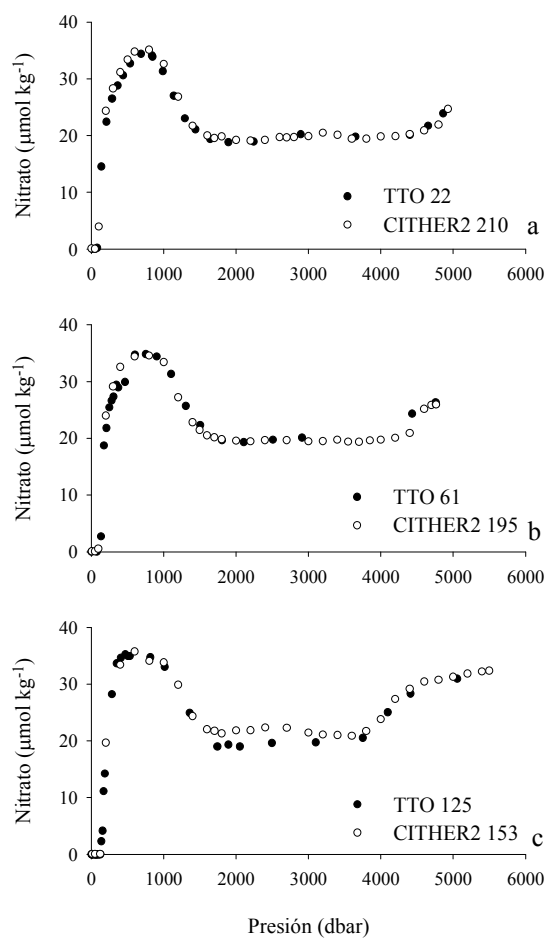


Figura 2.5. Comparación de las concentraciones de nitrato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER2 (A17) y TTO.

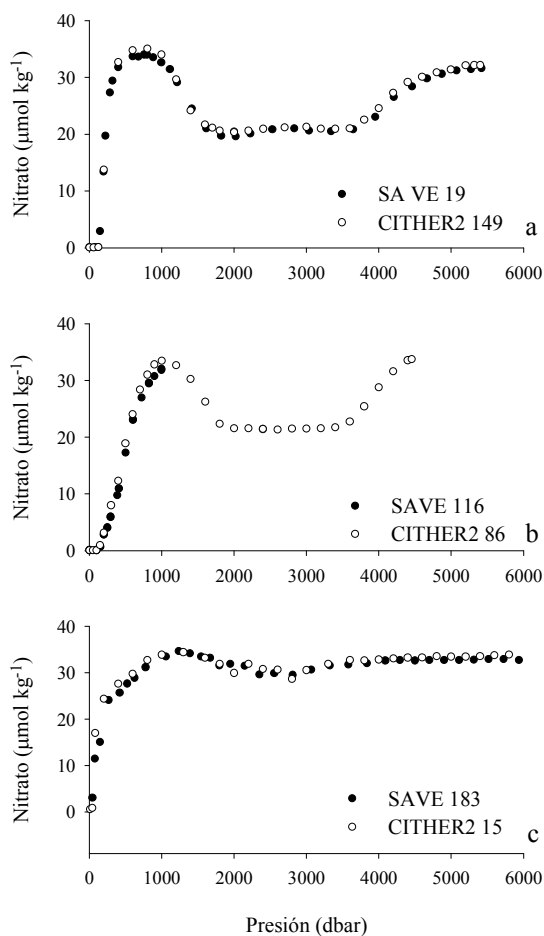


Figura 2.6. Comparación de las concentraciones de nitrato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER2 (A17) y SAVE.

En cuanto al fosfato (Figura 2.7, A14; Figuras 2.8 y 2.9, A17) la concordancia con los datos históricos es buena, excepto para la estación 44 (A14) y la estación 15 (A17). La estación 77 de SAVE 2 muestra valores más altos de fosfato que la estación 44 en toda la columna de agua, sugiriendo una discrepancia en la estimación del blanco. La diferencia es de $0.04 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para profundidades mayores de 2000 m. Como en el caso del nitrato, por debajo de

4000 m los valores de fosfato para la estación 183 (SAVE4) son menores ($0.05 \mu\text{mol kg}^{-1}$) que los de la estación 15 (A17).

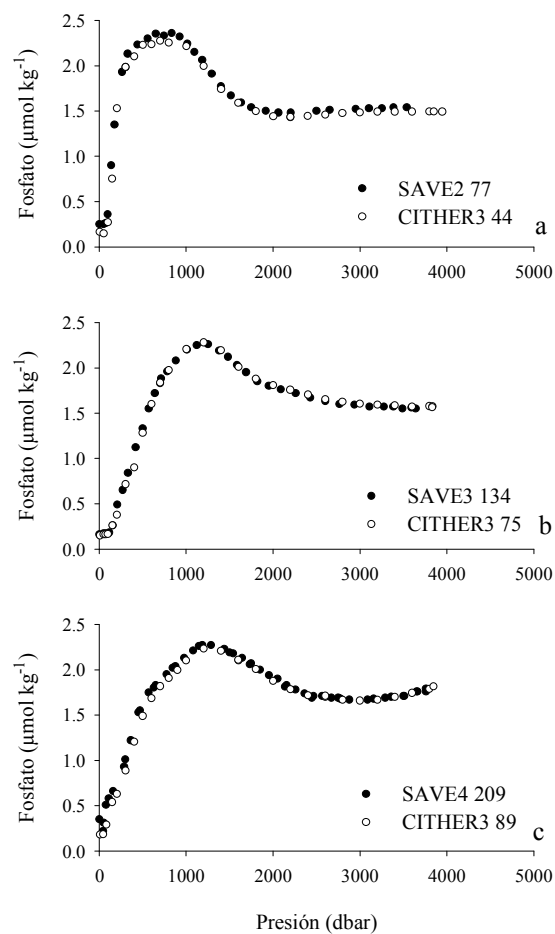


Figura 2.7. Comparación de las concentraciones de fosfato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER3 (A14) y SAVE.

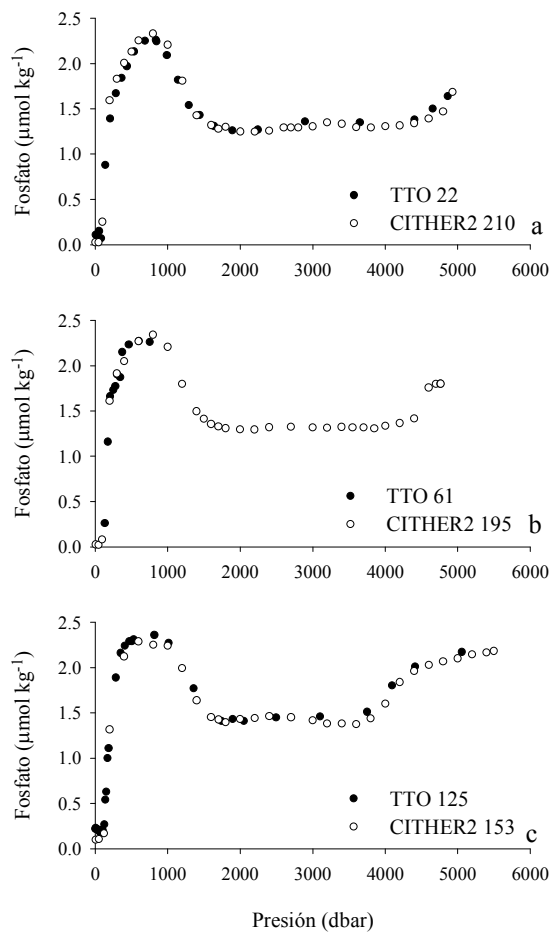


Figura 2.8. Comparación de las concentraciones de fosfato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER2 (A17) y TTO.

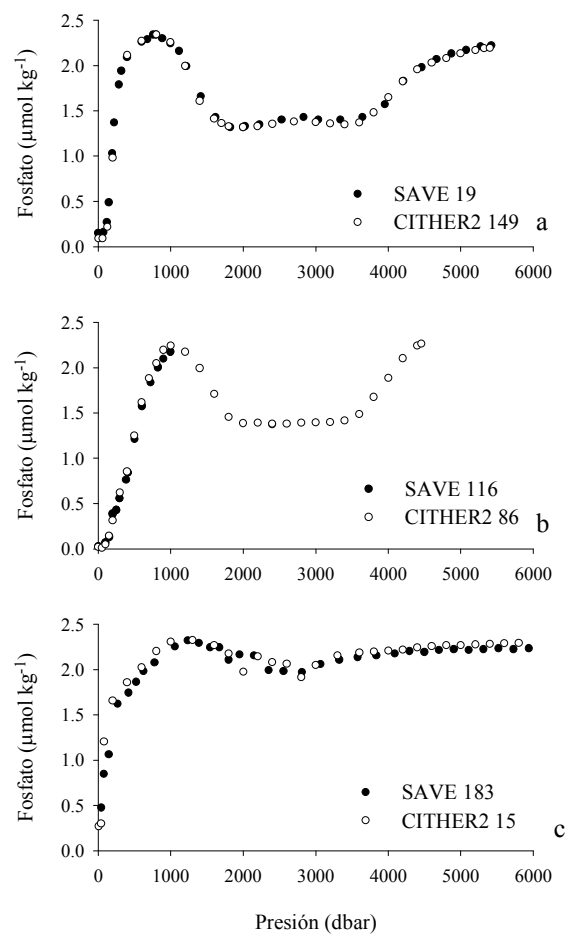


Figura 2.9. Comparación de las concentraciones de fosfato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER2 (A17) y SAVE.

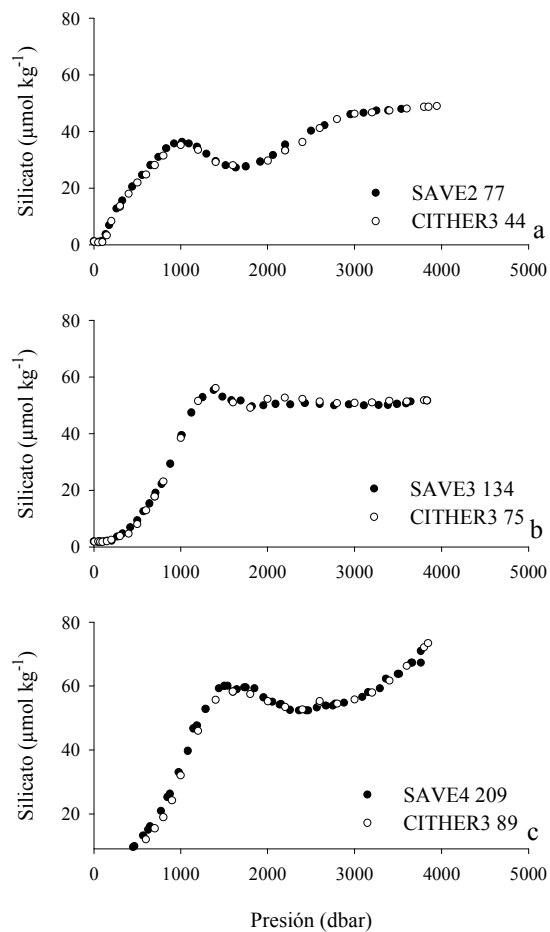


Figura 2.10. Comparación de las concentraciones de silicato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER3 (A14) y SAVE.

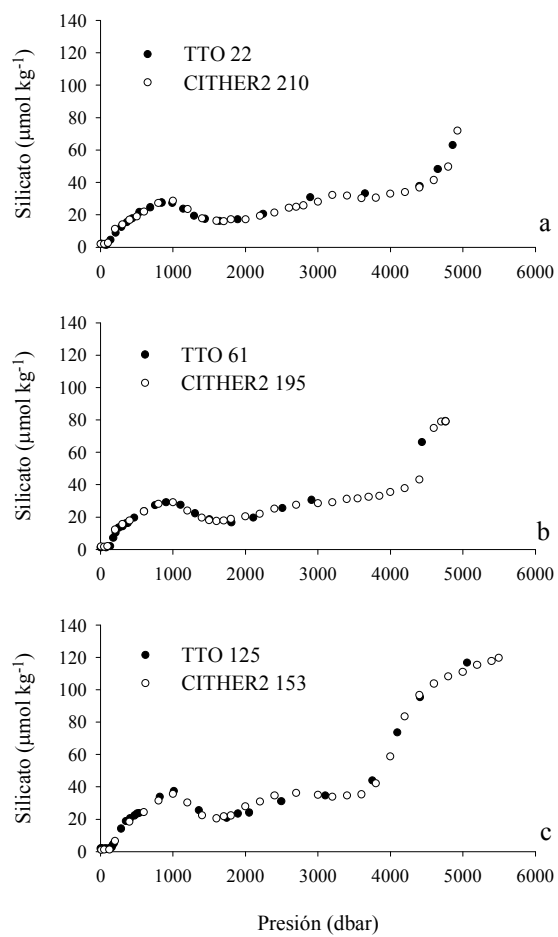


Figura 2.11. Comparación de las concentraciones de silicato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER2 (A17) y TTO.

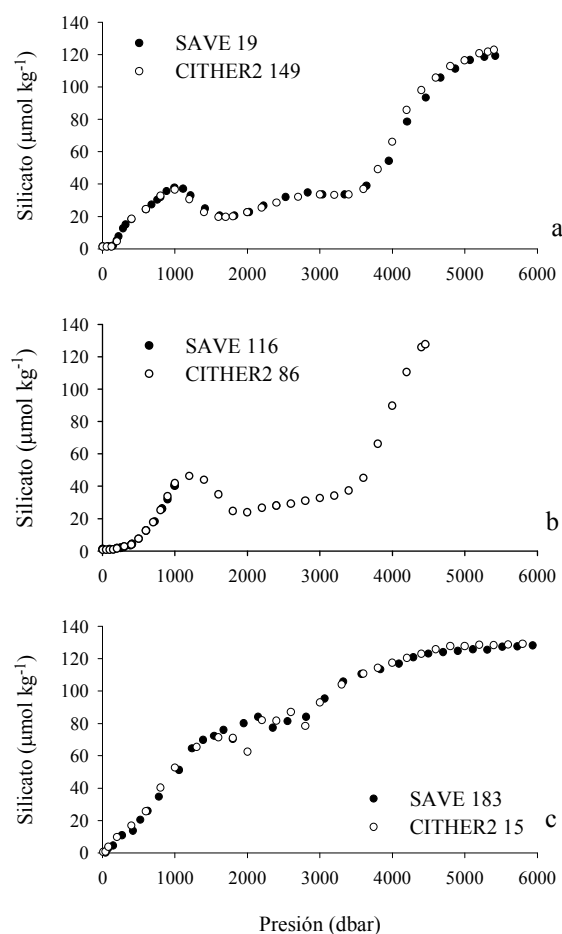


Figura 2.12. Comparación de las concentraciones de silicato en estaciones próximas geográficamente de las campañas CITHER2 (A17) y SAVE.

Para el silicato (Figura 2.10, A14; Figuras 2.11 y 2.12, A17) los datos no muestran ninguna desviación significativa con los históricos. La coherencia se mantiene en toda la columna de agua.

2.4. Clorofluorometanos (CFCs)

La determinación de las concentraciones de los CFCs en agua de mar (de $8 \cdot 10^{-12}$ mol kg⁻¹ en las aguas superficiales más frías a 10^{-15} mol kg⁻¹ en las aguas profundas) y en la atmósfera (~260 ppt CFC11; ~510 ppt CFC12; *Walker et al.*,

2000) es particularmente difícil debido a que se encuentran en concentraciones muy bajas y es habitual que surjan problemas de contaminación a causa de la utilización de estos compuestos en estado puro en aerosoles, sistemas de refrigeración, espumas, etc. Para evitar la contaminación se tomaron precauciones a todos los niveles: limpieza y descontaminación del material antes de su utilización, elección de materiales “no contaminantes”, elección del laboratorio de análisis y control de las concentraciones de los freones en las salas utilizadas.

Las botellas oceanográficas se lavaron a alta presión con detergente DEACON. Las gomas de cierre se reemplazaron por muelles de acero inoxidable con molibdeno que se unieron a las tapas de las botellas con hilo de nylon. Los muelles se lavaron con alcohol. Las juntas de goma de las botellas, el hilo de nylon y las juntas de las llaves se esterilizaron al vacío a 60°C, 12 horas como mínimo, para eliminar cualquier traza de CFCs. La silicona de los grifos de las botellas se eliminó con alcohol al inicio de la campaña. Las jeringas de muestreo, de vidrio, tienen un cierre de metal en la punta, asegurado con una llave que impide el intercambio con el exterior. Como estas llaves estaban engrasadas, se desmontaron y se limpiaron con acetona y alcohol.

El control de la calidad del aire y la ventilación del laboratorio con aire limpio marino, permitieron mantener las concentraciones de CFCs en el laboratorio dentro de unos rangos adecuados para realizar los análisis en las mejores condiciones (410-740 ppt de CFC11, 620-680 ppt de CFC12).

Estos análisis corrieron a cargo de personal del LODYC (‘Laboratoire d’Oceanographie Dynamique et de Climatologie’, Universidad de París).

2.4.1. Método

Las muestras de agua de mar para el análisis de CFCs se recogieron de las botellas oceanográficas en jeringas de vidrio de 100 ml. A continuación, se sumergieron en tanques por los que circulaba agua de mar, situados cerca de la roseta, mientras no se analizaron (máximo 8 horas). Las muestras de aire atmosférico se recogieron de cara al viento, usando el mismo tipo de jeringas, y se analizaron inmediatamente.

La medida de los CFCs disueltos en el agua de mar se realizó a bordo mediante cromatografía en fase gaseosa siguiendo el método descrito por *Bullister y Weiss* [1988]. Los gases disueltos en una alícuota de 30 ml se arrastran haciendo burbujear un gas portador (95% Argón / 5% CH₄). Los CFCs extraídos de las muestras de agua de mar y los contenidos en las muestras atmosféricas se someten a -40°C durante 4 minutos en una columna del tipo Porasil C – Porapak T. Posteriormente se calientan a 100°C, tras lo cual el CFC11 y el CFC12 se separan y miden por cromatografía en fase gaseosa con un detector de captura de electrones (GC 8A Shimadzu).

En la sección A17 se analizaron 6756 muestras de agua de mar, de las cuales 172 eran pares de botellas cerradas a la misma profundidad y 6 estaciones de prueba en las que todas las botellas se cerraron a la misma profundidad (supuestamente libre de CFCs). También se recogieron 288 muestras de aire. En la sección A14 se analizaron 3048 muestras de agua de mar, entre ellas 104 pares de botellas cerradas a la misma profundidad y 2 estaciones de prueba. Además, diariamente se hacían medidas de la concentración atmosférica de CFC11 y CFC12.

2.4.2. Calibración

En ambas campañas se usó un patrón atmosférico secundario en botella de aire comprimido proporcionado por AIR LIQUIDE en 1992 (AL92). Antes y después de cada campaña se realizaron por lo menos dos calibraciones de este patrón comparándolo con un patrón primario proporcionado por la ‘Scripps Institution of Oceanography’ (escala de calibración SIO 1986). Las variaciones en el contenido en CFC11 y CFC12 del patrón secundario no fueron significativas.

Por otra parte, para la sección A14 se realizaron varias series de análisis del gas patrón obteniéndose desviaciones menores que $\pm 0.45\%$ para CFC11 y $\pm 0.4\%$ para CFC12.

Para la sección A17, como media se realizaron 2 curvas de calibración por día a partir de la inyección de 5 volúmenes diferentes de gas patrón, escogidos de tal manera que cubrieran el rango de concentraciones de las muestras de agua

de mar. Para la sección A14, se realizaron curvas de calibración por lo menos cada dos estaciones. Las concentraciones de CFC11 y CFC12 se calcularon ajustando esas curvas a un polinomio de tercer grado para CFC11, y otro de segundo grado para CFC12. Para convertir las concentraciones de pmol l^{-1} a pmol kg^{-1} se utilizó la salinidad de la muestra de agua y la temperatura del baño en el que se almacenaban las muestras.

Para conocer el grado de contaminación durante los análisis, se inyectaban ~ 3 ml del gas portador. El blanco del sistema de análisis, generalmente nulo, se contaminó por CFC12 varias veces durante el muestreo de la sección A14.

Mediante el análisis de un agua de mar que no contenga CFCs (masa de agua que se equilibró con la atmósfera antes del uso generalizado de estos compuestos) se evaluó el contenido en CFCs de las muestras de agua de mar debido a una contaminación (o 'blanco total', que incluye la posible contaminación de las botellas oceanográficas, las jeringas, el almacenamiento, la cadena de análisis, etc). El blanco total se calculó por grupos de estaciones para poder corregir mejor la evolución temporal de la contaminación, en particular la de CFC12. A partir de las estaciones de prueba se calculó el blanco total medio y su error (Tabla 2.4). Los puntos que se alejaban de la tendencia general permitieron identificar las botellas o las jeringas contaminadas.

Tabla 2.4. Concentraciones medias de CFC11 y CFC12 (pmol l^{-1}) y desviaciones típicas asociadas para las estaciones de prueba (Est.). n: número de muestras; Fecha: fecha de muestreo; Pres.: presión a la que se tomó la muestra.

	Est	Fecha	Pres (dbar)	CFC11 (pmol l^{-1})	CFC12 (pmol l^{-1})	n
A17	0	06/01/94	-3000	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.008	25
	1	08/01/94	-3000	0.06 ± 0.004	0.0045 ± 0.006	13
	2	09/01/94	-500	4.140 ± 0.6	2.190 ± 0.8	21
	42	21/01/94	-2900	contaminación de la cadena de análisis		
	116	10/02/94	-3000	0.007 ± 0.003	0.003 ± 0.002	32
	211	15/03/94	-3000	0.011 ± 0.002	0.008 ± 0.002	32
A14	0	15/01/95	-3000	0.01 ± 0.01	0.08 ± 0.02	30
	45	27/01/95	-3698	0.004 ± 0.005	0.010 ± 0.004	29

Como se puede observar en la Tabla 2.4, para la sección A14 los mayores valores de contaminación se encontraron en la estación 0 (A14), algo habitual al principio de una campaña. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los valores de CFC12 fueron mayores que los de CFC11 en esta estación, debido a una contaminación por CFC12 en las primeras estaciones. Los lavados sucesivos de las botellas permitieron una disminución de la contaminación por CFC11 y CFC12 y una reproducibilidad que se ajusta a las exigencias de WOCE. La contaminación media y su desviación típica, que determina el límite de detección para las muestras de aguas profundas con bajas concentraciones de CFCs, fueron de $0.002 \pm 0.002 \text{ pmol l}^{-1}$ para CFC11 y $0.008 \pm 0.003 \text{ pmol l}^{-1}$ para CFC12.

2.4.3. Reproducibilidad

La diferencia de concentración media entre pares de botellas cerradas a la misma profundidad en la sección A17 fue del orden de $\pm 0.005 \text{ pmol l}^{-1}$ para CFC11 y CFC12. Considerando solamente los pares muestreados a presiones $> 1000 \text{ dbar}$, las desviaciones fueron mayores, y la incertidumbre en las medidas de CFC11 y CFC12 para las aguas superficiales mejoró hasta un 1%, de acuerdo con las recomendaciones de WOCE ($< \pm 0.02 \text{ pmol l}^{-1}$ de CFC11 y $< \pm 0.01 \text{ pmol l}^{-1}$ de CFC12 para las concentraciones mayores, medidas en las aguas frías de superficie). Por otra parte, la comparación de las estaciones 142 y 115,

muestreadas en la misma posición geográfica pero en fechas diferentes, prueba la calidad de las medidas y de su reproducibilidad (Figura 2.13).

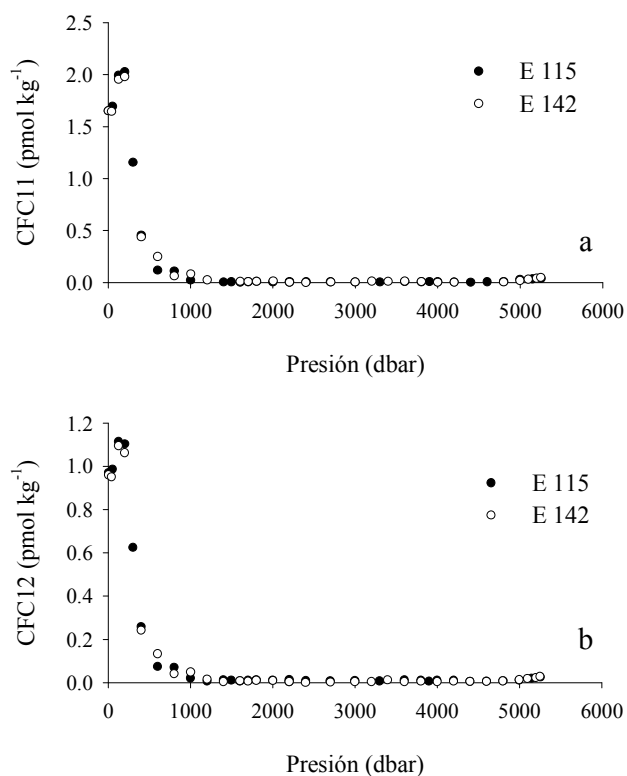


Figura 2.13. Comparación de las concentraciones de CFC11 (a) y CFC12 (b) de las estaciones 142 y 115 de la sección A17, muestreadas en la misma posición geográfica pero en fechas diferentes.

Por lo que se refiere a la sección A14, las diferencias entre cada par de botellas cerradas a la misma profundidad fueron, para las aguas profundas, en promedio inferiores a ± 0.003 pmol kg⁻¹ para CFC11, y ± 0.004 pmol kg⁻¹ para CFC12. Para las aguas superficiales y subsuperficiales ricas en CFCs las desviaciones fueron del orden de $\pm 1\%$ para ambos. Los puntos fuera de rango se deben a contaminación puntual del material usado durante el muestreo.

2.5. Variables del sistema del ácido carbónico

Durante las campañas CITHER 2 (sección A17) y CITHER 3 (sección A14), también se recogieron muestras para la determinación de las variables del sistema del ácido carbónico. El carbono inorgánico total (C_T) se analizó directamente utilizando el método coulombimétrico y el pH y la alcalinidad total (TA) mediante métodos potenciométricos. En los correspondiente informes de campaña [Groupe CITHER 2, 1995, 1996; Groupe CITHER 3, 1996, 1998] y en el informe del CDIAC ('Carbon Dioxide Information Analysis Center', EEUU) para la campaña A17 [Ríos *et al.*, 2005] se puede encontrar más información acerca de los métodos de medida empleados. Éstos aquí no se desarrollan porque los datos de C_T , TA y pH no se utilizarán en esta memoria.

La concentración de C_T , TA y pH de una muestra se deben tanto a las concentraciones que tenían las masas de agua que contribuyen a ella en su momento y lugar de formación como a los procesos biogeoquímicos que experimenta hasta el momento en la que es recogida. Para una masa de agua dada, la concentración de C_T en el lugar de formación no es estacionaria, sino transitoria, pues depende de la concentración de CO_2 en la atmósfera en equilibrio con esa masa de agua, que ha aumentado de forma exponencial en la era industrial, es decir desde mediados del siglo XIX hasta la actualidad, este exceso de C_T también se denomina carbono antropogénico [Wallace, 1995, 2001]. Existen diferentes metodologías para estimar la acumulación de carbono antropogénico en el océano. Los métodos basados en medidas directas actuales de variables del sistema del CO_2 se denominan técnicas de retrocálculo (*'backcalculation techniques'*), inicial e independientemente propuestas por Brewer [1978] y Chen y Millero [1979]. Estos métodos corrigen la variación del C_T debido a la actividad biológica utilizando y asumiendo constante en toda la columna de agua, un ratio o cociente que nos indica los moles de O_2 necesarios para mineralizar 1 mol de C_T , R_C . Por ello, corregir los valores medidos de C_T durante las campañas A14 y A17 con valores estimados de carbono antropogénico para intentar estudiar la variabilidad de los cocientes R_C no es una metodología

válida ya que uno de los objetivos de este trabajo es precisamente estudiar los cambios en la estequiometría de la mineralización del material biogénico (Capítulo 5), de ahí que no se utilicen las variables del sistema del carbónico en esta memoria.

3. MÉTODOS NUMÉRICOS

Separar la contribución de los procesos físicos y biogeoquímicos en la distribución de las variables químicas es esencial en la consecución de los objetivos de esta tesis. De esta manera, se ha desarrollado un método objetivo de análisis multiparamétrico por mínimos cuadrados (*Optimum Multi-Parameter analysis*, OMP) de las masas de agua del Atlántico Sur, que nos permite obtener las proporciones de cada tipo de agua en cada muestra. A partir de estas proporciones se calcula la concentración de cada variable química en cada masa de agua en el supuesto de que no se produjeran procesos de mineralización durante la mezcla, conocida como “concentración tipo”. La diferencia entre la concentración real de cada muestra y la concentración esperada a partir de la mezcla de masas de agua con sus correspondientes concentraciones tipo se conoce como “anomalía o residual de la concentración” y retiene la variabilidad asociada a los procesos de mineralización durante la mezcla. Además, se revisa el método de cálculo de la pendiente de las regresiones lineales entre pares de anomalías, teniendo en cuenta el error relativo en la estimación tanto de la ordenada como de la abscisa. Este nuevo método de cálculo de regresiones permitirá *i)* la estimación de las tasas de consumo de oxígeno (OURs) a partir de la edad (calculada a partir de las concentraciones de CFC11) y la utilización aparente de oxígeno (AOU) de cada muestra, y *ii)* la estimación de los cocientes estequiométricos O₂/N/P para inferir la existencia de fraccionamiento durante la mineralización del material biogénico en la columna de agua de distintas zonas biogeográficas, combinando las pendientes de las anomalías de las variables químicas con el modelo estequiométrico propuesto por *Fraga et al.* [1998].

3.1. Método inverso multiparamétrico de las masas de agua del Atlántico Sur

El método inverso multiparamétrico (OMP) se basa en la descomposición de cada muestra en una serie de “tipos de agua”, o *Source Water Types* (SWTs), con valores/concentraciones tipo de temperatura, salinidad, densidad, oxígeno disuelto, sales nutrientes y otras variables tales como la edad o la AOU. El método OMP asume que cada muestra resulta de la combinación lineal de SWTs

que mejor describa su composición físico-química, de forma que $\sum_{i=1}^n x_{ij} = 100$,

siendo x_{ij} la proporción (en %) del SWT i en la muestra j y n el número de SWTs de los que se compone la muestra. Los SWTs presentan las características físico-químicas de i) las áreas polares, donde se forman los volúmenes de agua que ocupan los niveles profundos (> 1500 m) de los océanos (ej. Agua Profunda Noratlántica y Agua de Fondo Antártica); ii) las áreas subpolares, donde se forman los volúmenes de agua que ocupan los niveles intermedios (500-1500 m) de los océanos (ej. Agua Intermedia Antártica) y iii) las áreas templadas, donde se forman los volúmenes de agua que ocupan los niveles centrales (100-500 m). Estos SWTs se forman por mezcla invernal en zonas acotadas de los océanos. Sin embargo, las características físico-químicas de un SWT pueden fijarse también en lugares distintos al de formación, como ocurre en el caso del Agua Mediterránea en el Estrecho de Gibraltar, o la CDW, que se forma por mezcla de varias masas de agua en la ACC, pero sus características se toman en las inmediaciones del Paso de Drake.

El sistema de ecuaciones lineales a resolver es, expresado en forma matricial, el siguiente:

$$\mathbf{X} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{N} + \mathbf{R} \quad (3.1)$$

donde X es la matriz de proporciones ($0 \leq x_{ij} \leq 100$), A es la matriz de las características físico-químicas de los SWTs, N es la matriz de las características físico-químicas de las muestras de agua y R es la matriz de los residuales del ajuste (o anomalías, representadas por la letra Δ).

Para el OMP de las masas de agua del Atlántico Sur se han utilizado la temperatura potencial (θ), la salinidad (S) y el NO [variable conservativa que se calcula como $O_2 + R_N \cdot NO_3$; Broecker, 1974]. En los niveles intermedio y profundo, se incluyó en el OMP el silicato (SiO_4), ya que se puede asumir que se comporta como una variable conservativa [Anderson y Sarmiento, 1994; Holfort y

Siedler, 2001]. Por tanto, para una muestra dada, el sistema lineal de ecuaciones a resolver, expresado en forma extendida, es:

$$\begin{aligned}
 \sum_i x_{ij} \cdot \theta_i &= \theta_j + \Delta\theta_j \\
 \sum_i x_{ij} \cdot S_i &= S_j + \Delta S_j \\
 \sum_i x_{ij} \cdot (\text{NO})_i &= (\text{NO})_j + \Delta\text{NO}_j \\
 \sum_i x_{ij} \cdot (\text{SiO}_4)_i &= (\text{SiO}_4)_j + \Delta\text{SiO}_{4j} \\
 \sum_i x_{ij} &= 100 + \Delta\Sigma_j
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

donde θ_i , S_i , $(\text{NO})_i$ y $(\text{SiO}_4)_i$ representan los valores tipo de las variables físico-químicas usadas en el OMP para cada SWT i y θ_j , S_j , NO_j y SiO_{4j} son los valores observados de las variables correspondientes en la muestra j , con sus respectivos residuales $\Delta\theta_j$, ΔS_j , ΔNO_j y ΔSiO_{4j} . La última ecuación expresa la condición de conservación de la masa.

Las ecuaciones para θ , S , SiO_4 y NO deben normalizarse y ponderarse previamente. La normalización se consigue restando a cada ecuación el valor medio de θ , S , SiO_4 y NO de los SWTs (Tabla 3.1) y dividiéndola por su desviación estándar. Del mismo modo, las ecuaciones se ponderan sopesando la desviación estándar de θ , S , SiO_4 y NO de los SWTs y la incertidumbre con la que se estima cada una de esas variables (Tabla 3.1). Se han asignado los siguientes pesos: $W_\theta = 8$, $W_S = 4$, $W_{\text{Si}} = 1$ y $W_{\text{NO}} = 2$. A la condición de conservación de masa se le asignó un peso de 100, es decir, se asume que la masa se conserva entre 12.5 y 100 veces mejor que las variables físico-químicas usadas en el OMP. No se ha tenido en cuenta la posible covarianza entre variables. Para el cálculo del ‘NO’ fue necesario prefijar un valor de R_N de 9.3 mol O_2 mol N^{-1} [Laws, 1991; Anderson, 1995; Fraga et al., 1998]. Para que el hecho de usar un R_N fijo no influya demasiado en el cálculo de las proporciones de cada masa de agua (x_{ij}), al NO se le da poco peso ($W_{\text{NO}} = 2$). El número total de muestras de agua que se incluyeron en el OMP fue de 7211, 38% de la sección A14 y 62% de

la sección A17. Nótese que, con este sistema de 5 ecuaciones lineales puede resolverse como máximo la mezcla de 5 SWTs simultáneamente. Si el número de SWTs que se mezcla es inferior, entonces el número de incógnitas (x_{ij}) será menor que el de ecuaciones y, por tanto, podrá obtenerse la solución que produzca los residuales más bajos en base a una optimización por mínimos cuadrados con condición de no negatividad, es decir, $x_{ij} \geq 0$ [Mackas *et al.*, 1987].

Tabla 3.1. Características físico-químicas de los tipos de agua utilizados en el estudio de las masas de agua del Atlántico Sur (valor medio \pm incertidumbre). Se muestra la media y desviación estándar (DE) de cada variable y también el coeficiente de correlación (r^2), el error estándar del ajuste (EE) y el número de datos (n) de la regresión entre los valores de θ , S, SiO_4 y NO introducidos en el OMP y los que devuelve el modelo; err. med. es el error de medida o analítico.

Tipo de Agua	θ (°C)	S (psu)	NO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	SiO_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
SMW	27.0 \pm 0.1	37.50 \pm 0.01	205 \pm 3	1.1 \pm 0.5
STMW	18.0 \pm 0.1	36.30 \pm 0.01	235 \pm 3	1.4 \pm 0.5
HSUR	13.0 \pm 0.1	35.20 \pm 0.01	314 \pm 3	5.2 \pm 0.7
SACWE1	18.0 \pm 0.1	35.90 \pm 0.01	261 \pm 3	3.2 \pm 0.7
SACWE2	12.0 \pm 0.1	35.17 \pm 0.01	331 \pm 3	10.1 \pm 0.7
SACWT1	18.0 \pm 0.2	35.80 \pm 0.02	221 \pm 4	1.6 \pm 0.5
SACWT2	12.0 \pm 0.2	35.01 \pm 0.02	326 \pm 4	3.4 \pm 0.5
AAIW1	5.00 \pm 0.08	34.14 \pm 0.01	483 \pm 3	7.1 \pm 0.7
AAIW2	3.10 \pm 0.08	34.12 \pm 0.01	559 \pm 3	16.3 \pm 0.7
CDW	1.60 \pm 0.03	34.720 \pm 0.003	496 \pm 1	111.2 \pm 0.9
NADW1	4.6 \pm 0.1	35.020 \pm 0.005	427 \pm 2	7.8 \pm 0.5
NADW2	2.02 \pm 0.03	34.910 \pm 0.003	440 \pm 1	26.7 \pm 0.9
WSDW	-0.30 \pm 0.03	34.660 \pm 0.001	542 \pm 2	136 \pm 2
media	10.3	35.26	372	25.5
DE	8.4	0.92	125	44.5
r^2	0.99997	0.9994	0.998	0.9995
EE	\pm 0.02	\pm 0.01	\pm 3	\pm 0.7
err.med.	\pm 0.01	\pm 0.004	\pm 1	\pm 0.2
n	7211	7211	7211	7211

VARIABLES químicas tales como el oxígeno disuelto o las sales nutrientes no deben incorporarse directamente al OMP porque su concentración varía durante la mezcla de SWTs debido a procesos biogeoquímicos tales como la oxidación de la materia orgánica o la disolución de estructuras silíceas. Esta aproximación sería aceptable si el OMP se confinase a una región limitada del océano, como por

ejemplo un frente oceánico, donde las características físico-químicas de las SWTs se definiesen a partir de datos obtenidos en la zona de estudio. Sin embargo, cuando el OMP se aplica a la estructura de las masas de agua a escala de cuenca oceánica, o si las características de los SWTs se obtienen en zonas de formación alejadas de la región que se está estudiando, los cambios biogeoquímicos no pueden ignorarse.

Una forma de tener en cuenta los procesos biogeoquímicos es la combinación lineal de variables no conservativas transformándolas en variables conservativas como es el caso del NO usado en este trabajo o el del PO ($= O_2 + R_p \cdot PO_4$). Alternativamente, se puede realizar un OMP extendido, que incluya los cambios biogeoquímicos que ocurren en la columna de agua durante la mezcla de SWTs [Karstensen y Tomczak, 1998]. En este caso, el sistema lineal de ecuaciones a resolver, expresado en forma extendida, sería:

$$\begin{aligned}
 \sum_i x_{ij} \cdot \theta_i &= \theta_j + \Delta\theta_j \\
 \sum_i x_{ij} \cdot S_i &= S_j + \Delta S_j \\
 \sum_i x_{ij} \cdot O_{2i} - \delta O_{2j} &= O_{2j} + \Delta O_{2j} \\
 \sum_i x_{ij} \cdot PO_{4i} + \delta O_{2j} / R_p &= PO_{4j} + \Delta PO_{4j} \\
 \sum_i x_{ij} \cdot NO_{3i} + \delta O_{2j} / R_N &= NO_{3j} + \Delta NO_{3j} \\
 \sum_i x_{ij} \cdot SiO_{4i} + \delta O_{2j} / R_{Si} &= SiO_{4j} + \Delta SiO_{4j} \\
 \sum_i x_{ij} + 0 &= 100 + \Delta \Sigma_j
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Las primeras dos filas son las ecuaciones de mezcla para las variables conservativas temperatura potencial y salinidad. Las filas tercera a sexta son las ecuaciones de mezcla para las variables no conservativas oxígeno, fosfato, nitrato y silicato. Los cambios debidos a los procesos biogeoquímicos se han expresado en función del cambio de O_2 con respecto a condiciones iniciales de saturación (δO_2). Otros autores [e.g. Pérez *et al.*, 2002] escriben la ecuación del SiO_4 en función de la del $CaCO_3$, dada la correlación que existe entre los procesos de

disolución de estructuras duras. La última fila expresa la condición de la conservación de la masa.

δO_{2j} representa los cambios de oxígeno que experimentan las muestras durante la mezcla de SWTs debido a la respiración de la materia orgánica. δO_{2j} se pasa a unidades de nitrógeno, fósforo y silicio usando los cocientes estequiométricos que ligan el consumo de oxígeno a la producción de NO_3 (R_N), PO_4 (R_P) y SiO_4 (R_{Si}), respectivamente.

En este estudio se ha decidido no utilizar el OMP extendido por que exige presuponer unos valores fijos de R_N , R_P y R_{Si} , es decir, asumir una estequiometría fija en la mineralización de los materiales biogénicos. Debe tenerse en consideración que esta aproximación no nos permitiría comprobar una de las hipótesis planteadas en este trabajo: la variación de la estequiometría de mineralización en función de los distintos tipos de agua y las diferentes provincias biogeoquímicas que atraviesan.

3.1.1. Caracterización físico-química de las masas de agua en el Atlántico Sur

Un paso crucial en cualquier análisis OMP es la correcta definición de SWTs, es decir, cuáles, cuántos y con qué características físico-químicas se usan en el OMP. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la circulación de las masas de agua más importantes en los océanos Atlántico, Índico y Pacífico. Se observa que aguas superficiales, cálidas y saladas, de origen atlántico se desplazan hacia el Ártico, donde se enfrían, se hacen más densas, se hunden y circulan hacia el sur. Una vez que pasan el extremo sur de América se unen a la Corriente Circumpolar Antártica (ACC). Allí, se mezclan con aguas que proceden de la plataforma continental antártica. Esta mezcla de aguas árticas y antárticas entra en el Índico y el Pacífico en forma de aguas profundas y de fondo. Además, en los márgenes más septentrionales de la Antártida se forman aguas intermedias que luego se distribuyen a estos tres océanos [Broecker, 1997].

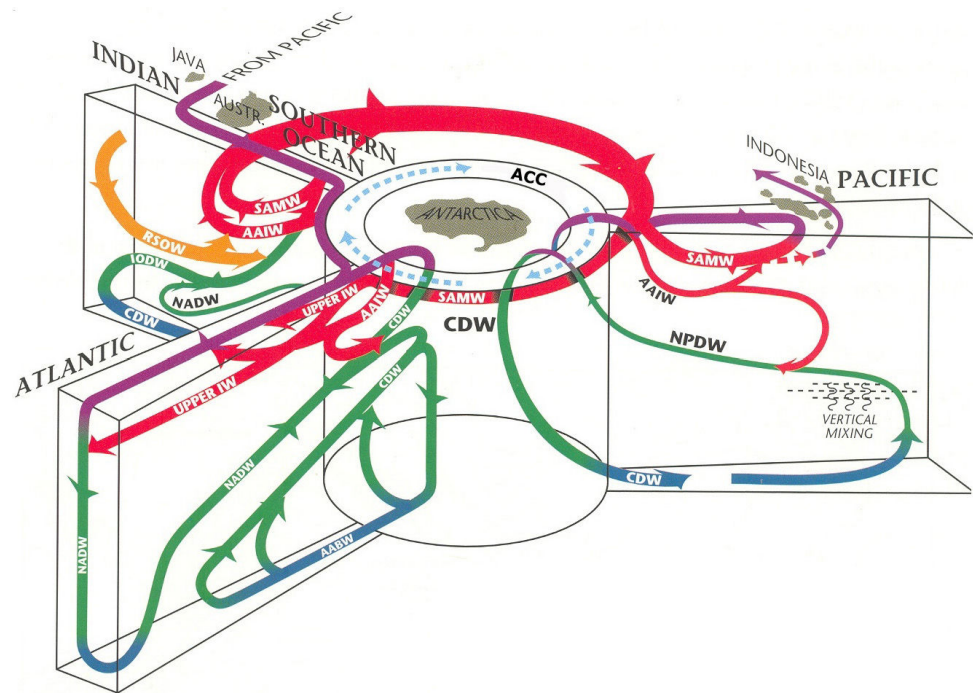


Figura 3.1. Circulación de las masas de agua más importantes presentes en los océanos Atlántico, Índico y Pacífico, vistas desde la Antártida (tomado de Schmitz, 1996, volumen 1). NADW, North Atlantic Deep Water; AABW, Antarctic Bottom Water; CDW, Circumpolar Deep Water; IODW, Indian Ocean Deep Water; Upper IW, upper Intermediate Water; RSOW, Red Sea Overflow Water; AAIW, Antarctic Intermediate Water; SAMW, Subantarctic Mode Water; NPDW, North Pacific Deep Water; ACC, Antarctic Circumpolar Current.

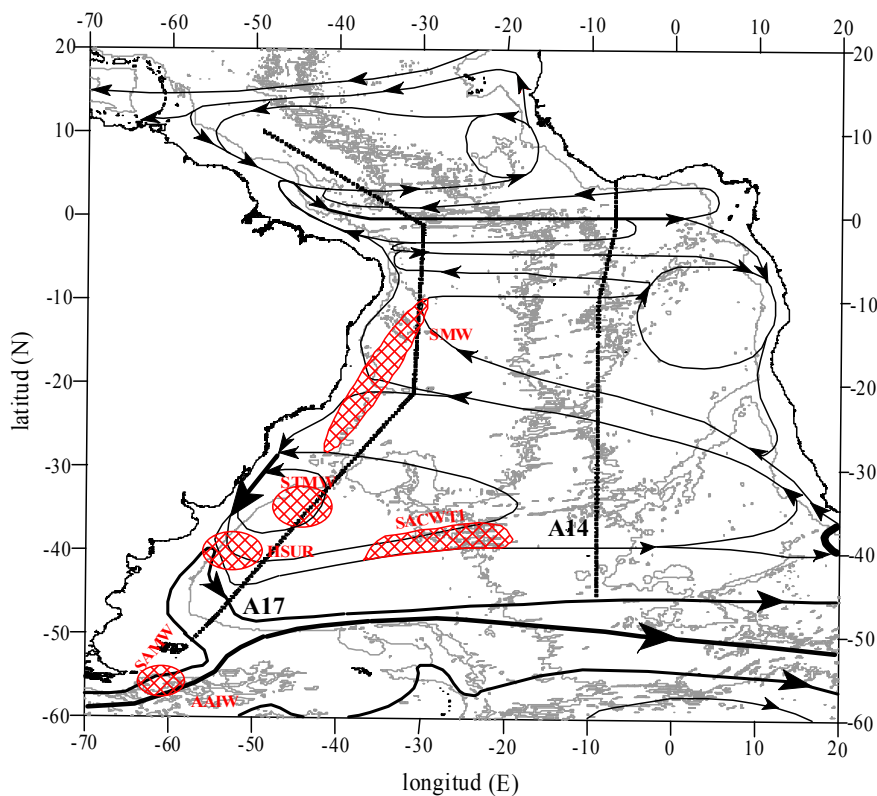


Figura 3.2. Zonas de formación de algunas masas de agua del Atlántico Sur incluidas en el análisis. SMW, Salinity Maximum Water; STMW, Subtropical Mode Water; HSUR, agua de 13°C del hemisferio sur; SACWT1, subtropical South Atlantic Central Water; SAMW, Subantarctic Mode Water; AAIW, Antarctic Intermediate Water.

