CURSO 2017/2018





## ABUNDANCIA Y DISTRIBUCIÓN DE NUTRIENTES EN LA ZONA DE LA CONFLUENCIA DE LA CORRIENTE DE BRASIL Y LA CORRIENTE DE LAS MALVINAS. NUTRIENTES PREFORMADOS EN LAS MASAS DE AGUA DE LA REGIÓN

MÁSTER EN OCEANOGRAFÍA Y GESTIÓN DEL MEDIO MARINO

ANA CORROCHANO FRAILE

Directores:

MONTSERRAT VIDAL

CARLES GUALLAR

Departamento de Biología Evolutiva, Ecología y Ciencias Ambientales. Sección de Ecología (UB)

JOSEP LLUÍS PELEGRÍ.

Instituto de Ciencias del Mar (CSIC)

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo gracias a los proyectos: "Tipping corners in the Meridional overturning Circulation", CTM2011-28867; y "Western boundary retroflections: connecting latitudinal transports and gyre recirculations in the Atlantic Ocean "; CTM 2014-56987-P.

## ÍNDICE

1.	RESUMEN4
2.	INTRODUCCIÓN4
	2.1 Objetivos
3.	MATERIAL Y MÉTODOS7
	3.1 Área de estudio7
	3.2 Nutrientes inorgánicos, orgánicos y clorofila a8
	3.3 Tratamiento de los datos8
	3.4 Mezcla de masas de agua: método de optimización multiparamétrico – omp.11
	3.5 Obtención de nutrientes preformados11
4	RESULTADOS
	4.1 Caracterización de la zona de estudio12
	4.2 Abundancia y distribución de nutrientes20
	4.3 Nutrientes originales (preformados) en las masas de agua de la región24
5	DISCUSIÓN
6	CONCLUSIONES
7	BIBLIOGRAFÍA
8	ANEXO

## LISTADO DE ABREVIATURAS

AAC	Antarctic Circumpolar Water	NADW	North Atlantic Deep Water
AAIW1	Antarctic Intermediate Water 1	OMP	Optimum Multi-Parameter analysis
AAIW2	Antarctic Intermediate Water 2	Ox- θ	Oxígeno
BC	Brazil Current	PPW	Plata Plume Water
BMC	Brazil-Malvinas Confluence	SACW	South Atlantic Central Water
CDW	Circumpolar Deep Water	SASW1	Subantarctic Shelf Water 1
Cl-a	Clorofila a	SASW2	Subantarctic Shelf Water 2
DOC	Dissolved Organic Carbon	SMW	Salinity Maximum Water
DON	Dissolved Organic Nitrogen	STMW	Subtropical Mode Water
DOP	<b>Dissolved Organic Phosphorus</b>	SWA	Southwestern Atlantic Ocean
HSUR	Agua de 13°C del Hemisferio Sur	SWT	Source Water Type
MC	Malvinas Current	WSDW	Weddell Sea Deep Water
			-

## GLOSARIO

Agua modal	Masa de agua con elevada homogeneidad causada por convección vertical profunda. Hay dos variaciones, las aguas modales subtropicales y las aguas modales subpolares.
Diagrama T-S	Método gráfico para determinar la densidad a una determinada temperatura y salinidad. En este diagrama si se traza la densidad para una serie de combinaciones de temperatura y salinidad, se observa que los puntos de igual densidad forman una línea curva denominada isopicna.
Masa de agua	Conjunto de agua singularizada por su temperatura, salinidad y densidad principalmente. Las distintas masas que componen los océanos se van configurando y modificando como resultado de los intercambios mar-aire y por las mezclas e intercambios que se producen entre aguas de distinta procedencia. Pueden diferenciarse tres conjuntos de masas de agua en la vertical: las masas superficiales, las profundas y las intermedias.
Remineralización	Descomposición o transformación de la materia orgánica en sus formas inorgánicas más simples. Este reciclado de nutrientes orgánicos ayuda a mantener la producción primaria nueva y en la capa fótica favorece la producción regenerada.
Temperatura in situ	Temperatura del agua medida con los sensores.
Temperatura conservativa	Medida de la temperatura del agua que refleja el contenido calorífico y por lo tanto es una variable conservativa. Igual que la temperatura potencial, esta variable también es insensible a los cambios de presión que pueda tener la parcela de agua medida.
Temperatura potencial	Temperatura que una parcela de agua tendría si fuera transportada adiabáticamente (sin perder calor) a una presión de referencia. Normalmente, la presión de referencia usada en el océano es la de superficie (0db). Esta variable no tiene en cuenta la diferente capacidad calorífica que pueda tener el agua del mar y por lo tanto es una variable no conservativa.

## 1. ABSTRACT

The region of confluence between Brazil and Malvinas (BMC) is one of the most important areas of the western South Atlantic. This is an energetic region of water just off the coast of Argentina where the warm poleward flowing Brazil Current (BC) and the cold equatorward flowing Malvinas Current (MC) converge causing variability in the physical characteristics and the organic/inorganic nutrients. The aim of this research was to determine preformed nutrients and its distribution in the water masses located at the BMC during March 2015. The Optimum Multi-Parameter analysis (OMP) was performed to obtain and classify the preformed nutrients in their corresponding water masses. In this study, the greatest concentrations of nitrate, phosphate and silicate were 44.5, 2.3 and 69.8 µM respectively, and located in deep MC influenced waters. For organic nutrients, DON (dissolved organic nitrogen) greatest concentrations were 15.2 -15.5 µM and DOP (dissolved organic phosphorous) concentrations were 0.95-1.1 µM located in deep water levels, and also in recent formation water masses such as AAIW1, AAIW2 (Antarctic Intermediate Water 1 and 2) and WSDW (Weddell Sea Deep Water). DOC (dissolved organic carbon) highest concentration (113 µM) was located in surface BC stations. The C:N:P ratio for organic nutrients suggests remineralisation of organic matter at BMC.

**Key words:** Brazil-Malvinas Confluence, Malvinas Current, Brazil Current, inorganic and organic nutrients, water mass.

## 2. INTRODUCCIÓN

A lo largo del margen occidental del Atlántico Sur, se localizan y encuentran dos corrientes, la Corriente de Brasil (BC, del inglés Brazil Current) y la Corriente de las Malvinas (MC, del inglés Malvinas Currrent) dando lugar a una Zona de Confluencia de Brasil-Malvinas (BMC, del inglés Brazil-Malvinas Confluence). El encuentro de masas de agua diferentes genera intensos gradientes térmicos y salinos y la formación de remolinos y frentes productivos. La circulación de las aguas afecta al océano profundo y a la plataforma continental (Orsi et al., 1995). La BMC es una zona óptima para el intercambio de propiedades (calor, sales, nutrientes) mediante la mezcla de las aguas procedentes del Océano Subtropical y del Circumpolar Antártico (a través de la Antarctic Circumpolar Current, ACC) (Jullion et al., 2010)

La BMC es una región de transición entre la BC, corriente de la frontera occidental que fluye hacia el sur en el giro subtropical del Atlántico Sur y la MC, proveniente de una rama de la ACC (Gordon, 1989) (Figura 1). La corriente fría de las Malvinas constituye la columna vertebral productiva del sistema, nace del brazo norte de la ACC y al atravesar el Pasaje de Drake (es el tramo de mar que separa América del Sur de la Antártida) se bifurca. La rama principal se desplaza bordeando el talud continental, trasladando aguas frías y ricas en nutrientes hacia el Norte. La BC, en cambio, es cálida y con baja concentración de nutrientes, ingresa al sistema desde el Norte hasta encontrarse frontalmente con la MC en la BMC (Piola y Falabella, 2009).

Las masas de agua localizadas en la zona tienen una serie de características, según provienen de la zona norte o de la zona sur. Piola et al (2000) describieron una masa de agua fría, el Agua Subantática de plataforma (SASW2, del inglés Subantarctic Shelf Water) cercana a la costa Argentina (las masas de agua con el subíndice 1 y 2 presentan

ligeras alteraciones en las características físico-químicas iniciales casuadas por interacción con otras masas de agua y desplazamientos (Möller et al., 2008)). Esta masa de agua presenta salinidades típicas mayores de 33.4 y es transportada por la MC hacia el norte. La descarga del Río de la Plata (PPW, del inglés Plata Plume Water) influye con aguas de baja salinidad que interactuan con la SASW. El agua de máxima salinidad (SMW, del inglés Salinity Maximum Water) también está presente alcanzando salinidades de 37.0 y temperaturas de 25°C (Mémery et al., 2000). Hay masas de agua que se han formado por convección en el giro subtropical de las corrientes límite occidentales, son las denominadas aguas modales, es un tipo particular de masa de agua con elevada homogeneidad causada por convección vertical profunda. El agua modal subtropical (STMW, del inglés Subtropical Mode Water) tiene una temperatura potencial de 16°-18°C (en adelante, temperatura) y salinidad entre 35.5-35.9 (Provost et al., 1999). En la superficie de la BMC la BC transporta Agua Central del Atlántico Sur (SACW, del inglés South Atlantic Central Water) hacia el sur (De Souza et al., 2006) con temperaturas menores o iguales a 18.5°C y salinidades mayores o iguales a 35.3 (Möller et al., 2008). Otra agua modal es el agua de 13°C del Hemisferio Sur (HSUR) que presenta salinidades de 35.20 (Brea et al., 2004). El Agua Antártica Intermedia 1 (AAIW1, del inglés Antarctic Intermediate Water 1), muestra una temperatura de 4.8°C y una salinidad de 34.2 situada cerca del borde norte de la cuenca Argentina, recircula en el giro subtropical y es mezclada con AAIW de origen Índico. La AAIW2 (del inglés Antarctic Intermediate Water 2) es significativamente modificada a través de su paso por la BMC siendo más fría (3.14°C) y algo menos salada (34.14) (Brea et al., 2004). También las aguas profundas como el Agua Profunda Circumpolar (CDW, del inglés Circumpolar Deep Water) y el Agua Profunda de Atlántico Norte (NADW, del inglés North Atlantic Deep Water) forman parte de la estructura termohalina de la BMC, teniendo temperaturas y salinidades de 4.3°C y 35.0, 2.02 C° y 34.9 y 1.6°C y 34.7 para NADW1, NADW2, y CDW, respectivamente. Finalmente, las aguas profundas del mar de Weddell (WSDW, del inglés Weddell Sea Bottom Water) corresponden a una masa de agua fría, pobre en oxígeno y rica en nutrientes que ocupa las profundidades abisales del Atlántico Sur (Brea et al., 2004).

En la BMC, las aguas subantárticas son una de las fuentes principales de nutrientes (Stramma y Peterson, 1990). También, la descarga continental constituye una fuente potencial de nutrientes; cantidades importantes de silicato y fosfato ingresan al mar por el Río de la Plata (Piola y Falabella, 2009). La captación de carbono mediante la fotosíntesis es potenciada por la llegada de agua rica en nutrientes con la MC. La productividad de la zona es elevada y la abundancia de fitoplancton triplica a la media registrada en el resto de los océanos, en particular en las zonas influenciadas por la MC con elevada concentración de nutrientes inorgánicos (Piola y Falabella, 2009). Estudios como el realizado por Braga et al. (2008) en la BMC indican que las mayores concentraciones de nitrato, fosfato y silicato se localizan alrededor de los 800 metros de profundidad en las aguas influenciadas por la MC, las aguas poco profundas subantárticas y en AAIW.