En la Figura 3.2 se detallan las aguas que se forman en el Atlántico Sur. Las aguas centrales presentes en la zona de estudio (secciones A17 y A14) se originan a partir de las distintas aguas modales del Atlántico Sur (Figura 3.2). Así, las capas más someras del Atlántico Sur se componen de una serie de aguas modales separadas por regiones con gradientes intensos de temperatura y salinidad (Figura 3.3).

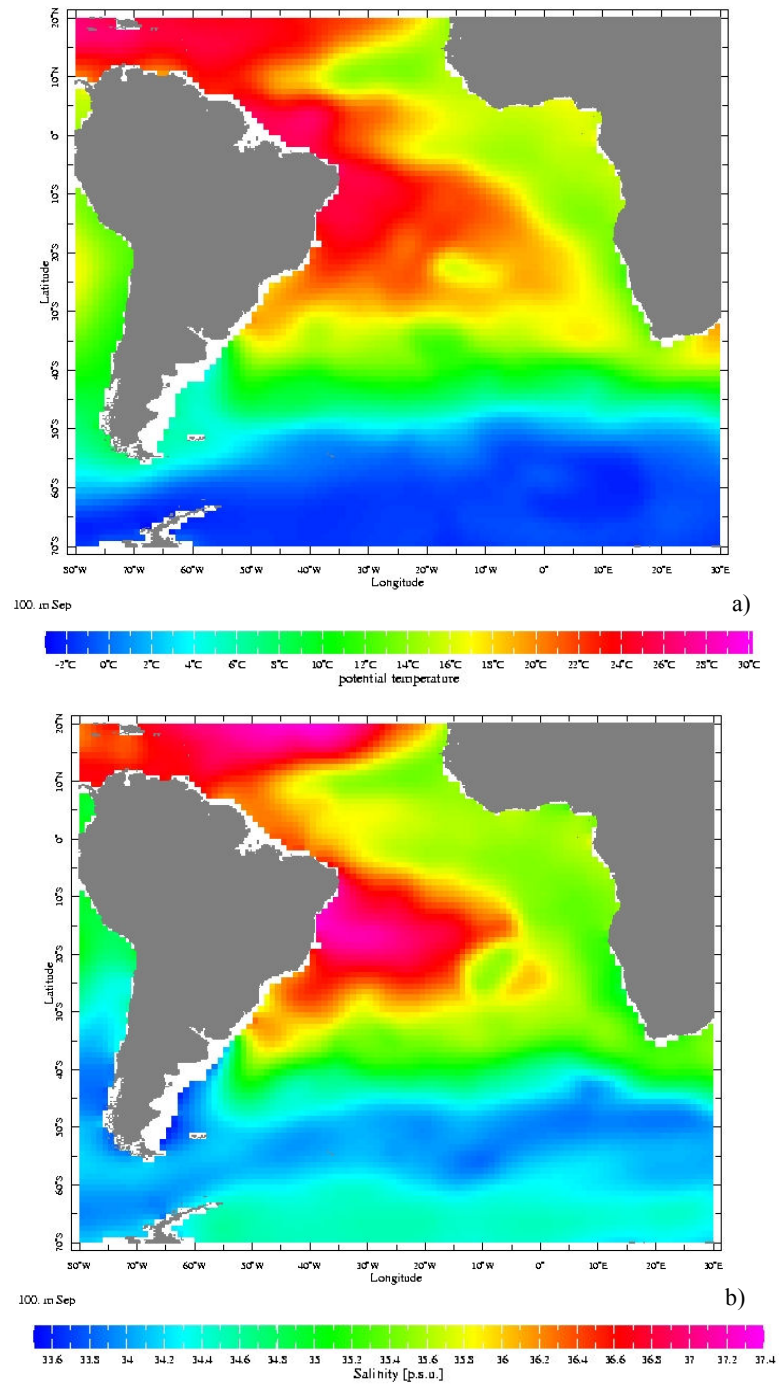


Figura 3.3. Temperatura potencial (a) y salinidad (b) del Atlántico Sur a 100 m de profundidad para el mes de septiembre. Fuente: World Ocean Atlas 1994.

En el margen occidental (Figura 3.2), el agua modal de mayor temperatura ($\sim 24^{\circ}\text{C}$) se localiza en los primeros 200 m entre 12°S y 22°S ; se trata del Agua del Máximo de Salinidad (*Salinity Maximum Water*, SMW). Este agua modal se forma en los trópicos de ambos hemisferios como resultado de un exceso de evaporación respecto a la precipitación en la capa superficial [Worthington, 1976]. El SMW en el Atlántico Sur se desplaza hacia el oeste en la corriente surecuatorial (SEC) hasta la costa suramericana, donde se distribuye hacia el norte y el sur con las corrientes del margen occidental. La temperatura y densidad del SMW en esta zona están dentro de los rangos encontrados por Tsuchiya *et al.* [1994] en una sección en el Atlántico Sur a una longitud de 25°W .

También se forman en esta zona el Agua Modal Subtropical (*Subtropical Mode Water*, STMW) con temperaturas potenciales en torno a 16°C , a 200 m de profundidad entre 29°S y 37°S , y el Agua Modal Subantártica (*Subantarctic Mode Water*, SAMW) con temperaturas del orden de $4^{\circ}\text{--}5^{\circ}\text{C}$ en el sur de la sección A17 [Mémery *et al.*, 2000]. Gordon [1981] describió el mecanismo de formación de la STMW como mezcla invernal del Agua Central del Atlántico Sur (*South Atlantic Central Water*, SACW) en la región de encuentro de las corrientes de Malvinas y de Brasil. El rango de temperatura de esta agua modal es de 12°C – 17°C , sin embargo en torno a 35°S se observa una variedad de la STMW de $\sim 18^{\circ}\text{C}$. Se sitúa entre 150 y 300 m, y está asociada con un máximo vertical de salinidad [Mémery *et al.*, 2000]. Por último, en el margen oeste del océano se definió un extremo para el agua de 13°C (HSUR) para ayudarnos a resolver la mezcla de las aguas modales (Tabla 3.1).

Para resolver correctamente la variabilidad de las aguas centrales en el Atlántico sureste fue necesario definir 4 tipos de SACW: los tipos de 12°C y 18°C para la zona subtropical (SACWT1 y SACWT2) y los tipos de 12°C y 18°C para la zona subecuatorial (SACWE1 y SACWE2). Gordon y Bosley [1991] fueron los primeros en notar la diferencia entre las aguas centrales subtropicales y subecuatoriales. Las características de estos tipos se definieron a partir de una regresión lineal de la salinidad frente a la temperatura, teniendo en cuenta todos

los datos comprendidos en el rango de 12°C a 18°C. De acuerdo con *Poole y Tomczak* [1999], el error estándar de la regresión se utilizó para calcular la incertidumbre en la definición de las características de los tipos de masa de agua (Tabla 3.1). En el Atlántico suroeste las aguas centrales resultan de la mezcla de SACWT1, STMW y HSUR (Figura 3.4).

El Agua Intermedia Antártica (AAIW) se forma al sur del frente subantártico (SAF) y al este del Paso de Drake, por ventilación del Agua Modal Subantártica (SAMW). De acuerdo con *Piola y Georgi* [1981], para crear el AAIW del Atlántico Sur es necesaria la incorporación de agua antártica más fría y menos salada que se encuentra en el frente Polar en la zona del Paso de Drake. Por consiguiente, el AAIW se ha definido como la mezcla de dos SWTs: AAIW1 y AAIW2 (Tabla 3.1). AAIW1 (la componente menos densa) coincide con la componente más fría de la SAMW identificada por *Piola y Gordon* [1989] en la Zona Subantártica en el norte del Paso de Drake. Las características termohalinas y químicas de AAIW2 se calcularon a partir de las estaciones más al sur de la sección A17 en el Atlántico suroeste [*Mémery et al.*, 2000]. El NO y SiO₄ tipo de AAIW1 y AAIW2 se calcularon extrapolando los datos a los correspondientes valores de salinidad y temperatura.

La mezcla de aguas profundas del Pacífico Norte, Índico y Atlántico Norte con el Agua Profunda del Mar de Weddell (WSDW) forma el Agua Profunda Circumpolar (CDW) en la Corriente Circumpolar Antártica, ACC [*Broecker et al.*, 1985; *Poisson y Chen*, 1987; *Onken*, 1995], también llamada *Common Water* [*Montgomery*, 1958; *Broecker et al.*, 1985]. Las características termohalinas de esta masa de agua se tomaron en el Paso de Drake [*Georgi*, 1981; *Broecker et al.*, 1985] y el NO y SiO₄ tipo se obtuvieron también por extrapolación de los datos de ambas secciones (Tabla 3.1). Para el análisis OMP sólo se tuvo en cuenta un tipo de CDW, en vez del CDW superior (UCDW) e inferior (LCDW) descritos por *Sievers y Nowlin* [1984] a lo largo del Paso de Drake. Nótese que UCDW y LCDW son diferentes al Agua Circumpolar superior (UCPW) e inferior (LCPW) que se observan encima y debajo del NADW en el Atlántico Sur [*Reid*, 1989]. En

este sentido, al contrario que otros autores que incluyen el UCPW y LCPW en su análisis [e.g. *Maamaatuaiahutapu et al.*, 1992; *Larqué et al.*, 1997], en este trabajo se permite que el propio OMP genere UCPW y LCPW a partir de un único tipo de CDW. Para los cálculos posteriores, solamente se tratará la UCPW, mientras que la LCPW se considera parte del Agua de Fondo Antártica (AABW).

El Agua Profunda Noratlántica (NADW) es la masa de agua que ocupa un mayor volumen en el Atlántico Sur. *Wüst* [1935] definió tres tipos de NADW: superior (UNADW), intermedia (MNADW) e inferior (LNADW). Los tres tipos de NADW circulan hacia el sur a lo largo de la costa de América del Norte y entran en el Atlántico Sur como parte de la corriente profunda del margen oeste (*Deep Western Boundary Current, DWBC*) [*Speer y McCartney*, 1991]. Para los objetivos de este trabajo se han definido dos tipos de NADW: NADW1 que emula las características físico-químicas de UNADW y MNADW, y NADW2 que emula a la LNADW. Las características termohalinas y químicas de estos dos tipos (Tabla 3.1) se tomaron del extremo norte de la sección A17, aproximadamente a 7°N [*Mémery et al.*, 2000]. La NADW2 se ha hecho coincidir con la llamada ‘discontinuidad de 2°C’ (Figura 3.4), un cambio en la pendiente del diagrama θ -S en torno a los 2°C de temperatura y a una salinidad de 34.90 [*Broecker et al.*, 1976]. La línea recta observada en el diagrama θ -S por debajo de esta discontinuidad representa la mezcla entre las aguas profundas que se dirigen hacia el norte desde la cuenca de Argentina y las aguas definidas por esa discontinuidad, mientras que la recta por encima representa la mezcla con las componentes más someras del NADW. *Worthington y Metcalf* [1961] ya definieron esta discontinuidad como el límite entre NADW y AABW.

También se incluyó en el análisis el Agua Profunda del mar de Weddell (WSDW). Procede de la mezcla del Agua de Fondo del Mar de Weddell, poco ventilada, y el Agua Profunda Cálida (WDW) en una proporción 1:1 [*Onken*, 1995]. El WSDW es un tipo de agua con unos niveles elevados de nutrientes y bajos de oxígeno que ocupa las profundidades abisales del Atlántico Sur [*Reid*, 1989]. Las características termohalinas y químicas de este SWT (Tabla 3.1) se

tomaron de *Arhan et al.* [1999a] y *Mémery et al.* [2000] en el suroeste del Atlántico Sur.

Por último, el término AABW, siglas para definir el Agua de Fondo Antártica, muy usado en la literatura oceanográfica, hace referencia a una masa de agua que se forma por mezcla de dos de los tipos de agua que intervienen en la matriz de SWTs (WSDW y LCDW) y se detecta por un cambio brusco en la salinidad y la temperatura (Figura 3.4 y Tabla 3.1) y un aumento notable del silicato en torno a la profundidad de la isoterma de 2°C. De hecho, el silicato es la variable que mejor muestra la presencia de aguas de origen antártico en general y de AABW en particular.

3.1.2. Restricciones al OMP. Criterios oceanográficos de mezcla

Para resolver la mezcla de n SWTs se necesitan, como mínimo, $n-1$ variables. Así, en nuestro caso se podrán analizar simultáneamente un máximo de 5 SWTs. Sin embargo, en el Atlántico Sur se mezclan 13 SWTs (Tabla 3.1); en el sureste (A14) a1) aguas centrales: SACW, definida por 4 tipos (cálida y fría, subtropical y subecuatorial); en el suroeste (A17) a2) aguas superficiales: SMW, y aguas centrales: SACW subtropical, STMW (18°C) y HSUR (13°C); en todo el Atlántico Sur: b) aguas intermedias: AAIW, definida por 2 tipos; c) aguas profundas: CDW y NADW, definida por 2 tipos (superior+intermedia e inferior); y e) aguas de fondo: WSDW.

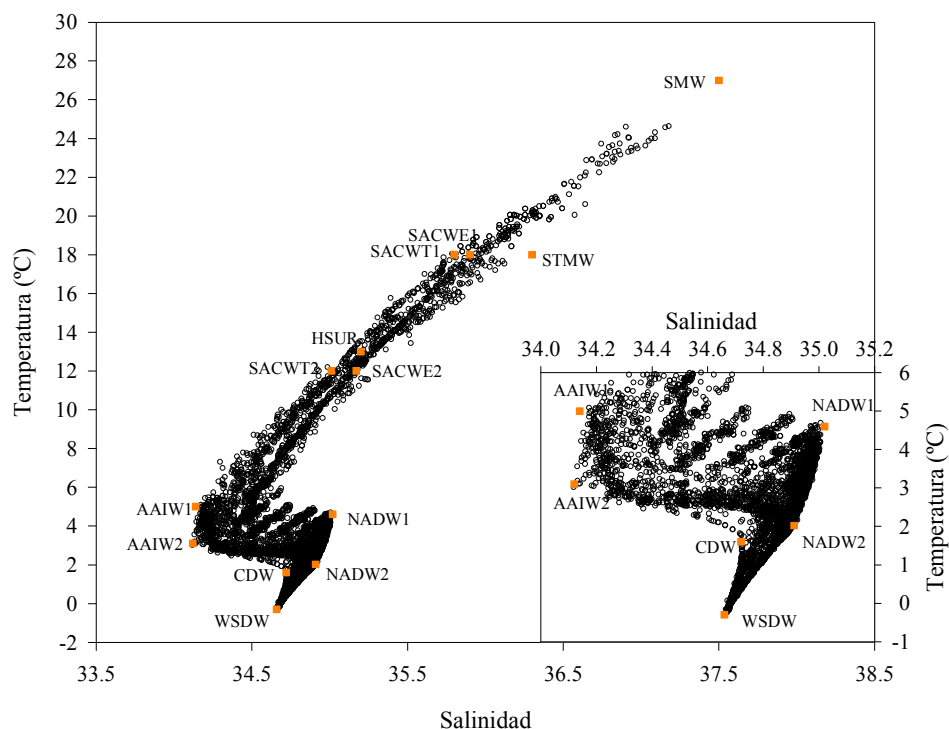


Figura 3.4. Diagrama θ -S para todos los datos incluidos en el análisis de las masas de agua del Atlántico Sur ($n = 7211$). Los cuadrados naranjas señalan las propiedades termohalinas de cada uno de las aguas tipo.

Para resolver un sistema de ecuaciones lineales indeterminado (con más incógnitas que ecuaciones) se han agrupado las muestras en varios grupos o figuras de mezcla (Tabla 3.2, Figura 3.5), siguiendo la distribución vertical de masas de agua en el Atlántico Sur propuesta por *Vanicek y Siedler* [2002]. En la Figura 3.4 se puede ver el diagrama θ -S para todos los datos que se incluyen en el análisis, así como las características termohalinas de cada SWT. En el Atlántico sureste (A14), las aguas centrales se resuelven mezclando los dos tipos subecuatoriales de SACW (SACWE1 y SACWE2) y los dos tipos subtropicales (SACWT1 y SACWT2). Como ya se comentó anteriormente, para el análisis de este grupo solo se tiene en cuenta la temperatura y la salinidad, debido al comportamiento no conservativo del SiO_4 en la termoclina, y porque el R_N (NO)

no es constante por encima de los 500 m. Las aguas intermedias en la A14 resultan de la mezcla de SACWE2, AAIW1, AAIW2, CDW y NADW1, y SACWT2, AAIW1, AAIW2, CDW y NADW1. Sin embargo, en el Atlántico suroeste (A17), las aguas superficiales y centrales se resuelven mezclando SMW, STMW y SACWT1, y STMW, HSUR y SACWT1, y las aguas intermedias mezclando HSUR, AAIW1, AAIW2, CDW y NADW1. Para todo el Atlántico Sur, las aguas profundas se obtienen por la mezcla de AAIW1, AAIW2, CDW, NADW1 y NADW2, y las aguas de fondo a partir de CDW, NADW2 y WSDW.

Las figuras de mezcla se solapan en algunos puntos (Figura 3.4 y 3.5). Estas muestras se clasifican atendiendo al valor del residual total (ver apartado 3.1.3). La muestra se asigna a la figura de mezcla que produzca el menor residual.

Tabla 3.2. Grupos de mezcla utilizados en el OMP. n: número de datos en cada figura.

Sección	Figura	Tipos en cada grupo	n
A14	1	SACWE1, SACWE2	117
	2	SACWT1, SACWT2	106
	3	SACWE1, SACWE2, SACWT1, SACWT2	20
	4	SACWE2, AAIW1, AAIW2, CDW, NADW1	328
	5	SACWT2, AAIW1, AAIW2, CDW, NADW1	389
A17	6	SMW, STMW, SACWT1	101
	7	STMW, HSUR, SACWT1	203
	8	HSUR, AAIW1, AAIW2, CDW, NADW1	989
A14+A17	9	AAIW1, AAIW2, CDW, NADW1, NADW2	3648
	10	CDW, NADW2, WSDW	1310
Total	10	13	7211

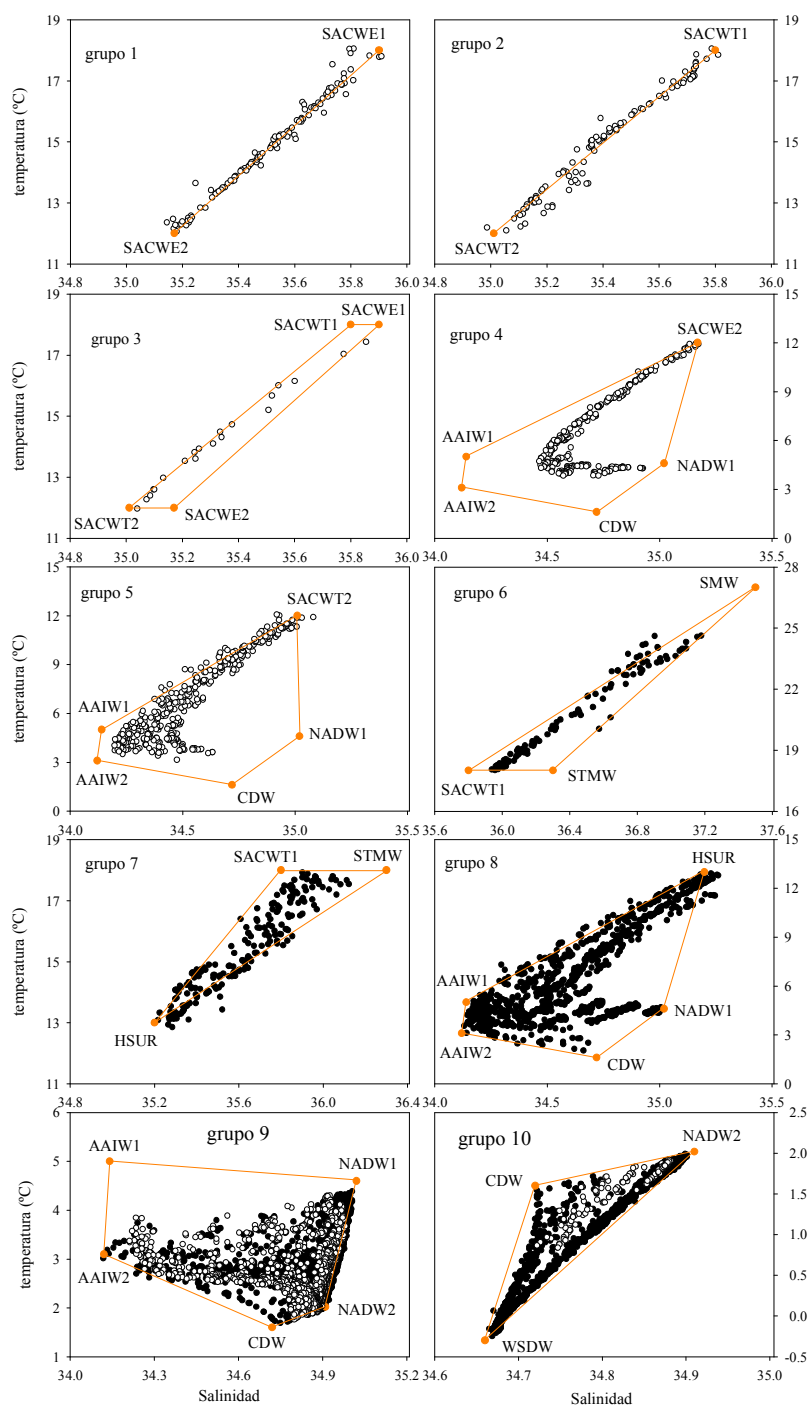


Figura 3.5. Figuras de mezcla utilizadas en el OMP; círculos blancos A14, círculos negros A17.

3.1.3. Fiabilidad y robustez del OMP

Una vez que se tiene la matriz de proporciones x_{ij} (X) se pueden recalculan a partir de ella y de la matriz de tipos (A) la θ , S, NO y SiO_4 de cada muestra:

$$N_{RC} = X \cdot A \quad (3.4)$$

donde N_{RC} es la matriz de muestras recalculadas. El coeficiente de correlación (r^2) y el error estándar del ajuste entre los valores de las variables, θ , S, NO y SiO_4 , medidas y predichas por el OMP para la totalidad de las muestras nos informan sobre la bondad del ajuste o exactitud del modelo de mezcla propuesto, es decir, tanto de la validez de los tipos de agua propuestos como de los grupos de mezcla impuestos. En nuestro caso, r^2 es >0.996 para todas las variables conservativas y el error estándar de la regresión es muy bajo (Tabla 3.1), ligeramente mayor que el error de medida.

El método de ajuste de mínimos cuadrados donde todas las soluciones deben ser positivas (NNLS, *NonNegative Least Squares method*) usado para resolver el sistema de ecuaciones del OMP devuelve, para cada muestra, un residuo total del sistema y residuales individuales correspondientes a cada una de las ecuaciones (θ , S, NO, SiO_4 y conservación de masa). Estos últimos, al estar ponderados según el peso introducido a cada ecuación y ser adimensionales indican la contribución relativa de cada una de las ecuaciones al valor del residual total.

El residuo total es la suma de los cuadrados del valor absoluto de cada uno de los residuos individuales de las ecuaciones introducidas:

$$\text{Residuo Total} = \sum_i^p (\text{abs}(A \cdot X - N))^2 \quad (3.5)$$

donde p es el número de ecuaciones, en este caso 4 ó 5, A es la matriz de tipos (Tabla 3.1), X es la matriz de proporciones de cada SWT y N es la matriz de datos medidos.

Los residuales individuales para cada ecuación, adimensionales y ponderados se convierten a sus unidades reales con la siguiente relación para cada ecuación:

$$\text{Residuo Real}_j = (\text{Residual}_j / W_i) \cdot (DE)_i \quad (3.6)$$

donde $Residual_j$ es el residuo ponderado y adimensional que devuelve el NNLS para cada muestra j , W_i es el peso de la correspondiente ecuación i y $(DE)_i$ es la desviación estándar de la variable i en la matriz de tipos (Tabla 3.1).

La Figura 3.6 muestra la variación vertical del Residuo Total en las secciones A17 y A14, indicando el ajuste relativo del OMP a los datos reales en las dos campañas. El OMP ajusta peor en la capa de menos de 500 dbar, aunque también se observa mayor incertidumbre entre los 2000 y los 4000 dbar.

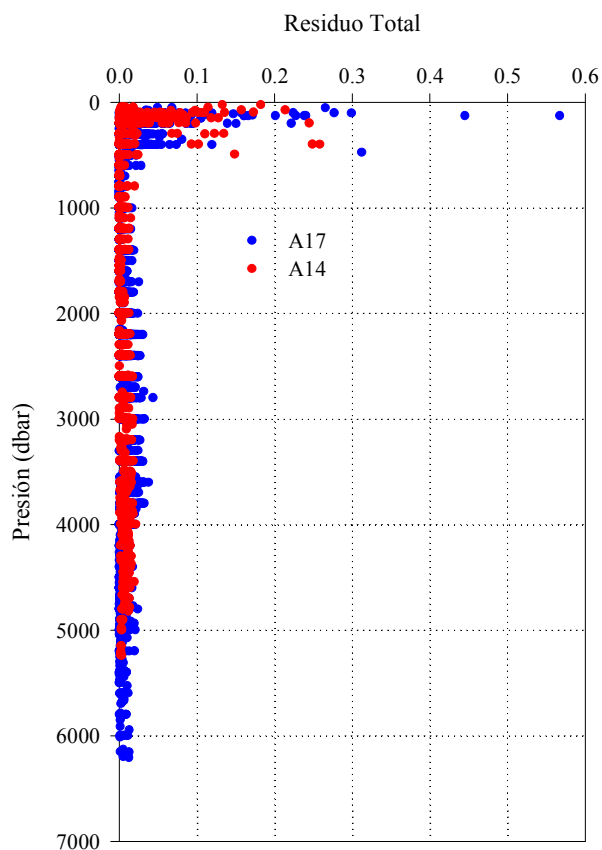


Figura 3.6. Residuo Total del OMP de las campañas A17 (azul) y A14 (rojo)

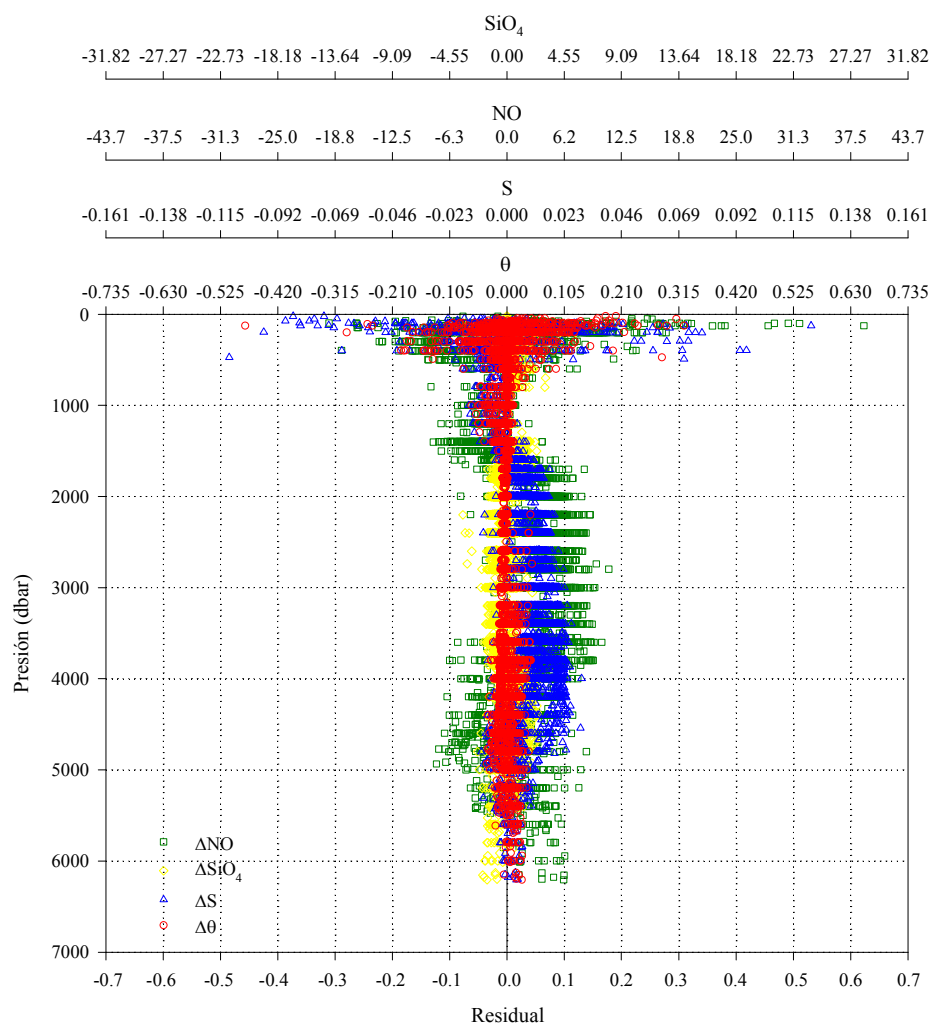


Figura 3.7. En el eje X inferior se muestran los residuales (Δ) individuales, ponderados y adimensionales, para cada una de las variables empleadas en el OMP de las campañas A17 y A14. Los ejes X superiores correspondientes muestran cada variable sin ponderar y con las unidades reales: θ : temperatura potencial ($^{\circ}\text{C}$), S: salinidad (psu), SiO_4 : silicato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y NO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$).

La Figura 3.7 muestra la contribución relativa de cada una de las ecuaciones al residuo total, son los residuales individuales una vez ponderados y adimensionales, aunque la escala de los ejes X superiores muestra el valor real de los residuos. En la capa de menos de 500 dbar la variabilidad termohalina es mayor mientras que en la capa entre 2000 y 5000 dbar el OMP ajusta peor el NO y la salinidad. También hay que destacar que los residuales de NO y silicato son

muy elevados en la capa superficial porque realmente esas variables no son conservativas en los niveles someros, razón por la cual no se introdujeron en el OMP.

La estabilidad o robustez de las proporciones x_{ij} obtenidas con el OMP se comprobó mediante experimentos de perturbación numérica [Lawson y Hanson, 1974], modificando la matriz de SWT (Tabla 3.1) multiplicando la incertidumbre por números aleatorios con una distribución normal [Brea et al., 2004; Álvarez et al., 2005]. Estos números se le suman a la matriz de SWTs y se resuelve el sistema. Se hicieron un total de 100 perturbaciones, calculándose la media y desviación estándar (DE) de la matriz solución. La DE es una estimación de la estabilidad del sistema. En la Tabla 3.3 se muestran los valores medios de DE para cada SWT. El modelo de mezcla es estable porque las DEs medias son bajas. Los SWTs con medias mayores son aquellos que tienen menos muestras dentro de las figuras definidas por ellos: STMW, SACWT1 y AAIW1.

Tabla 3.3. Media y desviación estándar (DE) de los valores de las desviaciones estándar obtenidos para el porcentaje de cada SWT después de los experimentos de perturbación (valores expresados como porcentajes).

SWT	Media	DE
SMW	0.3	0.1
STMW	0.9	0.4
HSUR	0.3	0.1
SACWE1	0.6	0.8
SACWE2	0.5	0.7
SACWT1	1.0	0.5
SACWT2	0.6	0.6
AAIW1	0.8	0.5
AAIW2	0.6	0.5
CDW	0.3	0.2
NADW1	0.5	0.2
NADW2	0.6	0.3
WSDW	0.4	0.1

3.2. Estimación de edades aparentes a partir de CFCs

Los clorofluorocarbonos (CFCs) son derivados halogenados sintéticos de metano, cuyas estructuras químicas son las siguientes: para el CFC11 es CCl_3F , para el CFC12 es CCl_2F_2 , y para el CFC113 es $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$. Estos compuestos se han ido acumulando en la atmósfera desde 1930 en el caso de CFC11 y 12 y desde 1960 en el caso del CFC113. Forman parte de los gases invernadero y son una amenaza para la capa de ozono. Los CFCs no son ni inflamables, ni corrosivos, ni explosivos, tienen una toxicidad muy baja y unas propiedades físicas que permiten su uso en un gran número de aplicaciones en la industria. Desde que se desarrollaron hace 50 años, cuando se desconocía que causaban problemas medioambientales, se usan, por ejemplo, como refrigerantes en los sistemas de aire acondicionado y en los refrigeradores, como propulsores en los aerosoles, y como agentes de formación de espumas.

Los CFCs producidos pasan principalmente a la atmósfera y de allí a la troposfera, donde permanecen durante décadas. Una cantidad menor entra en los océanos. En la troposfera y en los océanos estos gases no suponen ningún problema, porque son prácticamente inertes. Sin embargo, cuando pasan a la estratosfera se convierten en una amenaza para la capa de ozono, por lo que su desaparición se relaciona con el aumento en los casos de cáncer de piel.

El uso de los CFCs se ha eliminado desde que en la década de 1970 se comprobó que eran un peligro para el medio ambiente, y desde que se firmó el Protocolo de Montreal en 1987 (*Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*; www.unep.org), por el cual 37 países acordaron limitar la liberación de CFCs y reducir a la mitad las emisiones en el año 2000. En años posteriores, las condiciones de este tratado se fueron haciendo más restrictivas.

La producción y liberación de CFCs a la atmósfera creció rápidamente a lo largo de las décadas de 1970 y 1980 (Figura 3.8). Como consecuencia, las concentraciones de CFCs en la atmósfera crecieron de forma exponencial desde mediados de la década de 1970 y, a partir de ahí, empezaron a crecer de forma lineal ($\sim 5\%$ por año) hasta la década de 1990. A partir de la firma del Protocolo

de Montreal, la concentración en la atmósfera disminuyó de forma muy marcada. Los CFCs se distribuyen homogéneamente tanto en el hemisferio norte como en el sur, debido a sus elevados tiempos de residencia en la atmósfera, siendo un 8% mayor en el hemisferio norte. Los CFCs han demostrado ser trazadores muy útiles para resolver problemas oceanográficos tales como determinar patrones de ventilación, identificar masas de agua y estimar sus tasas de renovación [Doney y Bullister, 1992; Warner et al., 1996; Mecking et al., 2004].

Se define como edad o tasa de ventilación de una masa de agua el tiempo que ha transcurrido desde que esa masa de agua estuvo en contacto por última vez con la atmósfera. Así, estas edades calculadas informan sobre la escala de tiempo de los procesos de ventilación, procesos que han sido utilizados para estimar las tasas de utilización de oxígeno y de mineralización de la materia orgánica [Sonnerup et al., 1999a; Warner et al., 1996], así como de acumulación de CO₂ antropogénico [Gruber et al., 1996].

El método de Doney y Bullister [1992] para calcular estas edades consiste en calcular primero la presión parcial de los CFCs (pCFC) para cada muestra de agua, a partir de la ecuación 3.7 y después proyectar las pCFC en las gráficas que reconstruyen la distribución de los CFCs en la atmósfera [Walker et al., 2000] (Figura 3.8) y referirlo al año de medida de las muestras.

$$pCFC = \frac{C}{f_{sat} F_{sol}(\theta, S)} \quad (3.7)$$

En esta ecuación, C es la concentración de CFC11 o CFC12, F_{sol} es la función de solubilidad, que depende de la salinidad y de la temperatura potencial, y f_{sat} es el % de saturación del CFC en el momento de formación de la masa de agua, que normalmente se asume un 100% (o sea, f_{sat} = 1). Esta aproximación en el cálculo de la edad supone, en primer lugar, que la masa de agua se forma en condiciones de saturación, y en segundo lugar, que o bien la masa de agua no sufre mezcla, o bien la edad no se ve afectada por la posible mezcla. Generalmente se puede asumir un 100% de saturación con seguridad, aunque en ciertas zonas de convección invernal profunda, como por ejemplo el Mar de

Labrador, el nivel de saturación se reduce debido a la profundidad de la capa de mezcla y a las bajas temperaturas [Wallace y Lazier, 1988; Azetsu-Scott et al., 2005]. La mezcla de masas de agua con distintas concentraciones de CFCs, y por tanto edades, puede resultar en una subestimación o en una sobrestimación de la edad real de la masa de agua resultado de la mezcla. Esto se debe a la distribución no lineal de algunos tramos de la evolución de la concentración de los CFCs en la atmósfera (Figura 3.8). Entre 1970 y 1990 la relación es prácticamente lineal, con lo cual la edad real se aproxima a la estimada [Doney y Bullister, 1992; Warner et al., 1996; Sonnerup et al., 1999b], mientras que, antes de 1970 se produce una subestimación de la edad y después de 1990 una sobrestimación.

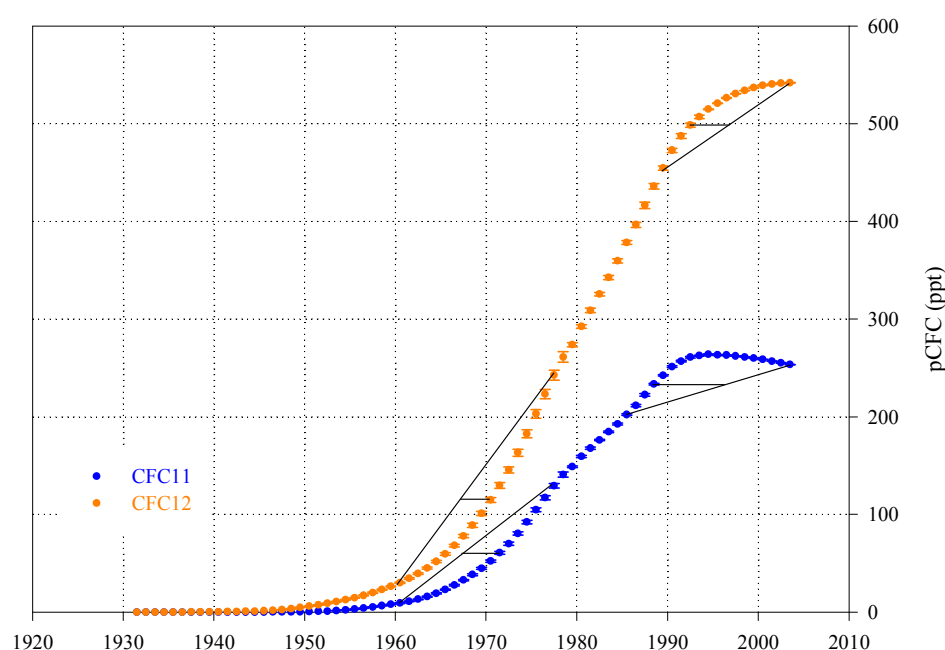


Figura 3.8. Media anual de la fracción molar de aire seco para el CFC11 y CFC12, en el hemisferio sur. En las zonas donde la evolución temporal de los CFCs no es lineal, las líneas negras muestran la mezcla no lineal entre dos extremos, donde se infraestima o sobreestima la edad.

En este estudio, el cálculo de las edades se hizo a partir de las distribuciones del CFC11, asumiendo un equilibrio con la atmósfera en el momento de la formación de la masa de agua [Warner y Weiss, 1992].

3.3. Análisis objetivo de la componente física y biogeoquímica de las variables químicas

Una vez resuelto el OMP disponemos de la matriz de porcentajes X ($m \times n$), donde m es el número de masas de agua y n el número de muestras) con la contribución de cada SWT. Utilizando esta matriz X y siguiendo el método de *Pérez et al.* [1993] y *Castro et al.* [1998] se puede calcular una matriz tipo A' para cada variable no conservativa:

$$A' = X^{-1} \cdot N \quad (3.8)$$

donde A' ($m \times 1$) es la matriz tipo para la variable considerada y N ($n \times 1$) es la matriz con los valores medidos de la correspondiente variable. A' se obtiene mediante un ajuste o regresión por mínimos cuadrados de los valores medidos de la variable frente a la matriz de porcentajes (X). El producto de las matrices X y A' da como resultado otra matriz, N'_{RC} , de las variables no conservativas recalculadas (Tablas 3.4 y 3.5), para cada SWT y cada muestra de agua:

$$N'_{RC} = X \cdot A' \quad (3.9)$$

Estos valores se comparan con los datos reales (N) para así obtener los residuales de las variables no conservativas (anomalías, Δ), que son independientes de la mezcla conservativa de masas de agua y por tanto indicadores de los procesos biogeoquímicos que tiene lugar en la columna de agua:

$$\Delta N = N - N'_{RC} \quad (3.10)$$

De esta forma, la variabilidad total de cualquier variable se separa objetivamente en dos componentes: a) la componente física, debida a la mezcla de masas de agua, que también incluye procesos biogeoquímicos de gran escala o a nivel de cuenca, y que se encuentra en las matrices tipo; y b) la componente biogeoquímica, debida a procesos biogeoquímicos como la mineralización de la materia orgánica e inorgánica, que ocurren a corta escala espacial y temporal durante la mezcla, y que se refleja en las anomalías.

En las Tablas 3.4 y 3.5 se muestran los valores tipo de las variables no conservativas de las SWTs para las secciones A14 y A17, respectivamente, así como el coeficiente de correlación (r^2) y el error estándar (EE) del ajuste por mínimos cuadrados. Un r^2 mayor indica que la variabilidad de una determinada variable se explica mejor con la mezcla de masas de agua, mientras que un r^2 menor indica que son los procesos biogeoquímicos los que explican un mayor porcentaje de la variabilidad. Las diferencias en los valores tipo (Tabla 3.4 y 3.5) para la misma masa de agua entre secciones indican que los procesos biogeoquímicos actúan de forma diferente en las cuencas orientales y en las occidentales del Atlántico Sur. En los Capítulos 5 y 6 se explicarán en detalle estas diferencias entre masas de agua y secciones.

Tabla 3.4. Valores tipo de los SWT para las variables no conservativas de la sección A14. También se muestran el coeficiente de correlación (r^2) y el error estándar (EE) de la regresión entre los valores predichos por el modelo y los reales, n es el número de datos. NO_3 , PO_4 , O_2 y AOU en $\mu\text{mol kg}^{-1}$; CFC11 en pmol kg^{-1} .

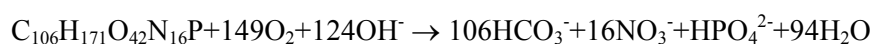
SWT	NO_3	PO_4	O_2	AOU	CFC11
SACWE1	9	0.7	173	58	2.3
SACWE2	30	1.8	52	209	0.4
SACWT1	0	0.2	225	7	2.4
SACWT2	11	0.8	222	40	3.1
AAIW1	36	2.4	146	159	0.5
AAIW2	29	1.9	285	39	2.5
CDW	40	2.8	121	213	0.0
NADW1	22	1.4	216	94	0.0
NADW2	16	1.0	293	34	0.0
WSDW	29	1.9	269	77	0.1
r^2	0.915	0.927	0.846	0.797	0.804
EE	2	0.1	18	18	0.4
n	2736	2733	2742	2740	2561

Tabla 3.5. Valores tipo de los SWT para las variables no conservativas de la sección A17. También se muestran el coeficiente de correlación (r^2) y el error estándar (EE) de la regresión entre los valores predichos por el modelo y los reales, n es el número de datos. NO_3 , PO_4 , O_2 y AOU en $\mu\text{mol kg}^{-1}$; CFC11 en pmol kg^{-1} .

SWT	NO_3	PO_4	O_2	AOU	CFC11
SMW	0.59	0.14	200	0	1.5
STMW	0.08	0.08	237	0	3.1
HSUR	18	1.2	141	115	1.4
SACWT1	0.47	0.2	215	14	2.5
AAIW1	30	2.1	201	105	1.6
AAIW2	32	2.1	261	62	2.9
CDW	38	2.6	136	197	0.0
NADW1	21	1.4	225	85	0.0
NADW2	17	1.1	284	44	0.01
WSDW	34	2.3	226	122	0.13
r^2	0.889	0.903	0.629	0.621	0.669
EE	3	0.2	23	23	0.6
n	4469	4469	4469	4469	4315

3.4. Modelo estequiométrico

Autores como *Anderson* [1995] y *Fraga et al.* [1998] propusieron nuevas fórmulas químicas que corregían el exceso de hidrógeno y oxígeno de la fórmula original de *Redfield et al.* [1963]. Estas nuevas fórmulas eran más coherentes con la composición bioquímica del fitoplancton marino y con las variaciones de oxígeno disuelto y carbono, nitrógeno y fósforo inorgánicos observados en la columna de agua durante los procesos de fotosíntesis y mineralización en los océanos [*Fraga y Álvarez-Salgado, 2005*]. De esta forma, la ecuación estequiométrica correspondiente a la oxidación de un material de composición $\text{C}_{106}\text{H}_{171}\text{O}_{42}\text{N}_{16}\text{P}$ es [*Fraga et al., 1998*]:



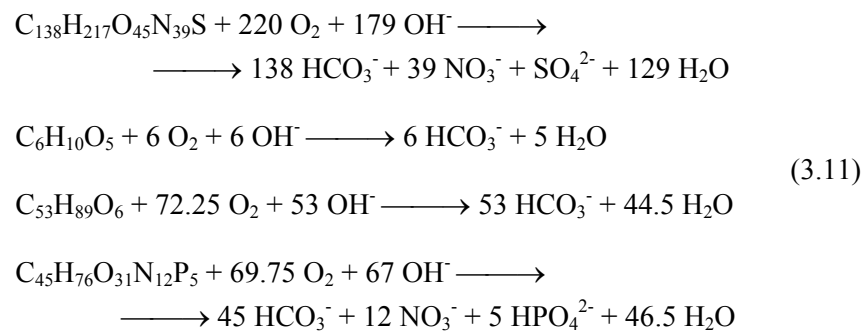
En la Tabla 3.6 se muestra la composición media de los principales compuestos de los que está formado el fitoplancton marino: carbohidratos, lípidos, proteínas y compuestos de fósforo [*Anderson 1995; Fraga et al. 1998*],

así como la contribución relativa de cada grupo a la composición media del fitoplancton.

Tabla 3.6. Composición química de los principales productos orgánicos de la síntesis y degradación del fitoplancton marino de acuerdo con *Fraga et al.* [1998]. Porcentajes (en peso) de cada grupo respecto a la composición media del fitoplancton marino.

	Fórmula química	% (p/p)
Proteínas	$C_{138}H_{217}O_{45}N_{39}S$	45.1
Carbohidratos	$C_6H_{10}O_5$	24.4
Lípidos	$C_{53}H_{89}O_6$	16.5
Compuestos de fósforo	$C_{45}H_{76}O_{31}N_{12}P_5$	12.0
Composición media	$C_{106}H_{171}O_{42}N_{16}P$	100.0

Las ecuaciones que describen la mineralización de proteínas, carbohidratos, lípidos y compuestos de fósforo son, respectivamente, las siguientes:



Por tanto, el sistema de ecuaciones de balance de masas a resolver para obtener la contribución de proteínas (Prt), lípidos (Lip), carbohidratos (Cho) y compuestos de fósforo (Pho) es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 O_2 &= 220 \cdot Prt + 6 \cdot Cho + 72.25 \cdot Lip + 69.75 \cdot Pho \\
 C_{TC} &= -138 \cdot Prt - 6 \cdot Cho - 53 \cdot Lip - 45 \cdot Pho \\
 NO_3 &= -39 \cdot Prt - 12 \cdot Pho \\
 PO_4 &= -5 \cdot Pho
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Puesto que el carbono inorgánico C_T varía tanto por la respiración de la materia orgánica como por la disolución del carbonato cálcico, se corrige de la disolución de CaCO_3 restándole $\frac{1}{2} \cdot \text{TAp}$ [Broecker y Peng, 1982], donde TAp es la alcalinidad potencial calculada según Fraga y Álvarez-Salgado [2005]:

$$\begin{aligned} \text{TAp} &= \text{TA} - \text{NH}_4^+ + 0.93 \cdot \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \\ &+ 0.08 \cdot (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-) + 0.23 \cdot \text{HPO}_4^{2-} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$C_{\text{TC}} = C_T - \frac{1}{2} \cdot \text{TAp}$$

Así se obtienen el C_{TC} , es decir, el C_T corregido de la influencia de la precipitación/disolución de CaCO_3 .

Teniendo en cuenta las fórmulas de la Tabla 3.6 y las ecuaciones 3.12, se puede calcular la composición química del material mineralizado y los porcentajes de cada biomolécula a partir de los cocientes estequiométricos R_C , R_N y R_P calculados a su vez a partir de la regresión lineal de las anomalías de O_2 , C_{TC} , NO_3 y PO_4 obtenidas del OMP. Este método sólo es aplicable para aquellas masas de agua en las que el carbono antropogénico sea prácticamente cero (masas de agua profundas, suficientemente antiguas para asumir que no han estado en contacto con la atmósfera industrial) o en las que varíe muy poco y pueda considerarse como constante. Por el contrario, cuando se mezclan masas de agua con distinto carbono antropogénico, los cambios en el C_{TC} no se pueden asociar solamente a los cambios biogeoquímicos que se producen durante la mezcla. Por esta causa en esta memoria sólo calculamos el R_N y el R_P a partir de la regresión lineal de las anomalías (sección 3.6, y capítulo 5), para las muestras de cada masa de agua con porcentaje $\geq 50\%$, porque para calcular el R_C habría que eliminar del C_{TC} la contribución del carbono antropogénico, y para ello sería necesario prefijarse un R_C .

Por tanto, se han introducido los cocientes estequiométricos R_N y R_P calculados con los datos de las secciones A17 y A14, en el modelo de Fraga *et al.*

[1998], para obtener un rango de posibles R_C (R_C^* , ver capítulo 5) de tal forma que ninguno de los porcentajes de las biomoléculas (proteínas, carbohidratos, lípidos y compuestos de fósforo) sea menor que el 5% y se mantenga dentro de los límites del triángulo de mezclas formado por las contribuciones de proteínas + compuestos de fósforo, lípidos y carbohidratos (Figura 3.9).

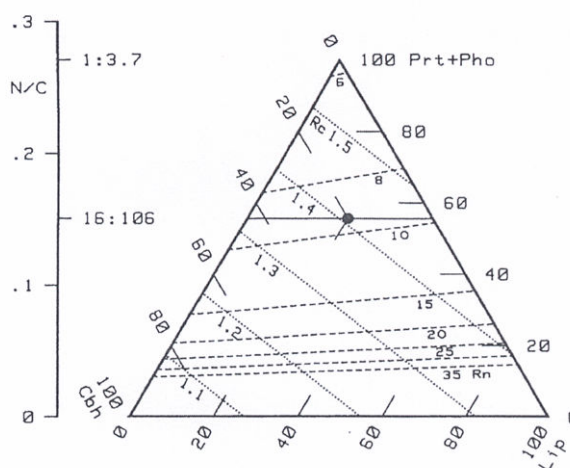


Figura 3.9. Diagrama triangular empleado por *Fraga et al.* [1998] basado en las proporciones obtenidas de cada una de las biomoléculas. Prt+Pho: proteínas y compuestos de fósforo; Cbh: carbohidratos; Lip: lípidos. El punto negro representa a un material de composición $C_{106}H_{171}O_{42}N_{16}P$.

Comparando los valores obtenidos con los correspondientes a los cocientes de referencia de Redfield se deduce qué tipo de compuestos se mineralizan preferentemente a cada nivel (lo que provoca cambios en la composición de las moléculas mineralizadas), y si existe o no fraccionamiento y, por tanto, cambios en las relaciones $O_2/N/P/C$.

3.5. Modelo de regresión lineal

Existen dos tipos de modelos de estimación lineal [*Sokal y Rohlf*, 1995], el modelo tipo I que sólo tiene en cuenta el error de la variable dependiente, y el

modelo tipo II que supone el mismo error para la variable dependiente y para la independiente.

Los cocientes y tasas de mineralización para las distintas masas de agua se calculan a partir de regresiones lineales entre ΔNO_3 , ΔPO_4 , ΔUAO y $\Delta\tau_{\text{CFC}}$. Por ello es determinante utilizar un modelo de estimación lineal apropiado, donde se tengan en cuenta los errores propios de las variables introducidas en las coordenadas X e Y. En este sentido, el mejor ajuste entre los residuales de dos variables químicas (ΔX , ΔY) se obtiene minimizando la función:

$$\sum_i \left[(\Delta X_i - \Delta \hat{X}_i)^{w_x} \cdot (\Delta Y_i - \Delta \hat{Y}_i)^{w_y} \right]^2 \quad (3.14)$$

donde $\Delta \hat{X}_i$ y $\Delta \hat{Y}_i$ son los valores esperados de ΔX_i y ΔY_i , respectivamente, calculados a partir de la ecuación de regresión lineal, o sea, $\Delta \hat{Y}_i = a + b \cdot \Delta \hat{X}_i$ y $\Delta \hat{X}_i = (\Delta \hat{Y}_i - a) / b$, siendo b la pendiente de la regresión, a la ordenada en el origen, y w_x y w_y los pesos para las variables X e Y respectivamente ($w_x, w_y \geq 0$ y $w_x + w_y = 1$). Los pesos se calculan en función de la precisión de la determinación analítica de cada variable (er) en relación a la desviación estándar del conjunto de medidas para esa variable (DE):

$$w_x = \left(\frac{\text{er}_x}{\text{DE}_x} \right) / \left(\frac{\text{er}_x}{\text{DE}_x} + \frac{\text{er}_y}{\text{DE}_y} \right) \quad (3.15)$$

De esta forma, minimizar la ecuación (3.14) considerando los pesos calculados con la ecuación (3.15), asegura que las pendientes de las rectas de regresión tienen en cuenta la precisión relativa (er/DE) de cada par de residuales. Combinando y reordenando las ecuaciones (3.14) y (3.15) la función a minimizar es la siguiente:

$$\sum_i \left[\left(\Delta X_i - \frac{\Delta Y_i - a}{b} \right)^{w_x} \cdot (\Delta Y_i - a - b \cdot \Delta X_i)^{1-w_x} \right]^2 = \quad (3.16)$$

$$= \left(\frac{1}{b}\right)^{2 \cdot w_x} \cdot \sum_i (\Delta Y_i - a - b \cdot \Delta X_i)^2$$

Existen dos posibilidades: 1) $a = 0$; y 2) $a \neq 0$.

1) Regresión que pasa por el origen, $a = 0$: en este caso la pendiente (b) que hace mínima la ecuación 3.16 es:

$$b = \frac{1 - 2 \cdot w_x}{2 - 2 \cdot w_x} \cdot \frac{S_{xy}}{S_x^2} + \frac{\sqrt{[(1 - 2 \cdot w_x) \cdot S_{xy}]^2 + 4 \cdot w_x \cdot (1 - w_x) \cdot (S_x)^2 \cdot (S_y)^2}}{2 \cdot (1 - w_x) \cdot (S_x)^2} \quad (3.17)$$

donde $S_x = \sum_i \Delta X_i$, $S_y = \sum_i \Delta Y_i$ y $S_{xy} = \sum_i \Delta X_i \cdot \Delta Y_i$.

Para $w_x = 0$ ($w_y = 1$) la ecuación 3.17 se reduce a $b = S_{xy}/S_x^2$, la pendiente de un modelo de regresión Tipo I. Si $w_x = w_y = 0.5$ $b = \sqrt{S_y^2/S_x^2}$ se obtiene la pendiente del modelo Tipo II [Sokal y Rohlf, 1995].

2) Regresión con $a \neq 0$: para este segundo caso, la pendiente que minimiza la ecuación 3.16 es:

$$b = \frac{1 - 2 \cdot w_x}{2 - 2 \cdot w_x} \cdot \frac{n \cdot S_{xy} - S_x \cdot S_y}{n \cdot S_x^2 - (S_x)^2} - \frac{\sqrt{[(2 \cdot w_x - 1) \cdot (n \cdot S_{xy} - S_x \cdot S_y)]^2 + 4 \cdot w_x \cdot (1 - w_x) \cdot [n \cdot S_x^2 - (S_x)^2] \cdot [n \cdot S_y^2 - (S_y)^2]}}{2 \cdot (1 - w_x) \cdot [S_x^2 - (S_x)^2]} \quad (3.18)$$

donde n es el número de datos. Para $w_x = 0$ ($w_y = 1$) la ecuación 3.18 se reduce a $b = (n \cdot S_{xy} - S_x \cdot S_y) / [n \cdot S_x^2 - (S_x)^2]$, es decir, la pendiente del modelo de regresión Tipo I. Si $w_x = w_y = 0.5$ $b = \sqrt{[n \cdot S_y^2 - (S_y)^2] / [n \cdot S_x^2 - (S_x)^2]}$ se obtiene la pendiente del modelo Tipo II.

Por último, la ordenada en el origen (a) se puede calcular como $a = (Sy - b \cdot Sx)/n$, donde n es el número de datos.

3.6 Cálculo de los valores típicos de cada masa de agua

En este apartado se presenta el cálculo de la profundidad, la latitud y la longitud típicas, que definen el centro de masas de cada masa de agua:

$$z_i = \frac{\sum_j x_{ij} \cdot z_j}{\sum_j x_{ij}} \quad (3.19)$$

donde z_i es la profundidad (presión en dbar), la latitud o la longitud típica de cada masa de agua i, z_j es la profundidad (presión en dbar), la latitud o la longitud de cada muestra, y x_{ij} es la proporción de la masa de agua i en la muestra j. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1 (capítulo 5).

En estas tablas también se muestra qué porcentaje del volumen total de las muestras analizadas representa cada una de las masas de agua, calculado de la forma siguiente:

$$p_i = \frac{\sum_j x_{ij}}{n} \cdot 100 \quad (3.20)$$

donde p_i es el porcentaje del total de cada masa de agua i, x_{ij} es la proporción de la masa de agua i en la muestra j, y n es el número total de muestras de cada sección (n=4469 para la sección A17, n=2742 para la sección A14).

3.7. Test de comparación de pendientes

Con el objeto de detectar diferencias significativas entre las pendientes de las regresiones lineales (sección 3.5) de dos variables determinadas, se aplicó el siguiente test de comparación de pendientes:

$$\frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{EE_1^2 + EE_2^2}} > T \quad (3.21)$$

donde b_1 y b_2 son las respectivas pendientes de la regresión para cada una de las variables, EE_1 y EE_2 son los respectivos errores estándar de estimación de las pendientes y T es la T de Student para distintos niveles de confianza, 99.5%, 99% y 95%, con la que se comparan los resultados de la ecuación (3.21). Si el cociente es mayor que T , entonces decimos que existen diferencias significativas.

4. DISTRIBUCIÓN Y CIRCULACIÓN
DE MASAS DE AGUA
EN EL ATLÁNTICO SUR

A partir de las variables usadas en el OMP (temperatura potencial, salinidad, NO y silicato; Figuras 4.1 y 4.2), de las variables no conservativas (oxígeno disuelto, fosfato y nitrato; Figuras 4.3 y 4.4) y de las proporciones de SWTs, se describirá la distribución y circulación a escala de cuenca de las masas de agua del Atlántico Sur por debajo de la termoclina (AAIW, CDW, NADW y WSDW). La evolución meridional de la isoterma de 13°C se usará para describir la distribución de las aguas centrales, así como para identificar los regímenes ecuatorial, subecuatorial, subtropical y subantártico que atraviesan las secciones A14 y A17.

Tradicionalmente, se han utilizado los valores extremos (máximos o mínimos, absolutos o relativos) de las variables físicas y químicas característicos de las distintas masas de agua del Atlántico Sur para seguir su distribución y circulación (Tabla 4.1). Sin embargo, según autores como *Reid* [1989], no es correcto identificar los valores extremos de estas variables con los núcleos de flujo de las distintas masas de agua, ya que en ese caso todos los extremos asociados a una masa de agua determinada deberían estar a la misma profundidad y en realidad no es así. En contraposición al seguimiento de valores extremos, el OMP informa directamente sobre la proporción de cada masa de agua, lo que permite determinar la profundidad a la que se encuentra su máximo porcentaje, que sí equivale a su núcleo de flujo.

Tabla 4.1. Extremos característicos de las masas de agua del Atlántico Sur.

	θ	Sal	NO	SiO ₂	O ₂	NO ₃
AAIW	---	min	max	max	max	min
UCDW	min	---	---	max	min	max
UNADW	---	max	min	min	---	---
MNADW	---	---	min	---	max	min
LNADW	---	---	min	min	max	min

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los porcentajes obtenidos con el OMP para cada masa de agua: AAIW, CDW, NADW y WSDW. Las líneas discontinuas muestran la evolución meridional del porcentaje máximo de cada

masa de agua. Una vez seleccionada la profundidad a la que se encuentra cada máximo, se estudiará la evolución meridional de las principales variables biogeoquímicas, al igual que se hará con la línea de 13°C en el caso de las aguas centrales.

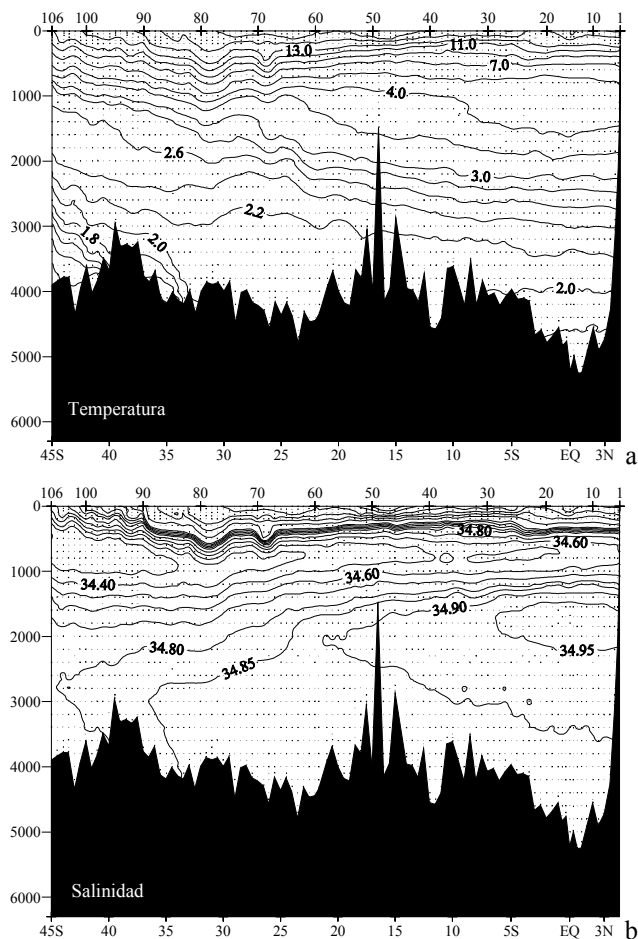


Figura 4.1. Distribuciones de temperatura potencial (°C) (a), salinidad (b), NO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (c) y silicato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (d) a lo largo de la sección A14. En el eje x superior se indican las estaciones y en el inferior la latitud.

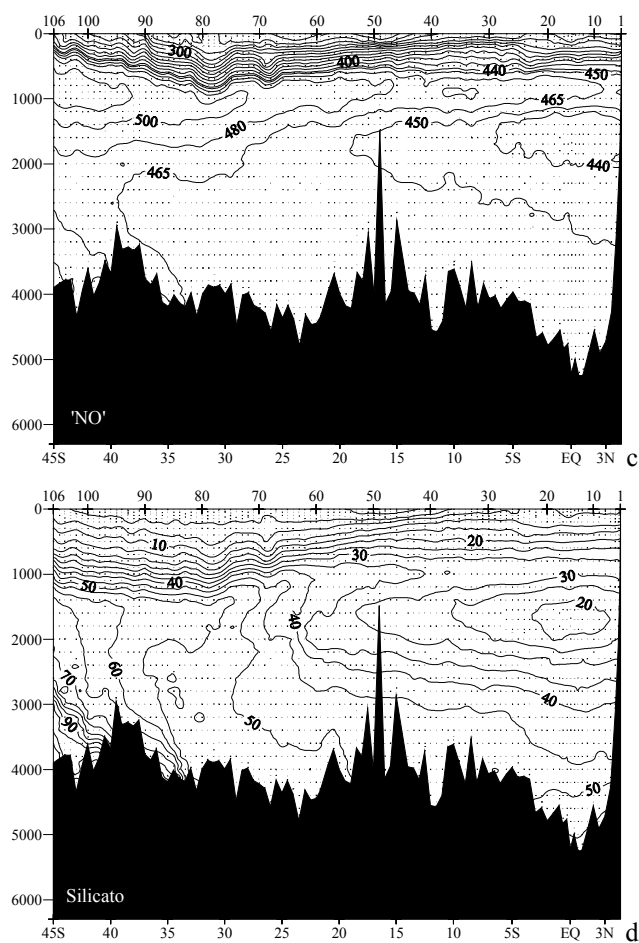


Figura 4.1. (continuación)

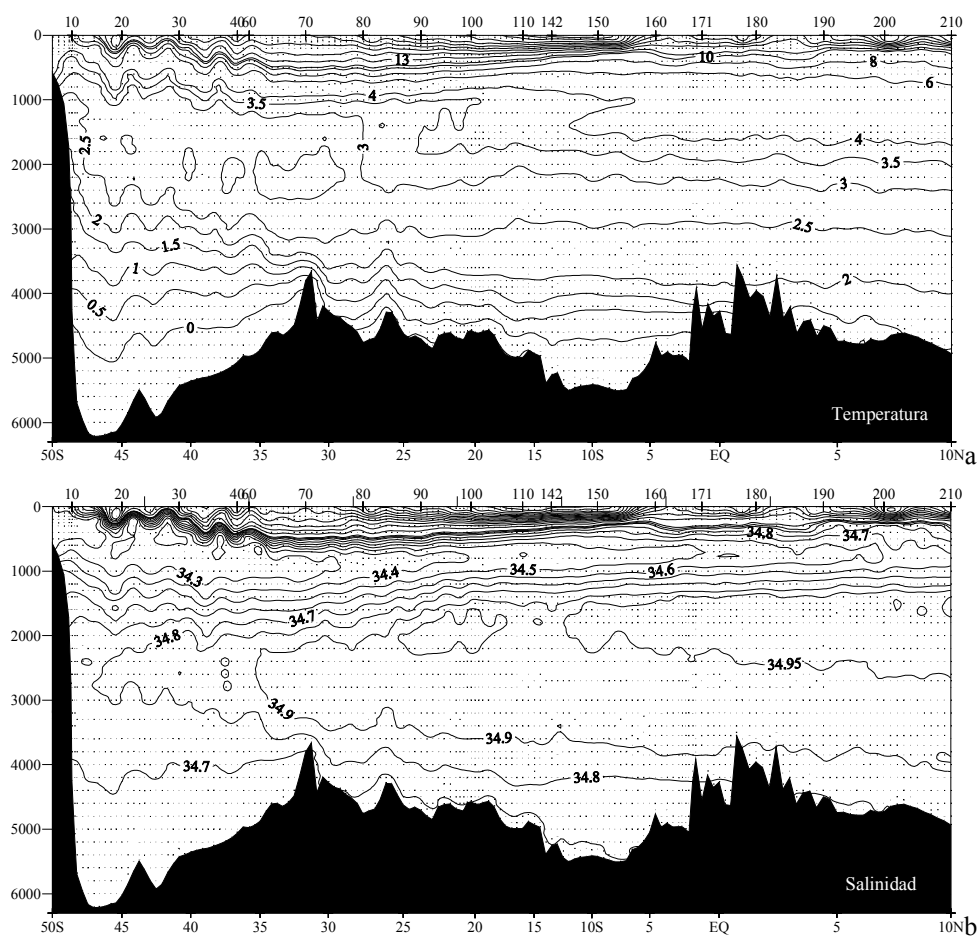


Figura 4.2. Distribuciones de temperatura potencial ($^{\circ}\text{C}$) (a), salinidad (b), NO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (c) y silicato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (d) a lo largo de la sección A17. En el eje x superior se indican las estaciones y en el inferior la latitud.

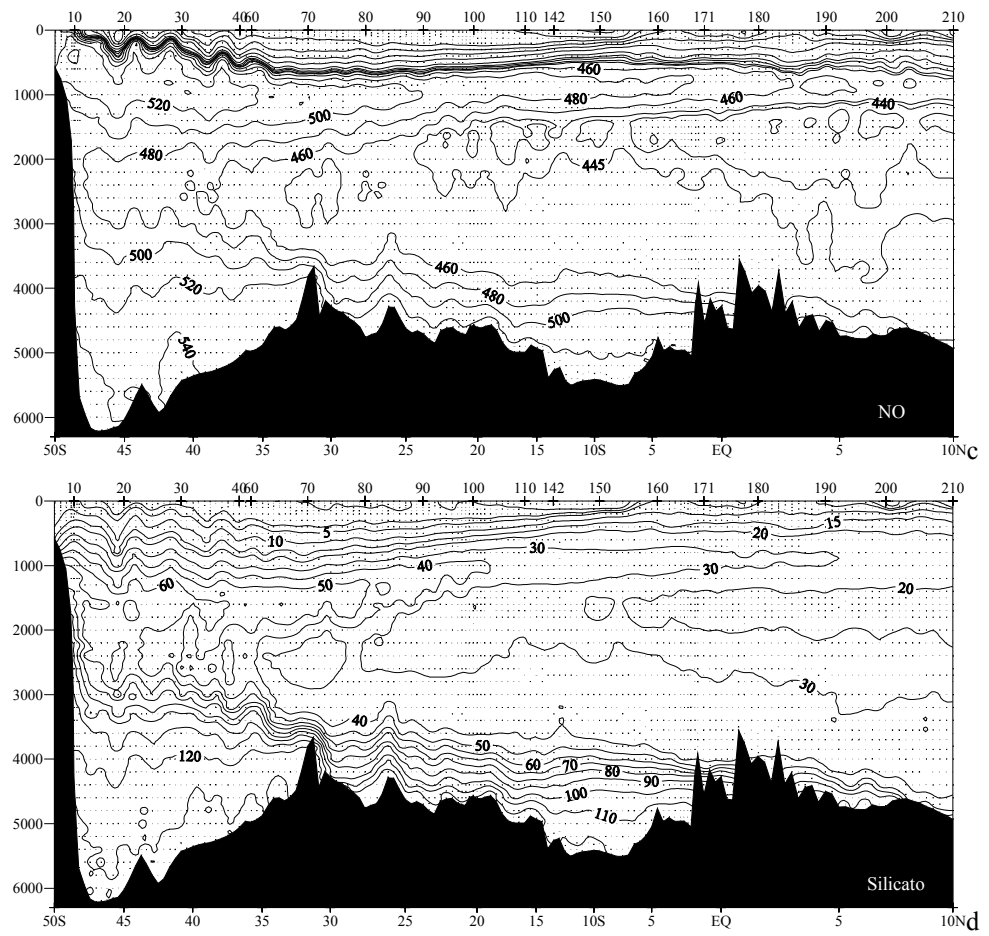


Figura 4.2. (continuación)

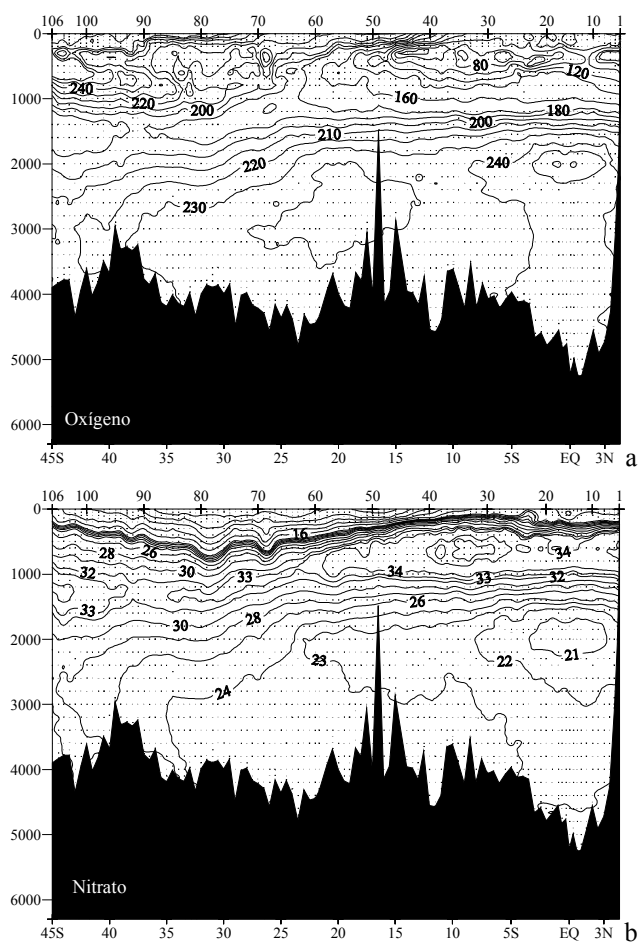


Figura 4.3. Distribuciones de oxígeno disuelto ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (a), nitrato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (b), fosfato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (c) y CFC11 (pmol kg^{-1}) (d) a lo largo de la sección A14. En el eje x superior se indican las estaciones y en el inferior la latitud.

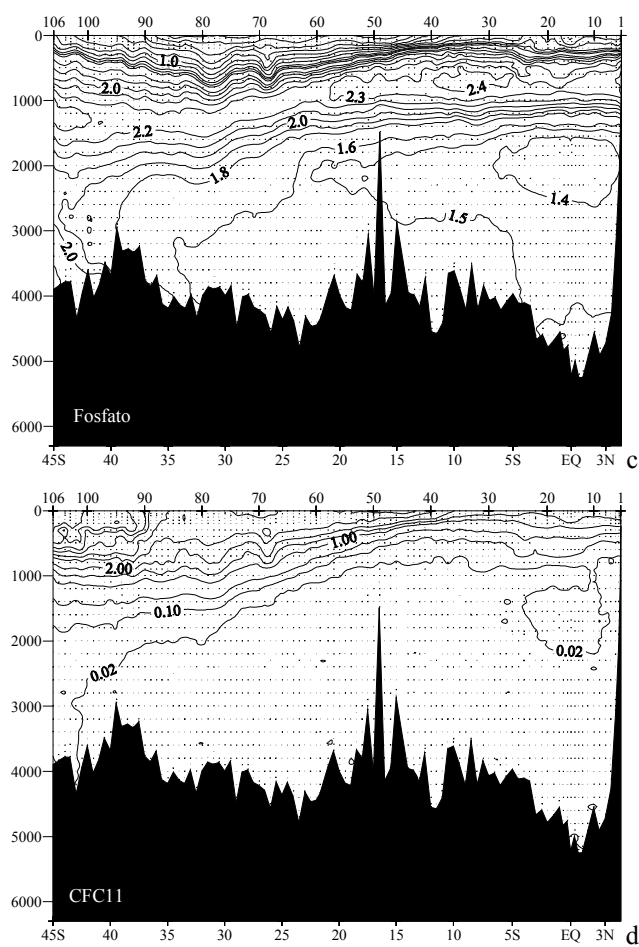


Figura 4.3. (continuación)

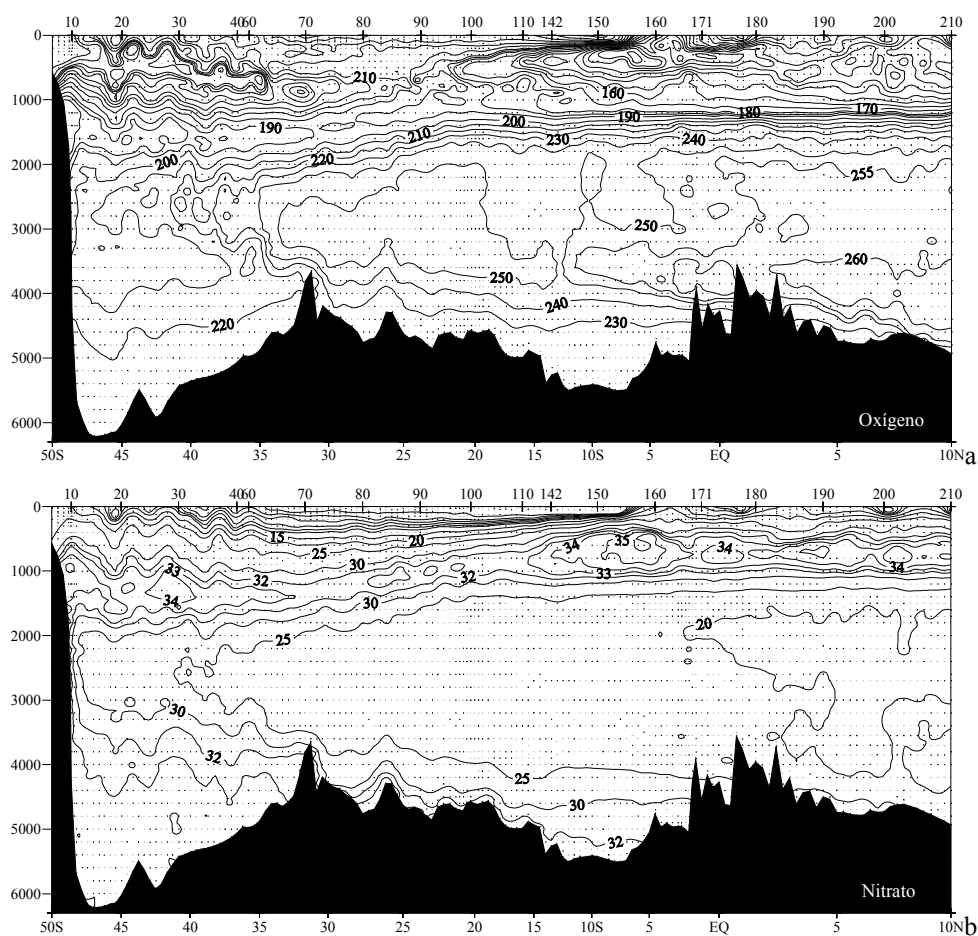


Figura 4.4. Distribuciones de oxígeno disuelto ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (a), nitrato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (b), fosfato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) (c) y CFC11 (pmol kg^{-1}) (d) a lo largo de la sección A17. En el eje x superior se indican las estaciones y en el inferior la latitud.

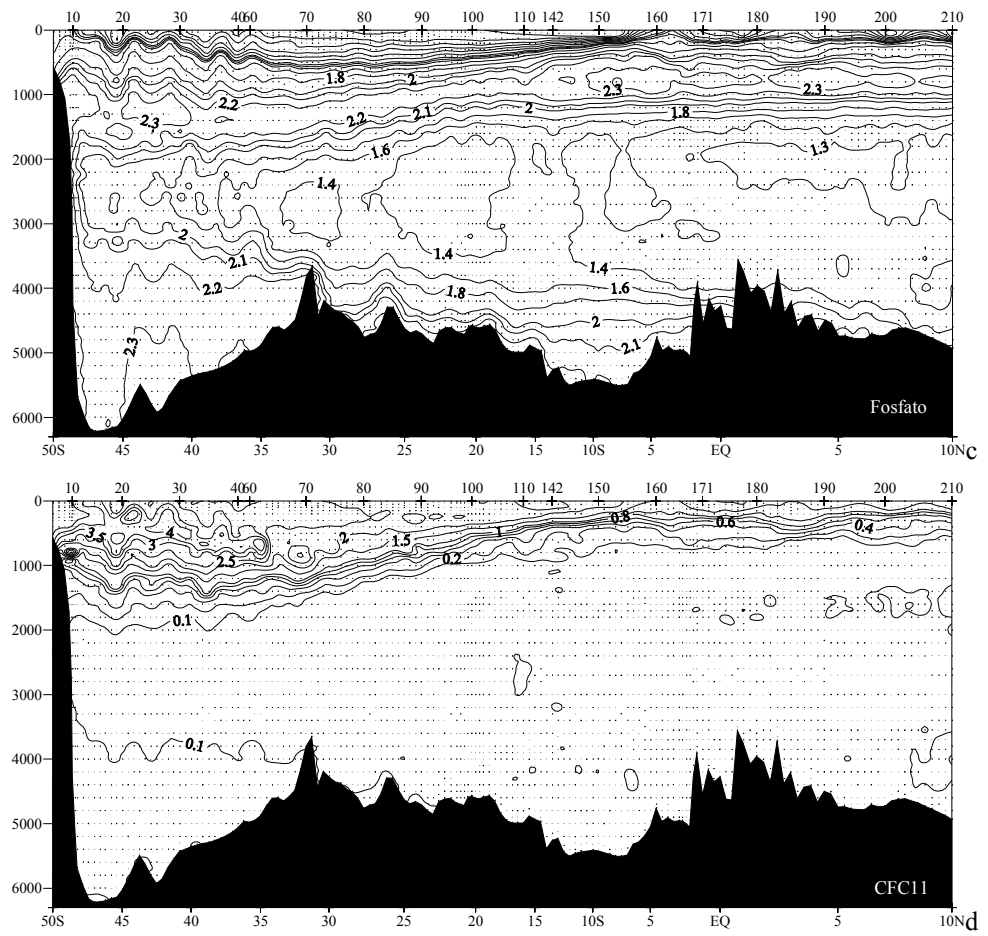


Figura 4.4. (continuación)

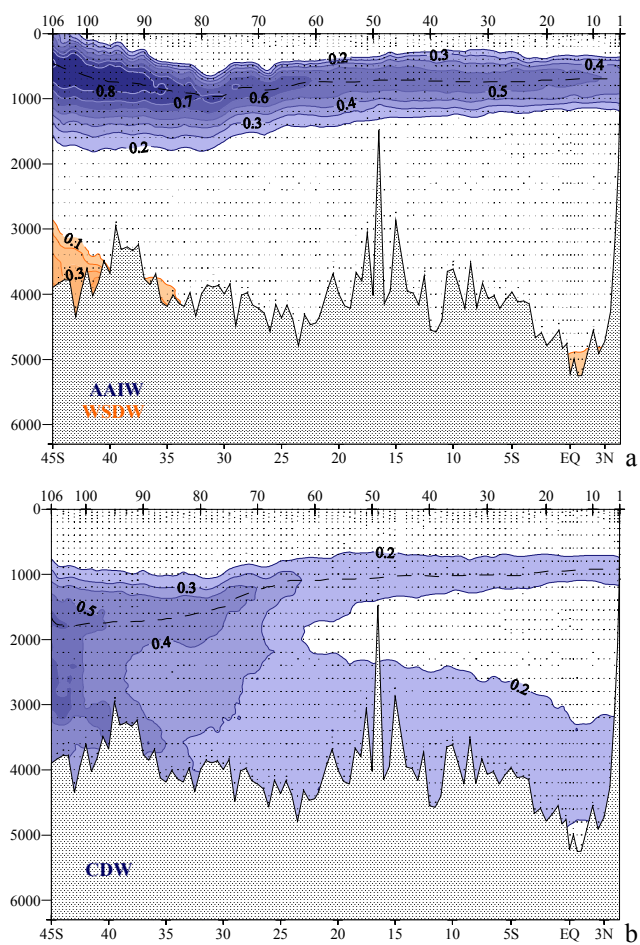


Figura 4.5. Distribución de los porcentajes (en tantos por uno) de las masas de agua presentes en la sección A14 por debajo de la termoclina. Las líneas discontinuas indican el máximo porcentaje de cada una de ellas. En el eje x superior se indican las estaciones y en el inferior la latitud.

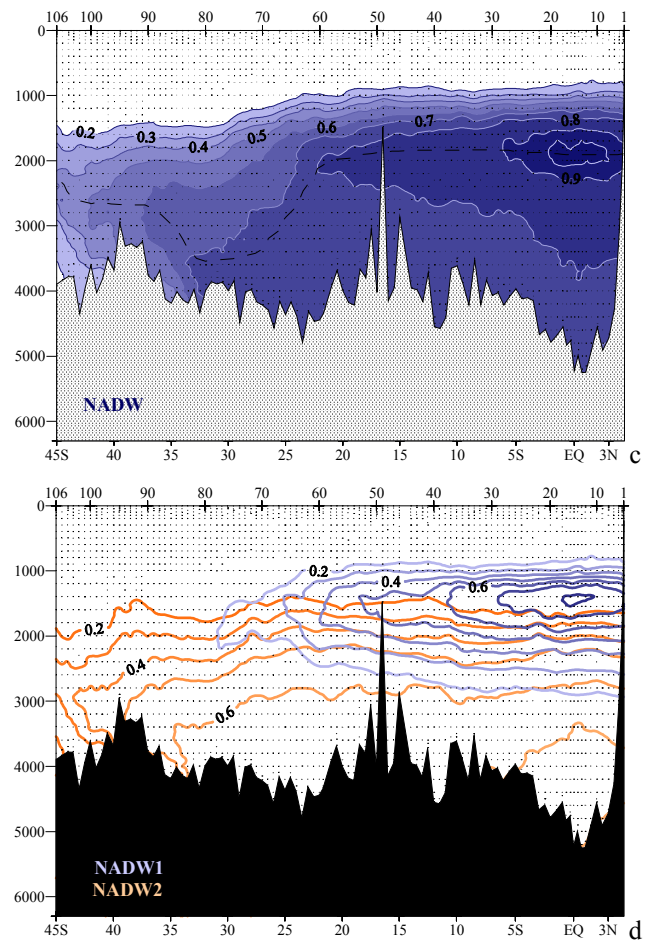


Figura 4.5. (continuación)

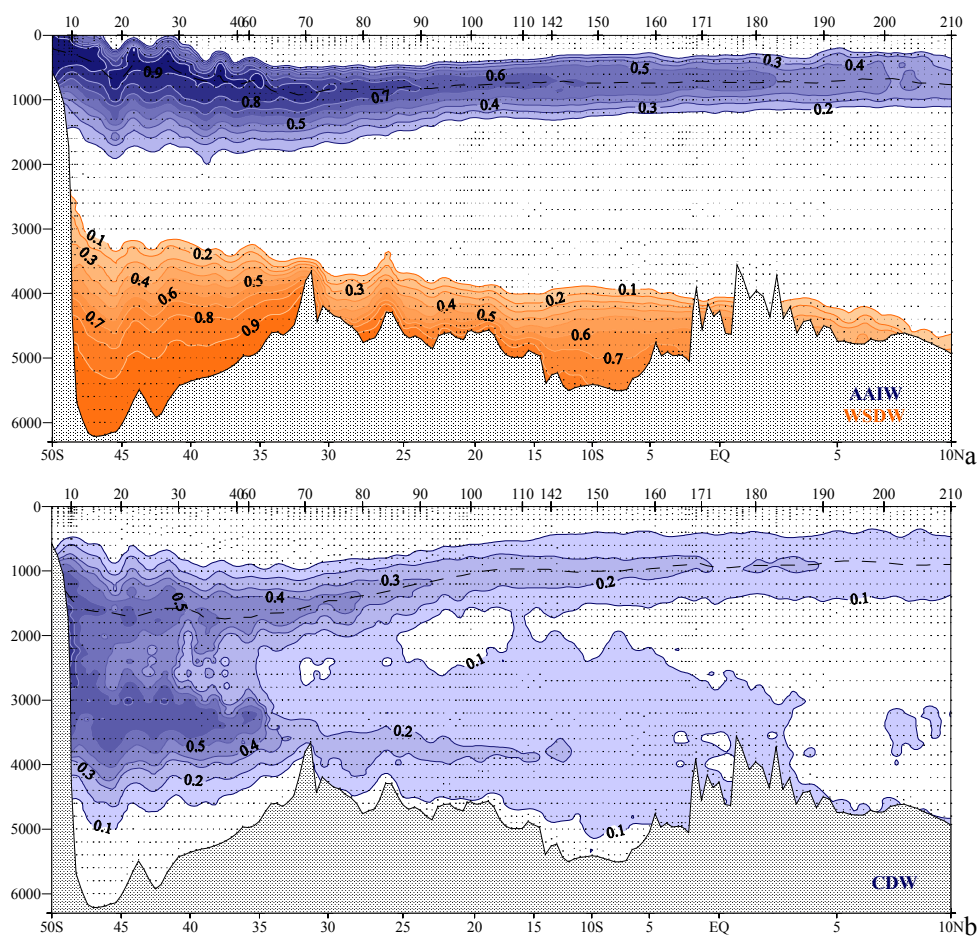


Figura 4.6. Distribución de los porcentajes (en tantos por uno) de las masas de agua presentes en la sección A17 por debajo de la termoclina. Las líneas discontinuas indican el máximo porcentaje de cada una de ellas. En el eje x superior se indican las estaciones y en el inferior la latitud.

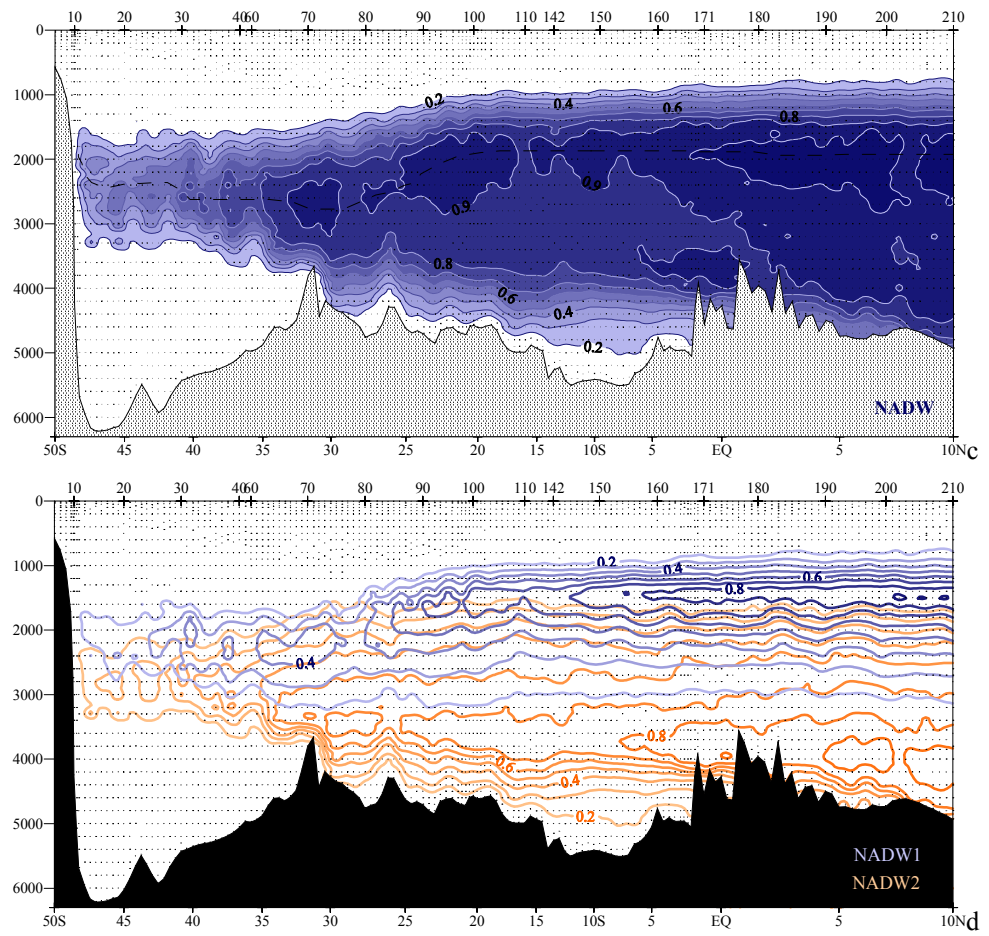


Figura 4.6. (continuación)

4.1. Aguas Centrales

La circulación en la capa superficial está afectada por el régimen general de vientos característico del Atlántico Sur. Por su situación, las secciones A14 y A17 atraviesan diversos regímenes hidrográficos y, por consiguiente, provincias biogeoquímicas (Figuras 1.2 y 4.7), lo que aparece reflejado en las variables físicas y químicas.