Los compuestos de nitrógeno orgánico disuelto (DON, del inglés dissolved organic nitrogen) y de fósforo orgánico disuelto (DOP, del inglés dissolved organic phosphorus) están poco caracterizados en la zona de estudio. Ambos están presentes en la superficie

del agua en concentraciones suficientemente altas como para alterar significativamente las proporciones de nutrientes (Jackson y Williams, 1985). Sin embargo, sólo una parte de estos nutrientes es lábil, y puede ser utilizada por los organismos (Vidal et al., 1999). Su mayor presencia en las aguas superficiales indica que es posible su exportación hacia aguas más profundas (y la posterior amonificación y nitrificación) (Bronk, 2002). Por lo general, las mayores concentraciones son localizadas en aguas fluviales, estuarios y finalmente en aguas cercanas a la costa (Bronk, 2002).

El análisis de los nutrientes orgánicos es importante. Poniendo de ejemplo al DON, se ha observado que existe una conexión entre las disminuciones de NO<sup>-</sup><sub>3</sub> o aumento en la fijación de N<sub>2</sub> y acumulaciones de DON cerca de las aguas superficiales, es decir, los perfiles verticales de DON generalmente muestran un enriquecimiento superficial, y las concentraciones de DON tienden a correlacionarse de manera inversa con las concentraciones de NO<sup>-</sup><sub>3</sub> en profundidad (Bronk, 2002), además, el DON y el NO<sup>-</sup><sub>3</sub> a menudo también se correlacionan de manera inversa con el paso del tiempo en las aguas superficiales (siendo similar para el DOP) (Bronk, 2002).

En el Atlántico el DON en superficie presenta concentraciones bajas en el ecuador, que van aumentando hacia el norte y hacia el sur indicando un flujo meridional que se aleja del ecuador (Vidal et al., 1999). En cuanto al carbono orgánico disuelto (DOC, del inglés dissolved organic carbon), se cree que la mayor parte presente en el océano proviene directa y/o indirectamente de la producción primaria en la zona fótica (Siegel et al., 2002, Druffel et al., 1992) y tiene mayor presencia en el medio comparándolo con las concentraciones de DON y DOP (Bronk, 2002).

El río de la Plata que desemboca en la zona de estudio, también puede contribuir al aporte de nutrientes orgánicos, junto con los inorgánicos. Se cree que el 30% de la producción primaria en los océanos se genera a partir de estas fuentes fluviales (Yamashita et al., 2008).

## Objetivos

Este trabajo tiene por objetivo estudiar la presencia de nutrientes tanto inorgánicos como orgánicos en las diferentes masas de agua localizadas en la región de confluencia de las corrientes de Brasil y Malvinas. Los objetivos son:

- 1. Determinar la distribución de los nutrientes inorgánicos y orgánicos en la región.
- 2. Caracterizar los nutrientes orgánicos característicos de las distintas masas de agua que intervienen en la zona de estudio.

## 3. MATERIAL Y MÉTODOS

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDIO.

Durante marzo de 2015, se realizó una campaña oceanográfica en el área comprendida entre 35-45°S y 50-60°W (Figura 1), en la región de la confluencia de las corrientes de Brasil y Malvinas, a bordo del B/O Hespérides como parte del proyecto "TICMOC" (Tipping Corners in the Meridional Overturning Circulation). La campaña duró 15 días durante los cuales se muestrearon 66 estaciones; primero se realizó un muestreo en las estaciones exteriores para tener el contorno de la zona de estudio, después, se muestrearon una serie de estaciones centrales para estudiar la zona frontal (fueron elegidas a partir del mapa de alturas potenciales de la superficie del agua, figura 2); además, se hizo un muestreo puntual más al sur para caracterizar la MC y otro más al norte para la BC. En cada estación, se realizaba un perfil de CTD (Seabird) con sensores de profundidad, conductividad, temperatura, fluorescencia, turbulencia y oxígeno. El CTD iba acoplado a una roseta con 24 botellas Niskin de 12L con las cuales se recogía el agua a diferentes profundidades. Para la asignación de las profundidades de muestreo, primero se bajaba el CTD y se observaban en tiempo real los perfiles de los diferentes parámetros durante la bajada; en la subida del CTD se recogían las muestras de las profundidades seleccionadas.



Figura. 1. A) Área de estudio con las estaciones muestreadas marcadas en azul oscuro. Imagen tomada de Ocean Data View B) Área de estudio ampliada. C) Área de estudio con la BMC (del inglés Brazil-Malvinas Current Zone) representada, es una adaptación simplificada del diagrama esquemático original realizado por Brandini et al. (2000), el círculo verde corresponde al área de muestreo.

## 3.2 NUTRIENTES INORGÁNICOS, ORGÁNICOS Y CLOROFILA A.

## 3.2.1 Nutrientes inorgánicos y orgánicos

Se dispone de medidas de concentración de los nutrientes inorgánicos disueltos (nitrito, nitrato, fosfato y silicato) y de los nutrientes orgánicos disueltos (DOC, DON Y DOP).

Los nutrientes inorgánicos se midieron en un autoanalizador Alliance Evolution II siguiendo los procedimientos estándar de Grasshoff et al. (1999). El Nitrógeno Inorgánico de la muestra se ha calculado sumando las concentraciones de nitrato y nitrito.

Para la determinación del DON y del DOP se analizaba el nitrógeno total disuelto y el fósforo total disuelto y se les restaba la fracción inorgánica. El nitrógeno total disuelto y el DOC se analizaban simultáneamente en una unidad TNM-1 acoplada en serie a un Shimadzu TOC-5000 aportando métodos de descomposición térmica/ quimioluminiscencia catalítica a 720 ° C para la medición del nitrógeno total. Sin interferencia de iones metálicos o bromo en el agua de mar. Este procedimiento se llevó a cabo en los laboratorios del Instituto de Ciencias del Mar (ICM), al igual que el análisis de los nutrientes inorgánicos.

Las concentraciones altas de N y P inorgánico pueden causar incertidumbre en los cálculos, con la posibilidad de obtener valores negativos del DON y DOP debido a la diferencia de magnitudes entre los dos nutrientes sumado al error mismo asociado a la analítica, que se obtiene por la diferencia respecto al total. Por ello se ha aplicado el método utilizado por Dafner (2016) aplicando una incertidumbre estándar relativa del 10%. De manera que el DON y el DOP se consideran indetectables cuando su contribución al total es menor del 10%.

#### 3.2.2 Clorofila a

La concentración de la Clorofila-a (Cl-a) se determinó mediante fluorimetría (Yentsch & Menzel, 1963). 250ml de muestra se filtraban a través de filtros GF / F Whatman de fibra de vidrio de 25 mm de diámetro. La filtración se realizaba a baja presión (<100mm Hg) y los filtros se congelaban (-20°C) un mínimo de 24 h. Previamente a su análisis se sumergían en 6ml de acetona al 90% en la oscuridad y en fresco (4°C) durante 24 h. La fluorescencia del extracto era medida en un fluorímetro Turner-Designs excitando la muestra con luz azul a 430nm y detectando la emisión de luz roja a 663nm. Previamente a la lectura en el fluorómetro se saca el filtro de la acetona y ésta se vuelve a filtrar para eliminar las posibles partículas que pudieran quedar. Finalmente se mide la fluorescencia del extracto obtenida es proporcional a su concentración de Cl-a.

# 3.3 MEZCLA DE MASAS DE AGUA: MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN MULTIPARAMÉTRICO – OMP

## 3.3.1 Descripción general

Con el objetivo de describir cuantitativamente las masas de agua que se encuentran en la BMC en la campaña TIC-MOC de 2015 se ha aplicado un modelo de mezclas de optimización multiparamétrico (Tomczak, 1981) que se describe detalladamente en esta sección. En la Tabla 1 se detallan las masas de agua usadas que se encuentran en la zona

de estudio. Una masa de agua es un conjunto de parcelas de agua con una historia de formación común, teniendo su origen en una región concreta del océano. Se describen matemáticamente por las relaciones entre una serie de propiedades hidrográficas como la temperatura potencial, salinidad, nutrientes inorgánicos, oxígeno disuelto y otros trazadores (Tomczak, 1999). Un agua tipo, es un punto en el espacio n-dimensional de parámetros. Si pertenece a las relaciones funcionales de la masa de agua se denomina agua tipo fuente (Source Water Type, SWT).

Para obtener las proporciones de cada SWT en cada muestra se utilizó un análisis de optimización multiparamétrico clásico, OMP (Optimum Multi-Parameter analysis) (Karstensen y Tomczak, 1998; Álvarez et al. 2004). Este método minimiza los residuos de las ecuaciones lineales de mezcla para variables conservativas y no conservativas (nutrientes), de manera que se conserve la masa y la contribución de cada tipo de agua sea positiva, usando una aproximación de mínimos cuadrados no negativos.

En nuestro caso, como variables se han usado la temperatura potencial en °C ( $\theta$ ), la salinidad (S), el nitrato en (NO3), fosfato (PO4), silicato (SiO4) y el oxígeno (Ox) expresados en unidades de  $\mu$ mol/kg.

Por lo tanto, el sistema de ecuaciones lineales a resolver es el siguiente:

$$\sum_{i} x_{ij} \times \theta_{i} = \theta_{j}$$

$$\sum_{i} x_{ij} \times Ox_{i} = Ox_{j}$$

$$\sum_{i} x_{ij} \times S_{i} = S_{j}$$

$$\sum_{i} x_{ij} \times (SiO_{4})_{i} = (SiO_{4})_{j}$$

$$\sum_{i} x_{ij} \times (NO_{3})_{i} = (NO_{3})_{j}$$

$$\sum_{i} x_{ij} \times (PO_{4})_{i} = (PO_{4})_{j}$$

Donde el subíndice *i* corresponde a cada SWT; *j* a cada muestra; y  $x_{ij}$  es la proporción del SWT *i* en la muestra *j*; la última ecuación corresponde a la conservación de la masa.

Tabla 1: Características físico-químicas de los tipos de agua utilizados en este estudio. en  $\theta$  en C<sup>o</sup> Ox en  $\mu$ mol/kg. NO3, PO4 y SiO4 en  $\mu$ M. Las masas de agua que presentan el subíndice 1 y 2 indican ligeras variaciones dentro de sus características físico-químicas.

Masa de Agua	θ	S	Ox	NO3	PO4	SiO4	Referencia	
SMW	27	37.5	200	0.59	0.14	1.1	Brea et al. 2004	
STMW	18.0	36.3	237	0.08	0.08	1.4	Brea et al. 2004	
HSUR	13	35.2	141	18	1.2	5.2	Brea et al. 2004	
SACW	18	35.8	215	0.47	0.2	1.5	Brea et al. 2004	
AAIW <sub>1</sub>	4.8	34.2	201	30	2.1	10	Brea et al. 2004	
AAIW <sub>2</sub>	3.14	34.14	261	32	2.1	18	Brea et al. 2004	
CDW	1.6	34.74	136	38	2.6	96.5	Brea et al. 2004	
NADW <sub>1</sub>	4.3	35.008	225	21	1.4	16.1	Brea et al. 2004	
NADW <sub>2</sub>	2.02	34.905	284	17	1.1	31.1	Brea et al. 2004	
SASW <sub>1</sub>	20	34.2	214.7	2.4665	0.3623	1.246	Moller et al. 2004	
SASW <sub>2</sub>	6.1	33.8	245.4	27.33	1.62	5.347	Moller et al. 2004	
WSDW	-0.3	34.66	269	29	1.9	136	Brea et al. 2004	
PPW	23.4	21.75	210.556	-9	-9	-9	Moller et al. 2004	
Peso	8	4	3	2	2	1		
R2	0.98	0.95	0.81	0.93	0.94	0.92		

Previamente estas ecuaciones deben normalizarse y ponderarse. La normalización se realiza usando la media y la desviación estándar de los valores de  $\theta$ , S, NO3, PO4, SiO4 y Ox de los SWT. La ponderación se efectúa aplicando un peso a cada ecuación, el cual se estima dividiendo la desviación estándar de  $\theta$ , S, SiO4 y NO de los SWT por la incertidumbre de la estimación de cada una de las variables en la zona de formación. En nuestro caso, como las características de las SWT han sido obtenidas de la bibliografía, se han usado los pesos asignados en los trabajos correspondientes: W $\theta$  = 8; WS = 4; y WOxi = 3, WNO3 = 2, WPO4 = 2, WSiO4 = 1; (Brea et al., 2004, Tomczak 1981). A la ecuación de conservación de masa se le asignó un peso de 100, para forzar que la masa se conserve estrictamente.

#### 3.3.2 Grupo de mezcla: restricciones del OMP

Para este trabajo el número total de SWT es de 13, descritos en la Tabla 1. Dado que se introducen 6 ecuaciones en el OMP, además de la ecuación de conservación de masa, se puede resolver simultáneamente la mezcla de un máximo de 7 SWTs. En las muestras superficiales, solo usaremos 3 SWT debido a que no disponemos de las características de nutrientes de las masas de agua superficiales. Para resolver un sistema con más incógnitas que ecuaciones se han utilizado criterios oceanográficos derivados de los conocimientos existentes sobre circulación y distribución vertical de las masas de agua en el Atlántico Sur (Reid, 1989; Stramma and England, 1999; Vanicek and Siedler, 2002) para definir grupos de mezcla. Los grupos de mezcla han servido para definir a las muestras que forman parte del OMP; se obtiene un Diagrama T-S en el que se integran los diferentes grupos de mezcla ( grupo 1, 2, 3, etc.). La Tabla 2 muestra los grupos de mezcla y el número de datos dentro de cada uno de ellos. Si una muestra puede pertenecer a más de un grupo, se ha clasificado atendiendo al valor mínimo del residuo (ver sección siguiente).

Tabla 2. Grupos de mezcla usados para realizar el análisis OMP con las correspondientes masas de agua incluidas para ello.

Grupo de Mezcla	MASAS DE AGUA	n
1	SMW, STMW, SACW	65
2	STMW, HSUR, SACW	68
3	PPW, SMW, SASW1	53
4	PPW, SASW1, SASW2	43
5	SMW, SASW1, SACW	44
6	HSUR, AAIW1, AAIW2, CDW, NADW1	219
7	AAIW1, AAIW2, CDW, NADW2, NADW1	270
8	SASW1, SASW2, AAIW1, HSUR, SACW	241
9	CDW, NADW2, WSDW	21

3.3.3 Fiabilidad y robustez del OMP

La robustez y fiabilidad de los resultados del OMP dependen de las incertidumbres en la asignación de los SWT (Tabla 1) y las figuras de mezcla impuestas (Tabla 2). Para comprobarlas, una vez obtenida la matriz de proporciones (X) se vuelven a calcular las características ( $\theta$ , S, NO3, PO4, SiO4, Oxígeno) de cada muestra usando A (la matriz de SWT en la Tabla 1).

## $\underline{\mathbf{N}_{\mathbf{R}\mathbf{C}}} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{A}$

Donde  $N_{RC}$  es la matriz de muestras recalculadas. La desviación estándar de los residuales y coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de la regresión entre los valores de las variables iniciales medidas y las recalculadas indican la exactitud o fiabilidad del modelo de mezclas utilizado. Es decir, tanto de la validez de los tipos de aguas propuestos como de las figuras de mezcla impuestas. En este caso, el R2 es > 0.9 para todas las variables excepto el oxígeno que es de 0.8. Hay que tener en cuenta que se ha usado el análisis OMP clásico o no extendido, en el que únicamente se tienen en cuenta los procesos de mezclado físico y no los procesos biogeoquímicos.

## 3.4 TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

Los análisis estádisticos y la elaboración de los diagramas de dispersión se han llevado a cabo a través del software libre R v.3.4.0 (The R Foundation for Statistical Computing) junto con el editor R-Studio v.1.0.136. Las figuras de perfiles y secciones de los CTDs se han elaborado con el programa Ocean Data View v.4.7.8. El análisis OMP se ha realizado en el programa MATLAB R2015a (v.8.5.0.197613) mediante el paquete "omp2" v2.0 (Karstensen y Tomczak 1999).

## 3.5 OBTENCIÓN DE NUTRIENTES PREFORMADOS

Se han seleccionado las muestras que han sido consideradas representativas en una determinada masa de agua, teniendo en cuenta que tengan una participación mínima de esa masa de agua en su composición. El mínimo del porcentaje que ha sido considerado representativo para una muestra ha sido del 60% y los datos de concentración de nutrientes, junto con los de otras muestras que también cumplan con el mismo criterio servirán para calcular el promedio de la concentración de los nutrientes preformados.

#### 4. RESULTADOS

## a. CARACTERIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

El mapa de alturas potenciales (Figura 2) ha servido para localizar las diferentes alturas de nivel presentes en la zona de estudio. La zona de mayor altura (en rojo) coincide en su mayoria con las masas de agua influenciadas por la BC, por el contrario las zonas de menor altura (en azul) coinciden con las masas de agua influenciadas por la MC. El transecto externo engloba la BMC, las estaciones dentro del mismo sirven para el anáisis detallado de la zona de confluencia.



Figura 2. Mapa de alturas potenciales del nivel del agua de mar que reflejan las corrientes superficiales y permiten observar la estructuración de la BMC: El color rojo corresponde a zonas de mayor altura. Colores azules corresponden a zonas de menor altura.

La figura 3 muestra la distribución de distintas variables hidrográficas en tres secciones de la zona de estudio. Esta distribución refleja la presencia de distintas masas de agua, cuyas catacterísticas de temperatura, salinidad, y densidad pueden observarse en un diagrama T-S (Figura 4).

El diagrama T-S muestra la variación de la temperatura y la salinidad de las muestras. El diagrama se completa tratando las isolíneas de densidad (líneas curvas) que ayudan a determinar la estabilidad de las masas (Figura 4). Las aguas menos densas, menos saladas y con mayor temperatura se corresponden con la PPW, seguidas por las aguas subantárticas de plataforma SASW1 con densidades más altas y similares a la del agua modal de máxima salinidad (SMW) (presenta el máximo de salinidad de 37.5). Con mayor densidad se encuentran en el mismo rango SASW2, STMW, HSUR y SACW. Finalmente, las temperaturas más bajas corresponden a las aguas de máxima densidad, las aguas antárticas y profundas (AAIW,CDW, NADW y WSDW).



Figura 3. Representación de las variables más significativas para el análisis físico de la zona de estudio. La primera columna corresponde a las variables localizadas en las estaciones externas  $(\tilde{N})$ . La segunda columna corresponde a las variables localizadas en las estaciones presentes en la dirección del flujo del agua en la zona frontal (O). La tercera columna corresponde a las variables localizadas en el transecto con influencia de la BC y la MC. Siguiendo el diagrama de circulación de Saraceno et al. (2004) basado en Brandini et al (2000) (P). Las variables son salinidad (A)(F)(L), temperatura (B)(G)(L), densidad potencial (C)(H)(M), oxígeno (D)(I)(N) y clorofila (E)(J). La falta de datos en las zonas de mayor presión viene determinada por la limitación de datos obtenidos por el CTD a una determinada profundidad.



Figura 4. Distribución de las observaciones en un diagrama de temperatura conservativa y salinidad absoluta, donde se indica la posición de las distintas masas de agua en la zona de estudio.

El oxígeno ha sido utilizado en el diagrama T-S ya que es una variable que facilita la diferenciación de las masas de agua. Las concentraciones altas de oxígeno se encuentran en aguas jóvenes. Según el diagrama T-S, la AAIW1, AAIW2 y SASW2 tienen las mayores concentraciones de oxígeno. Esto es debido a que son masas de agua de reciente formación; AAIW es una masa de agua en formación a través de aguas frías y menos saladas, ha sido definida como la mezcla de dos SWTs: AAIW1 (mayor temperatura y salinidad, está situada cerca del borde de la cuenca argentina) y AAIW2 (menor temperatura y salinidad, ha sido ligeramente modificada a través de su paso por la BMC). En cuanto a SASW2 sus valores elevados de oxígeno se deben a que estas aguas reciben una gran influencia de las aguas superficiales circumpolares con altos niveles de oxígeno y bajas temperaturas.

Se debe mencionar la presencia de las intrusiones termohalinas. Son entradas de agua con propiedades físico-químicas diferentes a las de la zona, provocando anomalías en la temperatura y la salinidad localizadas a lo largo de la columna de agua. Son características de las zonas del frente, por lo que algunas estaciones (7,40,41,42,43, representadas en el anexo. Figura A1) muestran este patrón. La estación 7, alrededor de los 39°S, es la que aporta mayor información en cuanto a la presencia de intrusiones (Figuras 5 y 6).



Figura 5. Intrusión 7 localizada en la zona de estudio. A) Estación 7 representada en el diagrama T-S. B) Zona de estudio

Se localiza la intrusión entre los 50-200 m de profundidad con variaciones de oxígeno desde 4.2 mmol/kg subiendo a 5.5 mmol/kg a los 150 m y bajando a 4.5 mmol/kg a los 200 m. La temperatura a nivel del mar es máxima (20 C) disminuyendo a 5.2 C a los 150 m y siendo de 10 C a los 200 m.



Figura 6. Distribución vertical de: A) concentración de oxígeno; B) temperatura, en la estación 7 localizada a los 39°S y 56°W.