Figura 4.7. Provincias biogeoquímicas en el Océano Atlántico. ARCT Atlantic Arctic, SARC Atlantic Subarctic, NADR North Atlantic Drift, NECS Northeast Atlantic Continental Shelf, NWCS Northwest Atlantic Continental Shelf, GFST Gulf Stream, CHSB, NAST(W) North Atlantic Subtropical Gyre (West), NAST(E) North Atlantic Subtropical Gyre (East), MEDI Mediterranean, Black Seas, CNRY Canary Current Coastal, NATR North Atlantic Tropical Gyre, CARB Caribbean, GUIA Guiana Current Coastal, WTRA Western Tropical Atlantic, ETRA Eastern Tropical Atlantic, GUIN Guinea Current Coastal, BENG Benguela Current Coastal, SATL South Atlantic Tropical Gyre, BRAZ Brazil Current Coastal, FKLD Southwest Atlantic Continental Shelf, SSTC South Subtropical Convergence, SANT Subantarctic, ANTA Antarctic, APLR Austral Polar. Tomado de *Longhurst* [1995].

Para identificar los límites de las diferentes zonas atravesadas por las secciones A14 y A17 se ha escogido como referencia la isoterma de 13°C, que delimita la transición entre las aguas modales subtropicales (más cálidas) y subpolares (más frías). Las aguas centrales se caracterizan por tener un diagrama θ -S prácticamente lineal (Figura 3.4 y 3.5), pudiendo variar la ecuación de la recta incluso entre distintas zonas de un mismo océano [Sverdrup *et al.*, 1942]. Así, a continuación se describirá la evolución meridional de la profundidad (Figura 4.8), salinidad, oxígeno disuelto, silicato y CFC11 (Figura 4.9) en la isoterma de 13°C, para las secciones A14 y A17. Ambas secciones presentan un comportamiento paralelo, aunque en los extremos norte (zona ecuatorial) y sur (zona subpolar) existen diferencias importantes en las distribuciones de las distintas variables.

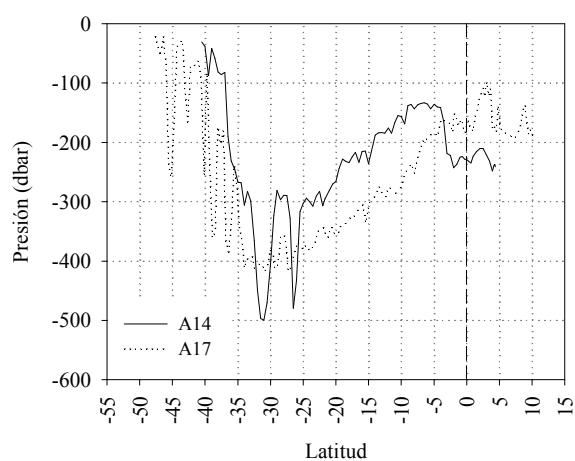


Figura 4.8. Evolución meridional de la presión (dbar) de la isoterma de 13°C.

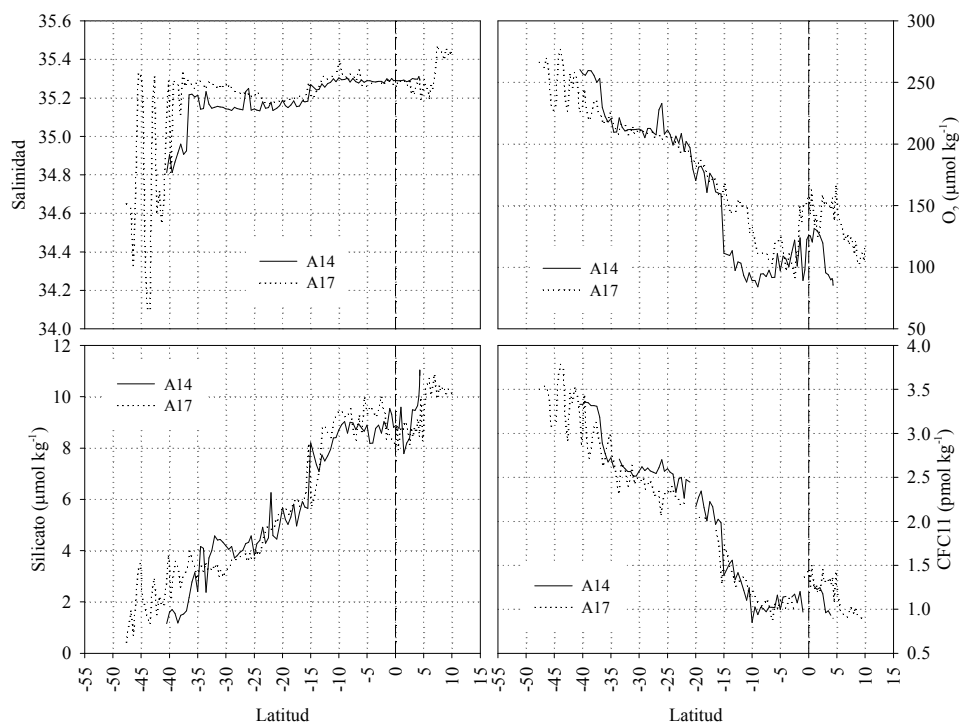


Figura 4.9. Evolución meridional de la salinidad, oxígeno disuelto ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), silicato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y CFC11 (pmol kg^{-1}) de la isoterma de 13°C .

En la sección A14, desde 4°N hasta 2°S la isoterma de 13°C se mantiene a una profundidad de ~ 230 dbar (Figura 4.8). En 3°S la isoterma asciende bruscamente más de 100 dbar, indicando el límite entre el sistema ecuatorial de corrientes y el giro subecuatorial. Entre 4°S y 9°S se mantiene a una profundidad de ~ 140 dbar, señalando el giro subecuatorial. Al sur de 9°S se encuentra la corriente surecuatorial, donde la isoterma de 13°C se va hundiendo gradualmente hasta ~ 250 dbar, profundidad que alcanza a 20°S . Entre 20°S y 22°S la isoterma de 13°C se hunde desde ~ 250 dbar hasta ~ 300 dbar, lo que indica el límite entre la corriente surecuatorial y el giro subtropical. Dentro del giro subtropical la isolínea de 13°C permanece a ~ 300 dbar, excepto a 26°S y a 31°S donde aparecen dos estructuras en forma de V que se corresponden con los remolinos anticiclónicos descritos por *Arhan et al.* [1999] llegando a profundidades mayores de 500 dbar.

Entre 36° y 37°S la isoterma de 13°C asciende bruscamente desde 250 dbar hasta 100 dbar (Figura 4.9), localizando el frente subtropical, límite meridional de las aguas centrales. Al sur del frente subtropical se encuentra la zona subantártica, ocupada por el Agua Superficial Subantártica [SASW; *Peterson y Whitworth, 1989*].

Como se puede ver en la Figura 4.8, hasta ~3°S (donde la A14 entra en el sistema ecuatorial de corrientes) la línea de 13°C siempre es más profunda en la sección A14 que en la sección A17, excepto a 26°S y a 31°S, latitudes que se corresponden con los dos remolinos procedentes de la Corriente de Agulhas. Esta corriente transporta agua más salina y de mayor temperatura desde el Índico al Atlántico Sur, mecanismo que se ve intensificado por los filamentos y numerosos remolinos que se desprenden de esta corriente (Figura 4.10) [*Duncombe Rae et al., 1996; Garzoli y Gordon, 1996; Lutjeharms y Cooper, 1996*], afectando a los balances de calor y salinidad del Atlántico.

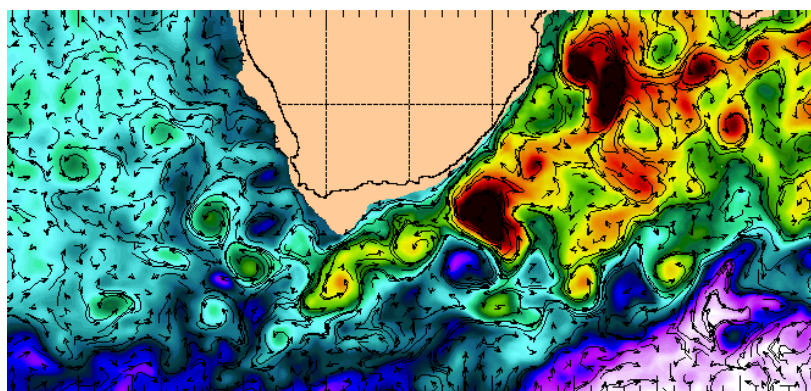


Figura 4.10. Altura de la superficie del mar (colores cálidos-positiva, colores fríos-negativa). Se pueden observar los remolinos de la Corriente de Agulhas en marzo de 2006. Tomado de <http://www7320.nrlssc.navy.mil>.

Todas las variables, físicas y químicas, muestran la presencia de los dos remolinos interceptados en la sección A14. El remolino situado a 26°S contiene más oxígeno y menos salinidad, temperatura y nitrato que el situado a 31°S (Figuras 4.1 y 4.3). Todo esto podría llevar a pensar que los dos remolinos tienen

un origen distinto. Por altimetría de satélite *Arhan et al.* [1999] siguieron su trayectoria y llegaron a la conclusión de que formaban parte del mismo remolino que en abril de 1993 se soltó de la corriente de Agulhas. En mayo de ese año el remolino colisionó con el Monte de Erica, situado en la parte este de la Cordillera de Agulhas, lo que provocó que se dividiera en dos. Uno de ellos se movió directamente hacia el noroeste en la región subtropical hasta situarse a 31°S de latitud, mientras que el otro permaneció durante 3 meses (junio-septiembre) en 40°S donde sufrió una intensa mezcla invernal, lo que explica sus altos niveles de oxígeno. Posteriormente también se desplazó hacia el noroeste, en su camino chocó con el Monte de Vema (25.8°S-8.5°E) y se subdividió en tres partes, la que estaba más al oeste fue la que se muestreó en la sección A14 a 26°S. Las distintas trayectorias seguidas por estos remolinos y la mezcla invernal que sufrió el situado a 26°S provocaron las diferencias en sus propiedades. Solo se puede identificar claramente por picos de oxígeno y salinidad en la isoterma de 13°C el remolino de 26°S (Figura 4.9). Esto no contradice lo explicado anteriormente ya que aunque a 13°C el de 26°S tiene una salinidad mayor que el de 31°S, teniendo en cuenta cada remolino en conjunto el de 31°S transporta agua más salada que el de 26°S.

A lo largo de la sección A17 se pueden identificar también distintas zonas. Como se observa en la Figura 4.8 la zona de la confluencia entre 52°S y 39°S es una zona con una circulación muy complicada debido al encuentro de la Corriente de Malvinas procedente del sur, y la Corriente de Brasil procedente del norte [*Gordon, 1981, 1989; Legeckis y Gordon, 1982; Gordon y Greengrove, 1986; Peterson y Whithworth, 1989; Maamaatuaiahutapu et al., 1992*]. En torno a 48°S se observa un hundimiento brusco (~250 dbar) de la isoterma de 13°C (Figura 4.8) que se corresponde con el Frente de Malvinas (MF). La zona de la confluencia es una zona de formación muy activa de remolinos de las corrientes de Malvinas y Brasil como consecuencia de la compleja circulación (Figuras 4.2 y 4.4). La Corriente de Malvinas circula hacia el norte transportando aguas de origen subantártico frías, con menor salinidad y altas concentraciones de

nutrientes, por el contrario la Corriente de Brasil circula hacia el sur y transporta aguas de origen subtropical más cálidas, con mayor salinidad y concentraciones más bajas de nutrientes [Gordon, 1981, 1989; Legeckis y Gordon, 1982; Gordon y Greengrove, 1986; Peterson y Whithworth, 1989; Maamaatuaiahutapu et al., 1992]. El encuentro de estas dos corrientes con características tan diferentes da lugar a la formación de numerosos remolinos y filamentos. En torno a $\sim 45.5^{\circ}\text{S}$ (estación 18) se puede identificar un gran remolino anticiclónico (~ 220 km de ancho) que se desprendió de la Corriente de Brasil (Figuras 4.2 y 4.4). Estructuras similares se pueden encontrar a $\sim 43^{\circ}\text{S}$ (estación 25) y $\sim 40^{\circ}\text{S}$ (estación 31), aunque no son tan intensas como el remolino de 45.5°S . De acuerdo con Legeckis y Gordon [1982] entre 38° y 46°S la Corriente de Brasil retorna al norte, debido a variaciones en el transporte de la Corriente de Malvinas [Lebedev y Nof, 1996], que provoca la formación de estos remolinos anticiclónicos. Las aguas cálidas que entran en la zona de la confluencia sufren un enfriamiento muy intenso, lo que provoca cambios en el flujo de sal y reduce la presión de CO_2 ($p\text{CO}_2$) en superficie [Maamaatuaiahutapu et al., 1994]. Al norte de 40°S las estructuras observadas se corresponden con el STF (Figuras 4.2 y 4.4). La sección A17 cruza este frente varias veces, primero a 39°S , luego gira hacia el oeste y vuelve hacia el este cruzando otra vez la A17 a 37°S . A 35°S , la A17 cruza otro frente que puede ser un nuevo giro del STF o también puede tratarse del frente que separa las corrientes de Malvinas y Brasil (BCF), ya que la Corriente de Brasil se separa de la plataforma continental entre 33° y 38°S .

La zona de la confluencia se extiende hasta el frente subtropical (STF). El STF es fácilmente identificable por los hundimientos bruscos de la isoterma de 13°C a 39°S (~ 250 dbar) y a 37°S (~ 200 dbar), lo que indica que la primera vez que la sección A17 cruzó el STF fue a $\sim 39^{\circ}\text{S}$, para luego hacer un meandro hacia el oeste volviendo al este para cruzar por segunda vez la A17 a $\sim 37^{\circ}\text{S}$. A $\sim 35^{\circ}\text{S}$ también se observa un hundimiento brusco de la isoterma de 13°C (~ 150 dbar), que se asocia con el frente termohalino de la Corriente de Brasil (BCF). Esta corriente se separa de la plataforma continental entre 33°S y 38°S [Olson et al.,

1988; *Peterson y Stramma, 1991*]. Al norte del BCF, la sección A17 cruza el giro subtropical, donde la isoterma de 13°C permanece a una profundidad de 400 dbar. A partir de ~24°S la isoterma asciende, hasta ~20°S donde el ascenso es más brusco. Entre ~16°S y ~5°S la isoterma asciende ~100 dbar hacia el Ecuador, lo que se corresponde con la corriente surecuatorial (SEC) que circula hacia el oeste. A partir de ~5°S la isoterma se mantiene a una profundidad constante de ~170 dbar, lo que se corresponde con el sistema ecuatorial de corrientes. Sin embargo a ~3°N (NEUC, Corriente Subsuperficial Norecuatorial) y a ~8°N (NECC, Contracorriente Norecuatorial) se observan picos asociados a las corrientes que circulan al norte del Ecuador [*Peterson y Stramma, 1991*]. Como la sección A17 está muy cerca del origen del sistema ecuatorial de corrientes, se observa claramente el efecto de esta estructura de flujo zonal en las propiedades termohalinas y químicas (Figura 4.9).

La diferencia en la profundidad de la isoterma de 13°C de ambas secciones (~100 dbar) es debida a la situación relativa de cada una, la A14 en el este y la A17 en el oeste del Atlántico Sur, por lo que la A17 atraviesa el núcleo del giro subtropical, de ahí su mayor profundidad, mientras que la A14 atraviesa el extremo más oriental del giro, donde el hundimiento es menor (Figura 4.8). Además, la sección A14 atraviesa el giro ciclónico subecuatorial, lo que se traduce en una elevación de las isolíneas de todas las variables. Una vez que entra en el sistema ecuatorial de corrientes, la isoterma se hunde debido a la compleja circulación de la zona ecuatorial (Figura 4.8).

No se observan grandes diferencias en la salinidad (Figura 4.9a) en la parte norte de las dos secciones, aunque las diferencias van aumentando hacia el sur del giro subtropical. En el capítulo 3, donde se trataron las masas de agua y sus zonas de formación se explicó que en la parte oeste del Atlántico se forman las aguas modales que contribuyen a la formación de las aguas centrales del Atlántico Sur, por un exceso de la evaporación sobre la precipitación, de ahí que la salinidad sea mayor en la sección A17 [*Gordon y Bosley, 1991*]. La distribución de la salinidad también muestra la presencia de los remolinos de

ambas secciones (no se ve el remolino a 31°S en la A14) y los meandros del STF de la sección A17. En esta sección, en torno a 7°N se produce un aumento brusco de la salinidad asociado con la NECC que transporta agua con mayor salinidad.

Las Figuras 4.9b y c muestran las distribuciones de O₂ y silicato, respectivamente, a lo largo de la isoterma de 13°C. El O₂ de la sección A14 refleja muy bien el frente subtropical a ~37°S y el frente a 15°S que separa los regímenes subtropical y subecuatorial al nivel de las aguas centrales.

Los niveles de O₂ en la isoterma de 13°C (Figura 4.9b) son menores en el giro subecuatorial (~100 μmol kg⁻¹ entre 4° y 9°S) que en el giro subtropical (~200 μmol kg⁻¹ entre 22° y 25°S), indicándonos que la utilización de oxígeno de las aguas centrales subecuatoriales a 13°C es del orden del doble que en las subtropicales. La importancia relativa de la mineralización frente a los tiempos de residencia se dilucidará en el capítulo 6.

En el giro subtropical no se aprecian diferencias en el O₂ entre las dos secciones, salvo a 26°S donde se localiza uno de los remolinos de la corriente de Agulhas en la sección A14 (Figura 4.9b). Al norte de este giro, la sección A17 tiene más O₂ que la A14, salvo entre 2°S y 4°S donde este patrón se invierte (límite entre el giro subecuatorial y el sistema ecuatorial de corrientes en la A14). Las aguas que llegan a la sección A14 con la SEC están más envejecidas ya que han recorrido una distancia mayor. Además, en el giro subecuatorial se produce afloramiento de aguas profundas ricas en sales nutrientes.

La distribución del silicato es muy similar a ambos lados del océano a partir del STF (Figura 4.9c). En la sección A14 se observan cambios bruscos de pendiente a 37°S y a 15°S que marcan el STF y el frente subtropical-subecuatorial, respectivamente. En la sección A17 la gran variabilidad en la distribución del silicato al sur de 35°S representa la región de la confluencia. En ambas secciones la pendiente va aumentando en la SEC, hasta ~10°S, donde la pendiente se hace horizontal, en el caso de la A14 al entrar en el SEG y en la A17 en el ECS. En el Ecuador se produce un mínimo relativo, y al norte de 5°S se

observan los mayores valores de silicato de ambas secciones, al nivel de las aguas centrales.

Por último, en la Figura 4.9d se representa el contenido en CFC11 de la isoterma de 13°C. Como en el caso del silicato, casi no hay diferencias entre ambas secciones. La concentración de CFCs va disminuyendo a medida que nos desplazamos hacia el norte, en la zona de la SEC se mantiene prácticamente constante, aumenta ligeramente en el sistema ecuatorial de corrientes para volver a disminuir hacia el norte, a partir de ~2°N en la A14, y de ~5°N en la A17.

4.2. AAIW

Para trazar la evolución meridional del AAIW se ha utilizado tradicionalmente el mínimo de salinidad o el máximo de oxígeno asociados a esta masa de agua [Wüst, 1935; Reid *et al.*, 1977; Piola y Gordon, 1989; Reid, 1989; Warner y Weiss, 1992; Suga y Talley, 1995], aunque también se puede trazar siguiendo otras variables menos usadas como por ejemplo el NO [Broecker, 1974]. El mínimo de salinidad (Figura 4.1 y 4.3) se detecta a lo largo de ambas secciones, aunque esto no significa que el AAIW discurra de forma continua hacia el norte, como se puede apreciar en la Figura 4.11 [Larqué *et al.*, 1997; Warner y Weiss, 1992].

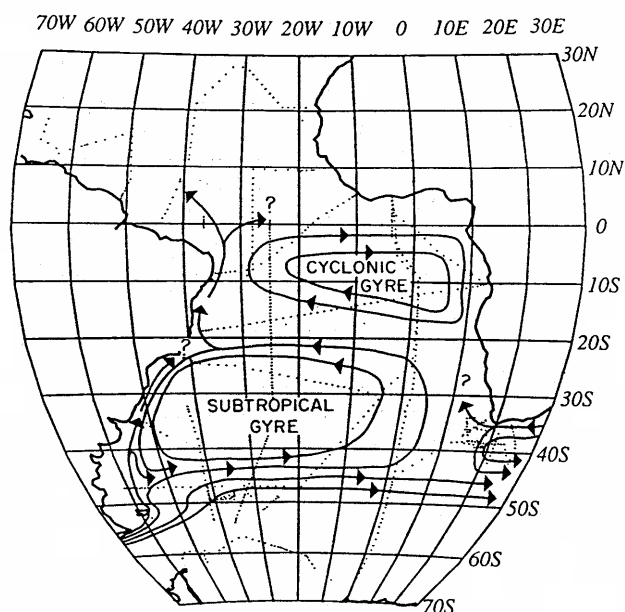


Figura 4.11. Representación esquemática de la circulación del AAIW en el Atlántico Sur. Tomado de *Warner y Weiss* [1992].

En el Atlántico sureste (sección A14) el máximo de O_2 empleado para trazar la trayectoria del AAIW (Figura 4.3) sólo se puede seguir hasta $23^\circ S$ [$25^\circ S$ según *Reid*, 1989]. Al norte de $23^\circ S$ el AAIW está más envejecida ya que ha recorrido una gran distancia alrededor del giro subtropical: primero hacia el este en la SAC y después hacia el noroeste en la SEC (Figura 4.13) [*Larqué, et al.*, 1997; *Boebel et al.*, 1997]. El mínimo de oxígeno esperado al nivel del AAIW transportado por la SEC no se detecta ya que queda enmascarado por el mínimo situado a ~ 400 dbar en el núcleo de las aguas centrales (Figura 4.3). Al sur de $23^\circ S$ el AAIW no ha recorrido una distancia tan grande mientras se difunde en el giro subtropical. Por consiguiente, el límite entre las aguas envejecidas y las aguas ventiladas al nivel del AAIW se sitúa en torno a $23^\circ S$. El máximo de oxígeno presenta la misma evolución meridional que el mínimo de salinidad pero se sitúa ~ 100 dbar por encima.

En el caso de la sección A17 el máximo de O_2 desaparece entre $24^\circ S$ y $14^\circ S$ (Figura 4.4) [*Memery et al.*, 2000]. Al igual que en el caso de la A14, el

AAIW que llega al norte de 14°S ha sido transportada por la SEC. Los bajos valores de CFCs [Memery *et al.*, 2000] sugieren una ventilación limitada del AAIW en la parte oeste de la SEC (Figuras 4.3 y 4.4) más que unas altas tasas de consumo de O₂ [Talley, 1996].

Respecto del NO (Figura 4.1 y 4.2), el máximo observado se debe a que la masa de agua que más contribuye a la formación del AAIW es el SAMW que, como ya se indicó en el capítulo 3, es un agua muy envejecida, es decir con un alto contenido en nitrato, que se ventila al este del Paso de Drake. Este extremo presenta la misma evolución meridional que el mínimo de salinidad, aunque en la sección A14 entre 45°S y 23°S el máximo de NO se encuentra a una profundidad ~200 dbar mayor. En la sección A17 el mínimo de salinidad asociado al AAIW es un poco más somero que el máximo de NO a lo largo de la región de la Confluencia y el Giro Subtropical [Broecker y Takahashi, 1981]. Por el contrario, al norte de 20°S la posición de estos dos extremos coincide a ~800 dbar. La razón para esta no coincidencia en la profundidad de los extremos es debida a que en la parte sur de la sección la masa de agua dominante bajo el AAIW es el CDW con alto contenido en NO, lo que provoca el hundimiento del máximo. Sin embargo al norte de la sección domina el NADW que contiene menos NO.

Las distribuciones de nutrientes (Figuras 4.3 y 4.4) también muestran la existencia de comportamientos opuestos al norte y al sur de 14°S en la sección A17. Hacia el sur, aumentan progresivamente a través de la capa de AAIW. Hacia el norte, el máximo de nitrato coincide prácticamente con el máximo de NO a ~800 dbar, excepto en torno al Ecuador, donde se sitúa a una menor profundidad debido al mínimo ecuatorial de oxígeno a ~400 dbar. Por el contrario, el máximo de silicato es más profundo (~1000 dbar). Como se ha indicado anteriormente, estas diferencias meridionales son debidas a 1) la presencia del UCDW bajo el AAIW, agua con unos contenidos elevados de nutrientes; y 2) el gran máximo de AOU a ~400 dbar al norte, relacionado con el transporte de aguas envejecidas desde el giro subecuatorial del Atlántico Sureste.

La Figura 4.5 muestra la distribución del porcentaje de AAIW a lo largo de la sección A14, y la Figura 4.6 a lo largo de la sección A17. Siguiendo la línea de máximo porcentaje se puede observar que ambas secciones se comportan de forma similar. Desde el sur de la sección, el máximo % se hunde hasta 1000 dbar en el caso de la A14 y hasta 900 dbar en el de la A17, profundidades que se alcanzan entre 35°S y 30°S (A14) y 35°S y 25°S (A17). Este hundimiento es debido a que el AAIW entra en el giro subtropical. Una vez que sale del centro del giro, el máximo asciende hasta 600-800 dbar, profundidad a la que permanece hasta el final de ambas secciones.

En la Figura 4.12 se muestra la distribución meridional de las proporciones de AAIW, CDW y NADW a lo largo de la línea de máximo porcentaje de AAIW. En el caso del AAIW este porcentaje disminuye desde ~90% (A14) y ~100% (A17) al sur de las secciones, hasta ~45% (A14) y ~35% (A17) en las estaciones más septentrionales. En torno a 36°S el descenso brusco del porcentaje de AAIW (X_{AAIW}) marca el frente subtropical (STF) en el dominio del AAIW. La distribución del X_{CDW} muestra como la mezcla de estas dos masas de agua (AAIW y CDW) es importante en la zona subecuatorial (23°S-4°S), donde el CDW representa el ~20% del agua a lo largo de la línea de máximo porcentaje de AAIW. X_{CDW} aumenta progresivamente a lo largo del giro subtropical hasta el máximo observado en la zona subecuatorial. Posteriormente disminuye hasta ~15% a 3°S-4°S, y permanece casi constante en el ECS (A14). En la sección A17, X_{CDW} aumenta hasta ~20% en el Ecuador y permanece constante hasta 10°N. El porcentaje de NADW (X_{NADW}) es casi nulo al sur de ~23°S, siendo siempre <15% al norte de esta latitud. El NADW al nivel del AAIW se compone únicamente del tipo más somero (NADW1).

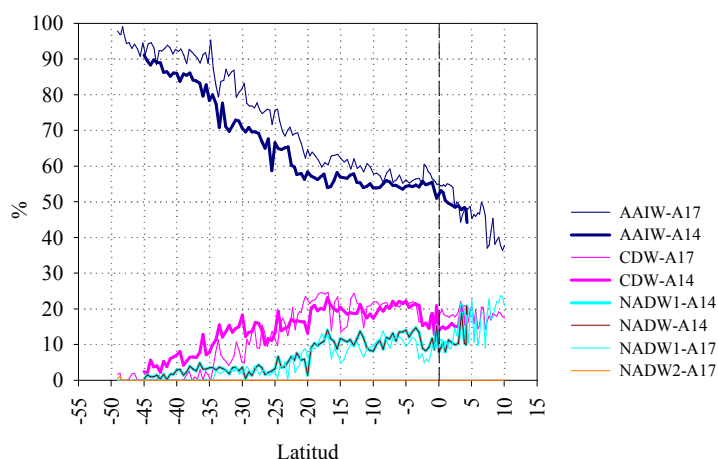


Figura 4.12. Distribución meridional de los porcentajes de AAIW, CDW, NADW, NADW1 y NADW2 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de AAIW, para ambas secciones.

La Figura 4.13 muestra la distribución de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC11 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de AAIW. La salinidad permanece prácticamente constante hasta el frente subtropical (STF, $\sim 37^{\circ}$ - 35° S) lo que nos indica una masa de agua homogénea que circula hacia el este en la Corriente Circumpolar Antártica (ACC) y en la Corriente Suratlántica (SAC). Al norte del STF, la pendiente aumenta a lo largo del giro subtropical hasta el límite con la SEC. Esto es debido a la mezcla de AAIW ventilada procedente de la SAC con AAIW envejecida procedente de la Corriente Surecuatorial que se ha salinizado durante su recorrido alrededor del giro. En la parte norte de la SEC ($\sim 15^{\circ}$ S) se observa una disminución de la pendiente que refleja la importancia del flujo hacia el noroeste del AAIW en esa zona. En el giro subecuatorial, sólo presente en la sección A14, la pendiente sigue disminuyendo hasta hacerse casi horizontal. Esto nos indica que el AAIW que circula hacia el noroeste en la SEC y el AAIW que circula hacia el este en la contracorriente intermedia del sur (SICC) del sistema ecuatorial de corrientes [‘South Intermediate Countercurrent’; *Schott et al.*, 1995] tienen salinidades muy parecidas. En ambas secciones la pendiente aumenta de nuevo al cruzar el Ecuador. El AAIW circula hacia el noroeste en la

SEC que al encontrarse con la costa sudamericana se divide en dos ramas: la Corriente de Brasil [‘Brazil Current’, BC; *Peterson y Stramma, 1991*] que gira hacia el sur y la Corriente del Norte de Brasil (‘North Brazil Current’, NBC) que fluye hacia el noroeste. El agua del máximo porcentaje de AAIW se desplaza en la SEC hasta la costa de Brasil donde una porción se desvía hacia el este pasando a formar parte de la SICC. La otra fracción cruza el Ecuador en la NBC donde una parte vuelve hacia el este en la contracorriente intermedia del norte, NICC [‘North Intermediate Countercurrent’; *Schott et al., 1995*] mezclándose con aguas del hemisferio norte mucho más saladas. El aumento en la pendiente es debido a que las aguas transportadas por la SICC y las transportadas por la NICC tienen una salinidad muy diferente.

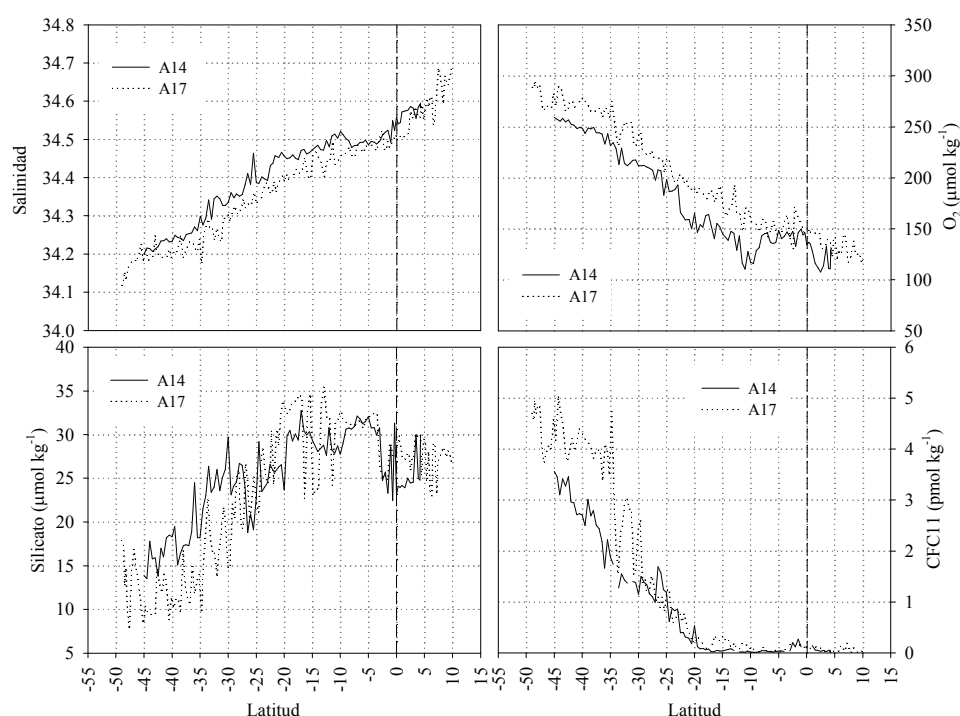


Figura 4.13. Distribución meridional de la salinidad, oxígeno ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), silicato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y CFC11 (pmol kg^{-1}) a lo largo de la línea de máximo porcentaje de AAIW.

Al contrario que la salinidad, el O_2 disminuye a lo largo de ambas secciones (Figura 4.13). A $\sim 35^\circ\text{S}$ se observa un descenso brusco, que puede

coincidir con el STF. En la A14 hay otro descenso brusco a $\sim 23^{\circ}\text{S}$, límite entre las aguas envejecidas (al norte) y las ventiladas (al sur) en el nivel del AAIW (15°S para las aguas centrales). Al entrar en el giro subecuatorial se produce un descenso del O_2 debido a la intensa mineralización característica de esta zona, lo que no ocurre en la A17 porque el giro subecuatorial (SEG) está localizado en el este. El O_2 se mantiene prácticamente constante hasta el Ecuador, donde se produce un descenso debido a que el AAIW al norte del Ecuador (NICC) está más envejecida que al sur (SICC) ya que ha recorrido una mayor distancia. De forma general el silicato aumenta hacia el norte, se observa un descenso a 26°S debido al remolino encontrado en la sección A14 y a 23°S , los valores máximos se alcanzan en la SEC y en el giro subecuatorial en la sección A14, disminuyen justo antes del Ecuador, a partir de donde aumentan para alcanzar un valor aproximadamente constante, que se mantiene hasta el final de ambas secciones. Las concentraciones de CFC11 a lo largo de la línea de máximo % disminuyen de forma continua hacia el norte, hasta que a $\sim 20^{\circ}\text{S}$ se hacen cero. El descenso es menos acusado en la sección A17 hasta 35°S , donde se produce un descenso brusco. A partir de ahí el comportamiento es paralelo en ambas secciones.

4.3. CDW

Las masas de agua que contribuyen al CDW están muy envejecidas, produciendo el mínimo de oxígeno y el máximo de nutrientes característicos de esta masa de agua (Tabla 4.1, Figuras 4.1-4.4). Se trata de un gran volumen de agua que se sitúa por debajo del AAIW y va estrechándose hacia el norte a medida que se encuentra con el NADW que se desplaza hacia el sur en el mismo rango de densidades (Figuras 4.5 y 4.6). Además, el NADW divide al CDW en dos capas bien definidas: el agua circumpolar superior (UCDW) que se sitúa entre el AAIW y el NADW, y el agua circumpolar inferior (LCDW) que se sitúa a mayores profundidades, por debajo del NADW y que generalmente se considera como parte del AABW [*Whitworth y Nowlin, 1987; Tsuchiya et al., 1994*].

Para trazar el UCDW a lo largo de la sección A14 se puede seguir el máximo de nitrato (Figura 4.3) aunque sólo hasta 23°S ya que a partir de ahí se sitúa a la misma profundidad que el mínimo de salinidad y máximo de NO del AAIW (Figura 4.1). El UCDW también se puede trazar siguiendo el mínimo de oxígeno o el máximo de silicato. El mínimo de O₂ (Figura 4.3) se sitúa ~200 dbar por debajo del máximo de nitrato y tampoco se puede seguir al norte de 23°S porque se diluye en el gran mínimo de las aguas centrales a ~400 dbar. El máximo de silicato (Figura 4.1) está ~200 dbar más profundo que el mínimo de oxígeno y se puede observar a lo largo de toda la sección, lo que ha llevado a considerar a algunos autores que el UCDW se extiende al norte de 23°S [McCartney, 1993; Oudot *et al.*, 1998; Andrie *et al.*, 1998]. Sin embargo, otros autores defienden que la corriente surecuatorial no transporta UCDW [Tsuchiya *et al.*, 1994] de forma que el máximo de silicato debe formarse como producto de la mezcla de las aguas centrales, AAIW y NADW. Tanto las aguas centrales como el NADW tienen menos silicato y nitrato inicial que el AAIW. De la mezcla de estas tres masas de agua se puede obtener un máximo de NO y un máximo de silicato que no coincidan a la misma profundidad. Más adelante, en la descripción de la distribución de los porcentajes de CDW, se demostrará que a la profundidad de los máximos de NO y de silicato lo que predomina es AAIW, aunque existe un pequeño porcentaje de CDW al norte de 23°S.

El UCDW a lo largo de la A17 se puede reconocer por un mínimo de O₂ muy marcado [Memery *et al.*, 2000] y por el máximo complementario de nitrato (Figura 4.4). En el extremo sur de la sección, la AOU es >140 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en el dominio del UCDW. Esto significa que el nitrato mineralizado representa el ~50% de la concentración total de nitrato (>32 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Todos estos extremos derivan de las aguas profundas más envejecidas del Pacífico y del Índico, y no de procesos biogeoquímicos que puedan ocurrir en la cuenca de Argentina [Broecker y Takahashi, 1981]. Por último, en el extremo sur de la sección, en el rango de profundidades del UCDW, se detecta un máximo local de silicato (Figura 4.2), >50 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) debido al elevado contenido en silicato de las aguas antárticas y a

la contribución de las aguas profundas envejecidas del Pacífico y el Índico. Estos extremos no se sitúan a la misma profundidad. La separación es mayor en el sur de la sección, donde el UCDW ocupa un rango mayor de profundidades (Figuras 4.2 y 4.4).

En el Atlántico suroeste el mínimo de temperatura en el dominio del UCDW [Peterson y Withworth, 1989; Reid, 1989; Tsuchiya *et al.*, 1994] se observa hasta $\sim 3^{\circ}\text{N}$ [Memery *et al.*, 2000], y coincide con el máximo de silicato. Aunque Tsuchiya *et al.* [1994] sugirieron que el mínimo de temperatura presente en la cuenca de Argentina se originaba, como el máximo de silicato, en el Pacífico Sur, Memery *et al.* [2000] muestran que la presencia por debajo de la UCDW de NADW con mayores temperaturas puede crear este mínimo. El mínimo de temperatura al norte de 14°S se forma durante la mezcla de AAIW con las aguas centrales, relativamente más saladas y cálidas, y NADW.

La Figura 4.5 muestra la distribución del porcentaje de CDW a lo largo de la sección A14, y la Figura 4.6 a lo largo de la sección A17. La línea discontinua representa el porcentaje máximo de la componente superior de esta masa de agua (UCDW). El UCDW se extiende más al norte que el LCDW. Por ejemplo, la isolínea del 40% de CDW para la A14 se extiende hasta $\sim 28^{\circ}\text{S}$ en el dominio del UCDW, pero llega hasta $\sim 37^{\circ}\text{S}$ en el dominio del LCDW. En la sección A17 ocurre lo mismo.

Los valores máximos de X_{CDW} (Figura 4.14) se encuentran en el sur de las secciones, donde representan $\sim 85\%$ (A17) y $\sim 60\%$ (A14) de las masas de agua a la profundidad del máximo porcentaje de CDW. El porcentaje disminuye hasta el STG donde se mantiene constante ($\sim 45\%$). En la sección A14, entre 28°S y 23°S , vuelve a disminuir, mientras que en la sección A17 sigue disminuyendo hasta $\sim 18^{\circ}\text{S}$. Al norte de 23°S , el NADW es la masa de agua dominante al nivel del máximo X_{CDW} y el UCDW se reduce a una capa estrecha que fluye a $\sim 900\text{-}1000$ dbar. El máximo porcentaje de CDW sigue disminuyendo hacia el norte hasta que alcanza $\sim 20\%$ al final de las secciones. Hay que destacar que el X_{AAIW} aumenta bruscamente en torno a 23°S (Figura 4.14). Esta masa de agua representa $>40\%$

del agua a lo largo de la línea de máximo X_{CDW} al norte de 23°S , mientras que para la CDW representa $<30\%$. Esto nos permite decir que el AAIW es la masa de agua dominante a lo largo del máximo de silicato tradicionalmente asociado a la CDW, resolviendo así la controversia sobre este extremo al norte de 23°S .

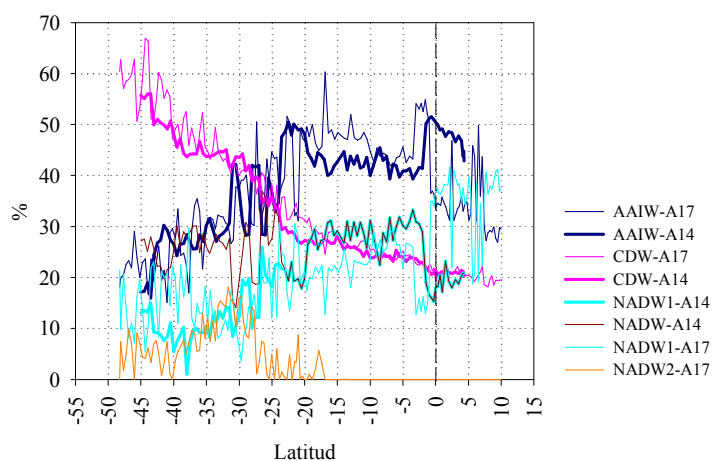


Figura 4.14. Distribución meridional de los porcentajes de AAIW, CDW, NADW, NADW1 y NADW2 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de CDW, para ambas secciones.

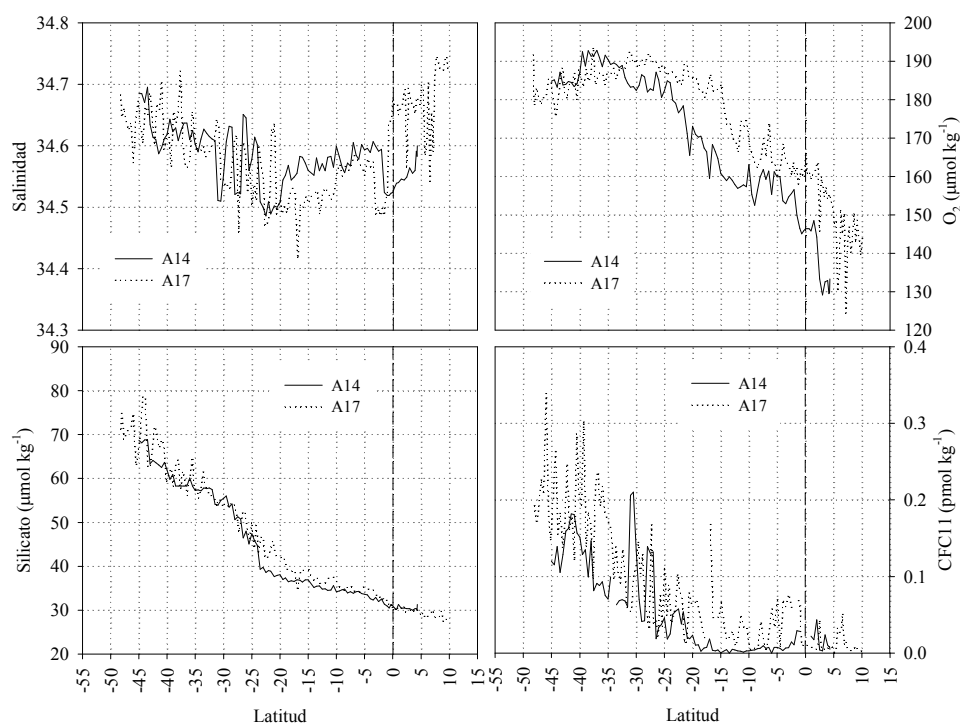


Figura 4.15. Distribución meridional de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC11 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de CDW.

La Figura 4.15 muestra la distribución de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC11 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de CDW. La salinidad del CDW no es tan uniforme como la del AAIW. Desciende en el giro subtropical y aumenta en la SEC, para volver a disminuir al entrar en el sistema ecuatorial de corrientes. En la sección A14 vuelve a aumentar al cruzar el Ecuador. Además se aprecian muy bien los remolinos a 26°S y 31°S. En la sección A17, a ~1°S se observa un aumento brusco de la salinidad (~0.15 unidades). El O₂ en la sección A17 se mantiene constante a ~190 μmol kg⁻¹ a lo largo del STG, hasta ~15°S donde empieza a disminuir, hasta 3°S, de ahí hasta 3°N se mantiene constante otra vez, a partir de donde disminuye otra vez. En la sección A14 el primer descenso empieza antes, a ~30°S, y se mantiene hasta 2°S donde hay un descenso brusco al entrar en el ECS, se mantiene en el Ecuador y a 2°N hay otro descenso brusco de

$\sim 20 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El CFC11 al nivel del CDW es un orden de magnitud menor que al nivel del AAIW. También se puede observar que es mayor en la sección A17 que en la A14. En la sección A14 hay dos picos muy marcados a 31°S y a 26°S , que se corresponden con los dos remolinos descritos anteriormente. El silicato desciende a medida que el CDW se desplaza hacia el norte. En la sección A14 se observa un descenso brusco a 23°S , coincidiendo con el encuentro con el NADW, agua que procede del norte y que tiene un menor contenido en silicato.

4.4. NADW

La componente superior de esta masa de agua (UNADW) se caracteriza por un máximo de salinidad, debido al Agua Mediterránea y por un mínimo de silicato (Tabla 4.1, Figuras 4.1-4.4), que se sitúan a una profundidad de ~ 1600 dbar al entrar en el margen occidental del Atlántico Sur. Por otra parte, la componente intermedia (MNADW), que procede del Mar de Labrador, se caracteriza por un mínimo de nitrato y NO y un máximo de oxígeno que se sitúan a ~ 2000 - 2200 dbar. Por último, la componente más profunda (LNADW) que se forma en los mares de Noruega y Groenlandia y entra en el Atlántico Norte a través del Estrecho de Dinamarca se caracteriza por un segundo mínimo de nitrato y NO y un máximo de oxígeno situados a una profundidad de ~ 3800 dbar [Speer y McCartney, 1991].