# 4.1.1 DISTRIBUCIÓN DE LAS MASAS DE AGUA (RESULTADOS DEL OMP)

La figura 7 muestra la contribución de las distintas masas de agua obtenida a partir del análisis OMP. Se observan tres masas de agua superficiales: SASW1 (Figura 7 A) a los 0-50 m de profundidad que abunda en las estaciones externas localizadas al sur de la zona de estudio, SASW2 (Figura 7 B) a los 150 m de profundidad con mayor presencia en la estación 5 cercana a la costa más al sur en las estaciones externas de la zona de estudio y SMW (Figura 7 E) entre los 0-250 m de profundidad con mayor presencia en la estación 60 que coincide con la zona de confluencia. La SACW (Figura 7 G) está presente en muchas y llega hasta los 800 m en la estación 14 al norte de la sección externa, en esta estación también abunda HSUR (Figura 7 F) entre los 400 y los 600 m. AAIW1 (Figura 7 C) y AAIW2 (Figura 7 D) se localizan en profundidades medias, siendo AAIW2 más marcada en la estación 5 a los 200 m y a los 1000 m en las estaciones 24 y 5, en la zona sur del transecto externo donde hay influencia de la MC. Por último, las masas de agua localizadas a mayor profundidad son: CDW (Figura 7 H) y WSDW (Figura 7 J), la primera localizada entre los 1000 y los 2000 m y la segunda desde los 3000 hasta los 6000 m. Las estaciones externas representan de manera más clara la distribución de estas masas de agua. La presencia y características de las masas de agua puede relacionarse con la distribución de diferentes variables (salinidad, temperatura, densidad potencial, oxígeno y clorofila-a) (Figura 3). Así el oxígeno presenta su máximo en la estación 5 correspondiendo con las aguas frías, jóvenes y por lo tanto ricas en oxígeno de la MC. La distribución de salinidad en las estaciones externas presenta su valor máximo coincidiendo con la masa de agua SMW (Figura 7). Los valores mínimos de salinidad se localizan cerca de la costa y en las aguas superficiales de la estación 35, situada al margen oeste de la zona de estudio, influenciada por la descarga de agua dulce de la PPW. Las aguas cercanas a la costa y más superficiales son las más cálidas, también las influenciadas por la BC (estación 14), y las aguas más profundas alcanzan las temperaturas más frías. El efecto de la mezcla de aguas provenientes de la MC en el frente provoca una bajada de la temperatura diferenciándose una termoclina. Las aguas más densas se localizan en profundidad. La picnoclina tanto en el transecto externo (Figura 7 K) como en el frente (Figura 7 L) se localiza sobre los 150 metros de profundidad, llegando a los 60 metros en las estaciones próximas a la estación 5 (zona sur del transecto externo).







Figura 7. Porcentajes de las masas de agua localizadas en el estudio según el resultado del análisis OMP. Las masas de agua seleccionadas han sido SASW1(A), SASW2(B), AAIW1(C), AAIW2(D), SMW(E), HSUR(F), SACW(G), CDW(H), STMW(I) y WSDW (J). Los valores de los ejes son diferentes según el panel. Se han seleccionado diferentes profundidades dependiendo de si la masa de agua es muy profunda (4000 m en WSDW o de menor profundidad (1500 m en las demás masas de agua). Se han representado tres secciones: siguiendo las estaciones externas de la zona de estudio (K); siguiendo las estaciones en la dirección del flujo de agua en la zona frontal (L); a lo largo de un transecto que cruza el frente de acuerdo con el diagrama de circulación de la BC y la MC de Saraceno et al. (2004) basado en Brandini et al (2000) (M).

### 4.2 ABUNDANCIA Y DISTRIBUCIÓN DE NUTRIENTES

A modo de resumen, la tabla 3, con todos los datos de nutrientes inorgánicos y orgánicos, refleja que ambos presentan coeficientes de variación elevados en su concentración. Hay una distribución muy heterogénea y mucha variabilidad.

Tabla 3. Resumen de las concentraciones de los nutrientes inorgánicos y orgánicos, y de las relaciones molares medidas en este estudio. D.E. (Desviación estándar), C.V. (Coeficiente de variación). \* Se utilizan los valores de  $NO_3$ +  $NO_2$  ya que en este estudio ambos han sido analizados y la suma proporciona valores ligeramente más altos. En las siguientes figuras y análisis referentes a los resultados del OMP, solo se tendrá en cuenta el  $NO_3$  ya que sirve para comparar con otros estudios similares donde han utilizado  $NO_3$ .

	Promedio $\pm$ D.E. ( $\mu$ M)	min (µM)	max (µM)	C.V. %
$NO_3 + NO_2$	22.5±25.4	0.07	65.4	113.0
N: P	14.6±5.1	5.7	25.0	34.6
PO <sub>4</sub>	$1.3\pm1.4$	0.02	3.6	111.3
N: Si	3.2±4.3	0.03	8.3	137.2
SiO4 <sup>4-</sup>	4.9±6.9	0.1	48.6	140.6
P: Si	0.2±0.3	0.02	0.54	133.2
DON	5.7±7.5	1.4	23.9	131.6
DON: DOP	14.3±8.5	2.7	25.6	14.3
DOP	0.5±0.6	0.06	2.0	128.6
DOC: DON	16.0±12.2	2.0	49.7	76.5
DOC	73.9±79.6	40.0	131.6	107.7
DOC: DOP	219.8±245.1	25.3	533.9	111.5

Los nitratos presentan su máximo de concentración (60 µM) entre los 500 y 1500 m de profundidad en el transecto localizado en la zona frontal, destacando en la zona de la MC; coincide con las masas de agua AAIW1 y AAIW2 (Figura 7) y con valores máximos de oxígeno (Figura 3). El fosfato se distribuye a lo largo de las tres secciones de manera similar, teniendo su máximo de concentración (2.5 µM) desde los 500m hasta los 1500 m de profundidad coincidiendo con AAIW1, AAIW2 y el máximo de oxígeno. En cuanto al silicato, su máximo de concentración (80 µM) se localiza desde los 1000-1500 m de profundidad en la sección donde las estaciones trazan la dirección del flujo de agua en la zona del frente (Figura 8 S) coincidiendo con la dominancia de las masas de agua AAIW1, AAIW2 y especialmente CDW. La temperatura en esta profundidad es mínima y el oxígeno alcanza sus valores máximos (Figura 3). En cuanto a los nutrientes orgánicos, el DON (Figura 8 J) y el DOP (Figura 8 K) siguen un patrón similar. En las estaciones externas (Figura 8 R), en superficie, los valores son menores de 5 µM en el caso del DON y entre 0.25-0.5 µM en el caso del DOP. En la estación 24 localizada al sur con influencia de la MC y a 250 metros de profundidad la concentración de DON aumenta hasta 10 µM y alcanza su máximo (25-30 µM) a los 1000 m de profundidad. La concentración de DOP aumenta hasta 1.5 µM en la misma profundidad. Ambos coinciden con la presencia de AAIW1, AAIW2 v CDW (Figura 7) v con una temperatura mínima (Figura 3). El DOC abunda en las capas más superficiales (Figuras 8 Ñ, 8 L y 8Q) coincidiendo con la presencia de SASW1 y SMW (Figura 7. En la zona frontal se observa una mayor concentración de los nutrientes orgánicos e inorgánicos en la estación 62, coincidiendo con la MC. Por otro lado, la estación 58, correspondiente a la BC, presenta por lo general



menor concentración de nutrientes, a excepción del DOC, que presenta más concentración en superficie en comparación a la zona de la MC.

Figura 8. Representación de los nutrientes orgánicos e inorgánicos en la zona de estudio. La primera columna corresponde a las estaciones externas (R). La segunda columna corresponde a las estaciones presentes en la dirección del flujo del agua en la zona frontal (S). La tercera columna corresponde al transecto con influencia de la BC y la MC, de acuerdo con el diagrama de circulación de Saraceno et al. (2004) basado en Brandini et al (2000) (T). Nitratos ( $\mu$ M) (A)(D)(G), Fosfato ( $\mu$ M) (B)(E)(H), Silicato ( $\mu$ M) (C)(F)(I), DON ( $\mu$ M) (J)(M)(O), DOP ( $\mu$ M) (K)(N)(P) y DOC ( $\mu$ M) (L)( $\tilde{N}$ )(Q).

La presencia de intrusiones de las masas de agua en la vertical causa desviaciones de las concentraciones de DOC, DON y DOP desde los 50 m hasta los 200 m de profundidad (Figura 9). Puede observarse como en algunas estaciones, alrededor de los 200 m, el DON y el DOP presentan sus máximos de concentración. El DOC presenta una concentración de 97  $\mu$ M en superficie y de 79  $\mu$ M a los 100 m ; el DON alcanza los 15  $\mu$ M a los 100 m. Por último, el DOP tiene su concentración más alta a los 100 m, de 2.8  $\mu$ M.



Figura 9. Distribución vertical de la concentración de los nutrientes orgánicos presentes en la estación 7 (intrusión seleccionada ya que muestra de manera más clara los distintos cambios en las variables) localizada a los 39°S y 56°W. A) DOC ( $\mu$ M) B) DON ( $\mu$ M) C) DOP ( $\mu$ M).

#### 4.2.1 Relaciones entre los nutrientes

La figura 10 muestra la distribución de los cocientes entre los elementos a lo largo de las tres secciones en la zona de estudio. La relación N: P presenta sus valores más altos a partir de los 500 m de profundidad en la sección frontal coincidiendo con la presencia de las masas de agua CDW, WSDW, AAIW2 y HSUR en menor medida (Figura 7). La relación N: Si muestra valores máximos (35:1) en superficie, coincidiendo con la presencia de las masas de agua SACW, SMW, SASW1 y SASW2, mientras que en profundidad muestra valores de 0.25-0. La relación P: Si sigue el mismo patrón que la N: Si con máximos de 2 en superficie y de 0.25-0 en profundidad. Respecto a los nutrientes orgánicos, la relación DON: DOP presenta su valor máximo en las estaciones externas localizadas más al sur, y entre los 0-500 m de profundidad coincidiendo con la presencia de SASW2 y AAIW1. En cuanto al DOC: DON y el DOC: DOP, siguen un patrón similar, variando únicamente el valor máximo obtenido, siendo de 35 y 500 respectivamente. Estos máximos destacan en las estaciones de la sección externa más al sureste y entre los 50-250 m de profundidad. Los valores más altos de DOC: DON y DOC: DOP coinciden con las masas de agua SMW, SACW y STMW.

La figura 11 muestra las relaciones entre los nutrientes. Las distribuciones de los nutrientes inorgánicos están correlacionadas, mientras que, los nutrientes orgánicos muestran más dispersión. Únicamente el DON y el DOP se muestran correlacionados. En el caso de la relación N: P los valores están en su mayoría por encima de la relación de Redfield, sin embargo, en el caso de N: Si y P: Si hay mayor variación, habiendo valores por encima y por debajo de la relación de Redfield, no hay una relación lineal, si no que aparece una parábola. Por lo general, los valores por encima de la relación de Redfield coinciden con masas de agua profundas (CDW y WSDW) y los valores por debajo de la relación de Redfield coinciden con masas de agua superficiales o superficial- intermedia (SMW, SASW1 y SACW). En cuanto a las relaciones de nutrientes orgánicos no hay un

patrón claro, en DON: DOP (Figura 10 D) SMW y STMW se localizan donde las concentraciones de DON y DOP son más bajas.



Figura 10. Representación de las relaciones molares de los nutrientes orgánicos e inorgánicos en la zona de estudio. La primera columna corresponde a las estaciones externas (J). La segunda columna corresponde a las estaciones presentes en la dirección del flujo del agua en la zona frontal (L). La tercera columna corresponde al transecto con influencia de la BC y la MC siguiendo el diagrama de circulación de Saraceno et al. (2004) basado en Brandini et al (2000) (M). N:P (A)(B)(C), DON:DOP (D)(F), DOC:DON (F)(G) y DOC:DOP (H)(I).



Figura 11. Relaciones entre las concentraciones de los nutrientes inorgánicos y orgánicos. (A) N: P, (B) N: Si, (C) P: Si, (D) DON: DOP, (E) DOC: DOP, (F) DOC: DON. La leyenda de colores hace referencia a las diferentes masas de agua localizadas en el estudio. La identificación de las muestras asociadas a cada de masa de agua se ha llevado a cabo con los datos que tienen más del 60% de cada masa de agua en su composición, los puntos negros corresponden a datos que tienen menos del 60% de las masas de agua presentes en el estudio. La línea azul corresponde a la relación de Redfield. En los nutrientes orgánicos los resultados no eran significativos.

## 4.3 NUTRIENTES ORIGINALES (PREFORMADOS) EN LAS MASAS DE AGUA DE LA REGIÓN

En la tabla 4 se muestran las concentraciones de nutrientes originales de las masas de agua presentes en la zona de estudio. Las masas de agua NADW1, NADW2 y PPW no se han tenido en cuenta ya que el número de muestras con una contribución notable (superior al 60%) de estas aguas en su composición es muy reducido. En cuanto a los nutrientes inorgánicos, los valores van de 1.6 a 44.5  $\mu$ M, de 0.2 a 2.3  $\mu$ M y de 0.9 a 69.8  $\mu$ M para los nitratos y nitritos, fosfato y silicato respectivamente. El valor más alto de nitratos y nitritos corresponde a CDW y el más bajo corresponde a STMW. En cuanto al fosfato, CDW presenta la concentración más alta y SMW junto con SACW presentan la

concentración más baja . El silicato presenta su máxima concentración en WSDW, así como STMW presenta la mínima concentración para el mismo.

Respecto a los nutrientes orgánicos, los valores van de 3.4 a 17.8  $\mu$ M, de 0.3 a 1.1  $\mu$ M y de 53.6 a 113.1  $\mu$ M para DON, DOP y DOC respectivamente. El valor más alto para el DON se localiza en AAIW2 y el más bajo en STMW. En cuanto al DOP la concentración máxima se localiza en AAIW2 y la mínima en SMW,STMW y SACW. Finalmente, DOC tiene su máxima concentración en SMW y la mínima en CDW.

Tabla 4. Concentraciones de los nutrientes inorgánicos y orgánicos según la masa de agua. Las concentraciones se han calculado con las muestras que presentan más del 60% de la masa de agua específica. D.E es desviación estándar.

	SMW	STMW	HSUR	SACW	CDW	AAIW	AAIW	SASW	SASW	WSD			
						1	2	1	2	W			
$PROMEDIO \pm D.E (\mu M)$													
NO <sub>3</sub>	$2.5 \pm 5.5$	1.67±2.	13.27±	1.5±1.5	44.5±4.1	32.08±	34.3±4.	2.40±2.	24.9±6.	40.6±5.			
		07	3.6			5.2	9	74	6	3			
NO <sub>3</sub> +NO	$2.6\pm5.5$	$1.7{\pm}2.1$	13.3±3.	$1.6 \pm 1.5$	44.5±4.1	32.1±5.	34.3±4.	2.6±2.8	25.1±6.	40.7±5.			
2			6			2	9		6	3			
$PO_4$	0.22±0.	0.17±0.	0.80±0.	$0.22\pm0.0$	2.3±0.26	1.8±0.3	$1.9{\pm}0.1$	0.38±0.	1.5±0.3	2.3±0.0			
	26	16	17	8		0	7	19	2	4			
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	1.9±1.7	0.93±0.	3.3±1.0	$1.15\pm0.4$	63.05±11	11.1±3.	19.5±5.	1.2±1.1	$4.7 \pm 2.8$	69.8±2			
		41	9	2	.6	6	4			8.3			
DON	3.8±1.6	3.4±0.1	6.9±3.5	3.6±0.63		15.2±6.	17.8±7.	5.2±2.4	9.30±5.	15.5±1.			
		6				8	7		4	7			
DOP	0.28±0.	0.28±0.	0.50±0.	0.28±0.1		0.95±0.	1.1±0.1	0.60±0.	0.76±0.	1.1±0.1			
	23	09	20	0		23	6	37	44	4			
DOC	113.1±	93.0±7.	70.7±1	94.9±20.		62.9±1	61.9±8.	100.8±	75.2±1	72.7±1			

30.6

47

23

0

154

41

17

En las figuras 12 y 13 se comparan los valores de nutrientes inorgánicos obtenidos en este estudio y los de Brea (2008). El nitrato, fosfato y silicato presentan una tendencia similar en ambos estudios. Para el nitrato y el fosfato, las masas de agua SMW, STMW, SACW Y SASW1 tienen las concentraciones más bajas y AAIW1, AAIW2, CDW y WSDW las concentraciones más altas. Para el silicato, las concentraciones son bajas en la mayoría de las masas de agua a excepción de CDW y WSDW. En cuanto a las relaciones entre los nutrientes obtenidos en cada masa de agua, también hay una tendencia parecida en ambos estudios. Para la relación N: P hay mayor variación, en nuestro estudio por encima de la línea de Redfield están las masas de agua HSUR, AAIW1, AAIW2, CDW, SASW2 y WSDW mientras que en Brea (2008) sólo se encuentra SASW2. En las relaciones N: Si y P: Si nuestros datos y los de Brea (2008) están localizados de manera similar a ambos lados de la línea de Redfield.



Figura 12. Representación en boxplot de los nutrientes presentes en este estudio con una presencia mayor al 60% en cada masa de agua localizada. En los gráficos de nutrientes inorgánicos (Nitrato ( $\mu$ M) (A), Fosfato ( $\mu$ M) (B), Silicato ( $\mu$ M) (C)) se ha hecho una representación de los valores obtenidos por Brea (2008) correspondiente a los puntos de color rojo. DON ( $\mu$ M) (D), DOP ( $\mu$ M) (E), DOC ( $\mu$ M) (F). Las líneas localizadas en los ambos extremos dentro de cada boxplot son los valores máximos y mínimos que las muestras analizadas han alcanzado. Empezando desde abajo, la segunda línea corresponde al primer cuartil (25% de las muestras se encuentran por debajo de este valor), la tercera línea más resaltada corresponde a la media de los datos (indica el valor central del conjunto ordenado en observaciones), la cuarta línea o el tercer cuartil tiene por debajo los valores con el 75% de los datos recogidos en el análisis.



Figura 13. Representación en boxplot de los ratios de los nutrientes presentes en este estudio de las muestras con una presencia mayor al 60% en cada masa de agua localizada. En los gráficos de los ratios de los nutrientes inorgánicos (N: P (A), N: Si (B), P: Si (C)) se ha hecho una representación de los valores obtenidos por Brea (2008) correspondiente a los puntos de color rojo. Las líneas localizadas en los ambos extremos dentro de cada boxplot son los valores máximos y mínimos que las muestras analizadas han alcanzado. Empezando desde abajo, la segunda línea corresponde al primer cuartil (25% de las muestras se encuentran por debajo de este valor), la tercera línea más resaltada corresponde a la media de los datos (indica el valor central del conjunto ordenado en observaciones), la cuarta línea o el tercer cuartil tiene por debajo los valores con el 75% de los datos recogidos en el análisis. La gráfica de DOC: DOP (F) está representada en Log<sub>10</sub>.

A través del análisis t-Student se han comparado las relaciones entre nutrientes orgánicos e inorgánicos y se ha determinado si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas. En este estudio hay datos significativos que aportan fiabilidad en las relaciones de nutrientes entre las masas de agua, a excepción de la proporción DON: DOP donde los valores obtenidos no son significativos en ninguna de ellas (p-valor < 0.05) (Tabla A2).

La robustez del análisis OMP viene determinado por el coeficiente de correlación (R2) (tabla 1) entre los valores de las variables  $\theta$ , S, NO, Ox, NO3, PO4 y SiO4, 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, R2 es >0.81 para todas las variables, es una correlación muy fuerte ya que hay valores próximos a 1.

## 5. DISCUSIÓN

En cuanto a las masas de agua presentes en la zona de estudio (Figura 7) se observan aguas superficiales, cálidas y saladas. Las capas más someras se componen de una serie de aguas modales presentando gradientes intensos de temperatura y salinidad. En el estudio realizado por Brea (2008) en la misma zona, la SMW se localizó en los primeros 200 m, entre 12°S y 22°S, en nuestro estudio también se localiza en los primeros 200 m, pero entre los 37°S y 38°S. Es una masa de agua que se desplaza en el Atlántico Sur hacia el oeste en la corriente subecuatorial hasta la costa suramericana, donde se distribuye hacia el norte y el sur con las corrientes del margen occidental. Según Piola et al. (2000), la masa de agua superficial SASW tiene dos variaciones, SASW1 que presenta menor densidad y mayor temperatura en comparación con SASW2 (localizada en 37°S al norte), que tiene mayor densidad y alcanza bajas temperaturas. Según los resultados de este estudio, la SASW2 se localiza en 40°S hacia el norte, pero también se localiza a los 800 m de profundidad en 38°S, indicando la presencia de un frente subtropical. El agua modal STMW se forma entre 29°S y 37°S a 200 m de profundidad como mezcla invernal de SACW en la región de encuentro de la BC y MC (Mémery et al., 2000). En este trabajo se ha localizado la STMW en más proporción cerca de los 37°S coincidiendo con la misma localización que SACW. Gracias a Brea (2008) ha sido posible la localización de HSUR en el margen oeste del océano para el agua de 13°C, sirviendo como intermediaria para la mezcla de aguas modales. AAIW se forma al sur del frente subantártico, se requiere la incorporación de agua antártica más fría y menos salada situada en el Paso de Drake. AAIW ha sido definida como la mezcla de dos SWTs: AAIW1 (menos densa) y AAIW2 (Piola y Georgi, 1982). En este estudio, la distinción entre AAIW1 y AAIW2 es complicada a nivel visual, pues AAIW2 es ligeramente más densa que AAIW1 y ambas se localizan hasta los 1000 m de profundidad. Por último, la mezcla de aguas profundas del Pacífico Norte, Índico y Atlántico Norte con WSDW forma el CDW en la ACC (Broecker et al., 1985). En este trabajo, el agua de fondo WSDW se localiza desde los 3000 hasta los 6000 m de profundidad. También la masa de agua CDW se ha localizado desde los 1500 hasta los 3700 m. y orientada ligeramente hacia latitudes más altas.