En la sección A14 se ha tratado el NADW en conjunto, mientras que en la sección A17 se han separado las dos componentes que se emplearon en el OMP, NADW1 y NADW2, ya que proporcionan mayor información por separado. En la sección A14 también se separó la componente más somera (NADW1) para comparar con la sección A17.

En la sección A14, entre 4°N y 3°S , se observa un núcleo de NADW entre 1700 y 2200 dbar que tiene salinidad >35.0 , oxígeno $>240 \mu\text{mol kg}^{-1}$, NO $>440 \mu\text{mol kg}^{-1}$, nitrato $<21 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y silicato $<20 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Figuras 4.1 y 4.3). Este núcleo es una pequeña fracción de NADW que se desprende de la DWBC y se desplaza desde el margen occidental del Atlántico utilizando el Ecuador como

guía [Weiss *et al.*, 1985]. La mayor parte del NADW sigue hacia el sur bordeando la costa sudamericana. En la sección A14 se han podido distinguir los extremos característicos de dos de las componentes, el UNADW y el MNADW, es decir el máximo de salinidad a ~1700-1800 dbar y el mínimo de silicato a ~1600-1700 dbar correspondientes al UNADW, y el primer mínimo de nitrato a ~1900-2000 dbar y máximo de oxígeno a ~2000-2200 dbar que corresponden al MNADW. Sin embargo, no se observa ninguno de los extremos característicos de la componente más profunda, el LNADW, porque llega muy mezclada a ~9°W. El núcleo de LNADW fluye a una profundidad mayor que la de la Dorsal Mesoatlántica, por lo que pasa al Atlántico oriental a través de la Fractura Romanche y la Fractura Chain (Figura 1.3) sufriendo una intensa mezcla vertical con el AABW que también utiliza estas fracturas como paso [Mercier y Morin, 1997; Ferron *et al.*, 1998; Mercier y Speer, 1998]. Al otro lado, las características del LNADW se han modificado tanto que por eso no es posible diferenciar los extremos característicos de esta componente.

Para trazar la trayectoria del UNADW se puede seguir el máximo de salinidad o el mínimo de silicato que tiene una evolución paralela a la salinidad pero que en la sección A14 se sitúa ~200 dbar por encima (Figuras 4.1 y 4.3). En esta sección, a diferencia del máximo de salinidad, que solo se observa hasta 23°S, el mínimo de silicato se detecta hasta 30°S. La desaparición de estos dos extremos está relacionada con el encuentro frontal con el UCDW, que produce que el UNADW cambie de dirección y gire hacia el interior del Atlántico.

En la sección A17 los extremos asociados al UNADW (Figuras 4.2 y 4.4) aparecen a 1600-1800 dbar entre 10°N y 21°S y se hunden hasta 2400-2600 dbar desde 21°S hasta 26°S, lo que indica que un gran volumen de UNADW gira hacia el interior del océano a ~24°S, como ya habían descrito otros autores [Reid, 1989; Tsuchiya *et al.*, 1994; Durrieu De Madron y Weatherly, 1994]. Debido a que la sección A17 está cerca de la costa de Sudamérica, se observa la separación del UNADW de igual forma que Tsuchiya *et al.* [1994] ya habían encontrado a lo largo de 25°W.

El MNADW se ha trazado siguiendo el máximo de oxígeno, aunque también se puede caracterizar por un mínimo de nitrato que se sitúa por encima del máximo de O_2 (Figura 4.4). Estos dos extremos siguen una distribución paralela a la de la salinidad pero a una profundidad ~ 200 dbar mayor. El mínimo de silicato esperado para la componente intermedia del NADW está enmascarado por el mínimo asociado al UNADW.

En la sección A14, por debajo del MNADW lo que se observa es un volumen de agua de características muy homogéneas (Figuras 4.1 y 4.3). La evolución de estos extremos indica que NADW de más de 2200 dbar se sigue detectando al sur de $23^\circ S$, sin embargo no se observan volúmenes apreciables de las componentes más someras. Por último, el segundo máximo de O_2 , utilizado tradicionalmente para trazar la evolución meridional del LNADW en el Atlántico suroeste (A17), se sitúa a 3800 dbar al norte de la sección (Figura 4.4). La trayectoria del LNADW a lo largo de la sección A17 también se puede seguir a partir de un mínimo de NO, más somero que el máximo de O_2 . Al nivel del mínimo de NO, también se observan un mínimo de nitrato y de silicato. El núcleo de LNADW se sitúa a ~ 3800 dbar al norte de la sección y progresivamente se hace menos profundo a lo largo de la cuenca de Brasil, debido a la mezcla con el AABW, que fluye hacia el norte en el mismo rango de densidades. El LNADW converge con el UNADW y el MNADW entre $21^\circ S$ y $26^\circ S$, donde también se produce el hundimiento brusco de las componentes más someras. Al sur de $26^\circ S$ se observa un único mínimo de NO y al sur de $32^\circ S$ sólo se distingue el máximo de salinidad y un único mínimo de NO (Figura 4.2). Por tanto, el mínimo de silicato del UNADW y los mínimos de nitrato de MNADW y LNADW también coinciden, por lo que a partir de esa latitud solo hay un núcleo de NADW. Hay que hacer mención a las estructuras hidrográficas observadas en torno a $26^\circ S$, donde las tres componentes de NADW convergen en una única capa (Figuras 4.2 y 4.4). El intenso hundimiento de las componentes superior e intermedia del NADW se ha asociado a la entrada de UCDW a estas latitudes. Por otra parte, el que el AABW alcance profundidades menores a las esperadas parece estar

relacionado con la topografía generada por un monte submarino situado justo al norte de la Cordillera de Río Grande. Esto se aprecia en las variables termohalinas y en todas las variables químicas (Figuras 4.2 y 4.4). Siguiendo la evolución de la isolínea de $460 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de NO en el rango profundo del NADW, se observa un estrechamiento local y brusco en torno a 26°S . Esto puede ser debido a la formación de un remolino ciclónico profundo, asociado al retorno hacia el este del NADW más somera a esta latitud, y al efecto topográfico inducido por el monte submarino [Arhan *et al.*, 2002].

En la sección A14, la línea discontinua (Figura 4.5) representa la evolución meridional del porcentaje máximo de NADW (X_{NADW}), que es la suma de los porcentajes de las dos componentes empleadas en el OMP (NADW1 y NADW2). También se estudiará la evolución del máximo porcentaje de NADW1 comparándola con la NADW1 de la sección A17. En esta última se representa el máximo porcentaje de las dos componentes del NADW, es decir, NADW1 y NADW2 (Figura 4.6), ya que por separado proporcionan más información, al contrario que para la sección A14. En la parte norte de la sección A14 se observa un núcleo de máximo X_{NADW} , centrado en ~ 2000 dbar en torno al Ecuador. Esta línea se mantiene a una profundidad constante de ~ 1900 - 2000 dbar hasta 23°S , donde se hunde de forma brusca hasta ~ 3000 dbar, debido a la circulación zonal existente en esta zona [Arhan *et al.*, 2003] al encontrarse con el CDW.

Siguiendo la distribución de X_{NADW} a lo largo del máximo porcentaje de NADW (Figura 4.16) se puede observar el núcleo de máximo X_{NADW} ($\sim 95\%$) entre 3°N y 3°S , este porcentaje disminuye hasta 23°S donde se produce un descenso brusco, y un $\sim 10\%$ de NADW es reemplazada por UCDW. Al sur de 23°S , X_{NADW} sigue disminuyendo hasta 35°S , donde se produce otro descenso brusco, en este caso debido a la irrupción del LCDW.

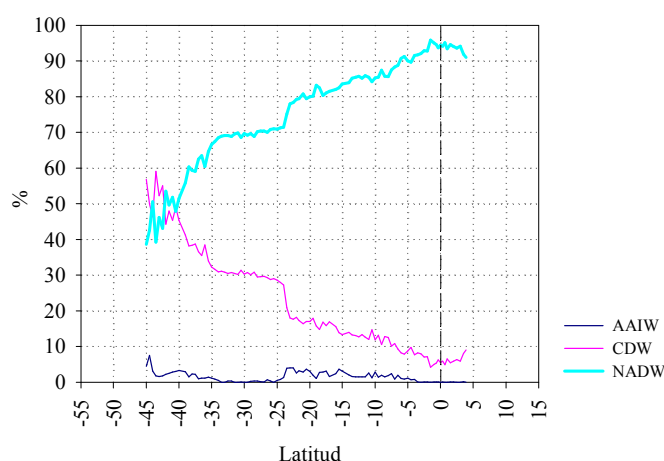


Figura 4.16. Distribución meridional de los porcentajes de AAIW, CDW y NADW a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW, para la sección A14.

Tanto para el NADW1 como para el NADW2, al norte de la sección A17 se observan núcleos con porcentajes $>90\%$ (Figura 4.6). El máximo porcentaje de NADW1 se sitúa a ~ 1500 dbar hasta 23°S donde empieza a hundirse hasta ~ 2400 dbar profundidad que alcanza a $\sim 35^{\circ}\text{S}$, donde se mantiene hasta $\sim 45^{\circ}\text{S}$, cuando asciende de nuevo hasta ~ 1700 dbar al final de la sección. El máximo porcentaje de NADW2 se sitúa a ~ 4100 dbar cuando entra en la sección A17, asciende hasta ~ 3900 dbar a 7°N , donde permanece hasta $\sim 10^{\circ}\text{S}$, situándose entonces a ~ 3600 dbar hasta $\sim 30^{\circ}\text{S}$ donde empieza a ascender hasta que alcanza los 2000 dbar al final de la sección.

El máximo X_{NADW1} (Figura 4.17) desciende de forma continuada a lo largo de toda la sección. A partir de $\sim 37^{\circ}\text{S}$ el porcentaje de CDW a lo largo del máximo X_{NADW1} se hace mayor que el porcentaje de NADW1. Otro hecho a destacar es que el porcentaje de NADW2 va aumentando hacia el sur hasta alcanzar un $\sim 40\%$ a 28°S a partir de donde este porcentaje disminuye de forma paralela al máximo X_{NADW1} . Por otra parte, el máximo porcentaje de NADW2 (Figura 4.18) también disminuye a lo largo de toda la sección, aunque en torno a 35°S se produce un descenso más brusco, de más de un 20%, debido al encuentro

con el LCDW. A partir de $\sim 40^{\circ}\text{S}$ el porcentaje de CDW (se trataría de la componente más profunda de esta masa de agua, LCDW) a lo largo del máximo X_{NADW2} se hace mayor que el porcentaje de NADW2, que sigue disminuyendo hasta que al final de la sección se hace $< 20\%$.

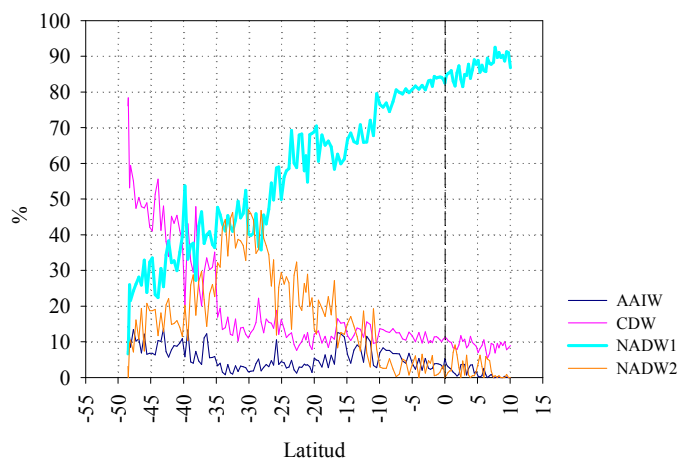


Figura 4.17. Distribución meridional de los porcentajes de AAIW, CDW, NADW1 y NADW2 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW1, para la sección A17.

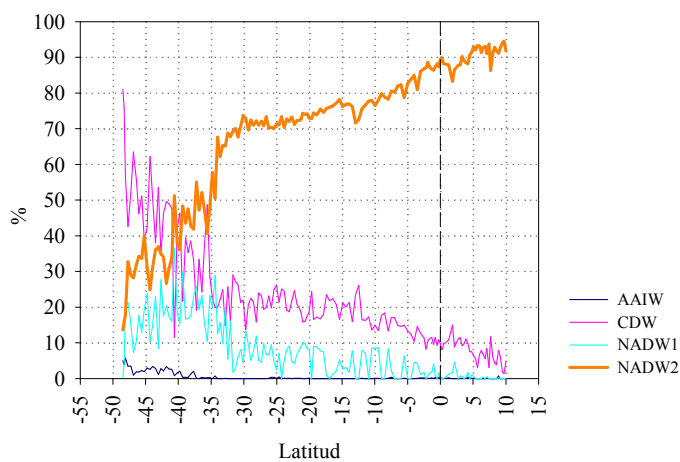


Figura 4.18. Distribución meridional de los porcentajes de AAIW, CDW, NADW1 y NADW2 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW2, para la sección A17.

Las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21 muestran la distribución de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC11 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW (A14), NADW1 (A14 y A17) y NADW2 (A17), respectivamente.

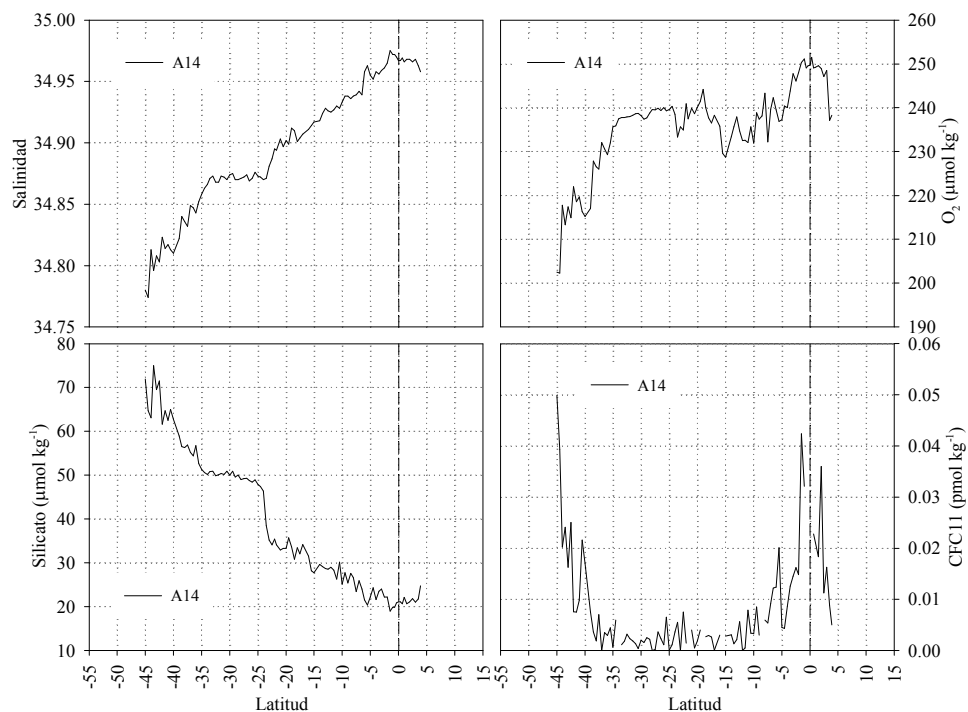


Figura 4.19. Distribución meridional de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC11 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW (A14).

En cuanto al NADW (Figura 4.19), se puede observar que tanto salinidad como oxígeno y silicato reflejan muy bien la circulación del núcleo de un NADW muy homogéneo, a lo largo del Ecuador y en el giro subtropical, donde la pendiente es prácticamente horizontal. El encuentro entre esta masa de agua y el CDW a 23°S y el AABW a 35°S-37°S (STF), se ven reflejados como cambios bruscos de pendiente. El CFC11 a este nivel es dos órdenes de magnitud menor que al nivel del AAIW. Esta variable muestra también el núcleo en el Ecuador y el frente subtropical.

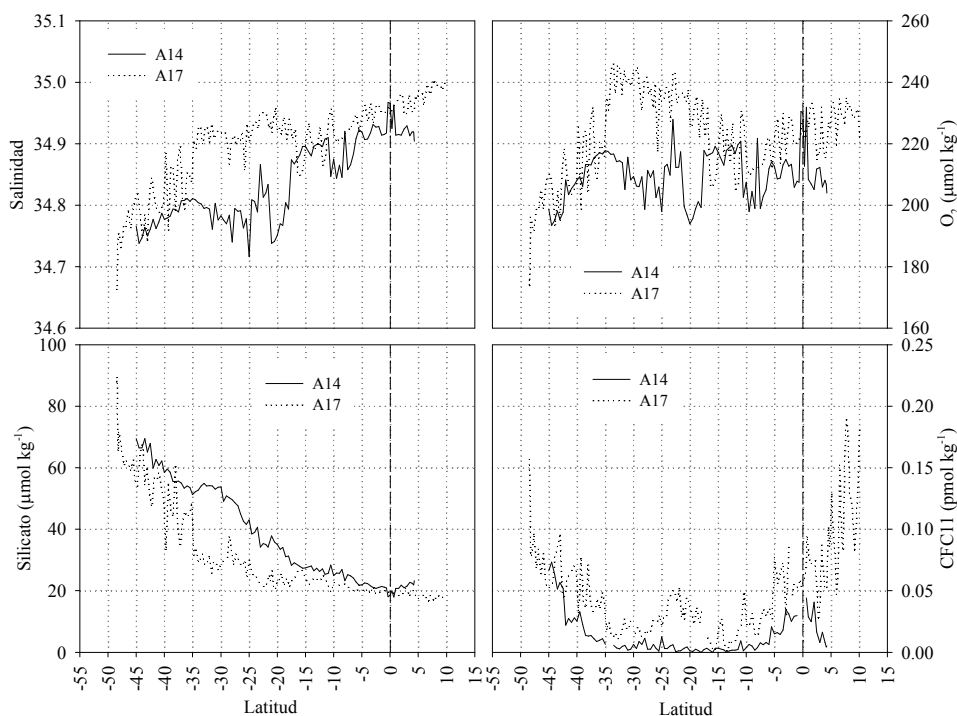


Figura 4.20. Distribución meridional de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC11 a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW1 (A14 y A17).

La salinidad del máximo porcentaje de NADW1 en la A17 (Figura 4.20) disminuye hasta 15°S, luego se mantiene y a ~33°S vuelve a disminuir. En la A14 el descenso es más suave, hasta que entre 15° S y 20°S se produce un descenso muy brusco (de 34.9 a 34.8), aumenta hasta 35°S a partir de donde vuelve a disminuir. El oxígeno de la sección A14 se mantiene entre 200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y 220 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ a lo largo de toda la sección, con picos más marcados en torno a 23°S y a 35°S. En la sección A17 la concentración de O₂ a lo largo del máximo % de NADW1 disminuye hasta ~10°S, a partir de ahí aumenta hasta 35°S, donde disminuye hasta el sur. El descenso a 35°S es de $>60 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El silicato aumenta de norte a sur en ambos lados de la dorsal, alcanzándose mayores concentraciones en el Atlántico suroeste, ya que la sección A17 llega más al sur que la A14, y es en esas estaciones donde se alcanzan las concentraciones más

altas, aunque en el resto siempre es mayor la concentración para las estaciones del este que las del oeste, al nivel del NADW1. Se puede observar un ligero aumento en torno a 23°S que indica el encuentro con el CDW, y otro aumento más brusco en el caso de la sección A17 en torno a 35°S, coincidiendo con el frente subtropical. La distribución del CFC11 a lo largo de la sección A14 coincide con la del NADW, con un núcleo en torno al Ecuador y un aumento a partir de 35°S. En el caso de la A17 el CFC11 disminuye desde el norte hasta ~15°S, aumenta entre 20°S y 25°S, debido al encuentro con el CDW, y vuelve a aumentar a 35°S.

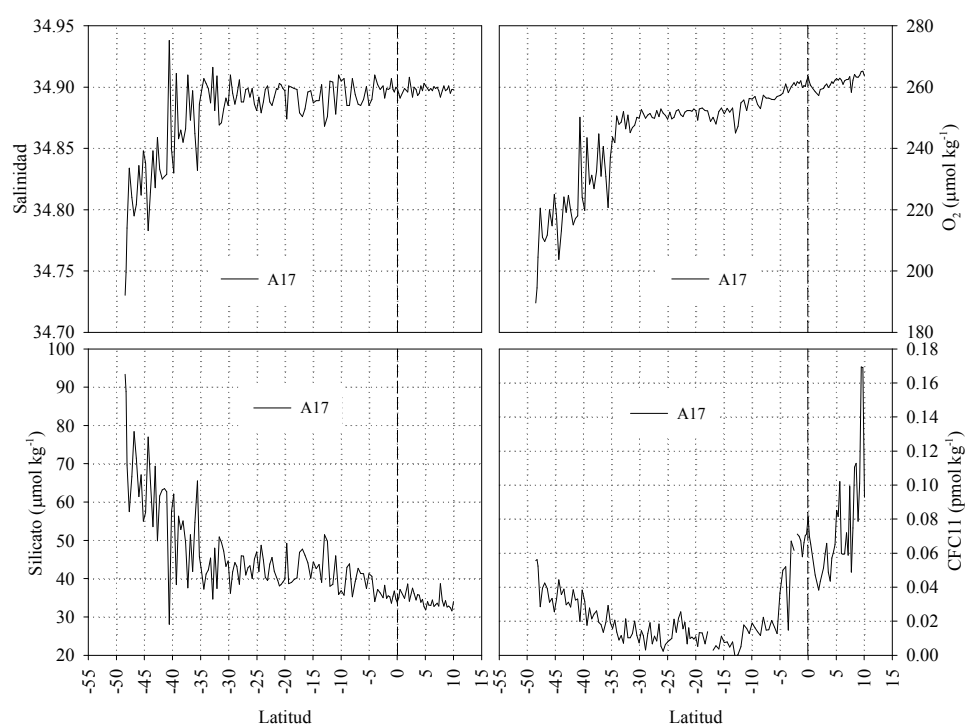


Figura 4.21. Distribución meridional de la salinidad, oxígeno, silicato y CFC a lo largo de la línea de máximo porcentaje de NADW2 (A17).

La salinidad a lo largo del máximo porcentaje de NADW2 permanece prácticamente constante a ~34.9 hasta 35°S donde empieza a disminuir hasta ~34.7 (Figura 4.21). El oxígeno disminuye ligeramente hasta ~10°S, a partir de ahí se mantiene constante hasta que a 35°S disminuye bruscamente de ~250 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ hasta <200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ a 50°S. El silicato se comporta de forma inversa al

oxígeno. Este comportamiento es consecuencia del encuentro y mezcla con las aguas de fondo que proceden del sur y que tienen propiedades muy diferentes al NADW que procede del norte. Los valores de CFC11 son muy bajos, aunque superiores que las concentraciones para el NADW de la sección A14. El CFC11 disminuye hasta $<0.02 \text{ pmol kg}^{-1}$ a $\sim 5^{\circ}\text{S}$, se mantiene a esa concentración hasta que a $\sim 35^{\circ}\text{S}$ empieza a aumentar.

4.5. AABW

El AABW en el océano Atlántico se forma por la contribución de dos masas de agua: Agua Profunda del Mar de Weddell (WSDW) muy densa y fría ($\theta < 0^{\circ}\text{C}$, $\sigma_4 > 46.07$) y LCDW menos densa y más cálida ($0^{\circ} < \theta < 2^{\circ}\text{C}$, $45.85 < \sigma_4 < 46.07$) que fluye con la ACC y entra en el Atlántico desde el Pacífico a través del Paso de Drake [Reid *et al.*, 1977; Peterson y Withworth, 1989; Reid, 1989; Arhan *et al.*, 1998]. El AABW se sitúa entre el NADW y el fondo y se detecta por un cambio brusco en la salinidad y la temperatura y un aumento notable del silicato en torno a la profundidad de la isoterma de 2°C (Figuras 4.1 y 4.3).

El silicato es la variable que mejor muestra la presencia de AABW en ambas secciones (Figuras 4.1 y 4.2). En la sección A14 se puede encontrar AABW al sur de 32°S (a esta latitud la isoterma de 2°C toca el fondo), que procede directamente de la ACC, y un pequeño núcleo alrededor del Ecuador, al norte de 3°S . En ambos casos, los valores de silicato son más altos que en cualquier otra parte de la sección ($>84 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ a 45°S , $>50 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ en torno al Ecuador). De hecho van Bennekom [1996] ya utilizó el silicato para mostrar la entrada de AABW a la cuenca de Sierra Leona a través de la Fractura Romanche [Onken, 1995; Mercier y Morin, 1997]. El NO_3 y el O_2 muestran también el núcleo de AABW situado alrededor del Ecuador (Figuras 4.1 y 4.3). En el Atlántico suroeste (sección A17) el NO , silicato y nitrato (Figuras 4.2 y 4.4) aumentan progresivamente desde el límite inferior del NADW hasta el fondo. El bajo contenido en O_2 del LCDW comparado con el NADW y el WSDW, más

ventiladas, permiten trazar la evolución meridional de esta masa de agua en la cuenca de Argentina a partir del mínimo de O_2 . Es interesante destacar que la línea de $130 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de silicato (Figura 4.2) se hunde bruscamente hasta más de 5000 dbar a $\sim 48^\circ\text{S}$, la misma latitud donde un gran remolino anticiclónico de la corriente de Brasil se observa en las capas superficiales del océano. El hundimiento también se puede apreciar en la isolínea de $540 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de NO (Figura 4.2). Este hundimiento puede considerarse la traza de un remolino profundo anticiclónico en el dominio del LCDW.

El WSDW ocupa profundidades abisales en la cuenca de Argentina, donde esta masa de agua gira ciclónicamente [Reid, 1989; Whithworth et al., 1991]. En esta cuenca, el WSDW también se puede distinguir por una amplia capa con valores de O_2 y NO casi homogéneos (Figuras 4.2 y 4.4). Sin embargo, la característica biogeoquímica más distintiva de la WSDW es la concentración tan elevada de silicato que proviene del contacto con los sedimentos ricos en ópalo de la plataforma del Mar de Weddell, característica que se observa también en la cuenca de Argentina [Edmond et al., 1979]. El WSDW cruza el canal de Vema ($\sim 31^\circ\text{S}$) y se dirige hacia el norte confinada en una banda estrecha en el margen occidental de la cuenca de Brasil [Hogg et al., 1982; Mantyla y Reid, 1983; McCartney y Curry, 1993; Durrieu De Madron y Weatherly, 1994]. Cualquier variable biogeoquímica permite seguir la salida de la WSDW del canal de Vema (Figuras 4.2 y 4.4). La homogeneización de LCDW con WSDW durante su trayectoria conjunta hacia el norte en el margen occidental de la cuenca de Brasil tiende también a diluir los extremos característicos de las variables químicas del LCDW [Durrieu De Madron y Weatherly, 1994; Larqué et al., 1997]. Esta masa de agua es forzada hacia el este debido al predominio a la misma densidad del LNADW que fluye hacia el sur pegada al talud continental y al confinamiento del WSDW que fluye hacia el norte al oeste de 28°W [McCartney y Curry, 1993]. Como se puede deducir del descenso de NO al pasar a la cuenca de Brasil, el WSDW se diluye hacia el norte (Figura 4.2). El silicato también disminuye evidenciando un comportamiento conservativo de este

nutriente a profundidades abisales (Figura 4.4). Al norte de 1°S, el Canal Ecuatorial de 4500 m de profundidad evita el paso hacia la cuenca de Guayana de las fracciones más frías del AABW. El mínimo local de O₂ característico del AABW y los correspondientes máximos de NO₃, nitrato y silicato se observan hasta el final de la sección A17 (Figuras 4.2 y 4.4).

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran la distribución del porcentaje de WSDW a lo largo de ambas secciones. En el caso de la A14, se encuentra WSDW al sur de la sección en un porcentaje <45%, y al norte del Ecuador donde el porcentaje se reduce a <20%. Como ya se mencionó anteriormente, este porcentaje corresponde a un WSDW que entra en la cuenca de Sierra Leona desde la cuenca de Brasil a través de Fractura Romanche y la Fractura Chain [Onken, 1995; Mercier y Morin, 1997], con características diferentes al WSDW presente al sur de 32°S debido a sus distintas trayectorias. Para la sección A17, los porcentajes de WSDW que se encuentran al sur de la sección superan el 90%, ya que en la parte occidental del Atlántico Sur el WSDW está más cerca de su zona de formación. Se puede encontrar WSDW a lo largo de toda la sección, aunque el porcentaje va disminuyendo hasta que a 10°N se encuentra ~10% de esta masa de agua en el fondo.

Además de la caracterización del AABW en base a su alto contenido en silicato, existen varias formas de definir el esta masa de agua.

4.5.1. La discontinuidad de 2°C (TDD)

Una de las formas de definir el AABW se basa en el cambio de pendiente tan característico que se observa en el diagrama θ -S (Figura 3.4, capítulo 3), que separa NADW y AABW. Es la llamada ‘discontinuidad de 2°C’ (TDD) definida por Broecker *et al.* [1976]. Según esta caracterización, se considera que forman parte del AABW todas las aguas con una $\theta < 2^\circ\text{C}$ [Broecker *et al.*, 1976].

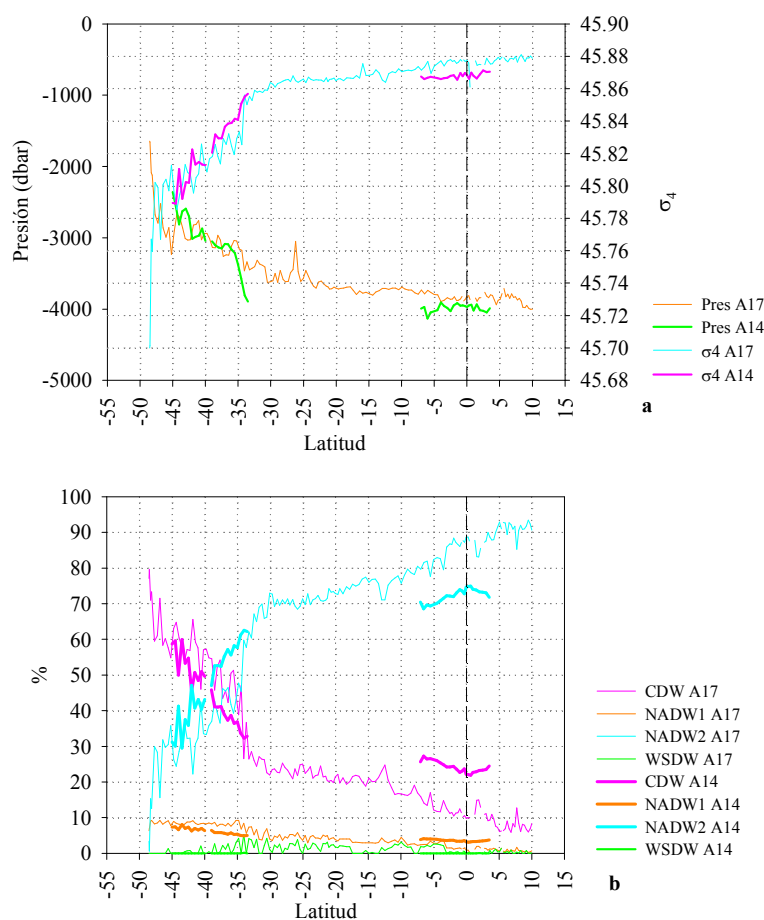


Figura 4.22. Distribución meridional de la presión (dbar) y de la densidad (σ_4) de la isoterma de 2°C (a), y de los porcentajes de CDW, NADW1, NADW2 y WSDW a lo largo de esa línea (b).

En la Figura 4.22 se representa la distribución meridional de la presión (dbar) y de la densidad (σ_4) de la isoterma de 2°C (a) y de las proporciones de CDW, NADW1, NADW2 y WSDW a lo largo de esta línea (b). Se observa que en la sección A14 se encuentra AABW al sur de 32°S (ahí la isoterma de 2°C toca el fondo), que procede directamente de la ACC, y un pequeño núcleo alrededor del Ecuador entre 3°S y 3°N. En el Atlántico sudeste, el AABW fluye hacia el norte en la cuenca de Argentina y pasa a la cuenca de Brasil a través de los canales de Vema y Hunter (Figura 1.2). En la parte norte de esta cuenca se divide

en dos ramas: una se dirige hacia el Atlántico Norte y la otra hacia el este atravesando la Fractura Romanche y la Fractura Chain para entrar en la cuenca de Sierra Leona [Onken, 1995; Mercier y Morin, 1997]. De esta forma es posible detectar un agua con características similares a las del AABW en torno al Ecuador que además es distinta al AABW detectada al sur de 32°S ya que no han seguido el mismo recorrido (Figura 4.22). La σ_4 al sur de 32°S aumenta desde 45.79 hasta 45.86, sin embargo en torno al Ecuador la densidad del AABW se mantiene constante con un valor de 45.87.

En la sección A17 (Figura 4.22) la isoterma de 2°C se hunde al entrar en la zona de la confluencia de las corrientes de Malvinas y Brasil. A partir de 45°S se hunde progresivamente hasta 20°S donde alcanza los 3700 dbar. Permanece a esa profundidad hasta que se hunde ligeramente al entrar en el sistema ecuatorial de corrientes. A 26°S se observa un pico en la isoterma de 2°C a consecuencia del monte submarino situado justo al norte de la Cordillera de Río Grande. En cuanto a σ_4 , en general aumenta a lo largo de toda la sección, presentando aumentos más bruscos a ~48°S, en la zona de la confluencia, y a 34°S, al pasar el Canal de Vema.

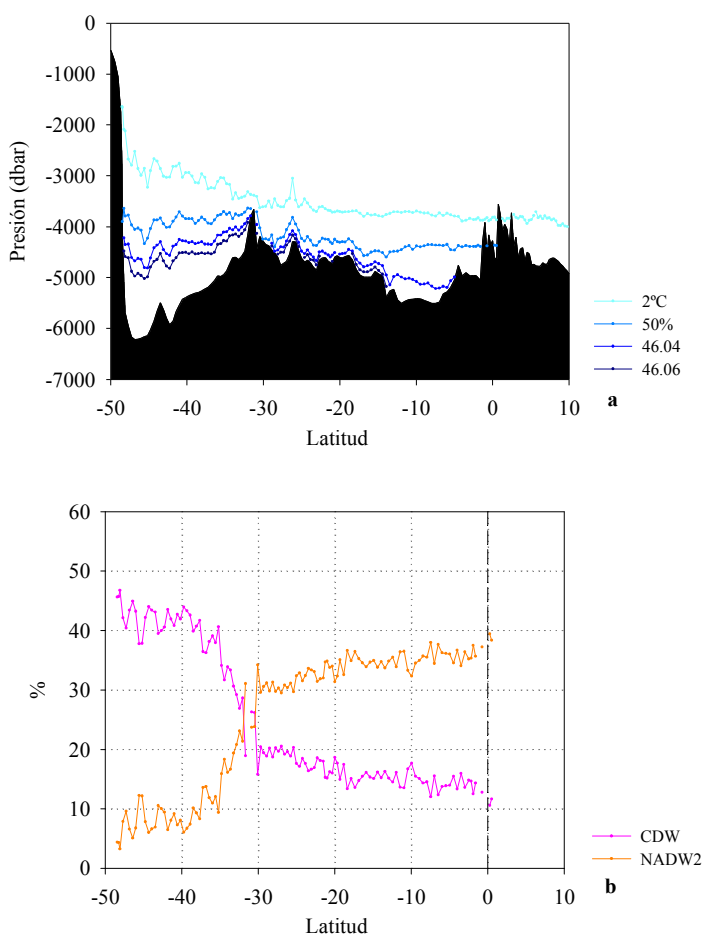
En la Figura 4.22b se representan los porcentajes de las masas de agua a lo largo de la isoterma de 2°C, a ambos lados de la dorsal. La masa de agua que más contribuye al agua de 2°C es el CDW al sur del Canal de Vema, y el NADW2 al norte, en la sección A17, y el CDW al sur de la Cordillera de Río Grande, y el NADW2 al norte, en la sección A14. En ambos casos, el porcentaje de WSDW es prácticamente cero y el de NADW1 no supera el 1%. El CDW que procede de la ACC y pasa a la cuenca de Argentina forma convergencias profundas con el NADW, girando hacia el interior del océano. La componente más superficial del CDW (UCDW) llega más al norte (24°S) que la componente más profunda (LCDW, 35°S).

4.5.2. La densidad de 46.06 (σ_4) y la línea del 50% de WSDW

La forma clásica de estudiar la distribución del WSDW es seguir la isopícnica de 46.06 σ_4 [ej., Reid, 1989], puesto que esta es la máxima densidad de las aguas del Pacífico que entran en el Atlántico Sur a través del Paso de Drake y, por consiguiente, las aguas con densidad mayor de 46.06 σ_4 tienen su origen en el mar de Weddell. Recientemente [ej., Wienders *et al.*, 2000] se ha empleado la isopícnica de 46.04 σ_4 como límite superior del WSDW en el Atlántico Sur (Figura 4.23a). Los resultados del OMP permiten establecer un nuevo criterio, según el cual aguas con un porcentaje mayor que el 50% del tipo WSDW se consideran WSDW. Este criterio sólo se aplica a la sección A17 porque en la sección A14 todas las muestras tienen una proporción de WSDW <45%. Hay que indicar que las características del WSDW que se usan para resolver el OMP no son las que esta masa de agua tendría en el Mar de Weddell, sino las que tiene al entrar en el Atlántico Sur.

Así en la Figura 4.23a se observa que al sur de 42°S la diferencia media de profundidad entre la línea del 50% y la isopícnica de 46.06 σ_4 es de ~700 dbar, diferencia que aumenta al norte de 10°S. Sin embargo, en el Canal de Vema (~34°S) apenas existen diferencias entre las tres isolíneas. La distribución de la contribución de CDW y NADW2 al nivel del 50% de WSDW (Figura 4.23b) muestra que al sur de 34°S, el CDW aporta más de un 40% y el NADW2 menos de un 10%, sin embargo al norte de esa latitud la tendencia se invierte pasando a ser el NADW2 la masa de agua que más contribuye. Siguiendo el cambio de densidad potencial (σ_4) a lo largo de la línea del 50% de WSDW (Figura 4.23c) se observa que esta densidad aumenta desde ~45.96 al sur de la sección hasta ~45.99 al norte, debido a la mezcla con las aguas que circulan por encima. Al sur de 34°S se mezcla con CDW, con una σ_4 tipo de 45.81 (calculada a partir de la salinidad y la temperatura del tipo CDW de la Tabla 3.1) y al norte con NADW2 con una σ_4 tipo de 45.88 (calculada a partir de la salinidad y la temperatura del tipo NADW2 de la Tabla 3.1), mayor que la de CDW por eso aumenta la densidad de WSDW. Este aumento de densidad a lo largo de la línea del 50% de WSDW es una

evidencia de la existencia de mezcla diapícnica. También se representa el porcentaje de WSDW a lo largo de la isopícnica de 46.04 σ_4 (Figura 4.23c). Para latitudes mayores que 34°S la proporción de WSDW se mantiene en ~77%, mientras que al norte de 16°S la proporción disminuye hasta ~74%, entre estas dos latitudes el descenso en el porcentaje es continuo y suave. Todo esto indica que no parece correcto tomar la isopícnica de 46.04 σ_4 como límite superior del WSDW [ej., *Wienders et al.*, 2000] y que lo más correcto sería tomar la línea del 50% de WSDW.



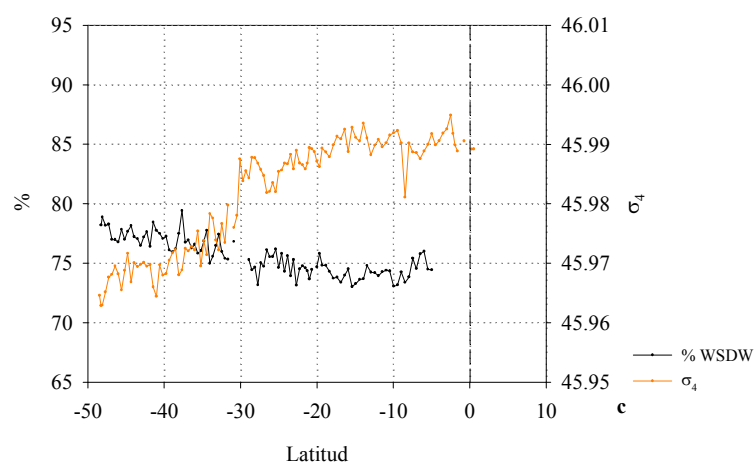


Figura 4.23. Distribución meridional de la presión (dbar) a la que se encuentran las líneas de σ_4 46.06 y 46.04, de la línea del 50% de WSDW, y de la isoterma de 2°C (a); de las proporciones de CDW y NADW2 a lo largo de la línea del 50% de WSDW (b); del porcentaje de WSDW a lo largo de la isopícnica de 46.04 σ_4 y de la densidad potencial (línea naranja, σ_4) a lo largo de la línea del 50% de WSDW (c). Sección A17.

5. ESTEQUIOMETRÍA DE LA
MATERIA ORGÁNICA
MINERALIZADA
EN EL ATLÁNTICO SUR

El transporte del material biogénico producido en la zona fótica hacia el océano meso- y batipelágico (bomba biológica) distribuye el carbono y las sales nutrientes en los océanos y juega un papel clave en el control de los niveles de CO₂ atmosférico [Volk y Holffert, 1985]. En los últimos treinta años, se le ha dedicado una especial atención a la identificación de los factores que controlan esa transferencia de material biogénico [e.g., Suess, 1980; Berger *et al.*, 1989; Tréguer *et al.*, 2003]. En particular, en la última década los estudios biogeoquímicos han avanzado significativamente, incluyendo un aumento en la cobertura espacial y temporal de las aguas superficiales y profundas del océano (programas oceanográficos como JGOFS, dedicado al estudio de las bombas biológicas del carbono orgánico y del CaCO₃; o WOCE, dedicado al estudio de la bomba de solubilidad, i.e., formación y circulación de masas de agua), un mayor acceso a imágenes de satélite (SeaWiFS y MODIS), y una mayor incorporación de datos biológicos y/o biogeoquímicos a los modelos de circulación oceánica [e.g., Six y Maier-Reimer, 1996; Sarmiento *et al.*, 1998; Matear y Hirst, 1999; Cox *et al.*, 2000; Boyd y Trull, 2007].

Durante décadas la simplificación introducida por Redfield *et al.* [1963], según la cual los principales elementos biogeoquímicos (C, H, O, N, P y Si) son utilizados por el fitoplancton en proporciones fijas, ha sido una de las piedras angulares para la confección de los balances globales, regionales y locales del carbono y las sales nutrientes. Sin embargo, desde finales de la década de 1980 diversos autores han alertado sobre la existencia de desviaciones importantes de esta simplificación estequiométrica [e.g., Minster y Boulahdid, 1987; Sambrotto *et al.*, 1993; Bates *et al.*, 1996; Copin-Montegut, 2000; Kahler y Koeve, 2001; Kortzinger *et al.*, 2001; Lourey y Trull, 2001; Rubin, 2003], desviaciones bien aceptadas hoy en día [Geider y La Roche, 2002; Ho *et al.*, 2003; Falkowski y Davis, 2004], y muy importantes para los ciclos biogeoquímicos, por ejemplo en términos del aumento de la fijación de carbono por unidad de N o P de las algas [e.g., Toggweiler, 1993; Shaffer, 1996; Arrigo *et al.*, 1999; Thomas *et al.*, 1999; Denman y Pena, 2000; Boyd y Trull, 2007].

Sin embargo, ha sido más complicado alcanzar un consenso sobre la existencia de una estequiometría variable en la mineralización del material biogénico en disolución, suspensión o sedimentación. Estudios de las partículas en suspensión en el océano meso- y batipelágico han revelado la existencia de cambios en los cocientes estequiométricos C/N/P de las mismas, que sugieren una mineralización más rápida de los compuestos ricos en N y P frente a los compuestos ricos en C [e.g., *Christian et al.*, 1997; *Boyd et al.*, 1999]. De la misma forma, el examen de muestras procedentes de trampas de sedimentos profundas [e.g., *Martin et al.*, 1987; *Honjo y Manganini*, 1993; *Newton et al.*, 1994; *Schneider et al.*, 2003] indican también la existencia de diferencias significativas en los cocientes de mineralización. Los primeros intentos de cálculo de estos cocientes a partir de las concentraciones de oxígeno disuelto, carbono inorgánico, alcalinidad total y sales nutrientes en la columna de agua sugerían que los cocientes medios C/N/P a largo plazo y profundidades superiores a los 400 m se parecen a los propuestos por Redfield para el fitoplancton [*Anderson y Sarmiento*, 1994]. Revisiones posteriores de las distribuciones de las sales nutrientes indican que los flujos verticales de material biogénico y las tasas de mineralización están influidas por pequeños errores en la estimación de la circulación [*Matear y Holloway*, 1995]. Sin embargo, otros estudios sugieren que existen grandes desviaciones de la estequiometría de Redfield con la profundidad en el océano meso- y batipelágico [*Shaffer et al.*, 1999] y con los patrones de circulación a escala de cuencas oceánicas [*Li et al.*, 2000; *Li y Peng*, 2002; *Brea et al.*, 2004]. A partir de estos y otros estudios recientes se puede decir que, en general, la mineralización de N y P es más rápida que la del C orgánico, confirmando los resultados obtenidos con trampas de sedimentación así como en experimentos de laboratorio [*Garber*, 1984; *Boyd y Trull*, 2007].

Existe también un debate sobre la posibilidad de cambios en los cocientes de mineralización, en escalas de tiempo de décadas, que proceden del examen de las concentraciones de sales nutrientes en el océano meso- y batipelágico [*Boyd y Trull*, 2007]. Sin embargo, no se ha obtenido una conclusión clara debido a

problemas con la calidad de los datos y a la dificultad de separar los cambios debidos a la mineralización de los debidos a las concentraciones iniciales en las zonas de formación de las aguas profundas (fundamentalmente el Ártico y Antártico) o a la circulación termohalina [Pahlow y Riebesell, 2000; Zhang *et al.*, 2000]. En este sentido, existe un consenso general según el cual los cambios en los reservorios globales de nutrientes en los océanos solamente pueden producirse a la misma escala temporal que los tiempos de residencia de los elementos nutrientes (estos tiempos de residencia para el N y el P son del orden de 10^3 - 10^4 años [Tyrrell, 1999; Coale *et al.*, 2001; Falkowski y Davis, 2004]).