La presencia de intrusiones de agua de propiedades diferenciadas es una característica típica de los frentes oceánicos (Gordon, 1989). El flujo de nutrientes provocado por este fenómeno de pequeña escala vertical puede contribuir al mantenimiento de la alta productividad primaria cercana a la BMC. Además, un aumento de oxígeno en este contexto indica mezcla con aguas más jóvenes que han sufrido un traslado desde zonas menos profundas a zonas más profundas (Brandini et al., 2000). En este trabajo el oxígeno presenta su máximo de concentración a los 360 m de profundidad (Figura 6). Un estudio realizado por Piola et al (2010) también mostró intrusiones de la MC sobre la plataforma de la Patagonia cercanas a los 41°S (SASW2 se localiza por esta zona en nuestro estudio); dichas intrusiones, también localizadas en este estudio, se extienden por toda la columna de agua, generando por ejemplo anomalías con disminución de la temperatura, aumento de la salinidad y aumento del oxígeno a 300 m de profundidad (Figura 6). Los nutrientes

orgánicos en esta zona también han sufrido alteraciones: el DON a los 500 m de profundidad alcanza una concentración de18  $\mu$ M y el DOP llega a tener 2.8  $\mu$ M (figura 9). Estas concentraciones son elevadas en la estación donde se localiza la intrusión. En cuanto a los nutrientes inorgánicos no se han observado cambios significativos. Puede decirse que las intrusiones costeras son una fuente potencial para el enriquecimiento de nutrientes a lo largo de la costa.

En el trabajo de Brandini et al. (2000) se observó que las concentraciones de nutrientes inorgánicos a lo largo de la misma área de estudio donde se ha caracterizado la BMC, aumentaban gradualmente de norte a sur. Los valores más bajos para el nitrato, el fosfato y el silicato fueron medidos en las capas más superficiales de la zona fótica en la zona subtropical, la cual es dominada por las aguas oligotróficas de la corriente de Brasil. En nuestro estudio las concentraciones medias más bajas son 1.5, 0.17 y 0.93 µM para nitratos, fosfatos y silicatos, respectivamente, coincidiendo también con la zona subtropical. Los valores mínimos, concretamente en el silicato se extendieron más al sur por casi toda la BMC, probablemente por el consumo de fitoplancton en esas zonas ricas en clorofila. En la zona afótica, los patrones latitudinales de nutrientes inorgánicos tienden a ser más homogéneos (Brandini et al., 2000). Por otro lado, los valores de concentración más altos (44.5, 2.3 y 69.8 µM para nitratos, fosfatos y silicatos, respectivamente, en promedio) han sido localizados en las aguas profundas e influenciadas por la MC alrededor de los 42°S (lo que explica el alto aporte de nutrientes provenientes de la zona de la MC). Además, Brandini et al. (2000), concluyeron que las aguas más productivas se localizaban en la zona del frente de la BMC. En nuestro estudio, en los primeros metros de profundidad se llega a tener valores de nitrato cercanos a 0 o por debajo del nivel de detección que permite la técnica usada; lo mismo ocurre con el fosfato y con el silicato. En cuanto al silicato, la influencia de las aguas del Río de la Plata en ocasiones puede extenderse hasta el talud continental generando un fuerte frente salino. El desarrollo de una picnoclina superficial, rica en nutrientes, ha estado ligado a la ocurrencia de intensas floraciones de dinoflagelados y diatomeas. Durante los periodos de máximo crecimiento de fitoplancton el consumo biológico de silicato es importante (Negri et al., 1986). La distribución de estos nutrientes inorgánicos se ve de manera muy clara en la sección externa y en la sección que cruza el frente (Figura 8) donde las máximas concentraciones (60 µM, 2.5 µM y 70 µM para nitratos y nitritos, fosfatos y silicatos, respectivamente) se localizan en la zona del frente procedente de la MC (41°S-54°W). En cuanto a los nutrientes orgánicos, llama la atención la concentración de DON encontrada en AAIW1, AAIW2 y WSDW con un promedio de 15.2, 17.8 y 15.5 respectivamente. En el caso de AAIW1 y AAIW2 estos valores se justifican ya que se trata de masas de agua jóvenes y de reciente formación. En cuanto a WSDW, se trata de una masa de agua profunda pobre en oxígeno y rica en nutrientes. El DOP está en mayor concentración en SASW2, que como se ha explicado, es una masa de agua cuya zona de formación puede estar localizada en la zona de estudio. Finalmente, el DOC tiene, por lo general concentraciones elevadas

En cuanto a los nutrientes preformados, el nitrato tiene concentraciones altas en CDW y menores en SACW. En Brea (2008) los valores de nitrato coinciden en su mayoría con los de nuestro estudio, en concreto la concentración de nitrato preformado en SASW2 es la misma en ambos estudios. En cuanto el fosfato preformado el valor más alto está en

CDW y WSDW, mientras que el valor más bajo lo presentan SMW y STMW, siendo este último poco representativo. Las concentraciones de fosfato preformado obtenidas en este estudio para las masas de agua HSUR, SASW1 y SASW2 coinciden con los valores de Brea (2008). El silicato preformado se caracteriza por tener concentraciones bajas a excepción de las aguas más profundas de CDW y WSDW. En cuanto a los nutrientes orgánicos preformados (ausentes en el trabajo de Brea, 2008) el DON muestra valores altos en AAIW2 y bajos en STMW. El DOP tiene mayor concentración en AAIW2 y menor en SMW, además presenta elevada variabilidad en SASW2. DOC se localiza en mayor proporción en SMW y en menor proporción en AAIW2.

Los datos de Brea (2008) no concuerdan en su mayoría con los obtenidos en nuestro estudio, probablemente tendrá que ver con que nuestros valores engloban un porcentaje de otras masas de agua, lo que hará que se desvíen por arriba o por debajo en comparación a los datos obtenidos por Brea (2008), dependiendo si esa masa de agua es más concentrada o diluida. No obstante, se observa un mismo patrón en las relaciones de nutrientes inorgánicos. En cuanto a nutrientes orgánicos, SMW presenta los valores medios más altos para DOC: DON y DOC: DOP. En AAIW1, el DON: DOP presenta los valores promedio más elevados. AAIW2 tiene los valores promedio más bajos de DOC: DON y DOC: DOP, mientras que el DON: DOP presenta el valor promedio más bajo en SASW1

En este trabajo se han localizado dos zonas de formación relacionadas, por un lado, con HSUR, masa de agua que se forma en los 40°S y los 52°W (Brea, 2004). Por otro lado, SASW, puede tratarse de una masa de formación en los 39°S y 54°W (Piola et al., 2000). Otra masa de agua que se forma cerca de la zona de estudio es STMW, su centro de formación se localiza en torno a los 35°S y 55°S (Provost et al., 1999), en nuestro trabajo puede observarse un ligero desplazamiento hacia el sur, así como la dilución de los nutrientes inorgánicos. La clasificación de las masas de agua presentes en la zona de estudio es crucial para entender las diferentes concentraciones de nutrientes tanto orgánicos como inorgánicos. En cuanto a las proporciones entre los nutrientes inorgánicos observados, en N: P, las aguas que se acercan a la relación de Redfield corresponden a aguas de fondo y a aguas que acaban de emerger. Coincide con HSUR, cuya masa de agua se forma en la zona de estudio. AAIW1, AAIW2, CDW, SASW2 y WSDW tienen valores próximos a Redfield. Todas ellas presentan un cociente más alto y es característico de aguas profundas. En AAIW, por ejemplo, la N: P es mayor, en torno a 17 ya que es una SWT que se extiende a lo largo del Atlántico Sur, integrando la mineralización de materiales formados muy recientemente (relación N: P baja) como muy envejecidos (relación N: P alta) (Torres-López et al., 2005). Las aguas superficiales, por el contrario, suelen tener ratios más bajos y por lo tanto una mayor remineralización del fósforo (Torres-López et al., 2005); también indica la oxidación de un material biogénico de reciente formación. En general, hay una relación N: P baja en la mayoría de las masas de agua lo que permite suponer una limitación general por nitrato en procesos de producción primaria. En cuanto a N: Si los resultados obtenidos difieren un poco de lo esperado, pues el silicato debería ser elevado, por lo que es posible que haya limitación del mismo por presencia de diatomeas en el medio. Por ejemplo, en aquellas masas de agua donde se alcanza la relación 1: 1 para N: Si, las diatomeas marinas que requieren silicato para formar su caparazón externo, ven su crecimiento limitado por Si cuando

ocurre dicha relación 1: 1; cuando la relación cae por debajo de 1: 1, la proporción de diatomeas se reduce (Turner et al., 1998) y como consecuencia el silicato vuelve a aumentar. Una posible explicación para la particular distribución del silicato puede deberse a que, por lo general, las altas concentraciones de silicato están relacionadas con las bajas cantidades de salinidad cerca de la costa (Braga et al., 2008). Los aportes de agua dulce a través del Río de la Plata provocan la disminución de la salinidad. Este proceso es más marcado en invierno en la superficie (Braga et al., 2008). Nuestro estudio ha sido realizado en marzo (la visualización de este fenómeno es menos marcado en superficie, ha habido mezcla y las máximas concentraciones de silicato se localizan en profundidad) y las concentraciones más altas de silicato corresponden con los valores más bajos de salinidad.

La relación entre los nutrientes orgánicos también presenta variaciones. La relación para DON: DOP tiende a ser baja, puede deberse a una mayor velocidad de remineralización y un grado alto de la recirculación del fósforo en comparación a la del nitrógeno (Torres et al., 2009). La relación de DOC: DON, donde se dan los valores más bajos (AAIW1, AAIW2, CDW, SASW2 y WSDW) hay mayor remineralización y corresponde con masas de agua profundas o que acaban de emerger. En DOC: DOP se observa más carbono acumulado con respecto al fósforo en las masas de agua subtropicales, correspondiendo a los ratios más altos. La comparación de los ratios de nutrientes inorgánicos obtenidos en nuestro estudio frente los obtenidos por Brea (2008) muestra que en N: P la relación en Brea (2008) tiende a ser menor que en los datos de este estudio, a excepción de N: P en SASW2 donde los valores en ambos estudios son similares. Por otro lado, N: Si tiene una relación similar en AAIW2 y al igual que en nuestros datos, un ratio ligeramente elevado. En SASW2 llama la atención la elevada relación que hay de N: Si, esto puede deberse a la presencia de un Bloom de diatomeas que provoca una limitación de silicato y un exceso de nitrato. En la relación de P: Si, los datos de nutrientes preformados son los mismos para SMW, AAIW2 y CDW. El resto de masas de agua con datos de nutrientes preformados presentan un ratio alto a excepción de CDW y WSDW.

#### 6. CONCLUSIONES

La descripción física de la zona de estudio en este trabajo ha permitido localizar la distribución de los nutrientes localizados en la BMC. La intrusión localizada en este estudio, confirmada gracias a Piola et al (2010) contribuye al mantenimiento de la alta productividad primaria cercana a la BMC. Una clasificación de las diferentes masas de agua permite una mejor interpretación a la hora de identificar la localización de nutrientes tanto inorgánicos como orgánicos en una zona o en otra. Por ello, el análisis OMP empleado para dicha clasificación ha servido como herramienta principal para la posterior localización de diferentes masas de agua formadas e influenciadas por la BMC. La clasificación de los nutrientes según la masa de agua es esencial para estudiar la zona donde la corriente de Brasil y la Corriente de las Malvinas confluyen. La comparación de nutrientes preformados con los de otro estudio (Brea, 2008) ha aportado semejanzas de los resultados en la misma zona de estudio. La diferencia de concentración de nutrientes en nuestro trabajo y el de Brea (2008) puede estar relacionada con que nuestros valores pueden englobar un porcentaje de otras masas de agua, lo que hará que dichas concentraciones se desvíen por arriba o por abajo, dependiendo si esa masa de agua es más concentrada o diluida. Gracias a los datos de nutrientes preformados, las masas de agua HSUR y SASW que se forman en la zona de estudio han sido localizadas teniendo de referencia los resultados de estudios anteriores. Las proporciones de nutrientes orgánicos C/N/P sugieren remineralización de materia orgánica en la BMC. En este trabajo se ha conseguido obtener una estimación óptima de los valores de nutrientes orgánicos disueltos para las distintas masas de agua, así como un análisis de los datos para la interpretación de las relaciones de nutrientes.

De cara al futuro, tres posibles avances para este tipo de estudios, serían: 1) La realización del análisis OMP extendido, donde los procesos biogeoquímicos se tienen en cuenta. 2) La evaluación anual o estacional del transporte de nutrientes a través de las corrientes límite a lo largo del margen oeste del Atlántico para tener una recopilación de datos más amplia. 3) Estudio de la campaña VADERETRO-BMC para ver si los resultados obtenidos son los mismos que en este trabajo.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Braga, E. S., Chiozzini, V. C., Berbel, G. B., Maluf, J. C., Aguiar, V. M., Charo, M. & Eichler, B. B. (2008). Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic continental shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter–summer aspects. Continental Shelf Research, 28(13), 1649-1661.
- Brandini, F. P., Boltovskoy, D., Piola, A., Kocmur, S., Röttgers, R., Cesar Abreu, P., & Mendes Lopes, R. (2000). Multiannual trends in fronts and distribution of nutrients and chlorophyll in the southwestern Atlantic (30-62°S). Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 47(6), 1015–1033. https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00075-8
- Brea, S., Álvarez-Salgado, X. A., Álvarez, M., Pérez, F. F., Mémery, L., Mercier, H., & Messias, M. J. (2004). Nutrient mineralization rates and ratios in the eastern South Atlantic. Journal of Geophysical Research C: Oceans, 109(5), 1–15. https://doi.org/10.1029/2003JC002051
- Brea, S. (2008). Circulación, mezcla, ventilación y mineralizacion de las aguas del Atlantico Sur (Doctoral dissertation, Universidade de Vigo).
- Broecker, W. S., Takahashi, T., & Takahashi, T. (1985). Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. Journal of Geophysical Research: Oceans, 90(C4), 6925-6939.Bronk, D. A. (2002). Dynamics of DON. Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, 384, p153-247
- Bronk, D. A. (2002). Dynamics of DON. Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, 384, p153-247
- Dafner, E. V. (2016). An assessment of analytical performance of dissolved organic nitrogen and dissolved organic phosphorus analyses in marine environments: a review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 96(12), 1188– 1212. https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1246662
- De Souza, R. B., Mata, M. M., Garcia, C. A. E., Kampel, M., Oliveira, E. N., & Lorenzzetti, J. A. (2006). Multi-sensor satellite and in situ measurements of a warm core ocean eddy south of the Brazil-Malvinas Confluence region. Remote Sensing of Environment, 100(1), 52–66. https://doi.org/10.1016/j.rse.2005.09.018
- Druffel, E. R., Williams, P. M., Bauer, J. E., & Ertel, J. R. (1992). Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. Journal of Geophysical Research: Oceans, 97(C10), 15639-15659
- Dugdale, R. C., & Goering, J. J. (1967). Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. Limnology and oceanography, 12(2), 196-206.
- Edmond, J. M., Jacobs, S. S., Gordon, A. L., Mantyla, A. W., & Weiss, R. F. (1979). Water column anomalies in dissolved silica over opaline pelagic sediments and the origin of the deep silica maximum. Journal of Geophysical Research: Oceans, 84(C12), 7809-7826.
- Gordon, A. L. (1989). Brazil-Malvinas Confluence–1984. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 36(3), 359-384.

- Grasshoff, K., Kremling, K., & Ehrhardt, M. (2009). Methods of seawater analysis. John Wiley & Sons.
- Jackson, G. A., & Williams, P. M. (1985). Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling. Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers, 32(2), 223–235. https://doi.org/10.1016/0198-0149(85)90030-5
- Jullion, L., Heywood, K. J., Garabato, N., Alberto, C., & Stevens, D. (2010). Circulation and water mass modification in the Brazil-Malvinas confluence. Journal of Physical Oceanography, 40, 845–864. https://doi.org/10.1175/2009JPO4174.1
- Karstensen, J., & Tomczak, M. (1998). Age determination of mixed water masses using CFC and oxygen data. Journal of Geophysical Research: Oceans, 103(C9), 18599-18609. https:/doi.org/10.1029/98JC00889
- Karstensen, J., & Tomczak, M. (1999). Manual for OMP Analysis Package for MATLAB, version 2.0.
- Mather, R. L., Reynolds, S. E., Wolff, G. A., Williams, R. G., Torres-Valdes, S., Woodward, E. M. S., ... & Achterberg, E. P. (2008). Phosphorus cycling in the North and South Atlantic Ocean subtropical gyres. Nature Geoscience, 1(7), 439. https://doi.org/10.1038/ngeo232.
- Mémery, L., Arhan, M., Alvarez-Salgado, X. A., Messias, M. J., Mercier, H., Castro, C. G., & Rios, A. F. (2000). The water masses along the western boundary of the south and equatorial Atlantic. Progress in Oceanography, 47(1), 69-98. https://doi.org/10.1016/S0079-6611(00)00032-X
- Möller, O. O., Piola, A. R., Freitas, A. C., & Campos, E. J. D. (2008). The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. Continental Shelf Research, 28(13), 1607–1624. https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.03.012
- Negri, R. M., Carreto, J. I., & Benavides, H. R. (1986). Algunas características del florecimiento del fitoplancton en el frente del Río de la Plata. I. Los sistemas nutritivos.
- Orsi, A. H., Whitworth, T., & Nowlin, W. D. (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. Deep-Sea Research Part I, 42(5), 641–673. https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W
- Piola, A. R., & Georgi, D. T. (1982). Circumpolar properties of Antarctic intermediate water and Subantarctic Mode Water. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 29(6), 687-711
- Piola, A. R., Campos, E. J., Möller, O. O., Charo, M., & Martinez, C. (2000). Subtropical shelf front off eastern South America. Journal of Geophysical Research: Oceans, 105(C3), 6565-6578.
- Piola, A. R., & Falabella, V. (2009). El mar patagónico. Atlas del Mar Patagónico: especies y espacios. Buenos Aires. Wildlife Conservation Society y Birdlife Internacional, 54-75.

- Piola, A. R., Martinez Avellaneda, N., Guerrero, R. A., Jard'on, F. P., Palma, E. D., Romero, S. I.(2010). Malvinas-slope water intrusions on the northern Patagonia continental shelf. Ocean Science Discussions, 6, 345–359. https:// 10.5194/osd-6-2939-2009
- Provost, C., Escoffier, C., Maamaattuaiahutapu, K., Kartavtseff, A., & Garcon, V. (1999). Subtropical mode waters in the South Atlantic Ocean. Journal of Geophysical Research, 104(C9), 21,033-21,049. https://doi.org/10.1029/1999JC900049
- *Reid, J. L. (1989). On the total geostrophic circulation of the South Atlantic Ocean: flow patterns, tracers, and transports, Prog. Oceanogr., 23, 149–244.*
- Saraceno, M., Provost, C., Piola, A. R., Bava, J., & Gagliardini, A. (2004). Brazil Malvinas Frontal System as seen from 9 years of advanced very high resolution radiometer data. Journal of Geophysical Research: Oceans, 109(C5). https:// 10.1029/2003JC002127
- Siegel, D. A., Maritorena, S., Nelson, N. B., Hansell, D. A., & Lorenzi-Kayser, M. (2002). Global distribution and dynamics of colored dissolved and detrital organic materials. Journal of Geophysical Research: Oceans, 107(C12), 21-1-21–14. https://doi.org/10.1029/2001JC000965
- Stramma, L., & Peterson, R. G. (1990). The South Atlantic Current. Journal of Physical Oceanography, 20(6), 846-859. https://doi.org/10.1175/1520 0485(1990)020<0846:TSAC>2.0.CO;2
- Stramma, L., & England, M. (1999). On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. Journal of Geophysical Research: Oceans, 104(C9), 20863-20883. 10.1029/1999JC900139. https://doi.org/10.1017/S0025315400032185
- Tomczak, M. (1981). A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. Progress in Oceanography, 10(3), 147-171. https://doi.org/10.1016/0079-6611(81)90010-0
- Tomczak, M. (1999). Some historical, theoretical and applied aspects of quantitative water mass analysis. Journal of Marine Research, 57(2), 275-303. https://doi.org/10.1357/002224099321618227
- Torres-López, S., X. A. Álvarez-Salgado, R. A. Varela. (2005). 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.
- Torres-Valdés, S., Roussenov, V. M., Sanders, R., Reynolds, S., Pan, X., Mather, R., ... Williams, R. G. (2009). Distribution of dissolved organic nutrients and their effect on export production over the Atlantic Ocean. Global Biogeochemical Cycles, 23(4), 1–16. https://doi.org/10.1029/2008GB003389
- Turner, R. E., Qureshi, N., Rabalais, N. N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R. F., & Cope, J. (1998). Fluctuating silicate: nitrate ratios and coastal plankton food webs. Proceedings of the National Academy of Sciences, 95(22), 13048-13051.
- Vanicek, M., & Siedler, G. (2002). Zonal fluxes in the deep water layers of the western South Atlantic Ocean. Journal of Physical Oceanography, 32(8), 2205-2235.

https://doi.org/10.1175/1520-0485(2002)032<2205:ZFITDW>

- Vidal, M., Duarte, C. M., & Agusti, S. (1999). Dissolved organic nitrogen and phosphorus pools and fluxes in the central Atlantic Ocean. Limnology and Oceanography, 44(1), https://doi.org/106-115. 10.4319/lo.1999.44.1.0106
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N., & Tanoue, E. (2008). Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). Limnology and Oceanography, 53(5), 1900-1908. https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5.1900
- Yentsch, C. S., & Menzel, D. W. (1963). A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, 10(3), 221–231. https://doi.org/10.1016/0011-7471(63)90358-9

## 8. ANEXO

Tabla A1. Resumen de los datos obtenidos con respecto al cálculo de los ratios y de las concentraciones de los nutrientes inorgánicos y orgánicos presentes en el estudio en las masas de agua localizadas. Se han seleccionado las muestras que tengan el 60%, el 80% y el 100% (este porcentaje corresponde a los datos de Brea, 2008) de la masa de agua correspondiente.