El estudio de los procesos que controlan la estequiometría de la mineralización de la materia orgánica está aún en sus inicios [Boyd y Trull, 2007]. Aunque los estudios geoquímicos permiten examinar los cambios en las proporciones de las principales clases de compuestos (proteínas, lípidos, polisacáridos, etc.) y también en compuestos individuales, la mayoría de la materia orgánica particulada continúa siendo difícil de caracterizar [Hedges *et al.*, 2000]. Por ejemplo, el estudio de partículas en suspensión de la capa subsuperficial en el Pacífico ecuatorial usando técnicas de biología molecular sugiere que la contribución del zooplancton y las bacterias heterotróficas aumenta con la profundidad (mientras que la de los detritos del fitoplancton disminuye), pero también sugiere que estas contribuciones varían geográficamente [Sheridan *et al.*, 2002]. Los resultados de experimentos *in vitro* indican que las tasas relativas de degradación de los compuestos ricos en C y N (azúcares/lípidos y proteínas/ácidos nucleicos, respectivamente) varían con la masa de agua en los frentes de la Corriente Circumpolar Antártica [Panagiotopoulos *et al.*, 2002]. El papel de los niveles de oxígeno en el control de las tasas de mineralización y de la estequiometría de la degradación del material biogénico parece ser pequeño [Kristensen *et al.*, 1995; Pantoja *et al.*, 2004], pero puede influir en la extensión final de la degradación [Van Mooy *et al.*, 2002].

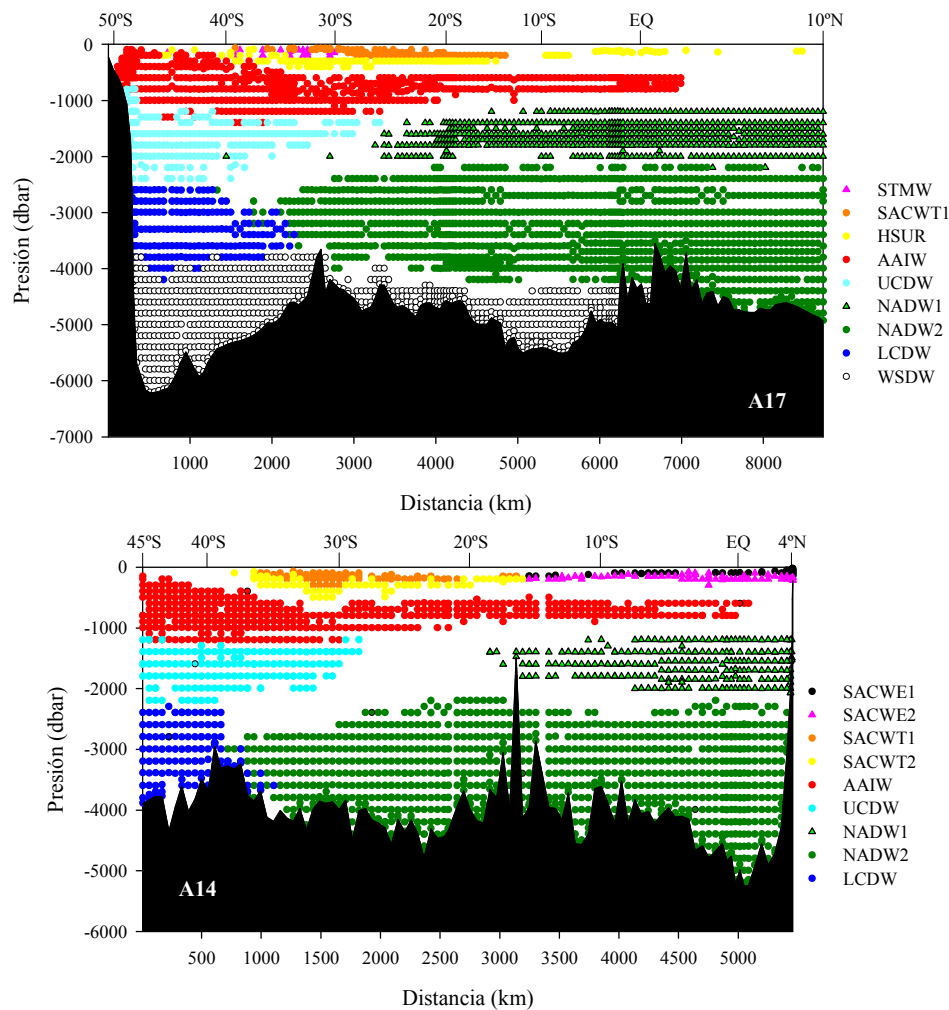


Figura 5.1. Distribución de las muestras de cada masa de agua con porcentajes $\geq 50\%$ (40% en el caso de UCDW y LCDW).

El principal objetivo de este capítulo es inferir la estequiometría del material biogénico mineralizado en el Atlántico Sur a partir de las pendientes de las regresiones lineales entre las anomalías de las variables químicas (ΔO_2 , ΔNO_3 , ΔPO_4) en cada una de las masas de agua (sección 3.6). En el dominio de las aguas centrales la estequiometría de cada SWT se establece en base a la pendiente de las regresiones lineales entre las anomalías de las variables químicas en las muestras que tengan una proporción $\geq 50\%$ de dicha SWT, es decir de las muestras en las

que esa SWT sea dominante. A este nivel se han definido ocho SWTs (capítulo 3.1), de las que solo se usarán siete porque el SMW (sección A17) no está presente en volúmenes significativos (<1% del volumen de agua recogido; Tabla 3.1). De la misma forma, para AAIW, NADW y WSDW, los cocientes se calculan también en las muestras con proporciones $\geq 50\%$. Como en la sección A14 el porcentaje de WSDW es <45%, esta masa de agua tampoco se tendrá en cuenta para los cálculos. Por último, en el caso del CDW, en primer lugar se separan las muestras de la componente superior (UCDW) y de la inferior (LCDW) en función de la profundidad (2500 dbar en la A17 y 2250 dbar en la A14), y seguidamente se calculan las pendientes considerando las muestras con una proporción $\geq 40\%$ para obtener un número representativo de puntos. En la Figura 5.1 se muestran los puntos que se usaron para definir la estequiometría del material biogénico mineralizado en cada SWT para las secciones A17 y A14.

Tabla 5.1. Valores típicos de latitud (Lat, °), longitud (Long, °), distancia (Dist, km), presión (Pres, dbar) y porcentaje (que coincide con el volumen, %) de cada masa de agua.

	SWT	Lat	Long	Dist	Pres	Vol≡%
A17	STMW	-23.98	-38.59	3587	-166	1.6
	SACWT1	-22.95	-35.43	3720	-159	2.1
	HSUR	-14.16	-37.72	4890	-378	8.7
	AAIW	-25.88	-41.60	3311	-815	13.6
	UCDW	-24.71	-41.30	3467	-1438	7.8
	NADW1	-9.71	-36.46	5485	-1882	17.4
	NADW2	-10.98	-36.57	5321	-3223	26.8
	LCDW	-26.31	-41.27	3240	-3622	7.5
	WSDW	-28.08	-41.18	1992	-4647	13.7
A14	SACWE1	-1.52	7.53	4803	-117	2.1
	SACWE2	-4.73	7.95	4444	-325	6.0
	SACWT1	-28.82	9.00	1783	-186	2.1
	SACWT2	-30.40	9.00	1609	-378	7.4
	AAIW	-25.84	8.75	2114	-866	17.1
	UCDW	-24.49	8.72	2262	-1359	9.3
	NADW1	-12.11	8.24	3629	-1919	14.8
	NADW2	-17.11	8.44	3077	-3130	29.2
	LCDW	-22.50	8.62	2483	-3347	11.3

En la Tabla 5.1 se muestran los valores típicos de la latitud, longitud, distancia y profundidad, y el volumen que ocupa cada masa de agua a lo largo de la sección, calculados siguiendo el método desarrollado en la sección 3.7 del Capítulo 3. Estos valores típicos representan el “centro de masas” de cada masa de agua en la correspondiente sección.

5.1. Contribución relativa de los procesos físicos frente a los biogeoquímicos en las distribuciones de las sales nutrientes

5.1.1. Valores tipo y valores típicos de las masas de agua

Los valores tipo de las variables no conservativas de cada SWT representan las características químicas que tendría esa SWT si no se alterasen ni la estequiometría ni las tasas de mineralización durante su mezcla con aquellas SWTs con las que se encuentra en su tránsito por el Atlántico Sur (ver capítulo 3; Figura 3.2). En la Tabla 5.2 se presentan los valores tipo para el NO_3 , PO_4 , O_2 , AOU y CFC11, calculados invirtiendo cada sección por separado (sección 3.3). Comparando las concentraciones tipo de cada variable química en ambas secciones, resulta que la masa de agua en la que se encuentran mayores diferencias entre cuencas es el AAIW. En ambas componentes del AAIW existen diferencias significativas al 99.5% entre las dos secciones, en el resto de las masas de agua las diferencias no son significativas.

Por otra parte, los valores típicos (Tabla 5.3) representan el valor medio para toda la sección de cada variable. Se han calculado los valores típicos para el SiO_4 , NO_3 , PO_4 , O_2 , AOU y CFC11 (sección 3.7) para cada sección por separado (A17 y A14). En esta tabla también se muestran los valores de la razón molar N/P ($=\text{NO}_3/\text{PO}_4$), calculados directamente dividiendo los valores típicos, encontrándose que los resultados son muy similares entre ambas secciones.

Tabla 5.2. Valores tipo de los SWT para cada sección, para las variables no conservativas. NO₃, PO₄, O₂ y AOU en $\mu\text{mol kg}^{-1}$; CFC11 en pmol kg^{-1} .

	SWT	NO ₃	PO ₄	O ₂	AOU	CFC11
A17	STMW	0.1±0.9	0.08±0.06	237±9	0±9	3.1±0.2
	SACWT1	0.5±1.0	0.21±0.06	215±9	14±9	2.5±0.2
	HSUR	18.4±0.7	1.24±0.04	141±6	115±6	1.4±0.2
	AAIW1	30.1±0.8	2.09±0.05	201±7	105±7	1.6±0.2
	AAIW2	31.6±0.7	2.12±0.05	261±7	62±7	2.9±0.2
	CDW	38.5±0.7	2.60±0.04	136±7	197±7	0.0±0.2
	NADW1	21.5±0.7	1.41±0.04	225±6	85±6	0.0±0.2
	NADW2	17.2±0.7	1.14±0.04	284±6	44±6	0.0±0.2
	WSDW	33.7±0.7	2.31±0.04	226±6	122±6	0.1±0.2
A14	SACWE1	9.3±0.4	0.70±0.02	173±3	58±3	2.3±0.1
	SACWE2	29.7±0.5	1.84±0.03	52±4	209±4	0.3±0.1
	SACWT1	0.0±0.5	0.18±0.03	225±4	7±4	2.4±0.1
	SACWT2	11.0±0.4	0.79±0.02	222±4	40±4	3.1±0.1
	AAIW1	35.8±0.5	2.39±0.03	146±4	159±4	0.5±0.1
	AAIW2	29.1±0.5	1.95±0.03	285±5	39±5	2.5±0.1
	CDW	39.8±0.5	2.79±0.03	121±4	213±4	0.0±0.1
	NADW1	22.4±0.4	1.44±0.02	216±4	94±4	0.0±0.1
	NADW2	16.1±0.4	1.03±0.02	293±4	34±4	0.0±0.1

Tabla 5.3. Valores típicos de los SWT para cada sección, para las variables no conservativas. SiO₄, NO₃, PO₄, O₂ y AOU en $\mu\text{mol kg}^{-1}$; CFC11 en pmol kg^{-1} . También se muestra la razón molar N/P obtenidos a partir de estos valores típicos.

	SWT	SiO ₄	NO ₃	PO ₄	O ₂	AOU	CFC11	N/P
A17	STMW	2.4	5.2	0.44	201	35	2.1	11.8
	SACWT1	1.9	3.1	0.33	207	24	2.0	9.4
	HSUR	10.9	20.5	1.40	169	103	1.4	14.7
	AAIW1	23.3	28.3	1.92	197	108	1.4	14.7
	AAIW2	31.2	30.3	2.05	211	104	1.6	14.8
	CDW	59.4	28.3	1.91	212	113	0.2	14.8
	NADW1	27.5	23.2	1.55	227	90	0.1	15.0
	NADW2	44.3	22.5	1.51	246	80	0.04	15.0
	WSDW	115.0	31.6	2.16	223	119	0.1	14.7
A14	SACWE1	5.7	16.7	1.12	130	113	1.49	15.0
	SACWE2	14.0	28.0	1.80	101	171	0.6	15.6
	SACWT1	2.4	3.9	0.40	222	20	2.5	9.7
	SACWT2	7.8	16.2	1.14	211	62	2.34	14.3
	AAIW1	26.1	29.7	1.99	179	126	1.0	14.9
	AAIW2	31.6	30.4	2.03	200	114	1.1	14.9
	CDW	48.2	26.8	1.80	214	110	0.13	14.9
	NADW1	34.1	25.2	1.68	215	104	0.04	15.1
	NADW2	47.3	23.7	1.58	234	92	0.01	15.0

5.1.2. Ventilación vs envejecimiento durante la mezcla

Las diferencias entre valores tipo y típicos reflejan la importancia relativa de los procesos de mineralización durante la mezcla de SWTs. El método OMP permite separar, en cada muestra, la contribución de la mezcla de SWTs de los procesos de mineralización del material biogénico que ocurren durante dicha mezcla. En esta sección se evaluará la importancia relativa de los procesos de mezcla frente a los de mineralización de varias formas.

En la Figura 5.2 se comparan los valores típicos y los valores tipo del NO_3 y AOU de cada masa de agua en cada sección por separado.

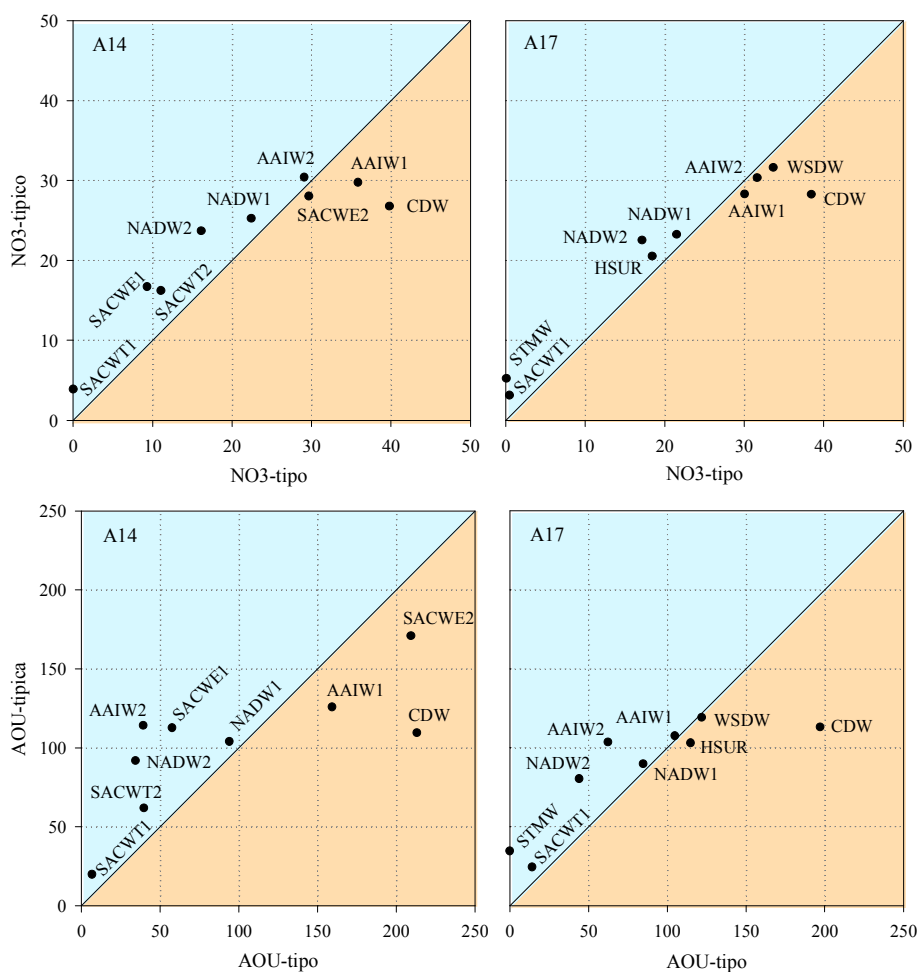


Figura 5.2. Representación de los valores típicos de NO_3 y AOU frente a los tipo, para cada masa de agua y para cada sección por separado. Los valores por debajo de la línea 1:1 indican que predomina la ventilación durante la mezcla de masas de agua.

Cuando una masa de agua se sitúa por debajo de la línea 1:1 (valores tipo > valores típicos) quiere decir que se ventila durante su mezcla con las otras masas de agua del Atlántico Sur. Por el contrario, cuando está por encima de la línea 1:1 (valores tipo < valores típicos) lo que significa es que esa masa de agua se envejece durante la mezcla. Cuanto más se separe una SWT de la línea 1:1 más se va a transformar durante la mezcla con otras masas de agua.

También se realizó una comparación estadística de las desviaciones estándar (DE) de las componentes física (N_t) y biogeoquímica (ΔN) de las sales nutrientes, en cada una de las masas de agua. Para ello se estima la variabilidad debida a los procesos de mineralización frente a la debida a los procesos de mezcla usando la siguiente fórmula:

$$\frac{DE(\Delta N)}{DE(N_t)} \quad (5.1)$$

donde $DE(\Delta N)$ es la DE de las anomalías de nitrato y fosfato (y silicato en el caso de las aguas centrales), y $DE(N_t)$ es la DE de $N_t = N - \Delta N$, donde N es la concentración real de nitrato, fosfato ó silicato y ΔN las anomalías.

Tabla 5.4. Contribución de los procesos biogeoquímicos que afectan a NO_3 , PO_4 y SiO_4 , respecto a los procesos de mezcla, siguiendo la aproximación de la ecuación 5.1.

A17	NO_3	PO_4	SiO_4	A14	NO_3	PO_4	SiO_4
STMW	0.60	0.59	0.95	SACWE1	0.78	0.79	0.96
				SACWE2	0.61	0.64	0.86
SACWT1	1.04	1.54	1.40	SACWT1	0.62	0.62	1.52
				SACWT2	0.87	0.90	1.99
HSUR	2.04	1.96	4.24	AAIW	1.16	1.11	
AAIW	2.34	2.23		UCDW	0.33	0.32	
UCDW	0.42	0.51		NADW1	0.40	0.45	
NADW1	0.59	0.62		NADW2	0.38	0.31	
NADW2	0.27	0.30		LCDW	0.19	0.23	
LCDW	0.22	0.26					
WSDW	0.42	0.48					

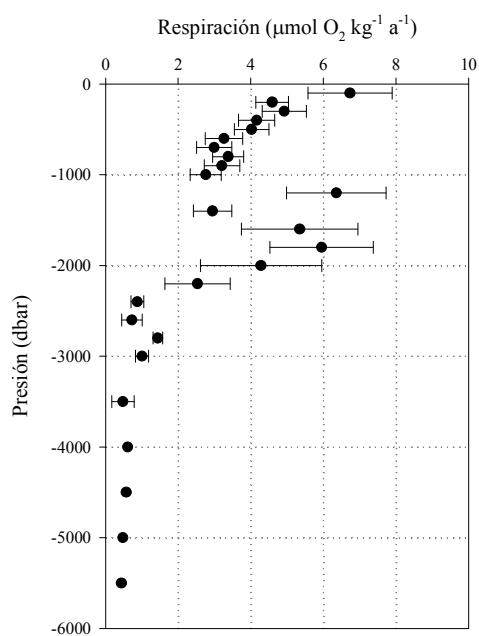


Figura 5.3. Distribución con la profundidad de la tasa de respiración media (\pm DE) en el océano para profundidades > 100 m. Adaptada de *Aristegui et al.* [2003].

En la Tabla 5.4 se observa que la contribución de la oxidación del material biogénico durante la mezcla de SWTs en las distribuciones de nitrato y

fosfato es muy variable, entre 0.19 para el nitrato de la LCDW de la sección A14 y 2.34 en el AAIW de la sección A17. Esta gran variabilidad está relacionada con i) la extensión ocupada por cada masa de agua (Figura 5.1), pues a mayor extensión mayor importancia relativa de los procesos biogeoquímicos, y ii) la profundidad a la que se encuentra dicha masa de agua, pues a menor profundidad mayor intensidad de los procesos de mineralización [Aristegui *et al.*, 2003; capítulo 6 de esta memoria]. En la Figura 5.3 se muestra la distribución de las tasas de respiración revisadas por Aristegui *et al.* [2003] para profundidades >200 m. Por otra parte, según Del Giorgio y Duarte [2002], el ~90% de la respiración ocurre entre 100 y 1000 m.

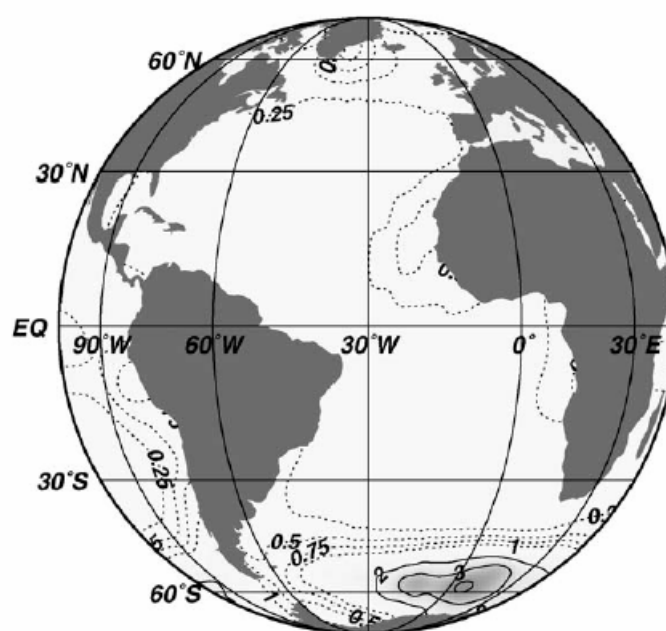


Figura 5.4. Flujo vertical de sílice biogénica ($\text{mol Si m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) a una profundidad de 133 m. Tomada de Usbeck *et al.* [2003].

En general, los valores para fosfato (Tabla 5.4) debidos a la oxidación del material biogénico son muy similares a los de nitrato y siempre son mayores en la sección A17, más extensa (8500 km), que en la A14 (5500 km). La contribución de la disolución de sílice biogénica (Figura 5.4) a la concentración total de silicato

solo se ha calculado en las aguas centrales porque para resolver la mezcla de estas SWTs no se utilizó dicho nutriente. En ambas secciones, dicha contribución siempre es mayor que para el nitrato o fosfato y aumenta con la profundidad.

5.2. Variabilidad de las relaciones N/P y N/Si: mezcla vs mineralización

La diferente importancia relativa de los procesos de mezcla frente a los de mineralización también afecta a los cambios en la relación N/P/Si en cada masa de agua. Con el objeto de detectar diferencias significativas en la relación N/P debidas a la mezcla de SWTs frente a las debidas a la mineralización del material biogénico durante dicha mezcla, se aplicó un test de comparación de pendientes (sección 3.8). En la Tabla 5.5 se presentan los resultados.

Tabla 5.5. Pendientes de las regresiones del nitrato (N) frente al fosfato (P), para los datos reales (N/P), para los valores tipo (N/P)_t, y para las anomalías (N/P)_Δ, y número de datos (n) y r² de las correspondientes regresiones. También se muestra el nivel de significación de la diferencia entre las pendientes en ambas secciones.

A17/A14	n	N/P	r ²	(N/P) _t	r ²	(N/P) _Δ	r ²	T ₁	T ₂
STMW	17	16.9±0.5	0.99	17.1±0.1	1.00	17.5±0.5	0.99	n.s.	n.s.
SACWT1	78	10.8±0.5	0.87	16.3±0.1	1.00	10.9±0.5	0.86	***	***
HSUR	106	17.0±0.1	1.00	16.4±0.1	0.99	17.1±0.1	1.00	***	***
AAIW	525	15.7±0.1	0.99	15.23±0.03	1.00	16.0±0.1	0.99	***	***
UCDW	205	13.5±0.2	0.97	14.08±0.02	1.00	11.6±0.3	0.85	***	***
NADW1	561	13.8±0.1	0.99	14.28±0.02	1.00	13.6±0.2	0.91	***	***
NADW2	1187	13.2±0.1	0.95	14.05±0.02	1.00	12.3±0.3	0.55	***	***
LCDW	186	14.2±0.2	0.98	14.00±0.02	1.00	11.6±0.5	0.73	n.s.	***
WSDW	633	13.8±0.1	0.93	14.15±0.01	1.00	12.5±0.3	0.73	*	***
SACWE1	54	17.6±0.3	0.98	18.03±0.01	1.00	17.9±0.5	0.96	n.s.	n.s.
SACWE2	63	17.0±0.3	0.98	18.03±0.01	1.00	17.2±0.5	0.95	***	*
SACWT1	58	17.6±0.4	0.98	18.10±0.03	1.00	18.1±0.6	0.93	n.s.	n.s.
SACWT2	66	17.5±0.2	0.99	18.08±0.02	1.00	17.5±0.3	0.98	***	*
AAIW	412	15.9±0.1	0.99	15.69±0.06	0.99	16.3±0.1	0.98	**	***
UCDW	146	14.6±0.2	0.98	14.21±0.02	1.00	14.5±0.6	0.76	*	n.s.
NADW1	229	13.8±0.1	0.99	14.35±0.02	1.00	12.9±0.3	0.88	***	***
NADW2	915	10.8±0.1	0.92	14.08±0.02	1.00	17.6±0.5	0.40	***	***
LCDW	118	14.8±0.2	0.98	14.06±0.03	1.00	11.2±0.6	0.68	***	***

***: las pendientes son significativamente diferentes al 99.5%; **: las pendientes son significativamente diferentes al 99%; *: las pendientes son significativamente diferentes al 95%; n.s.: no existen diferencias significativas.

En esta tabla, N/P es la pendiente de la regresión lineal (sección 3.6, Capítulo 3) entre las medidas directas de NO_3 y PO_4 para las muestras que tienen $\geq 50\%$ de cada una de las masas de agua estudiadas ($\geq 40\%$ para el caso de la CDW), $(N/P)_\Delta$ es la pendiente de la regresión lineal entre las anomalías de nitrato (ΔNO_3) y fosfato (ΔPO_4) y $(N/P)_t$ es la pendiente de la regresión lineal entre las concentraciones de nitrato y fosfato si no se produjesen cambios en la estequiometría de la mineralización durante la mezcla de las SWTs, NO_3 - ΔNO_3 y PO_4 - ΔPO_4 respectivamente. T_1 (N/P vs $(N/P)_t$) y T_2 ($(N/P)_\Delta$ vs $(N/P)_t$) son los valores de la T de Student para distintos niveles de confianza, 99.5%, 99% y 95% (sección 3.8). Se observa que, en el caso de la sección A17 existen diferencias significativas en todas las pendientes menos en el STMW y el LCDW, sin embargo en la sección A14 tanto en las aguas centrales como en el UCDW se encuentran las menores diferencias entre pendientes.

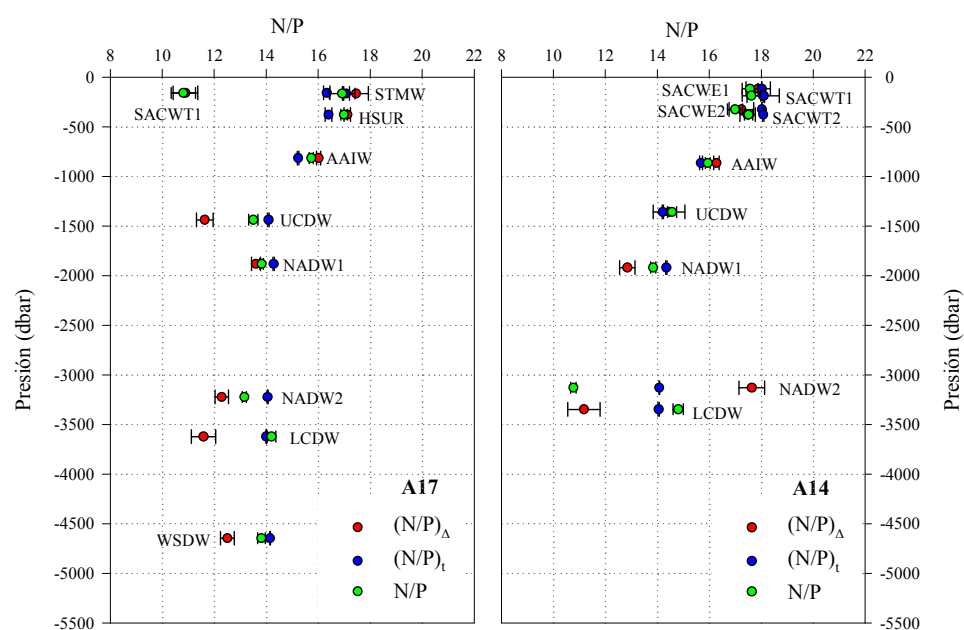


Figura 5.5. Comparación de la razón molar N/P calculada a partir de las medidas de nitrato y fosfato (N/P), con la calculada a partir de las anomalías $(N/P)_\Delta$ y la calculada a partir de los tipos $(N/P)_t$, para cada una de las masas de agua a lo largo de las secciones A17 y A14.

En la Figura 5.5 se presentan gráficamente los resultados de la Tabla 5.5. Si no ocurriese mineralización del material biogénico durante la mezcla de masas de agua, el perfil de la relación N/P esperado se caracterizaría por valores máximos, en torno a 17-18, para las SWTs centrales más someras, una disminución monotónica hasta un valor de 14 al nivel del UCDW, cuya profundidad típica está en torno a los 1500m, valor que se mantendría aproximadamente constante hasta el fondo. Sin embargo, este patrón se ve alterado por los procesos de mineralización de la materia orgánica, que no ocurren necesariamente en la misma relación. Una relación N/P de mineralización baja evidencia una oxidación preferente de los compuestos orgánicos de fósforo frente a los de nitrógeno. Por tanto, considerando que los compuestos de fósforo son más lábiles que los de nitrógeno [Tegelaar *et al.*, 1989; Middelburg *et al.*, 1993; Torres-López *et al.*, 2005], una relación N/P de mineralización baja indica la oxidación de un material biogénico de reciente formación. Esta hipótesis explicaría por qué se obtiene una $(N/P)_\Delta$ tan baja como 10.9 ± 0.5 para la SACWT1, dado que la sección A17 está muy próxima a la zona de formación de esta SWT (Figura 3.2). El mismo razonamiento podría usarse para la WSDW. En el caso de la LCDW, aún tratándose de un agua muy envejecida (ver capítulo 3), parece enriquecerse del nuevo material biogénico formado al sur del Frente Polar. Por el contrario, en el caso del AAIW, la $(N/P)_\Delta$ es mayor, en torno a 16, por tratarse de una SWT que se extiende a lo largo de todo el Atlántico Sur (Figura 5.1) y, por consiguiente, integra la mineralización de materiales tanto formados muy recientemente (relación N/P baja) como muy envejecidos (relación N/P alta). Resulta sorprendente la gran diferencia entre la $(N/P)_\Delta$ del NADW2 a lo largo de la sección A17, 12.3 ± 0.3 , y la sección A14, 17.6 ± 0.5 , que igualmente podría relacionarse con la circulación de esa masa de agua en el Atlántico Sur que entra, y circula preferentemente, por el margen Oeste (sección A17) como parte de la DWBC, mientras que al margen Este (sección A14) únicamente llegan volúmenes menores que se desprenden de la DWBC (ver capítulo 3). En base a este patrón de

circulación es coherente considerar que a lo largo de la sección A17 se mineraliza un material más reciente que a lo largo de la A14.

Además, en el caso de las aguas centrales de las dos secciones también se realizó la comparación de las pendientes para nitrato (N) y silicato (Si), usando el mismo tipo de test (sección 3.8). En la Tabla 5.3 se presentan los resultados. $(N/Si)_\Delta$ es la pendiente de la regresión lineal entre las anomalías de nitrato (ΔNO_3) y silicato (ΔSiO_2) y $(N/Si)_t$ es la pendiente de regresión lineal entre las concentraciones de nitrato y silicato si no se produjesen cambios significativos en la estequiometría de la mineralización durante la mezcla de masas de agua, NO_3 - ΔNO_3 y SiO_2 - ΔSiO_2 , respectivamente. T_1 (N/Si vs $(N/Si)_t$) y T_2 ($(N/Si)_\Delta$ vs $(N/Si)_t$) son los valores de la T de Student para distintos niveles de confianza, 99.5%, 99% y 95%.

Tabla 5.6. Pendientes de las regresiones de las aguas centrales para la relación nitrato (N) frente al silicato (Si), para los datos reales (N/Si), para los valores tipo $(N/Si)_t$, y para las anomalías $(N/P)_\Delta$, número de datos (n) y r^2 de la correspondiente regresión. También se muestra el nivel de significación de la diferencia entre las pendientes en ambas secciones.

A17/A14	n	N/Si	r^2	$(N/Si)_t$	r^2	$(N/Si)_\Delta$	r^2	T_1	T_2
STMW	17	4.0±0.9	0.28	4.73±0.04	1.00	3.2±0.6	0.58	n.s.	***
SACWT1	78	3.5±0.2	0.71	4.26±0.06	0.98	3.3±0.2	0.74	***	***
HSUR	106	2.40±0.06	0.93	4.55±0.04	0.99	2.2±0.1	0.90	***	***
SACWE1	54	3.0±0.2	0.80	3.16±0.01	1.00	2.9±0.2	0.64	n.s.	n.s.
SACWE2	63	2.5±0.1	0.78	3.16±0.01	1.00	2.7±0.3	0.47	***	*
SACWT1	58	3.6±0.3	0.60	5.0±0.2	0.92	2.0±0.1	0.72	***	***
SACWT2	66	2.8±0.2	0.78	4.7±0.1	0.94	2.1±0.2	0.57	***	***

(***: las pendientes son significativamente diferentes al 99,5%; **: las pendientes son significativamente diferentes al 99%;*: las pendientes son significativamente diferentes al 95%; n.s.: no existen diferencias significativas).

En todos los casos las pendientes $(N/Si)_\Delta$ son significativamente menores que las $(N/Si)_t$, salvo en las aguas centrales ecuatoriales que se encuentran al este de la Dorsal Mesoatlántica (sección A14). En la sección A17, la más profunda de las tres SWTs presenta una pendiente $(N/Si)_\Delta$ significativamente menor, sugiriendo que a ese nivel se está mineralizando un material más rico en sílice biogénica, bien sea por que el nitrógeno se mineraliza preferentemente en los

niveles más someros y/o por que las proliferaciones de diatomeas sean más abundantes donde se forma esta SWT, de temperatura mucho mas fría que la STMW y la SACWT1 (ver capítulo 3). En la sección A14, las diferencias se observan latitudinalmente más que en profundidad: las aguas centrales subtropicales presentan una pendiente $(N/Si)_\Delta$ significativamente menor que las subecuatoriales. En este caso, la justificación parece estar más en el tiempo de residencia de las partículas biogénicas en el domino de las aguas centrales. Las aguas subecuatoriales (SACWE) reciben un importante flujo de partículas ricas en sílice biogénica que sedimentan rápidamente en forma de grandes agregados, que se forman durante las proliferaciones de diatomeas que ocurren a expensas de los nutrientes que afloran en el giro subecuatorial (ver capítulo 4). La rápida sedimentación de estas partículas, unidas a la reducida extensión de la SACWE en profundidad, hace que la mineralización de sílice biogénica sea limitada. Por el contrario, las aguas centrales del giro subtropical, SACWT, aunque reciban un flujo menor de partículas, al no formarse grandes agregados por no ocurrir proliferaciones éstas son de menor tamaño y sedimentan a una velocidad menor [Legendre y Gosselin, 1989]. Esto, unido al hecho de que la SACWT ocupa un dominio de profundidad más amplio que la SACWE, puede ser la causa de su menor pendiente $(N/Si)_\Delta$.

5.3. Fraccionamiento en la mineralización de la materia orgánica en el Atlántico Sur

Los principales grupos de biomoléculas, de mayor a menor labilidad, son los compuestos de fósforo, las proteínas, los carbohidratos y los lípidos. Esto debe traducirse, como se indicó en el apartado anterior, en una oxidación preferente del P frente al N, y de éste frente al C, es decir, en un fraccionamiento durante la mineralización del material biogénico [Tegelaar *et al.*, 1989; Middelburg *et al.*, 1993; Shaffer *et al.*, 1999; Torres-López *et al.*, 2005].

El estudio de las relaciones N/P/Si del apartado anterior ya apuntó a la existencia de dicho fraccionamiento en las masas de agua del Atlántico Sur. En el

caso del C, debe tenerse en consideración que las anomalías de carbono inorgánico, previamente corregidas con la disolución del CaCO_3 [e.g. *Fraga y Álvarez-Salgado, 2005* y referencias contenidas en él], no se deben únicamente a la mineralización del material biogénico sino también a la contribución del carbono antropogénico disuelto en cada masa de agua en su lugar y momento de formación. Para restar la contribución de carbono antropogénico es necesario prefijar un cociente R_C de mineralización siguiendo por ejemplo el método propuesto por *Gruber et al. [1996]*. Sin embargo, este procedimiento no debe aplicarse en nuestro caso por que el objetivo de este estudio es precisamente evaluar cambios en la estequiometría de la mineralización del material biogénico. Alternativamente, la estrategia seguida ha sido calcular los cocientes estequiométricos R_N y R_P a partir de las pendientes de las relaciones entre las anomalías de las variables químicas (Tablas 5.7 y 5.8) y, a partir de ellos, la composición del material mineralizado al nivel de cada masa de agua (Tablas 5.9 y 5.10), en porcentaje de proteínas (Prt), compuestos de fósforo (Pho), lípidos (Lip) y carbohidratos (Cbh) según la metodología propuesta en el capítulo 3 (sección 3.5) para el rango de valores de R_C compatibles con el modelo estequiométrico de *Fraga et al. [1998]*.

Tabla 5.7. Cocientes estequiométricos de mineralización (R_N y R_P) del material biogénico mineralizado en cada masa de agua de la sección A17 (pend). Se muestra el número de datos incluidos (n) y la r^2 de la regresión.

A17	R_N			R_P		
	pend	n	r^2	pend	n	r^2
STMW	7.8±0.2	24	0.990	152±4	24	0.981
SACWT1	7.5±0.3	81	0.892	107±3	81	0.949
HSUR	7.9±0.1	106	0.978	136±2	106	0.977
AAIW	9.76±0.03	525	0.996	156±1	525	0.989
UCDW	10.8±0.1	205	0.973	126±3	205	0.884
NADW1	9.6±0.1	561	0.937	130±1	561	0.958
NADW2	12.0±0.2	1187	0.735	149±2	1187	0.811
LCDW	10.3±0.4	186	0.785	120±4	186	0.769
WSDW	9.4±0.2	633	0.788	118±2	633	0.825

Tabla 5.8. Cocientes estequiométricos de mineralización (R_N y R_P) del material biogénico mineralizado en cada masa de agua de la sección A14 (pend). Se muestra el número de datos incluidos (n) y la r^2 de la regresión.

A14	R_N			R_P		
	pend	n	r^2	pend	n	r^2
SACWE1	8.0±0.2	54	0.970	143±5	54	0.935
SACWE2	8.9±0.2	63	0.966	154±5	63	0.925
SACWT1	8.4±0.8	58	0.601	151±12	58	0.664
SACWT2	8.2±0.3	66	0.891	144±6	66	0.893
AAIW	9.43±0.02	414	0.998	153±1	412	0.987
UCDW	9.2±0.1	147	0.980	133±5	146	0.786
NADW1	9.9±0.2	229	0.943	127±3	229	0.900
NADW2	11.7±0.1	919	0.877	206±5	919	0.446
LCDW	11.0±0.4	119	0.822	126±5	119	0.792

En las Tablas 5.9 y 5.10 también se muestra el rango de valores de R_C posibles obtenidos a partir del modelo de *Fraga et al.* [1998] para cada masa de agua si ésta no se viese afectada por la disolución de carbono antropogénico, y asumiendo que ninguno de los porcentajes de Prt , Pho , Lip y Cbh obtenidos sea menor que el 5%, tal como recomienda *Anderson* [1995].

En ambos márgenes del Atlántico Sur, las mayores diferencias con los cocientes de mineralización de Redfield se observan en los niveles más someros, es decir, en las aguas centrales (Tablas 5.7 y 5.8). A este nivel se mineralizan preferentemente las proteínas (Tablas 5.9 y 5.10). En el caso de las aguas intermedias, profundas y de fondo, lo que se observa es un descenso en el R_P con la profundidad salvo al nivel del NADW2 donde aumenta. También se observa que la proporción de proteínas mineralizadas es menor que al nivel de las aguas centrales, y que en la sección A14 esta proporción disminuye con la profundidad.

Tabla 5.9. Posibles R_C (R_C^*), proporciones de compuestos de fósforo (%P), proteínas (%Prot), lípidos (%Lip) y carbohidratos (%Cbh), y razones molares C/N del material biogénico mineralizado en cada masa de agua de la sección A17.

A17	R_C^*	%P	%Prot	%Lip	%Cbh	C/N
STMW	1.36	10.6	46.3	5.1	38.1	6.41
	1.48	13.1	57.5	24.1	5.3	5.89
SACWT1	1.32	14.5	35.9	5.0	44.6	7.31
	1.46	18.9	46.9	29.0	5.2	6.58
HSUR	1.40	12.3	52.5	5.2	30.1	5.68
	1.49	14.4	61.6	18.8	5.2	5.33
AAIW	1.31	9.8	38.8	5.1	46.2	7.44
	1.46	13.0	51.3	30.4	5.3	6.68
UCDW	1.28	11.7	31.6	5.1	51.7	8.44
	1.45	16.1	43.6	35.2	5.0	7.44
NADW1	1.32	11.8	38.6	5.1	44.5	7.24
	1.46	15.4	50.4	29.2	5.0	6.52
NADW2	1.25	9.6	28.1	5.0	57.2	9.59
	1.44	13.9	40.7	40.1	5.3	8.32
LCDW	1.29	12.5	33.5	5.1	48.9	7.95
	1.46	16.9	45.3	32.7	5.1	7.06
WSDW	1.33	13.1	38.8	5.1	43.0	7.07
	1.47	16.9	50.0	28.0	5.1	6.39

Tabla 5.10. Posibles R_C (R_C^*), proporciones de compuestos de fósforo (%P), proteínas (%Prot), lípidos (%Lip) y carbohidratos (%Cbh), y razones molares C/N del material biogénico mineralizado en cada masa de agua de la sección A14.

A14	R_C^*	%P	%Prot	%Lip	%Cbh	C/N
SACWE1	1.39	11.6	52.4	5.1	30.9	5.74
	1.49	13.7	61.8	19.3	5.2	5.38
SACWE2	1.34	10.3	44.4	5.1	40.3	6.65
	1.47	13.0	56.1	25.9	5.0	6.07
SACWT1	1.37	10.8	48.7	5.1	35.5	6.14
	1.48	13.1	59.4	22.3	5.1	5.68
SACWT2	1.38	11.4	50.3	5.1	33.2	5.94
	1.48	13.7	60.2	20.8	5.3	5.53
AAIW	1.32	10.1	40.8	5.1	44.1	7.13
	1.47	13.1	53.0	28.8	5.0	6.44
UCDW	1.33	11.8	41.1	5.1	42.0	6.90
	1.47	15.1	52.7	27.2	5.0	6.26
NADW1	1.31	11.9	36.1	5.1	46.9	7.60
	1.46	15.8	48.0	31.0	5.2	6.80
NADW2	1.25	7.0	31.1	5.1	56.7	9.34
	1.44	10.1	44.8	39.8	5.2	8.12
LCDW	1.27	11.6	30.4	5.1	52.9	8.69
	1.45	16.2	42.4	36.3	5.2	7.64

En la Figura 5.6 se representan los rangos de proporciones posibles de compuestos de fósforo y proteínas, lípidos y carbohidratos para cada una de las masas de agua de la sección A17 y de la sección A14 (Tablas 5.9 y 5.10). Cada línea representa el rango de R_C^* para cada masa de agua. Como puede observarse las líneas no se superponen, lo cual es indicativo de la existencia del fraccionamiento también para el C, como ya se observó en el N, el P y el Si.

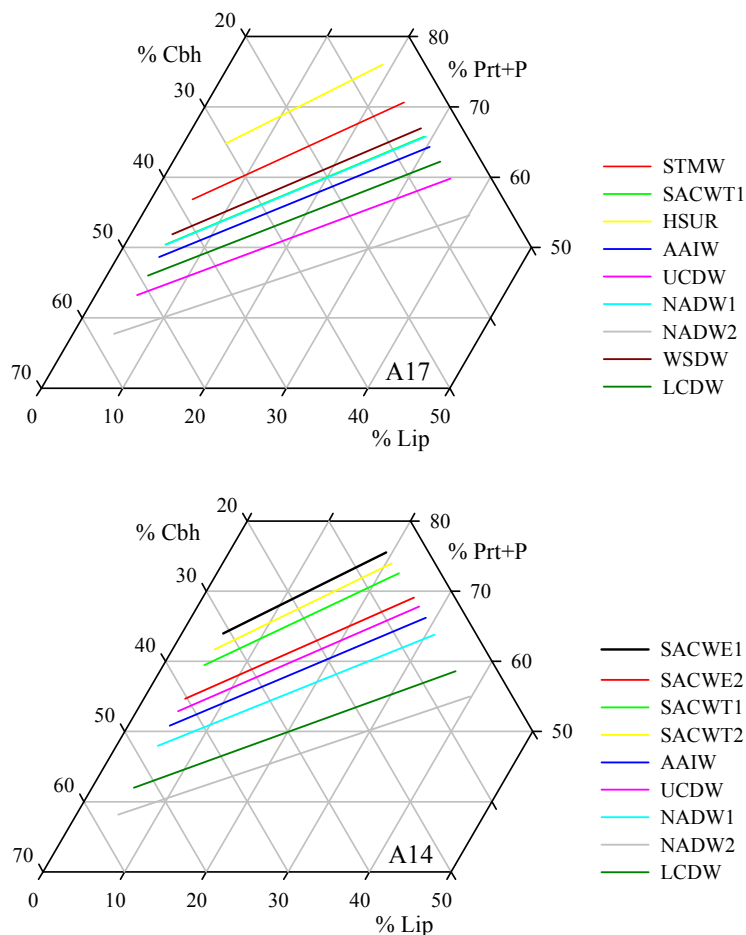


Figura 5.6. Representación de las proporciones posibles de compuestos de fósforo y proteínas, lípidos y carbohidratos para cada una de las masas de agua de la sección A17 y de la sección A14.

En las Tablas 5.9 y 5.10 y en la Figura 5.7 se muestran las distribuciones de la razón molar C/N del material mineralizado. En general, no se observan

diferencias en el patrón de distribución con la profundidad entre las dos secciones. La relación C/N para el LCDW en la sección A14 es mayor que en la A17, ya que en la A14 el LCDW está más envejecida debido a que se encuentra más lejos de la zona de formación de esta masa de agua. En el caso del SACWT1 ocurre que el C/N es mayor en la A17 por la misma razón. Sin embargo al nivel de AAIW y UCDW el C/N es mayor en la sección A17. Para NADW1 y NADW2 apenas hay diferencias entre secciones.

Calculando un valor promedio del C/N para cada masa de agua y después estimando la recta de regresión del C/N con la profundidad para todas las masas de agua en conjunto se obtiene que el C/N del material mineralizado aumenta 0.8 ± 0.1 cada 1000 dbar de profundidad ($r^2 = 0.78$, $p < 0.00001$, $n = 16$). Autores como *Schneider et al.* [2003] obtienen una tasa de 0.2 ± 0.1 cada 1000 m para el material particulado recogido en trampas de sedimentación y muestras filtradas de todos los océanos.

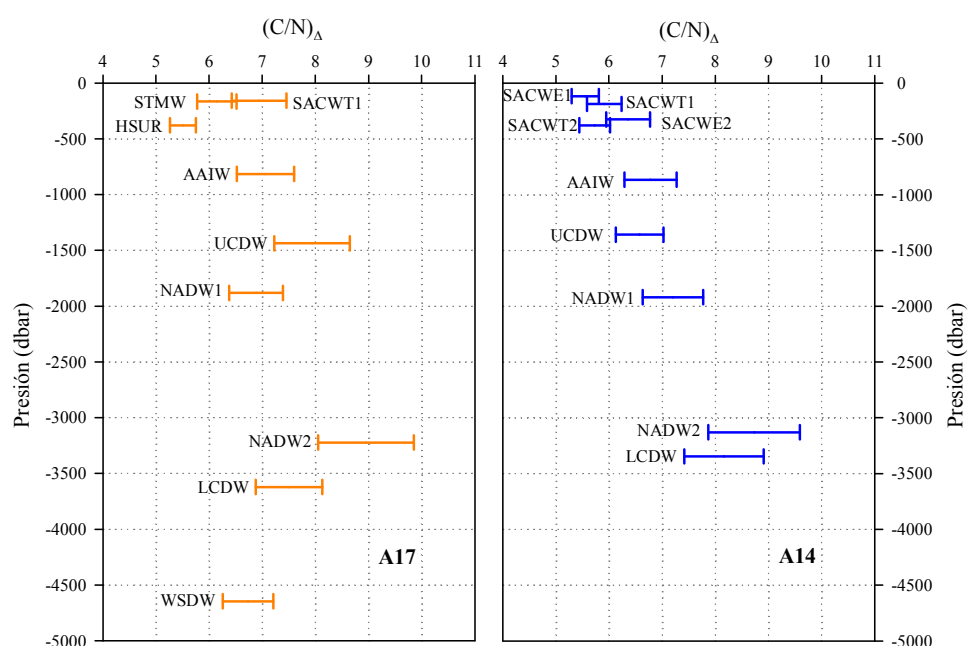


Figura 5.7. Distribución de la razón molar C/N del material mineralizado con la profundidad para cada masa de agua a lo largo de la sección A17 y de la sección A14.

Los resultados obtenidos nos permiten corroborar la hipótesis del fraccionamiento de la materia orgánica en sedimentación. El modelo de *Suess y Muller* [1980] propone que la materia orgánica que sedimenta experimenta un fraccionamiento en su composición, que se traduce en que N y P se mineralizan antes que C. Los estudios de *Minster y Boulahdid* [1987] y *Boulahdid y Minster* [1989] sobre la variación del R_p a lo largo de isopícnicas corroboran la idea del fraccionamiento. Estudios más recientes sobre el fraccionamiento a partir de las distribuciones de nutrientes han sido realizados por *Shaffer et al.* [1999], *Li et al.* [2000], y *Li y Peng* [2002]. Por el contrario, autores como *Broecker et al.* [1985], *Peng y Broecker* [1987] y *Anderson y Sarmiento* [1994], mantienen que los cocientes de mineralización permanecen constantes con la profundidad y en las distintas cuencas oceánicas.

Otros autores proponen explicaciones alternativas a las variaciones en los cocientes de mineralización de $O_2/C/N/P$ en los océanos. Por ejemplo, *Li y Peng* [2002] detectaron cambios en estos cocientes en aguas profundas durante su tránsito de una cuenca a otra siguiendo la cinta transportadora global. En este caso, el fraccionamiento también incluye el envejecimiento progresivo del NADW en su recorrido desde el Atlántico Norte hasta el Pacífico Norte. Para el caso de éste último océano, *Li y Peng* [2002] sugieren que los cocientes observados, $O_2/C/N/P:162/124/13/1$, se deben a los procesos de desnitrificación en los microambientes reductores de las partículas en sedimentación. Los resultados de *Li y Peng* [2002] para las otras cuencas estudiadas (océanos Atlántico, Antártico e Índico), no se ajustan al modelo de *Fraga et al.* [1998], es decir, las proporciones obtenidas para los compuestos de fósforo, proteínas, lípidos y carbohidratos no son posibles (ver sección siguiente, Tabla 5.11). Otra hipótesis para explicar la variación de los cocientes de mineralización $O_2/C/N/P$ se asocia al efecto antropogénico sobre los ciclos biogeoquímicos, principalmente modificaciones en la calidad y la cantidad de los materiales en sedimentación y que son exportados desde la superficie del océano [*Pahlow y Riebesell*, 2000]. *Gruber et al.* [2000] proponen que el impacto humano también influye en los

cambios en las propiedades de las aguas tipo. Además, *Zhang et al.* [2000] sugieren que los resultados obtenidos por *Pahlow y Riebesell* [2000] están afectados por errores mayores, debido a las correcciones aplicadas por estos autores a los datos.

5.4. Breve visita crítica a las estequiometrías propuestas por otros autores

En la Tabla 5.11 y en la Figura 5.8 se muestra el resultado de la revisión bibliográfica realizada para comprobar si las estequiometrías propuestas por distintos autores se ajustan a una distribución realista de la composición de la materia orgánica [e.g., *Fraga et al.*, 1998]. Algunas estequiometrías no son compatibles con el modelo de *Fraga et al.* [1998] porque se obtienen proporciones de proteínas, compuestos de fósforo, lípidos o carbohidratos negativas. Suponiendo que los métodos de medida que emplean estos autores sean correctos, existen varias causas para esas desviaciones de una estequiometría realista. Por una parte, pueden no separarse correctamente los procesos de mezcla de los de mineralización, debido a una elección errónea del número o las propiedades tipo de las SWTs. Por otra parte, además de los procesos que ocurren en presencia de oxígeno (óxicos), existen procesos que se producen en ausencia de oxígeno (anóxicos). Por último, y para las aguas más someras, también hay que tener en cuenta el carbono antropogénico disuelto en el agua de mar, que afecta de forma diferente a las anomalías de carbono inorgánico según la edad de la muestra [*Chen y Millero*, 1979; *Pérez et al.* 2002; *Brea et al.*, 2004].

Tabla 5.11. Cocientes estequiométricos de mineralización (R_N , R_P , R_C) calculados a partir de las estequiometrías propuestas por distintos autores (Ref., ver referencias al final de la tabla), así como el método utilizado, localización y rango de profundidades. La última columna es un código numérico usado en la Figura 5.9 para representar las estequiometrías que resultan posibles. Para las estequiometrías no posibles se presenta el rango de posibles R_C (R_C^*).

R_N	R_P	R_C	R_C^*	Ref.	Método	Océano/Prof.	Cód.
10.6	170	1.45		A2	superficies neutras	global/ 400m	1
14.2	170	1.45	1.21-1.43	A3	superficies neutras	global/ 1000-3000m	
11.3	170	1.45	1.26-1.45	A4	superficies neutras	global/ 4000m	
9.4	150	1.42		B	composición biomoléculas	Media	2
9.4	165	1.34		C1	isopicanas/mejor	Atlántico NE/ 200-900m	3
10.0	164	1.32		C2	isopicanas/TBL85 -Cant	Atlántico NE/ 200-900m	4
9.3	151	1.78	1.33-1.47	C3	isopicanas/TBL85 +Cant	Atlántico NE/ 200-900m	
8.9	166	1.36		C4	isopicanas/MB87 -Cant	Atlántico NE/ 200-900m	5
9.2	170	1.72	1.33-1.47	C5	isopicanas/MB87 +Cant	Atlántico NE/ 200-900m	
10.3	171	1.58	1.29-1.46	D	Trampas de sedimentos	Pacífico NE/ primeros 1000m	
9.7	139	1.54	1.31-1.46	E1	OMP extendido	global/ 550-1200m	
10.2	152	1.42		E2	OMP extendido	global/ 1200-2000m	6
10.3	158	1.24	1.29-1.46	E3	OMP extendido	global/ 2000-4500m	
10.8	172	1.41		F	isopicanas	Atlántico-Índico/ termoclina	7

Tabla 5.11. (continuación)

R _N	R _P	R _C	R _C *	Ref.	Método	Océano/Prof.	Cód.
9.3	140	1.40		G1	superficies neutras	global/ 750m	8
14.2	170	1.30		G2	superficies neutras	global/ 1500m	9
8.6	137	1.88	1.36-1.48	H1	método inverso (3)	Atlántico norte/ sup-fondo	
8.9	133	1.66	1.35-1.47	H2	método inverso (3)	ACC/ sup-fondo	
13.0	130	1.38		H3	método inverso (3)	Índico ecuatorial/ sup-fondo	10
12.5	162	1.30		H4	método inverso (3)	Pacífico norte/ sup-fondo	11
13.1	170	1.26		I1	método inverso (2)	Hawaii (ALOHA)/ sup-fondo	12
13.0	168	1.62	1.23-1.43	I2	isopícna $\sigma_4=45.86$	Pacífico profundo	
12.8	171	1.18	1.23-1.43	I3	isopícna $\sigma_4=45.94$	Índico profundo	
11.0	178	1.63	1.27-1.45	I4	isopícna $\sigma_\theta=27.20$	Índico	
10.1	171	1.84	1.30-1.46	I5	isopícna $\sigma_\theta=27.20$	Atlántico	
8.9	134	2.00	1.35-1.47	J1	sup- $\rho=1027.7 \text{ kg m}^{-3}$	Atlántico norte profundo	
9.4	130	0.85	1.32-1.47	J2	$\rho=1027.7 \text{ kg m}^{-3}$ - fondo	Atlántico norte profundo	
9.2	131	1.05	1.33-1.47	J3	sup-fondo	Atlántico norte profundo	

A: Anderson y Sarmiento [1994]

B: Anderson [1995]

C: Kortzinger *et al.* [2001]D: Wong *et al.* [2002]

E: Hupe y Karstensen [2000]

F: Takahashi *et al.* [1985]G: Shaffer *et al.* [1999]

H: Li y Peng [2002]

I: Li *et al.* [2000]

J: Thomas [2002]

TBL85: los autores utilizan el método propuesto por Takahashi *et al.* [1985]

MB87: los autores utilizan el método propuesto por Münster y Boulahdid [1987]

En la Figura 5.8 se representan las estequiometrías de la Tabla 5.11 que son compatibles con el modelo de *Fraga et al.* [1998], identificadas con un código numérico (Cód.) en la última columna de la Tabla 5.11.

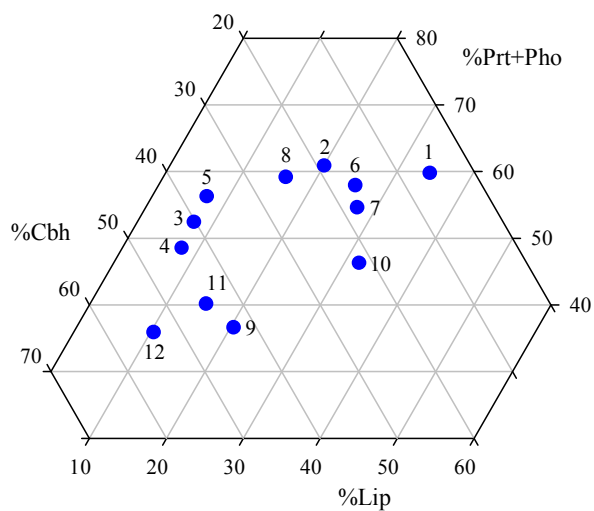


Figura 5.8. Representación de las estequiometrías posibles de las propuestas por los distintos autores, última columna de la Tabla 5.11 (Cód.).

6. TASAS DE MINERALIZACIÓN
EN LAS MASAS DE AGUA
DEL ATLÁNTICO SUR

En esta memoria se ha refinado el cálculo de las tasas de utilización de oxígeno o tasas de mineralización (*oxygen utilization rate*, OUR), utilizando un método basado en el análisis de las pendientes de regresión lineal entre las anomalías de AOU y edad aparente (Δ AOU y Δ Edad, respectivamente) para cada masa de agua, agrupando las muestras con un porcentaje $\geq 50\%$ de cada una de esas masas de agua. Esta aproximación difiere de las empleadas por otros autores, que analizan la pendiente de la AOU frente a la edad aparente por superficies isopícnicas [e.g. *Jenkins* 1980; *Sarmiento et al.*, 1990; *Aristegui et al.*, 2003; *Feely et al.* 2004]. Una de las ventajas de este método de cálculo de OURs es que al utilizar anomalías todas las variaciones serán debidas a los cambios biogeoquímicos que tengan lugar en la columna de agua. Una segunda ventaja es que las OURs se obtienen directamente de un ajuste lineal basado en un nuevo modelo desarrollado en la sección 3.6, que como novedad tiene en cuenta los errores atribuidos a las dos variables, Δ AOU y Δ Edad. Y la tercera ventaja es que se obtienen OURs características de las masas de agua.

Así, se calculan las tasas de mineralización como la pendiente de las regresiones de Δ AOU frente a Δ Edad para aquellas masas de agua donde las concentraciones de CFC11 permiten una estimación robusta de las edades aparentes y la hipótesis del equilibrio con la atmósfera sea admisible. Las edades calculadas a partir de los CFCs se estiman asumiendo que existe un equilibrio con la atmósfera en el momento de la formación de la masa de agua [*Warner y Weiss*, 1992]. Aunque es aceptable asumir este equilibrio para las aguas centrales e intermedias, no es este el caso para las aguas profundas y de fondo, donde la insaturación puede llegar a ser del orden del 60%, debido a capas de mezcla profundas y a las bajas temperaturas en la zona de formación [*Wallace y Lazier*, 1988]. Por tanto, hemos restringido el cálculo de las edades aparentes, y consecuentemente de las tasas de mineralización (OUR), a las aguas centrales (SACWE1, SACWE2, SACWT1, SACWT2 en la sección A14, y STMW, SACWT1 y HSUR en la sección A17) e intermedias (AAIW).

6.1. Tasas de mineralización

Como se indica en la introducción de este capítulo, la forma más común de estimar tasas de mineralización es mediante el cálculo de la pendiente de la regresión lineal de la edad aparente (Edad) frente a la utilización aparente de oxígeno (AOU). En esta memoria se proponen otras dos formas de estimar tasas de mineralización, como son la OUR_{Δ} que se obtiene a partir de la pendiente de la anomalía de la edad aparente (Δ Edad) frente a la anomalía de AOU (Δ AOU) y nos informa sobre la tasas de consumo de oxígeno una vez eliminado el efecto de la mezcla de masas de agua, y la OUR_t que es la pendiente de Edad- Δ Edad frente a AOU- Δ AOU, y nos informa sobre la tasa de consumo de oxígeno que tendría lugar si durante la mezcla de SWTs se mantuviesen las tasas de mineralización características de cada SWT.

Al igual que se hizo en el capítulo 5, además se han calculado los valores típicos (sección 3.7, capítulo 3) de AOU y Edad (Tabla 6.1) que se representan frente a los correspondientes valores tipo en la Figura 6.1. Como ya se comentó en el capítulo 5, cuanto más se separe una masa de agua de la línea 1:1 más se transforma durante la mezcla con otras masas de agua. Respecto a las aguas intermedias, la que experimenta una mayor transformación en ambas secciones es el AAIW2, que envejece por mezcla con aguas de mayor edad aparente. Respecto de las aguas centrales, la que más se transforma es el SACWE, envejeciéndose la rama más somera (SACWE1) y ventilándose la más profunda (SACWE2).

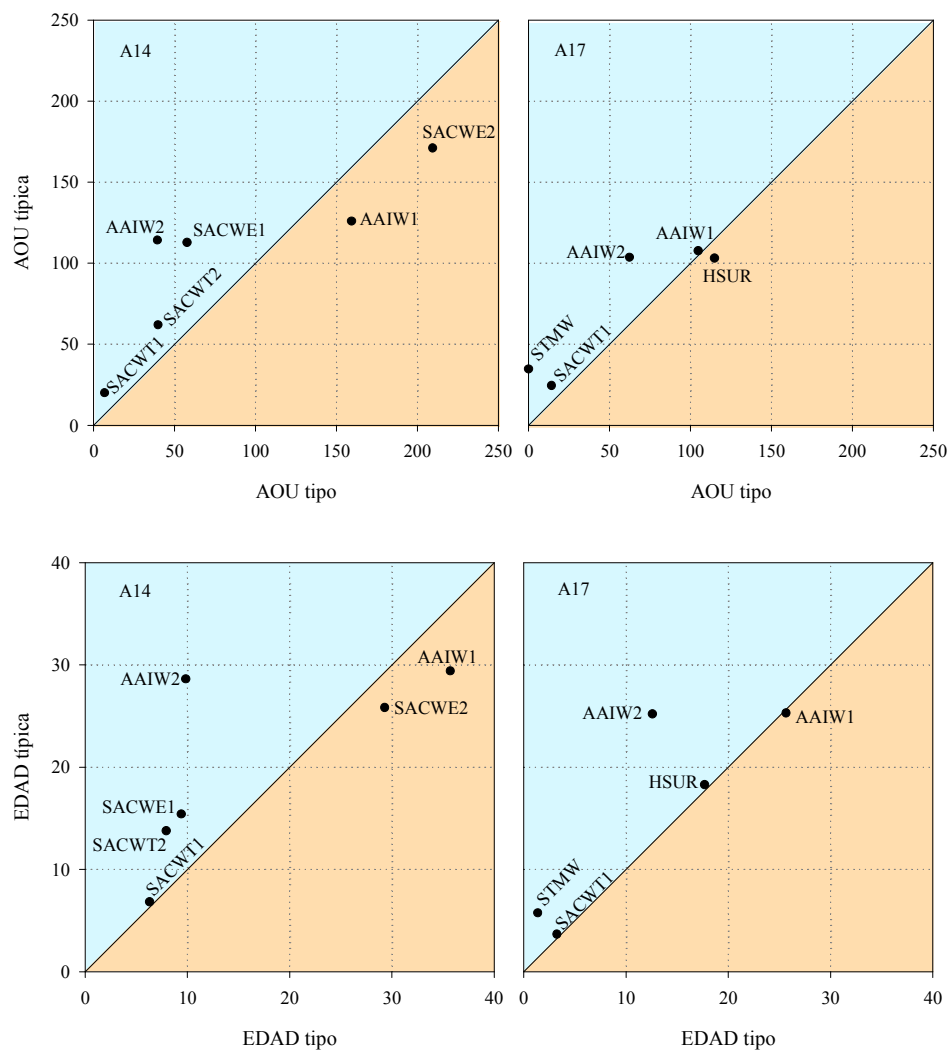


Figura 6.1. Representación de los valores típicos de AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y Edad (a) frente a los tipo, para cada masa de agua y para cada sección por separado. Los valores por debajo de la línea 1:1 indican que predomina la ventilación durante la mezcla de masas de agua.

Tabla 6.1. Valores típicos de la presión (dbar), la AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y la Edad (años) para las aguas centrales e intermedias de cada sección (A17 y A14).

SWT	A17			A14		
	Pres	AOU	Edad	Pres	AOU	Edad
STMW	-166.0	34.6	5.7			
HSUR	-378.5	103.0	18.3			
SACWE1				-116.5	112.7	15.4
SACWE2				-324.6	171.0	25.8
SACWT1	-158.9	24.4	3.7	-186.5	19.9	6.8
SACWT2				-377.9	61.9	13.8
AAIW1	-741.7	107.5	25.3	-802.4	122.9	29.4
AAIW2	-891.9	103.6	25.2	-955.7	114.2	28.6

En la Tabla 6.2 se presentan los resultados de las distintas formas de cálculo de las OURs, para las aguas centrales e intermedias de ambas secciones, así como el nivel de significación de la diferencia entre pendientes, OUR vs OUR_t (T_1), OUR_Δ vs OUR_t (T_2) y OUR vs OUR_Δ (T_3) (sección 3.8, capítulo 3). Como se puede observar en esta tabla, las mayores diferencias entre tasas se encuentran en la sección A14.

Tabla 6.2. Pendientes de las regresiones de la edad frente a la AOU, para los datos medidos directamente (OUR), para los valores tipo (OUR_t) y para las anomalías (OUR_Δ), número de datos (n) y r^2 de la correspondiente regresión. También se muestra el nivel de significación de la diferencia entre las pendientes: T_1 (OUR vs OUR_t), T_2 (OUR_Δ vs OUR_t) y T_3 (OUR vs OUR_Δ). Unidades: $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{a}^{-1}$.

	SWT	n	OUR	r^2	OUR_t	r^2	OUR_Δ	r^2	T_1	T_2	T_3
A17	STMW	15	7.5±1.2	0.70	8.3±0.2	0.99	10.1±0.5	0.97	n.s.	***	*
	SACWT1	41	6.9±0.6	0.74	8.1±0.2	0.97	8.6±0.8	0.70	*	n.s.	*
	HSUR	64	6.6±0.3	0.84	7.3±0.2	0.96	11.2±0.8	0.68	*	***	***
	AAIW	507	4.3±0.1	0.94	3.3±0.1	0.88	4.9±0.1	0.91	***	***	***
A14	SACWE1	52	8.5±0.4	0.91	7.31±0.01	1.00	7.5±0.4	0.85	***	n.s.	*
	SACWE2	55	10.1±0.7	0.74	7.31±0.01	1.00	8.0±0.7	0.62	***	n.s.	*
	SACWT1	54	16.7±1.1	0.79	8.10±0.03	1.00	12.5±1.6	0.30	***	***	*
	SACWT2	61	9.6±0.6	0.77	8.11±0.06	1.00	13.6±1.2	0.57	**	***	***
	AAIW	395	4.3±0.1	0.93	4.0±0.1	0.89	4.5±0.1	0.86	***	***	*

***: las pendientes son significativamente diferentes al 99,5%; **: las pendientes son significativamente diferentes al 99%;*: las pendientes son significativamente diferentes al 95%; n.s.: no existen diferencias significativas.

Las OURs (OUR_{Δ}) obtenidas para aguas centrales e intermedias están dentro del rango de 4.5 a 13 $\mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ para las aguas de la termoclina, entre 100 y 750 m [Sarmiento *et al.*, 1990; Doney y Bullister, 1992; Jenkins, 1998]. También se encuentran dentro del rango de 3 a 21 $\mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ propuesto por Shaffer *et al.* [1999] para profundidades entre 100 y 250 m.

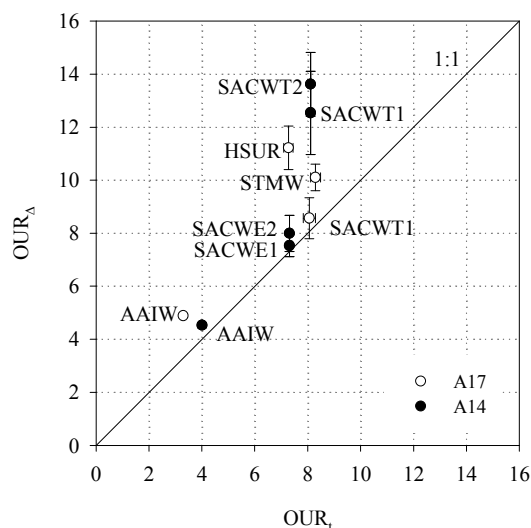


Figura 6.2. Comparación de las tasas de utilización de oxígeno tipo con las calculadas a partir de las anomalías. Unidades: $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

En la Figura 6.2 se comparan las tasas tipo (OUR_t) con las calculadas a partir de las anomalías (OUR_{Δ}). Todos los valores se sitúan por encima de la línea 1:1, lo cual indica que las tasas obtenidas no se explican únicamente en base a las tasa de mineralización características o tipo de cada masa de agua. Por el contrario, la mezcla de masas de agua de orígenes diferentes parece estimular la actividad bacteriana, y por tanto produce un aumento de las tasas de consumo de oxígeno en el océano mesopelágico. Las masas de agua en las que OUR_{Δ} y OUR_t son más diferentes, y que se separan más de la línea 1:1 son STMW y HSUR en la sección A17 y SACWT1 y SACWT2 en la A14, es decir las aguas centrales que se forman en latitudes más meridionales (Figura 3.2, capítulo 3).

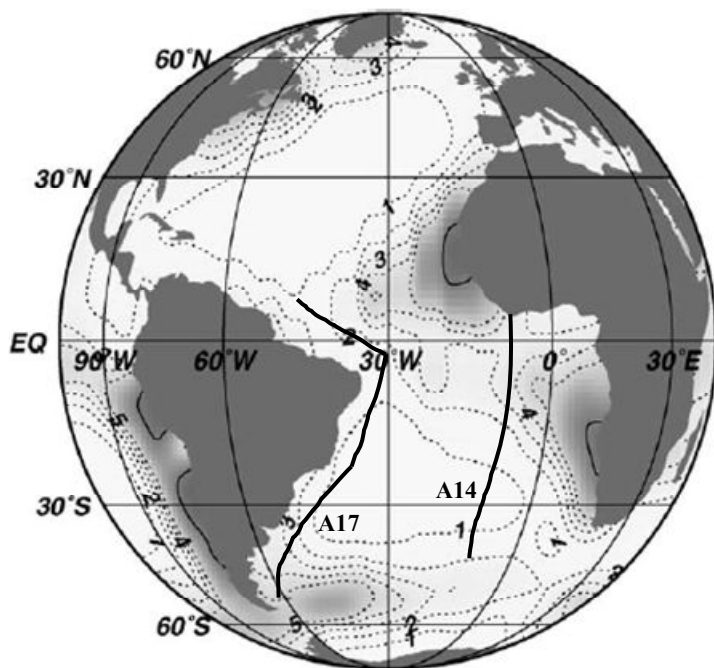


Figura 6.3. Flujos verticales de carbono orgánico ($\text{mol C m}^{-2} \text{a}^{-1}$) a una profundidad de 133 m. En gris las zonas donde el flujo es mayor. Adaptada de *Usbeck et al.* [2003].

En la Figura 6.3 se observa que, en el Atlántico Sur, las zonas con mayor flujo vertical de carbono orgánico hacia el océano mesopelágico son la zona del afloramiento de Benguela/Namibia en la cuenca oriental y una banda centrada en $\sim 50^\circ\text{S}$, siguiendo la ACC, en la cuenca occidental. Comparando la Figura 3.2 del capítulo 3 (zonas de formación de masas de agua) y la Figura 6.3 se puede explicar porqué HSUR y STMW tienen tasas mayores que SACWT1 en la sección A17, ya que las dos primeras se forman en zonas donde los flujos de carbono son mayores. También se puede explicar porqué la tasa de AAIW de la A17 es significativamente mayor que la de la A14, ya que la sección A14 está más alejada de las zonas de mayor flujo de carbono. Sin embargo, cabría esperar que las OURs de SACWE1 y E2 fueran mayores que las de SACWT1 y T2. Aunque las tasas de producción primaria y flujo vertical de materia orgánica son mayores en las zonas del afloramiento ecuatorial y subecuatorial ($\sim 150 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ y $60 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente) [*Berger et al.*, 1987; *Longhurst et al.*, 1995]

que en las del hundimiento subtropical ($\sim 75 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ y $7.5 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente) [Berger *et al.*, 1987; Longhurst *et al.*, 1995], los tiempos de residencia de las partículas biogénicas pueden ser mayores en la zona subtropical porque allí son de menor tamaño, tardan más en hundirse, y por tanto se mineralizan más al nivel de las aguas centrales. Además, la extensión vertical de las aguas centrales es mayor en la zona subtropical ($\sim 400 \text{ dbar}$) que en la subecuatorial ($\sim 200 \text{ dbar}$) (Figura 5.1). En la Tabla 6.2 se muestra que las OURs para SACWT1 y T2 son significativamente mayores las OURs que para SACWE1 y E2.

Siguiendo la línea de 13°C en la sección A14, Brea *et al.* [2004] obtuvieron tasas de mineralización (OUR_Δ) mayores en las zonas ecuatorial y subecuatorial que en la zona subtropical, en ambas secciones. Al aplicar el OMP a toda la base de datos (A17+A14, esta memoria) en la sección A14 se observa la misma tendencia, y en la sección A17 se distinguen tres pendientes, es decir tres OUR_Δ , entre 10°N y 16.4°S la tasa es de $11.0 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$, entre 18.4°S y 23°S la tasa es de $11.5 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$, y entre 23.5°S y 46°S la OUR_Δ es de $3.0 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$, es decir, también mayor en la zona ecuatorial y subecuatorial que en la subtropical. Sin embargo, el inconveniente de seguir una línea de máximo porcentaje o una isopicna, es que realmente no se está siguiendo la masa de agua propiamente dicha pues ésta se va diluyendo según se aleja de su zona de formación hasta llegar un momento en que la proporción de esa masa disminuye tanto que otra u otras masas de agua pasan a ser dominantes y, por tanto, los resultados obtenidos no se corresponden con la masa de agua inicial. Además, al seguir una línea no se está representando la masa de agua en toda su extensión vertical. Por eso, tal como se hace en esta memoria, es más conveniente seleccionar el total de muestras con un porcentaje $\geq 50\%$ de dicha SWT, es decir las muestras en las que esa SWT sea realmente dominante.

En la Figura 6.4 se representa la variación en profundidad (z , presión en dbar) de las tasas de mineralización (OUR_Δ , OUR_t y OUR) de cada SWT, observándose que la función exponencial decreciente:

$$\text{OUR}_{\Delta} = 12.3(\pm 2.2) \cdot e^{[1.0(\pm 0.4) \cdot z/1000]} \quad (6.2)$$

explica el 52% de la variabilidad observada ($r^2 = 0.52$, $p < 0.08$, $n = 9$). No existen diferencias significativas entre la variación con la presión (z , en dbar) de OUR_{Δ} y la de OUR_t y OUR (ecuaciones 6.3).

$$\text{OUR}_t = 10.1(\pm 0.8) \cdot e^{[1.1(\pm 0.2) \cdot z/1000]} ; r^2 = 0.86, p < 0.0004, n = 9 \quad (6.3)$$

$$\text{OUR} = 11.6(\pm 2.3) \cdot e^{[1.1(\pm 0.4) \cdot z/1000]} ; r^2 = 0.54, p < 0.03, n = 9$$

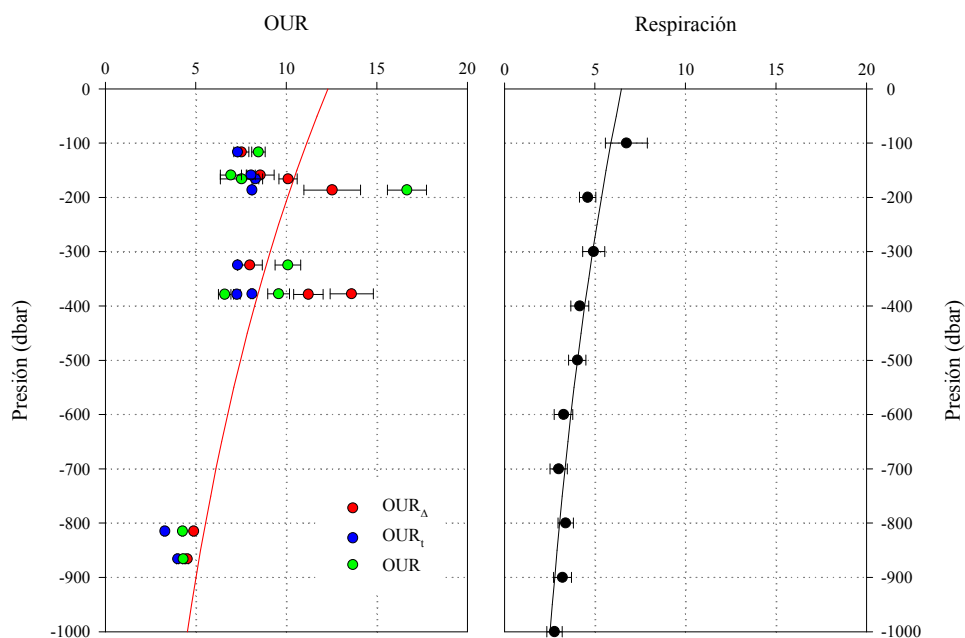


Figura 6.4. Variación de OUR_{Δ} , OUR_t y OUR (en $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{a}^{-1}$) con la presión (dbar). La línea representa el ajuste de los datos de las OUR_{Δ} según la ecuación 6.2. También se representa una extensión de los primeros 1000 dbar de la variación de la respiración ($\mu\text{mol O}_2 \text{kg}^{-1} \text{a}^{-1}$) con la presión (Figura 5.3, capítulo 5), en la que se ha dibujado la curva que mejor ajusta los datos.

Por último, *Aristegui et al.* [2003], obtienen la siguiente ecuación de la Respiración (Figura 6.4, R, en $\mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$), para los primeros 1000 m de todos los océanos en conjunto:

$$R = 6.5(\pm 0.5) \cdot e^{[0.9(\pm 0.1) \cdot z/1000]} \quad (6.4)$$

$$r^2 = 0.92, p < 0.001, n = 526$$

En la ecuación 6.2 la tasa en superficie es del orden del doble que en la ecuación 6.4. Sin embargo, si se calcula la respiración promedio integrada en la zona mesopelágica (150-1000 m) se obtiene un valor de $3.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ para los océanos en conjunto [ecuación 6.4, *Aristegui et al.*, 2003] y de $7.1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ para el Atlántico Sur [según este trabajo, ecuación 6.2], es decir, más de un 100% mayor en este océano, lo cual puede ser debido tanto a diferencias reales entre océanos como a los distintos métodos empleados. En este trabajo las OURs se obtienen a partir de una aproximación biogeoquímica, mientras que los datos de respiración que usan *Aristegui et al.* [2003] se obtienen a partir del método ETS (sistema de transporte de electrones).

6.2. Relación entre tasas de mineralización y calidad del material mineralizado

Combinando los resultados obtenidos en los capítulos 5 y 6 se obtiene la Tabla 6.3, que muestra la relación entre la razón molar C/N del material biogénico mineralizado y la OUR_Δ para cada masa de agua. El valor de la razón molar C/N es un promedio \pm desviación estándar de los posibles valores obtenidos siguiendo el modelo estequiométrico de *Fraga et al.* [1998] (Capítulo 5).

Tabla 6.3. Cociente C/N promedio (media±DE) y OUR (pendiente±DE) calculada a partir de las anomalías para las aguas centrales e intermedias del Atlántico Sur. Unidades: C/N en mol C mol N⁻¹, OUR_Δ en μmol kg⁻¹.

	SWT	C/N	OUR _Δ
A17	STMW	6.1±0.3	10.1±0.5
	SACWT1	6.9±0.4	8.6±0.8
	HSUR	5.5±0.2	11.2±0.8
	AAIW	7.1±0.4	4.89±0.06
A14	SACWE1	5.6±0.2	7.5±0.4
	SACWE2	6.4±0.3	8.0±0.7
	SACWT1	5.9±0.2	12.5±1.6
	SACWT2	5.7±0.2	13.6±1.2
	AAIW	6.8±0.3	4.53±0.09

Al igual que se hizo en la sección anterior con las tasas de mineralización (Figura 6.4), también se calculó la variación con la profundidad de la relación C/N. En la Figura 6.5 se muestra como el 31% de la variabilidad total de la relación molar C/N del material mineralizado se explica en base a un aumento con la profundidad (ecuación 6.5).

$$C/N = 5.8(\pm 0.3) - 1.2(\pm 0.7) \cdot z / 1000 \quad (6.5)$$

$$r^2 = 0.31, p < 0.1, n = 9$$

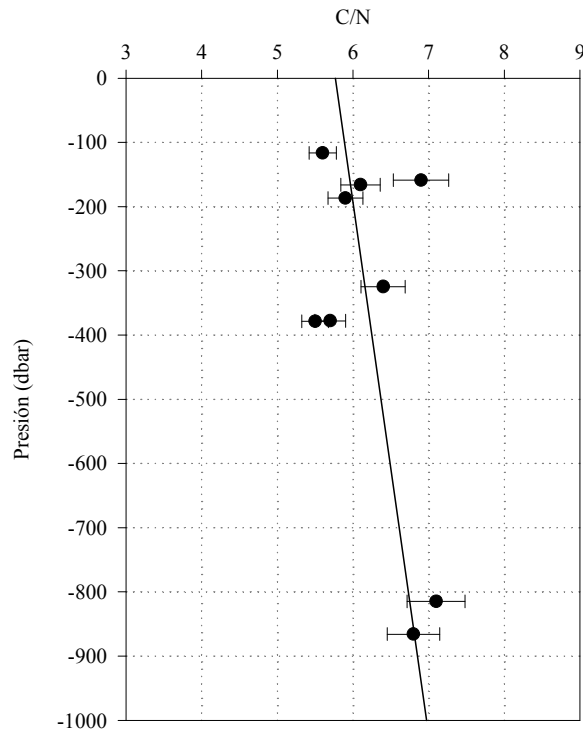


Figura 6.5. Variación de la relación C/N con la presión. La línea representa el ajuste de los datos según la ecuación 6.3.

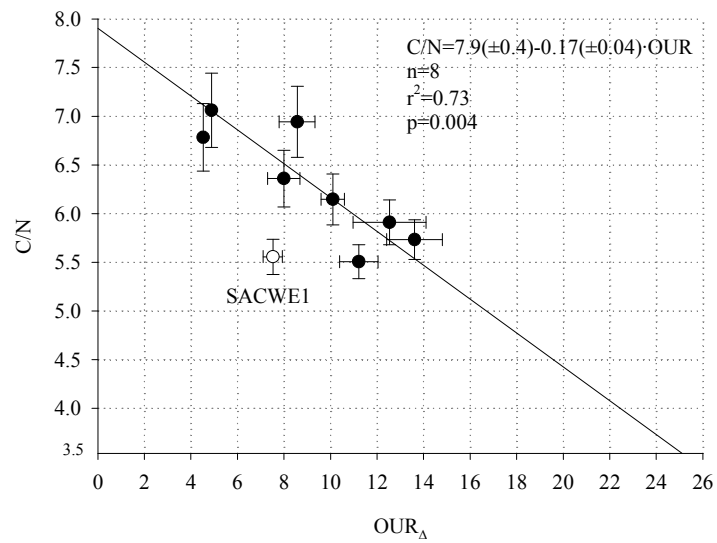


Figura 6.6. Relación entre la razón molar C/N (mol C mol N⁻¹) y la tasa de mineralización OUR Δ (μ mol kg⁻¹) para las aguas centrales e intermedias de las secciones A17 y A14. También se representa la ecuación de la regresión entre ambas variables.

La Figura 6.6 muestra una relación lineal inversa entre la relación C/N del material mineralizado y la tasa a la que éste se mineraliza, de forma que el material más lábil (con menor relación C/N) se mineraliza más rápidamente. Este resultado es coherente con las hipótesis planteadas en el capítulo 5 para justificar el fraccionamiento durante la mineralización del material biogénico (el fraccionamiento consiste en la oxidación preferente del P frente al N, y de éste frente al C). En el capítulo 5 se demostró la existencia de fraccionamiento para N, P, Si y C. Además, la Figura 6.5 también nos indica, por una parte, que un material biogénico con una relación C/N mayor que 7.9 ± 0.4 no se mineralizará ($OUR_{\Delta} = 0$), y por otra parte, que las proteínas (que es el material más lábil, y tienen una relación C/N = 3.5; ver capítulo 5), se mineralizarían a una tasa de $25 \pm 12 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{a}^{-1}$. Tanto el valor C/N límite como el valor máximo de la AOU han sido obtenidos por extrapolación de la ecuación de la Figura 6.5 y, por consiguiente, están afectados de una gran incertidumbre. De acuerdo con el modelo estequiométrico de *Fraga et al.* [1998] un material que se mineralice con una relación C/N = 7.9 tiene, como mínimo, una proporción de proteínas del 36.1% en peso. Por tanto, según la Figura 6.5, no se mineralizará ningún material biogénico que no tenga por lo menos un 36% de proteínas, mientras que la mineralización de las proteínas puras (100%) se produce a una tasa de $25 \pm 12 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{a}^{-1}$. Por otra parte, la tasa de mineralización para un material con una relación C/N = 4.5, característica de las bacterias marinas cuyo crecimiento esté limitado por carbono, sería de $20 \pm 7 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{a}^{-1}$.

Los trabajos de investigación publicados hasta la fecha se agrupaban en aquellos en los que se mostraban evidencias de fraccionamiento en la mineralización del material biogénico en el océano mesopelágico, bien en base al análisis de los resultados obtenidos a partir del estudio de nutrientes en masas de agua [ej. *Minster y Bouhlahid*, 1987; *Shaffer et al.* 1999; *Brea et al.* 2004] bien de la composición C/N en trampas de sedimentación [ej. *Weiss* 1980; *Schneider et al.* 2003], frente a los trabajos que encontraban diferencias significativas entre las OURs justificándolas esencialmente en base a la cantidad, más que a la calidad,

del sustrato a mineralizar [ej. *Aristegui et al.* 2003; *Brea et al.* 2004], concretando su análisis de resultados en gráficas de OUR frente a profundidad como el de la Figura 6.4 de esta memoria. En este contexto, el trabajo presentado en este capítulo tiene el valor añadido de mostrar por primera vez en la literatura, la existencia de una relación paramétrica directa entre las tasas de mineralización del material biogénico y su calidad nutricional (a través de la relación C/N).

Puesto que tanto las tasas de mineralización como la calidad del material mineralizado dependen de la profundidad, se ha procedido a realizar una correlación múltiple de las OUR_{Δ} con la relación molar C/N del material mineralizado y la presión típica de cada SWT (z , en dbar), obteniéndose que la combinación de ambas variables explica el 93% de la variabilidad total observada, según la función exponencial:

$$\begin{aligned} \ln(OUR_{\Delta}) &= 7.2(\pm 1.0) - 2.6(\pm 0.6) \cdot \ln(C/N) + 0.8(\pm 0.2) \cdot z/1000 \\ r^2 &= 0.93, p < 0.001, n = 9 \end{aligned} \quad (6.6)$$

Esta ecuación muestra en definitiva que la combinación de la cantidad de material a mineralizar (contemplado al introducir la profundidad) con la calidad del mismo (contemplado a través de la relación molar C/N) es la que mejor explica las tasas de mineralización obtenidas en cada masa de agua.

7. CONCLUSIONES

Con el propósito de separar el papel de los procesos físicos y biogeoquímicos en la distribución de las variables químicas se ha desarrollado un método objetivo de análisis multiparamétrico por mínimos cuadrados que modela la mezcla de las masas de agua del Atlántico Sur (OMP). Este método incorpora los experimentos de perturbación numérica para comprobar la estabilidad o robustez de los resultados obtenidos por el análisis. También se utilizó un ajuste de mínimos cuadrados para el cálculo de las pendientes de las regresiones lineales, donde se tuvo en cuenta los errores propios de las variables introducidas en las coordenadas X e Y. Se ha combinado un análisis de mezcla para aquellas muestras con una proporción $\geq 50\%$ de cada masa de agua con el modelo estequiométrico propuesto por *Fraga et al.* [1998] para cuantificar la importancia del fraccionamiento durante la degradación de la materia orgánica. Por último, a partir de las anomalías o residuales que se obtienen del OMP se propone un método alternativo para estimar las tasas de mineralización (OURs) usando la concentración de CFCs (para calcular la edad) y la utilización aparente de oxígeno (AOU) de cada muestra de agua. Aplicando esta metodología a la sección principal de la campaña CITHER 2 (sección A17) y a la primera parte de la campaña CITHER 3 (sección A14), las principales conclusiones de esta memoria son:

1. Aunque tradicionalmente se han utilizado los valores extremos de las variables físicas y químicas para seguir la distribución y circulación de las distintas masas de agua del Atlántico Sur, las proporciones obtenidas a partir del OMP permiten determinar la profundidad a la que se encuentra su máximo porcentaje, que sí equivale a su núcleo de flujo. El máximo de silicato asociado al UCDW se puede observar a lo largo de las dos secciones, lo que ha llevado a considerar a algunos autores que esta masa de agua se extiende al norte de 23°S . Sin embargo, el análisis de la distribución de las líneas de máximo porcentaje de las masas de agua presentes en el Atlántico Sur nos permite decir que el AAIW (con una proporción $>40\%$) es la masa de agua dominante a lo largo del máximo

de silicato tradicionalmente asociado al CDW (con una proporción de <30%), resolviendo así la controversia sobre este extremo al norte de 23°S.

2. La aproximación clásica para estudiar la distribución del WSDW es seguir la isopícnica de $46.06 \sigma_4$, puesto que esta es la máxima densidad de las aguas del Pacífico que entran en el Atlántico Sur a través del Paso de Drake y, por consiguiente, las aguas con densidad mayor de $46.06 \sigma_4$ tienen su origen en el mar de Weddell. La aplicación del OMP permite establecer un nuevo criterio, según el cual aguas con un porcentaje mayor que el 50% del tipo WSDW se consideran WSDW. La diferencia media de profundidad entre la línea del 50% y la isopícnica de $46.06 \sigma_4$ es de ~ 700 dbar, y la mínima proporción de WSDW a lo largo de esta isopícnica es de $\sim 75\%$.

3. Los valores tipo de cada masa de agua representan las características químicas que tendría esa masa de agua si no se alterasen ni la estequiometría ni las tasas de mineralización durante su mezcla con otras masas de agua. Los valores típicos representan el valor medio de cada variable para toda la sección, es decir, el “centro de masas” de cada masa de agua. Así, la comparación de los valores típicos con los valores tipo de nitrato, AOU y edad nos permite determinar qué masas de agua son las que más se transforman debido a los procesos físicos y biogeoquímicos que ocurren durante la mezcla con otras masas de agua.

4. Aunque durante décadas la simplificación introducida por *Redfield et al.* [1963], según la cual los principales elementos biogeoquímicos (C, H, O, N, P y Si) son utilizados por el fitoplancton en proporciones fijas, ha sido una de las piedras angulares para la confección de los balances globales, regionales y locales del carbono y las sales nutrientes, desde finales de la década de 1980 diversos autores han alertado sobre la existencia de desviaciones importantes de este promedio sobre todo en el océano mesopelágico. El estudio de las relaciones $O_2/C/N/P/Si$ en este trabajo apunta a la existencia de un fraccionamiento durante la mineralización en las masas de agua del Atlántico Sur. De hecho se observa que existe una mineralización preferente de proteínas y compuestos de fósforo en

el océano mesopelágico. En este sentido, se encuentra que la razón molar C/N del material mineralizado en el Atlántico Sur aumenta 0.8 ± 0.1 cada 1000 dbar de profundidad ($r^2 = 0.78$, $p < 0.00001$, $n = 16$).

5. La forma más común de estimar tasas de mineralización ha sido calcular la pendiente de la regresión lineal de la edad aparente (Edad) frente a la utilización aparente de oxígeno (AOU) siguiendo superficies isopícnicas. En este trabajo se proponen otras dos formas de estimar tasas de mineralización, como son la OUR_{Δ} que se obtiene a partir de la pendiente de la anomalía de la edad aparente (Δ Edad) frente a la anomalía de AOU (Δ AOU) y nos informa sobre la tasas de consumo de oxígeno una vez eliminado el efecto de la mezcla de masas de agua, y la OUR_t que es la pendiente de Edad- Δ Edad frente a AOU- Δ AOU, y nos informa sobre la tasa de consumo de oxígeno que tendría lugar si durante la mezcla de SWTs se mantuviesen las tasas de mineralización características de cada SWT. A partir de la comparación de las OUR_t con las OUR_{Δ} , se deduce que la mezcla de masas de agua de orígenes diferentes parece estimular la actividad bacteriana, lo que produce un aumento de las tasas de consumo de oxígeno en el océano mesopelágico.

6. Los trabajos de investigación publicados hasta la fecha se agrupaban en aquellos en los que se mostraban evidencias de fraccionamiento en la mineralización del material biogénico en el océano mesopelágico, bien en base al análisis de los resultados obtenidos a partir del estudio de nutrientes en masas de agua bien de la composición C/N en trampas de sedimentación, frente a los trabajos que encontraban diferencias significativas entre las tasas de mineralización justificándolas esencialmente en base a la cantidad del sustrato a mineralizar, más que a la calidad. En este contexto, este trabajo tiene el valor añadido de mostrar por primera vez en la literatura, la existencia de una relación paramétrica directa entre las tasas de mineralización del material biogénico y su calidad nutricional (a través de la relación C/N). Las tasas de mineralización (OUR_{Δ}) se correlacionan con la profundidad típica de la masa de agua (z) y con la calidad del material (C/N), a través de la siguiente ecuación:

$$\ln(\text{OUR}_{\Delta}) = 7.2(\pm 1.0) - 2.6(\pm 0.6) \cdot \ln(C/N) + 0.8(\pm 0.2) \cdot z_i / 1000$$

$$r^2 = 0.93, p < 0.001, n = 9$$

que explica el 93% de la variabilidad total observada. Es decir, la combinación de la cantidad de material a mineralizar con la calidad del mismo es la que mejor explica las tasas de mineralización obtenidas en las masas de agua de la zona mesopelágica del Atlántico Sur.

8. REFERENCIAS

- Álvarez, M., F. F. Pérez, D. R. Shoosmith, H. L. Bryden, Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon, *J. Geophys. Res.*, *110* (C9), C09S03, doi:10.1029/2004JC002633, 2005.
- Álvarez-Salgado, X. A., F. F. Pérez, F. Fraga, Determination of nutrient salts by automatic methods both in seawater and brackish water: the phosphate blank, *Mar. Chem.*, *39*, 311–319, 1992.
- Anderson, L. A., On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton, *Deep-Sea Res., Pt I*, *42*, 1675–1680, 1995.
- Anderson, L. A., J. L. Sarmiento, Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis, *Global Biogeochem. Cy.*, *8*, 65–80, 1994.
- Andrié, C., J. -F. Ternon, M. -J. Messias, L. Mémery, B. Boulès, Chlorofluoromethanes distributions in the deep equatorial Atlantic during January-March 1993, *Deep-Sea Res., Pt I*, *45*, 903–930, 1998.
- Arhan, M., K. J. Heywood, B. A. King, The deep waters from the Southern Ocean at the entry of the Argentine Basin, *Deep-Sea Res., Pt II*, *46*, 475–499, 1999.
- Arhan, M., H. Mercier, Y. -H. Park, On the deep water circulation of the eastern South Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res., Pt I*, *50*, 889–916, 2003.
- Arhan, M., H. Mercier, B. Boulès, Y. Gouriou, Hydrographic sections across the Atlantic at 7°30' N and 4°30' S, *Deep-Sea Res., Pt I*, *45*, 829–872, 1998.
- Arhan, M., A. C. Naveira Garabato, K. J. Heywood, D. P. Stevens, The Antarctic Circumpolar Current between the Falkland Islands and South Georgia, *J. Phys. Oceanogr.*, *32*, 1914–1931, 2002.
- Aristegui, J., S. Agustí, C. M. Duarte, Respiration in the dark ocean, *Geophys. Res. Lett.*, *30*(2), 1041, doi:10.1029/2002GL016227, 2003.
- Arrigo, K. R., D. H. Robinson, D. L. Worthen, R. B. Dunbar, G. R. DiTullio, M. VanWoert, M. P. Lizotte, Phytoplankton community structure and the drawdown of nutrients and CO₂ in the Southern Ocean, *Science*, *283*, 365–367, 1999.

- Azetsu-Scott, K., E. P. Jones, R. M. Gershey, Distribution and ventilation of water masses in the Labrador Sea inferred from CFCs and carbon tetrachloride, *Mar. Chem.*, 94, 55–66, 2005.
- Bates, N. R., A. F. Michaels, A. H. Knap, Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the US JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site, *Deep-Sea Res., Pt II*, 43, 347–383, 1996.
- Berger, W. H., V. S. Smetacek, G. Wefer, Ocean productivity and paleoproductivity – an overview, en: *Dahlem Workshop Life Sciences Report – Productivity of the oceans: Present and Past*, W. H. Berger, V. S. Smetacek, G. Wefer (Eds.), J. Wiley and Sons, N. Y., 355 pp., 1989.
- Berger, W. H., K. Fischer, C. Lai, G. Wu, Ocean productivity and organic carbon flux: I. Overview and maps of primary production and export production, *Technical Report Reference Series 87-30:1*, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California, 1987.
- Boebel, O., C. Schmid, W. Zenk, Flow and recirculation of Antarctic Intermediate Water across the Rio Grande Rise, *J. Geophys. Res.*, 102, 20967–20986, 1997.
- Böhnecke, G., Die bodenwasser-temperaturen bei der Romanche tiefe. *Zeitschrift der Gelleschaft für Erdkunde zu Berlin*, 300–304, 1927.
- Boulahdid, M., J. F. Minster, Oxygen consumption and nutrient regeneration ratios along isopycnal horizons in the Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, 26, 133–153, 1989.
- Boyd, P. W., N. D. Sherry, J. A. Berges, J. K. B. Bishop, S. E. Calvert, M. A. Charette, S. J. Giovannoni, R. Goldblatt, P. J. Harrison, S. B. Moran, S. Roy, M. Soon, S. Strom, D. Thibault, K. L. Vergin, F. A. Whitney, C. S. Wong, Transformations of biogenic particulates from the pelagic to the deep ocean realm, *Deep-Sea Res., Pt II*, 46, 2761–2792, 1999.
- Boyd, P. W., T. W. Trull, Understanding the export of biogenic particles in the oceanic waters: Is there consensus?, *Prog. Oceanogr.*, 72, 276–312, 2007.

- Brea, S., X. A. Álvarez-Salgado, M. Álvarez, F. F. Pérez, L. Mémery, H. Mercier, M. J. Messias, Nutrient mineralization rates and ratios in the eastern South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *109*, C05030, doi: 10.1029/2003JC002051, 2004.
- Brewer, P., Direct observation of the oceanic CO₂ increase, *Geophys. Res. Lett.*, *5*, 997–1000, 1978.
- Broecker, W. S., ‘NO’, a conservative water-mass tracer, *Earth Planet. Sc. Lett.*, *23*, 100–107, 1974.
- Broecker, W. S., Thermohaline circulation, the achilles heel of our climate system: Will man-made CO₂ upset the current balance?, *Science*, *278*, 1582–1588, 1997.
- Broecker, W. S., T. -H. Peng, *Tracers in the Sea*, Lamont Doherty Earth Observatory, Palisades, N. Y., 690 pp., 1982.
- Broecker, W. S., T. Takahashi, Y. -H. Li, Hydrography of the central Atlantic: I. The two-degree discontinuity, *Deep-Sea Res.*, *23*, 1083–1104, 1976.
- Broecker, W. S., T. Takahashi, Hydrography of the central Atlantic: IV. Intermediate waters of Antarctic origin, *Deep-Sea Res.*, *28*, 177–193, 1981.
- Broecker, W. S., T. Takahashi, T. Takahashi, Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity and initial phosphate concentration, *J. Geophys. Res.*, *90*, 6925–6939, 1985.
- Bullister J. L., R. F. Weiss, Determination of CCl₃F and CCl₂F₂ in seawater and air, *Deep-Sea Res., Pt A*, *35*, 839–853, 1988.
- Castro, C. G., F. F. Pérez, S. E. Holley, A. F. Rios, Chemical characterization and modelling of water masses in the Northeast Atlantic, *Prog. Oceanogr.*, *41*, 249–279, 1998.
- Chen, C. T., F. J. Millero, Gradual increase of oceanic CO₂, *Nature*, *277*, 205–206, 1979.
- Christian, J. R., M. R. Lewis, D. M. Karl, Vertical fluxes of carbon, nitrogen, and phosphorous in the North Pacific Subtropical Gyre near Hawaii, *J. Geophys. Res.*, *102*, 15667–15677, 1997.

- Coale, K. H., K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. Tanner, C. N. Hunter, L. A. Codispoti, The oceanic nitrogen cycle: a doubled-edged agent of environmental change?, en: *Waters in Peril*, L. Bendell-Young, P. Gallagher (Eds.), Kluwer Academic Publishers, 73–101, 2001.
- Copin-Montegut, C., Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community: results of continuous measurements at the Dyfamed Station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995), *Deep-Sea Res., Pt I*, 47, 447–477, 2000.
- Cox, P. M., R. A. Betts, C. D. Jones, S. A. Spall, I. J. Totterdell, Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model, *Nature*, 408, 184–187, 2000.
- Del Giorgio, P. A., C. M. Duarte, Respiration in the open ocean, *Nature*, 420, 379–384, 2002.
- Denman, K. L., M. A. Pena, Beyond JGOFS, en: *The Changing Ocean Carbon Cycle: A Midterm Synthesis of the Joint Global Ocean Flux Study, Vol. 5*, R. B. Hanson, H. W. Ducklow, J. G. Field (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 469–490, 2000.
- Doney, S. C., J. L. Bullister, A chlorofluorocarbon section in the eastern North Atlantic, *Deep-Sea Res., Pt I*, 39, 1857–1883, 1992.
- Doney, S. C., W. J. Jenkins, H. G. Östlund, A tritium budget for the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 98, 18069–18081, 1993.
- Duarte, C. M., S. Agustí, The CO₂ balance of unproductive aquatic ecosystems, *Science*, 281, 234–236, 1998.
- Duncombe Rae, C. M., S. L. Garzoli, A. L. Gordon, The eddy field of the southeast Atlantic Ocean: A statistical census from the Benguela sources and transports project, *J. Geophys. Res.*, 101, 11949–11964, 1996.
- Durrieu De Madron, X., G. Weatherly, Circulation, transport and bottom boundary layers of the deep currents in the Brazil Basin, *J. Mar. Res.*, 52, 583–638, 1994.

- Edmond, J. M., S. S. Jacobs, A. L. Gordon, A. W. Mantyla, R. F. Weiss, Water column anomalies in dissolved silica over opaline pelagic sediments and the origin of the deep silica maximum, *J. Geophys. Res.*, *84*, 7809–7826, 1979.
- Falkowski, P. G., C. S. Davis, Natural proportions, *Nature*, *431*, 131, 2004.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, F. J. Millero, Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans, *Science*, *305*, 362–366, 2004.
- Ferron, B., H. Mercier, K. G. Speer, A. Gargett, K. Polzin, Mixing in the Romanche Fracture Zone, *J. Phys. Oceanogr.*, *28*, 1929–1945, 1998.
- Fleming, R. H., The composition of plankton and units for reporting populations and production, *Proceedings–Pacific Science Congress (1939)*, *Pacific Science Association*, *3*, 535–540, 1940.
- Fraga, F., X. A. Álvarez-Salgado, On the variation of alkalinity during phytoplankton photosynthesis, *Cienc. Mar.*, *31(4)*, 627–639, 2005.
- Fraga, F., A. F. Ríos, F. F. Pérez, F. G. Figueiras, Theoretical limits of oxygen:carbon and oxygen:nitrogen ratios during photosynthesis and the mineralization of the organic matter in the sea, *Sci. Mar.*, *62*, 161–168, 1998.
- Froelich, P. N., M. E. Pilson, Systematic absorbance errors with Technicon AutoAnalyzer II colorimeters, *Water Res.*, *12*, 599–603, 1978.
- Garber, J. H., Laboratory study of nitrogen and phosphorus remineralization during the decomposition of coastal plankton and seston, *Estuar. Coast. Shelf S.*, *18*, 685–702, 1984.
- Garzoli, S. L., A. L. Gordon, Origins and variability of the Benguela Current, *J. Geophys. Res.*, *101*, 897–906, 1996.
- Geider, R. J., J. La Roche, Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis, *Eur. J. Phycol.*, *37*, 1–17, 2002.
- Georgi, D. T., On the relationships between the large-scale property variations and fine structures of the Antarctic Circumpolar Current, *J. Geophys. Res.*, *86*, 6556–6566, 1981.

- Gordon, A. L., South Atlantic thermocline ventilation, *Deep-Sea Res., Pt A*, 28, 1239–1264, 1981.
- Gordon, A. L., Brazil-Malvinas confluence in October 1984, *Deep-Sea Res. Pt A*, 36, 359–384, 1989.
- Gordon, A. L., K. T. Bosley, Cyclonic gyre in the tropical south Atlantic, *Deep-Sea Res., Pt A*, 38 (Suppl), S323–S343, 1991.
- Gordon, A. L., C. L. Greengrove, Geostrophic circulation of the Brazil-Falkland confluence, *Deep-Sea Res., Pt A*, 33, 573–585, 1986.
- Groupe CITHER-2, Recueil de données, Campagne CITHER 2, N/O Maurice Ewing (4 janvier-21 mars 1994), vol. 1, Mesures "en route", paramètres météorologiques, bathymétrie et courantométrie Doppler, *Rapport Interne LPO 96-01*, 180 pp., Laboratoire de Physique des Océans/IFREMER, Centre de Brest, Plouzané, France, 1996.
- Groupe CITHER-2, Recueil de données, Campagne CITHER 2, N/O Maurice Ewing (4 janvier-21 mars 1994), vol. 2, CTD-O₂, *Rapport Interne LPO 95-04*, 520 pp., Laboratoire de Physique des Océans/IFREMER, Centre de Brest, Plouzané, France, 1995.
- Groupe CITHER-2, Recueil de données, Campagne CITHER 2, N/O Maurice Ewing (4 janvier-21 mars 1994), vol. 3, Traceurs géochimiques, *Rapport Interne LPO 96-02*, 560 pp., Laboratoire de Physique des Océans/IFREMER, Centre de Brest, Plouzané, France, 1996.
- Groupe CITHER-3, Recueil de données, Campagne CITHER 3, N/O L'Atalante (11 janvier-2 avril 1995), vol. 2, CTD-O₂, *Rapport Interne LPO 96-05*, 532 pp., Laboratoire de Physique des Océans/IFREMER, Centre de Brest, Plouzané, France, 1996.
- Groupe CITHER-3, Recueil de données, Campagne CITHER 3, N/O L'Atalante (11 janvier-2 avril 1995), vol. 3, Traceurs Géochimiques, *Rapport Interne LPO 98-03*, 586 pp., Laboratoire de Physique des Océans/IFREMER, Centre de Brest, Plouzané, France, 1998.

- Gruber, N., An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans, *Global Biogeochem. Cy.*, *10*, 809–837, 1996.
- Gruber, N., Anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, *12*, 165–191, 1998.
- Gruber, N., K. Keller, R. M. Key, What story is told by oceanic tracer concentrations?, *Science*, *290*, 455–456, 2000.
- Hall, T. M., T. W. N. Haine, On ocean transport diagnostics: The idealized age tracer and the age spectrum, *J. Phys. Oceanogr.*, *32*, 1987–1991, 2002.
- Hansen, H. P., K. Grasshoff, Automated chemical analysis, en: *Methods of seawater analysis*, K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K Kermling (Eds.), 2^a edición, Verlag Chemie, Weinheim, 347–395, 1983.
- Hedges, J. I., G. Eglinton, P. G. Hatcher, D. L. Kirchman, C. Arnosti, S. Derenne, R. P. Evershed, I. K. ogel-Knabner, J. W. de Leeuw, R. Littke, W. Michaelis, J. Rullkotter, The molecularly uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments, *Org. Geochem.*, *31*, 945–958, 2000.
- Heezen, B. C., R. D. Gerard, M. Tharp, The Vema Fracture Zone in the equatorial Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *69*, 733–739, 1964.
- Ho, T., A. Quigg, Z. V. Finkel, A. J. Milligan, K. Wyman, P. G. Falkowski, F. M. M. Morel, The elemental composition of some marine phytoplankton, *J. Phycol.*, *39*, 1145–1159, 2003.
- Hogg, N. G., P. Biscaye, W. Gardner, W. J. Schmitz Jr., On the transport and modification of Antarctic Bottom Water in the Vema Channel, *J. Mar. Res.*, *40*, 231–263, 1982.
- Holfort, J., K. M. Johnson, B. Schneider, G. Siedler, D. W. R. Wallace, Meridional transport of dissolved inorganic carbon in the South Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, *12*, 479–499, 1998.
- Holfort, J., G. Siedler, The meridional oceanic transport of heat and nutrients in the South Atlantic, *J. Phys. Oceanogr.*, *31*, 5–29, 2001.

- Honjo, S., S. J. Manganini, Annual biogenic particle fluxes to the interior of the North Atlantic Ocean; studied at 34°N 21°W and 48°N 21°W stations, *Deep-Sea Res., Pt II*, 40, 587–607, 1993.
- Hupe, A., J. Karstensen, Redfield stoichiometry in Arabian Sea subsurface waters, *Global Biogeochem. Cy.*, 14, 357–372, 2000.
- Jenkins, W. J., Tritium and ³He in the Sargasso Sea, *J. Mar. Res.*, 38, 533–569, 1980.
- Jenkins, W. J., ³H and ³He in the beta triangle: Observations of gyre ventilation and oxygen utilization rates, *J. Phys. Oceanogr.*, 17, 763–783, 1987.
- Jenkins, W. J., Studying subtropical thermocline ventilation and circulation using tritium and ³He, *J. Geophys. Res.*, 103, 15817–15831, 1998.
- Jenkins, W. J., D. W. R. Wallace, Tracer based inferences of new primary production in the sea, en: *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*, P. G. Falkowski, A. D. Woodhead (Eds.), Plenum Press, N. Y., 299–316, 1992.
- Jungclaus, J. H., M. Vanicek, Frictionally modified flow in a deep ocean channel: Application to the Vema Channel, *J. Geophys. Res.*, 104, 21123–21136, 1999.
- Kahler, P., W. Koeve, Marine dissolved organic matter: can its C:N ratio explain carbon overconsumption?, *Deep-Sea Res., Pt I*, 48, 49–62, 2001.
- Karstensen, J., M. Tomczak, Age determination of mixed water masses using CFC and oxygen data, *J. Geophys. Res.*, 103, 18599–18610, 1998.
- Kortzinger, A., W. Koeve, P. Kahler, L. Mintrop, C:N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res., Pt I*, 48, 661–688, 2001.
- Kristensen, E., S. I. Ahmed, A. H. Devol, Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: which is fastest?, *Limnol. Oceanogr.*, 40, 1430–1437, 1995.
- Larqu e, L., K. Maamaatuaiahutapu, V. Garçon, On the intermediate and deep water flows in the South Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 102, 12425–12440, 1997.

- Laws, E. A., Photosynthetic quotients, new production and net community production in the open ocean, *Deep-Sea Res., Pt A*, 38, 143–167, 1991.
- Lawson, C. L., R. J. Hanson, *Solving least squares problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974.
- Lebedev, I., D. Nof, The drifting confluence zone, *J. Phys. Oceanogr.*, 26, 2429–2448, 1996.
- Legeckis, R., A. L. Gordon, Satellite observations of the Brazil and Falkland Currents – 1975 to 1976 and 1978, *Deep-Sea Res., Pt A*, 29, 375–401, 1982.
- Legendre, L., M. Gosselin, New production and export of organic matter to the deep ocean: consequences of some recent discoveries, *Limnol. Oceanogr.*, 34, 1374–1380, 1989.
- Levitus, S., M. E. Conkright, J. L. Reid, R. G. Najjar, A. Mantyla, Distribution of nitrate, phosphate and silicate in the world oceans, *Prog. Oceanogr.*, 31, 245–273, 1993.
- Li, Y. H., D. M. Karl, C. D. Winn, F. T. Mackenzie, K. Gans, Remineralization ratios in the Subtropical North Pacific Gyre, *Aquat. Geochem.*, 6, 65–86, 2000.
- Li, Y. H., T. H. Peng, Latitudinal change of remineralization ratios in the oceans and its implication for nutrient cycles, *Global Biogeochem. Cy.*, 16(4), 1130, doi:10.1029/2001GB001828, 2002.
- Longhurst, A. R., Seasonal cycles of pelagic production and consumption, *Prog. Oceanogr.*, 36, 77–167, 1995.
- Longhurst, A., S. Sathyendranath, T. Platt, C. Caverhill, An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data, *J. Plankton Res.*, 17, 1245–1271, 1995.
- Lourey, M. J., T. W. Trull, Seasonal nutrient depletion and carbon export in the Subantarctic and Polar Frontal Zones of the Southern Ocean south of Australia, *J. Geophys. Res.*, 106, 31463–31488, 2001.
- Lutjeharms, J. R. E., J. Cooper, Interbasin leakage through Agulhas Current filaments, *Deep-Sea Res., Pt I*, 43, 213–238, 1996.

- Maamaatuaiahutapu, K., V. C. Garçon, C. Provost, M. Boulahdid, A. P. Osiroff, Brazil–Malvinas confluence: water mass composition, *J. Geophys. Res.*, *97*, 9493–9505, 1992.
- Maamaatuaiahutapu, K., V. C. Garçon, C. Provost, M. Boulahdid, A. A. Bianchi, Spring and winter water mass composition in the Brazil-Malvinas confluence, *J. Mar. Res.*, *52*, 397–426, 1994.
- Mackas, D.L., K. L. Denman, A. F. Bennett, Least squares multiple tracer analysis of water mass composition, *J. Geophys. Res.*, *92*, 2907–2918, 1987.
- Mantyla, A., J. L. Reid, Abyssal characteristics of the World Ocean waters, *Deep-Sea Res., Pt A*, *30*, 805–833, 1983.
- Martin, J. H., G. A. Knauer, D. M. Karl, W. W. Broenkow, VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific, *Deep-Sea Res., Pt A*, *34*, 267–285, 1987.
- Matear, R. J., A. C. Hirst, Climate change feedback on the future oceanic CO₂ uptake, *Tellus B*, *51*, 722–733, 1999.
- Matear, R. J., G. Holloway, Modeling the inorganic phosphorus cycle of the North Pacific using an adjoint data assimilation model to assess the role of dissolved organic phosphorus, *Global Biogeochem. Cy.*, *9*, 101–119, 1995.
- McCartney, M. S., Crossing of the Equator by the Deep Western Boundary Current in the western Atlantic Ocean, *J. Phys. Oceanogr.*, *23*, 1953–1974, 1993.
- McCartney, M. S., S. L. Bennett, M. E. Woodgate-Jones, Eastward flow through the Mid-Atlantic Ridge at 11°N and its influence on the abyss of the eastern basin, *J. Phys. Oceanogr.*, *21*, 1089–1121, 1991.
- McCartney, M. S., R. A. Curry, Transequatorial flow of Antarctic Bottom Water in the western Atlantic Ocean: Abyssal geostrophy at the Equator, *J. Phys. Oceanogr.*, *23*, 1264–1276, 1993.
- McDonagh, E. L., M. Arhan, K. J. Heywood, On the circulation of bottom water in the region of the Vema Channel, *Deep-Sea Res., Pt I*, *49*, 1119–1139, 2002.

- Mecking, S., M. J. Warner, C. E. Greene, S. L. Hautala, R. E. Sonnerup, Influence of mixing on CFC uptake and CFC ages in the North Pacific thermocline, *J. Geophys. Res.*, *109*, C07014, doi:10.1029/2003JC001988, 2004.
- Mémery, L., M. Arhan, X. A. Álvarez-Salgado, M. -J. Messias, H. Mercier, G. C. Castro, A. F. Ríos, The water masses along the western boundary of the South and Equatorial Atlantic, *Prog. Oceanogr.*, *47*, 69–98, 2000.
- Mercier, H., P. Morin, Hydrography of the Romanche and Chain Fracture Zones, *J. Geophys. Res.*, *102*, 10373–10389, 1997.
- Mercier, H., K. G. Speer, Transport of bottom water in the Romanche Fracture Zone and the Chain Fracture Zone, *J. Phys. Oceanogr.*, *28*, 779–790, 1998.
- Messias, M. -J., C. Andrié, L. Mémery, H. Mercier, Tracing the North Atlantic Deep Water through the Romanche and Chain Fracture Zones with chlorofluoromethanes, *Deep-Sea Res., Pt I*, *46*, 1247–1278, 1999.
- Metcalf, W. G., B. C. Heezen, M. C. Stalcup, The sill depth of the Mid-Atlantic Ridge in the equatorial region, *Deep-Sea Res.*, *11*, 1–10, 1964.
- Middelburg, J. J., T. Vlug, F. J. W. A. van der Nat, Organic matter mineralization in marine systems, *Global Planet. Change*, *8*, 47–58, 1993.
- Minster, J. F., M. Boulahdid, Redfield ratios along isopycnal surfaces: a complementary study, *Deep-Sea Res., Pt A*, *34*, 1981–2003, 1987.
- Montgomery, R. B., Water characteristics of Atlantic Ocean and World Ocean, *Deep-Sea Res.*, *5*, 134–148, 1958.
- Mouriño, C., F. Fraga, Determinación de nitratos en agua de mar, *Invest. Pesq.*, *49*, 81–96, 1985.
- Murnane, R. J., J. L. Sarmiento, M. P. Bacon, Thorium isotopes, particle cycling models, and inverse calculations of model rate constants, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16195–16206, 1990.
- Newton, P. R., R. S. Lampitt, T. D. Jickells, P. King, C. Boutle, Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS NE Atlantic Process studies at 47°N 20°W, *Deep-Sea Res., Pt I*, *41*, 1617–1642, 1994.

- Olson, D. B., G. P. Podesta, R. H. Evans, O. B. Brown, Temporal variations in the separation of Brazil and Malvinas Currents, *Deep-Sea Res., Pt A*, 35, 1971–1990, 1988.
- Onken, R., The spreading of Lower Circumpolar Deep Water into the Atlantic Ocean, *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 3051–3063, 1995.
- Oudot, C., P. Morin, F. Baurand, M. Wafer, P. Le Corre, Northern and southern water masses in the equatorial Atlantic: distribution of nutrients on the WOCE A6 and A7 lines, *Deep-Sea Res., Pt I*, 45, 873–902, 1998.
- Pahlow, M., U. Riebesell, Temporal trends in deep ocean Redfield ratios, *Science*, 287, 831–833, 2000.
- Panagiotopoulos, C., R. Sempéré, I. Obernosterer, L. Striby, M. Goutx, F. Van Wambeke, S. Gautier, R. Lafont, Bacterial degradation of large particles in Southern Indian Ocean using in vitro incubation experiments, *Org. Geochem.*, 33, 985–1000, 2002.
- Pantoja, S., J. Sepúlveda, H. E. González, Decomposition of sinking proteinaceous material during fall in the oxygen minimum zone off northern Chile, *Deep-Sea Res., Pt I*, 51, 55–70, 2004.
- Peng, T. H., W. S. Broecker, C/P ratios in marine detritus, *Global Biogeochem. Cy.*, 1, 155–161, 1987.
- Pérez, F. F., M. Álvarez, A. F. Ríos, Improvements on the back-calculation technique for estimating anthropogenic CO₂, *Deep-Sea Res., Pt I*, 49, 859–875, 2002.
- Pérez, F. F., C. Mouriño, F. Fraga, A. F. Ríos, Displacement of water masses and remineralization rates off the Iberian Peninsula by nutrient anomalies, *J. Mar. Res.*, 51, 869–892, 1993.
- Peterson, R. G., L. Stramma, Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean, *Prog. Oceanogr.*, 26, 1–73, 1991.
- Peterson, R. G., T. Whitworth III., The Subantarctic and Polar Fronts in relation to deep water masses through the southwestern Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 94, 10817–10838, 1989.

- Pinet, P. R., *Oceanography: An Introduction to Planet Oceanus*, West Publishing Company, St. Paul, 1992.
- Piola, A., D. T. Georgi, Sea-air heat and freshwater fluxes in the Drake Passage and Western Scotia Sea, *J. Phys. Oceanogr.*, *11*, 121–126, 1981.
- Piola, A. R., A. L. Gordon, Intermediate waters in the southwest South Atlantic, *Deep-Sea Res., Pt A*, *36*, 1–16, 1989.
- Poisson, A., C. T. A. Chen, Why is there little anthropogenic CO₂ in the Antarctic Bottom Water?, *Deep-Sea Res., Pt A*, *34*, 1255–1275, 1987.
- Poole, R., M. Tomczak, Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline, *Deep-Sea Res., Pt I*, *46*, 1895–1921, 1999.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, F. A. Richards, The influence of organisms on the composition of seawater, en: *The Sea, Vol. 2*, M. N. Hill (Ed.), Interscience Publishers, John Wiley, N. Y., 26–77, 1963.
- Reid, J. L., On the total geostrophic circulation of the South Atlantic Ocean: flow patterns, tracers, and transports, *Prog. Oceanogr.*, *23*, 149–244, 1989.
- Reid, J. L., W. D. Nowlin Jr., W. C. Patzert, On the characteristics and circulation of the southwestern Atlantic Ocean, *J. Phys. Oceanogr.*, *7*, 62–91, 1977.
- Reverdin, G., R. F. Weiss, W. J. Jenkins, Ventilation of the Atlantic Ocean equatorial thermocline, *J. Geophys. Res.*, *98*, 16289–16310, 1993.
- Ríos, A F., X. A. Álvarez-Salgado, F. F. Pérez, L. S. Bingle, J. Arístegui, L. Mémery, Carbon dioxide along WOCE line A14: water masses characterization and anthropogenic entry, *J. Geophys. Res.*, *108*, 3123, doi: 10.1029/2000JC000366, 2003.

- Rios, A. F., K. M. Johnson, X. A. Álvarez-Salgado, L. Arlen, A. Billant, L. S. Bingle, P. Branellec, C. G. Castro, D. W. Chipman, G. Roson, D. W. R. Wallace, *Carbon dioxide, hydrographic and chemical data obtained during the R/V Maurice Ewing cruise in the Atlantic Ocean (WOCE Section A17, 4 January-21 March 1994)*, A. Kozyr (Ed.), ORNL/CDIAC-148, NDP-084, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 2005.
- Robbins, P. E., J. F. Price, W. B. Owens, W. J. Jenkins, The importance of lateral diffusion for the ventilation of the lower thermocline in the Subtropical North Atlantic, *J. Phys. Oceanogr.*, *30*, 67–89, 2000.
- Rubin, S. I., Carbon and nutrient cycling in the upper water column across the Polar Frontal Zone and Antarctic Circumpolar Current along 170° W, *Global Biogeochem. Cy.*, *17*(3), 1087, doi:10.1029/2002GB001900, 2003.
- Sambrotto, R., G. Savidge, C. Robison, P. W. Boyd, T. Takahashi, D. M. Karl, C. Langdon, D. Chipman, J. Marra, L. Codispoti, Elevated consumption of carbon relative to nitrogen in the surface ocean, *Nature*, *363*, 248–250, 1993.
- Sarmiento, J. L., A tritium box model of the North Atlantic thermocline, *J. Phys. Oceanogr.*, *13*, 1269–1274, 1983.
- Sarmiento, J. L., N. Gruber, *Ocean Biogeochemical Dynamics*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 526 pp., 2006.
- Sarmiento, J. L., T. M. C. Hughes, R. J. Stouffer, S. Manabe, Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming, *Nature*, *393*, 245–249, 1998.
- Sarmiento, J. L., G. Thiele, R. M. Key, W. S. Moore, Oxygen and nitrate new production and remineralization in the North Atlantic subtropical gyre, *J. Geophys. Res.*, *95*, 18303–18315, 1990.
- Schmitz, Jr., W. J., On the World Ocean circulation Vol. I, Some global features - North Atlantic Circulation, *Woods Hole Oceanographic Institution Technical Report, WHOL-96-03*, 141 pp., 1996.

- Schneider, B., R. Schlitzer, G. Fischer, E. -M. Noethig, Depth-dependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, *17*(2), 1032, doi:10.029/2002GB001871, 2003.
- Schott, F. A., L. Stramma, J. Fischer, The warm water inflow into the western tropical Atlantic boundary regime, spring 1994, *J. Geophys. Res.*, *100*, 24745–24760, 1995.
- Shaffer, G., Biogeochemical cycling in the global ocean: 2. New production, Redfield ratios and remineralization scales in the organic pump, *J. Geophys. Res.*, *101*, 3723–3745, 1996.
- Shaffer, G., J. Bendtsen, O. Ulloa, Fractionating during remineralization of organic matter in the ocean, *Deep-Sea Res., Pt I*, *46*, 185–204, 1999.
- Sheridan, C. C., C. Lee, S. W. Wakeham, J. K. B. Bishop, Suspended particle organic composition and cycling in surface and midwaters of the equatorial Pacific Ocean, *Deep-Sea Res., Pt I*, *49*, 1983–2008, 2002.
- Sherr, E. B., B. F. Sherr, Role of microbes in pelagic food webs: a revised concept, *Limnol. Oceanogr.*, *33*, 1225–1227, 1988.
- Siedler, G., T. J. Müller, R. Onken, M. Arhan, H. Mercier, B. A. King, P. M. Saunders, The zonal WOCE sections in the South Atlantic, en: *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, G. Wefer, W. H. Berger, G. Siedler, D. J. Webb (Eds.), Springer-Verlag, N. Y., 83–104, 1996.
- Sievers, H. A., W. D. Nowlin Jr., The stratification and water masses at Drake Passage, *J. Geophys. Res.*, *89*, 10489–10514, 1984.
- Six, K., E. Maier-Reimer, Effects of plankton dynamics on seasonal carbon fluxes in an ocean general circulation model, *Global Biogeochem. Cy.*, *10*, 559–583, 1996.
- Sokal, R. R., F. J. Rohlf, *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*, 3ª edición, W. H. Freeman and Co., 887 pp., 1995.
- Sonnerup, R. E., P. D. Quay, J. L. Bullister, Thermocline ventilation and oxygen utilization rates in the subtropical North Pacific based on CFC distributions during WOCE, *Deep-Sea Res., Pt I*, *46*, 777–805, 1999a.

- Sonnerup, R. E., P. D. Quay, A. P. McNichol, J. L. Bullister, T. A. Westby, H. L. Anderson, Reconstructing the oceanic ^{13}C Suess effect, *Global Biogeochem. Cy.*, *13*, 857–872, 1999b.
- Speer, K. G., M. S. McCartney, Tracing Lower North Atlantic Deep Water across the Equator, *J. Geophys. Res.*, *96*, 20,443–20,448, 1991.
- Stommel, H., A survey of ocean current theory, *Deep-Sea Res.*, *4*, 149–184, 1957.
- Stommel, H., A. B. Arons, On the abyssal circulation of the world ocean: II. An idealized model of the circulation pattern and amplitude in oceanic basins, *Deep-Sea Res.*, *6*, 217–233, 1960a.
- Stommel, H., A. B. Arons, On the abyssal circulation of the world ocean: I. Stationary planetary flow patterns on a sphere, *Deep-Sea Res.*, *6*, 140–154, 1960b.
- Stramma, L., M. England, On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, *104*, 20863–20883, 1999.
- Stramma, L., F. Schott, The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res.*, *Pt I*, *46*, 279–303, 1999.
- Suess, E., P. J. Müller, Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans. II. Elemental fractionation, en *Proceedings of the C.N.R.S. Symposium on the Benthic Boundary Layer*, Marseille, France, 17–26, 1980.
- Suess, E., Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization, *Nature*, *288*, 260–263, 1980.
- Suga, T., L. D. Talley, Antarctic Intermediate Water circulation in the tropical and subtropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *100*, 13441–13453, 1995.
- Sverdrup, H. U., M. W. Johnson, R. H. Fleming, *The oceans, Their Physics, Chemistry and General Biology*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1087 pp., 1942.
- Takahashi, T., W. S. Broecker, S. Langer, Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces, *J. Geophys. Res.*, *90*, 6907–6924, 1985.

- Talley, L. D., Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic, en: *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, G. Wefer, W. H. Berger, G. Siedler, D. J. Webb (Eds.), Springer-Verlag, N. Y., 219–238, 1996.
- Tegelaar, E. W., J. W. De Leeuw, S. Derenne, C. Largeau, A reappraisal of kerogen formation, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 53, 3103–3106, 1989.
- Thomas, H., Remineralisation ratios of carbon, nutrients and oxygen in the North Atlantic Ocean: a field data based assessment, *Global Biogeochem. Cy.*, 16, 1051, doi:10.1029/2001GB001452, 2002.
- Thomas, H., V. Ittekkot, C. Osterroht, B. Schneider, Preferential recycling of nutrients: The ocean's way to increase new production and to pass nutrient limitation?, *Limnol. Oceanogr.*, 44, 1999–2004, 1999.
- Toggweiler, J. R., Carbon overconsumption, *Nature*, 363, 210–211, 1993.
- Tomczak, M., A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing, *Prog. Oceanogr.*, 10, 147–171, 1981.
- Torres-López, S., X. A. Álvarez-Salgado, R. A. Varela, Offshore export versus in situ fractionated mineralization: a 1-D model of the fate of the primary production of the Rías Baixas (Galicia, NW Spain), *J. Marine Syst.*, 54, 175–193, 2005.
- Tréguer, P., L. Legendre, R. T. Rivkin, O. Ragueneau, N. Dittert, Water column biogeochemistry below the euphotic zone, en: *Ocean biogeochemistry: a synthesis of the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS)*, M. J. R. Fasham (Ed.), 145–156, 2003.
- Tsuchiya, M., L. D. Talley, M. S. McCartney, Water-mass distributions in the western South Atlantic: a section from South Georgia Island (54°S) northward across the Equator, *J. Mar. Res.*, 52, 55–81, 1994.
- Tyrrell, T., The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production, *Nature*, 400, 525–531, 1999.
- UNESCO: Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale 1978, *UNESCO Technical Papers in Marine Science*, 37, 144 pp., 1981.

- Usbeck, R., R. Schlitzer, G. Fischer, G. Wefer, Particle fluxes in the ocean: comparison of sediment trap data with results from inverse modelling, *J. Marine Syst.*, *39*, 167–183, 2003.
- Van Bennekom, A. J., Silica signals in the South Atlantic, en: *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, G. Wefer, W. H. Berger, G. Siedler, D. J. Webb (Eds.), Springer-Verlag, N. Y., 345–354, 1996.
- Van Bennekom, A. J., G. W. Berger, Hydrography and silica budget of the Angola Basin, *Neth. J. of Sea Res.*, *17*, 149–200, 1984.
- Van Mooy, B. A. S., R. G. Keil, A. H. Devol, Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, *66*, 457–465, 2002.
- Vanicek, M., G. Siedler, Zonal fluxes in the deep water layers of the western South Atlantic Ocean, *J. Phys. Oceanogr.*, *32*, 2205–2235, 2002.
- Volk, T., M. I. Hoffert, Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes, en: *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations archean to present*, E. T. Sundquist, W. S. Broecker (Eds.), Geophysical Monograph 32, American Geophysical Union, Washington DC, 99–110, 1985.
- Walker, S. J., R. F. Weiss, P. K. Salameh, Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113 and carbon tetrachloride, *J. Geophys. Res.*, *105*, 14285–14296, 2000.
- Wallace, D. W. R., Monitoring global ocean inventories, *OOSDP Background Report*, *5*, Ocean Observing System Development Panel, Texas A&M Univ., College Station, Texas, 55 pp., 1995.
- Wallace, D. W. R., Storage and Transport of Excess CO₂ in the Oceans: The JGOFS/WOCE Global CO₂ Survey, en: *Ocean Circulation and Climate, International Geophysics Series*, G. Siedler, J. Church, J. Gould (Eds.), Academic Press, vol. 77, 489–520, 2001.

- Wallace, D. W. R., J. R. N. Lazier, Anthropogenic chlorofluoromethanes in newly formed Labrador Sea Water, *Nature*, 332, 61–63, 1988.
- Warner, M. J., J. L. Bullister, D. P. Wisegarver, R. H. Gammon, R. F. Weiss, Basin-wide distributions of chlorofluorocarbons F-11 and F-12 in the North Pacific: 1985-1989, *J. Geophys. Res.*, 101, 20525–20542, 1996.
- Warner, J. M., R. F. Weiss, Chlorofluoromethanes in South Atlantic Antarctic Intermediate Water, *Deep-Sea Res., Pt A*, 39, 2053–2075, 1992.
- Weiss, R. F., J. L. Bullister, R. H. Gammon, M. J. Warner, Atmospheric chlorofluoromethanes in the deep equatorial Atlantic, *Nature*, 314, 608–610, 1985.
- Whitworth III, T., W. D. Nowlin Jr., Water masses and currents of the southern ocean at the Greenwich Meridian, *J. Geophys. Res.*, 92, 6462–6476, 1987.
- Whitworth III, T., W. D. Nowlin Jr., R. D. Pillsbury, R. F. Weiss, Observations of the Antarctic Circumpolar Current and deep boundary current in the Southwest Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 96, 15105–15118, 1991.
- Wienders, N., M. Arhan, H. Mercier, Circulation at the western boundary of the South and Equatorial Atlantic. Exchanges with the ocean interior, *J. Mar. Res.*, 58, 1007–1039, 2000.
- Williams, P. J. le B., The balance of plankton respiration and photosynthesis in the open oceans, *Nature*, 394, 55–57, 1998.
- WOCE Operations Manual, Vol. 3, Sec 3.1, Part 3.1.3: WHP Operations and Methods; C. H. Culberson: Dissolved Oxygen, WHP Office Report WHPO 91-1, WOCE Report No. 68/91, Woods Hole, Mass., USA, 1991.
- Wong, C. S., N. A. D. Waser, F. A. Whitney, W. K. Johnson, J. S. Page, Time series study of the biogeochemistry of the North East subarctic Pacific: reconciliation of the C_{org}/N remineralization and uptake ratios with the Redfield ratios, *Deep-Sea Res., Pt II*, 49, 5717–5738, 2002b.
- Worthington, L. V., On the North Atlantic circulation, *Johns Hopkins Oceanographic Studies*, 6, John Hopkins University Press, Baltimore, Md., 110 pp., 1976.

- Worthington, L. V., W. G. Metcalf, The relationship between potential temperature and salinity in the deep Atlantic Water, *Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM), Rapports et Procès-Verbaux des Réunions*, 149, 122–128, 1961.
- Wüst, G., Schichtung und Zirculation des Atlantischen Ozeans, Die Stratosphäre, en: *Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forschungs- und Vermessungsschiff "Meteor" 1925–1927*, 6, 180 pp., 1935.
- Wust, G., Kuroshio und Golf strom. Eine vergleichende hydrodynamische Untersuchung, VerOff. Institut für Meereskunde, Berlin Univ, N. F. A. Georg. - naturwiss. Reihe, Heft 29, 69 pp., 1936.
- Zenk, W., G. Siedler, B. Lenz, N. Hogg, Antarctic Bottom Water flow through the Hunter Channel, *J. Phys. Oceanogr.*, 29, 2785–2801, 1999.
- Zhang, J. Z., C. W. Mordy, L. I. Gordon, A. Ross, H. E. Garcia, Temporal trends in deep ocean Redfield ratios, *Science*, 289, 1839a, 2000.