	60%			80% 10			100%		60%				100%		
SMW NO₃ SiO₄ <sup>4+</sup> DOC DON DOP	Promedio 2,5 0,22 1.95 113.1 3.8 0.28	D.E 5.53 0.26 1.75 30.6 1.6 0.23	Nº muestra	Promedio 9,6 0.5 3,2 110 4,13 0.28	D.E 12,8 0.6 3,4 2.4 0.95 0.01	Nº muestra	Promedio 0.59 0.14 1.1	AAIW2 NO₃ SiO₄ <sup>4-</sup> DOC DON DOP	Promedio 34.5 1.95 19.45 61.9 17.8 1.14	D.E 4.9 0.17 5.4 8.9 7.7 0.16	Nº muestra	Promedio 34.5 1.95 17.8	D.E 4.7 0.14 4.28	Nº muestra	Promedio 29.0 1.9 16.3
N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP STMW	8,22 1.21 0.13 32.81 565.18 17.20 Promedio	4.87 1.17 0.07 12.50 455.99 11.86 D.E	50 50 13 13 13 13 N <sup>g</sup> muestra	12.44 2.22 0.14 27.32 370.83 13.96 Promedio	9.56 2.21 0.05 5.72 21.27 3.70 D.E	7 7 2 2 2 № muestra	4.21 0.53 0.12 Promedio	N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP CDW	17.59 1.86 0.17 4.12 56.85 15.23 Promedio	1.84 0.41 0.02 1.60 8.37 4.81 D.E	44 44 7 7 7 7 № muestra	17.66 1.98 0.11 Promedio	1.87 0.27 0.01 D.E	4 4 4 № muestra	15.26 1.77 0.11 Promedio
NO₃ PO₄ SiO₄ <sup>+-</sup> DOC DON DOP	1.6 0.22 0.93 93.0 3.4 0.28	2.1 0.26 0,41 7.3 0.16 0.09					0.08 0.08 1.4	NO₃ PO₄ SiO₄ <sup>4-</sup> DOC DON DOP	44.5 2.4 63.05	4.1 0.26 11.6					40.0 2.8 111.2
N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	7.49 1.49 0,16 27.70 353.06 12.51	5.06 1.59 0.10 3.52 143.35 3.58	2 2 2 2 2 2	Promodio	DE	NIP pour sector	1 0.05 0.05	N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	18.92 0.72 0.03	1.43 0.11 0.00	26 26 26	Promodio	DE	N <sup>III</sup> mussle	14.28 0.35 0.025
NO₃ PO₄ SiO₄ <sup>4-</sup> DOC DON DOP	13.3 0.8 3.3 94.5 6.9 0.50	3.7 0.17 1.09 20.3 3.5 0.20	IN- HIGGSU	14.5 0.87 3.5 61.8 7.5 0.53	2.25 0.11 0.65 5.06 4.23 0.25		18.0 1.2 5.2	NO₃ PO₄ SiO₄ <sup>4</sup> DOC DON DOP	2.4 0.68 1.20 100.8 5.2 0.60	2.7 0.19 1.11 15.4 2.4 0.37	IN HUBSU	2.15 0.38 0.48 106.2 6.3 0.8	4.24 0.3 0.36 17.4 2.47 0.41	n-mussu	24.6 0.36 1.24
N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	16.40 4.10 0.25 12.78 13.66 Promodia	1.92 0.49 0.02 6.24 68.39 3.70	35 35 6 6 6	16.80 4.15 0.24 11.02 139.66 13.91	1.69 0.39 0.02 6.94 75.15 4.37	20 20 20 4 4 4	15 3.46 0.23	N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	5.51 3.12 0.63 21.58 214.16 10.55 Promodia	3.82 3.96 0.61 8.58 126.91 6.98	27 27 27 7 7 7	3.54 3.64 0.95 17.18 156.10 8.81	3.64 3.84 0.51 4.16 75.03 2.59	8 8 4 4 4	68.3 19.83 0.30
ND₃ PD₄ SiD₄ <sup>4+</sup> DOC DON DOP	1.6 0.22 1.2 57.8 3.4 0.28	1.50 0.08 0.42 9.1 0.6 0.10		2.6	0.6		0.2 1.6	NO <sub>3</sub> PO₄ SiO₄ <sup>4+</sup> DOC DON DOP	24.9 1.4 4.7 75.2 9.3 0.76	6.6 0.32 2.8 14.08 5.4 0.44		23.2 3.8 80.1 16.7 1.43	6.4 1.45 1.9 9.7 6.25 0.5	0.36	27.3 1.6 5.3
N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	5.91 1.31 0.20 27.29 412.04 16.53 Promedia	4.58 1.11 0.05 8.35 281.24 13.08 D.E	23 23 23 11 11 11 11 N <sup>g</sup> muestri	8.45 1.33 0.15 Promedio	0.71 0.20 0.01 D.E	2 2 2 N <sup>g</sup> muestra	0.125 Promedio	N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	17.00 8.95 0.53 11.22 145.60 14.26 Promedia	1.95 8.47 0.48 7.58 143.51 9.17 D.E	86 86 29 32 26 № muestra	16.04 7.75 0.49 5.37 62.11 11.08 Promedio	1.32 5.33 0.38 2.15 23.98 3.00 D.E	16 16 5 5 5 5 N <sup>g</sup> muestra	17.06 5.15 0.30
NO₃ PO₄ SiO₄ <sup>4*</sup> DOC DON DOP	32.1 1.8 11.2 62.9 15.2 0.95	5.2 0.30 3.6 12.3 6.8 0.23					36.0 2.4 7.1	NO₃ PO₄ SiO₄ <sup>4-</sup> DOC DON DOP	40.6 2.3 69.8 72.7 15.5 1.1	5.3 0.04 28.3 11.7 1.7 0.15		42.1 2.3 63.2 60.7 15.2 1.2	5.2 0.02 22.7 NA NA NA		29.0 1.9 136.0
N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	17.49 2.98 0.17 5.47 77.87 15.31	1.83 0.47 0.02 2.53 16.90 6.45	24 24 24 3 4 3				15 5.07 0.33	N:P N:Si P:Si DOC:DON DOC:DOP DON:DOP	17.68 0.66 0.03 4.75 67.23 14.14	2.10 0.24 0.01 1.11 18.11 2.34	11 11 3 3 3	18.34 0.73 0.04 62.11 11.80	2.05 0.24 0.00 23.98 3.00	6 6 5 5	15.26 0.21 0.01



Figura A1. Intrusiones localizadas en la zona de estudio. Las estaciones 7,40,41,42 y 43 son las representadas en el diagrama T-S. A) zona de estudio B) Estaciones seleccionadas C) Diagrama T-S con las estaciones seleccionadas D) Diagrama T-S con las estaciones seleccionadas frente el oxígeno

		SMW	STMW	HSUR	SACW	AAIW1	AAIW2	CDW	SASW1	SASW2	WSDW
						N	l: P				
SMW		-	0.87	< 0.001	4.67	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.009	< 0.001	< 0.001
STMW	-	0.85	-	0.24	0.73	0.21	0.21	0.19	0.067	0.22	0.20
HSUR		< 0.00 1	0.25	-	< 0.001	0.03	0.006	< 0.001	< 0.001	0.12	0.09
SACW		0.73	0.89	< 0.001	-	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.73	< 0.001	< 0.001
AAIW1	N: Si	< 0.00 1	0.41	< 0.001	< 0.001	-	0.83	0.003	< 0.001	0.27	0.80
AAIW2		< 0.001	0.80	< 0.001	0.03	< 0.001	-	0.001	< 0.001	0.09	0.90
CDW		0.005	0.61	< 0.001	0.01	< 0.001	< 0.001	-	< 0.001	< 0.001	0.09
SASW1		0.02	0.35	0.21	0.03	0.85	0.11	0.004	-	< 0.001	< 0.001
SASW2		< 0.00 1	0.02	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	-	0.33
WSDW		0.003	0.60	< 0.001	0.01	< 0.001	< 0.001	0.45	0.003	< 0.001	-
		SMW	STMW	HSUR	SACW	AAIW1	AAIW2	CDW	SASW1	SASW2	WSDW
						P	: Si				
SMW		-	0.72	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.02	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
STMW		0.30	-	0.44	0.7	0.9	0.6	0.32	0.006	0.04	0.32
HSUR		0.34	0.73	-	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.003	< 0.001	< 0.001
SACW		0.89	0.41	0.50	-	0.02	< 0.001	< 0.001	0.001	< 0.001	< 0.001
AAIW1	DON:	0.71	0.58	0.71	0.82	-	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
AAIW2	DOP	0.60	0.46	0.52	0.76	0.98	-	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
CDW		-	-	-	-	-	-	-	< 0.001	< 0.001	0.70
SASW1		0.13	0.62	0.33	0.22	0.35	0.17	-	-	0.46	< 0.001
SASW2		0.44	0.62	0.80	0.60	0.81	0.70	-	0.26	-	< 0.001
WSDW		0.44	0.64	0.82	0.57	0.79	0.64	-	0.26	0.95	-
		SMW	STMW	HSUR	SACW	AAIW1	AAIW2	CDW	SASW1	SASW2	WSDW
						DOC	: DOP				
SMW		-	0.24	0.008	0.32	0.002	0.001	-	0.02	0.006	0.002
STMW		0.27	-	0.30	0.68	0.22	0.20	-	0.37	0.27	0.21
HSUR		< 0.001	0.01	-	0.01	0.02	0.01	-	0.37	0.65	0.02
SACW		0.21	0.91	0.001	-	0.002	0.002	-	0.06	0.01	0.002
AAIW1	DOC:	< 0.001	0.02	0.04	< 0.001	-	0.08	-	0.03	0.01	0.47
AAIW2	DON	< 0.001	0.05	0.02	< 0.001	0.46	-	-	0.01	0.001	0.42
CDW		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SASW1		0.03	0.2	0.06	0.18	0.002	0.01	-	-	0.23	0.02
SASW2		< 0.001	0.04	0.6	3.7-05	0.02	< 0.001	-	0.01	-	0.007
WSDW		<	0.05	0.02	2.8-06	0.68	0.5	-	0.002	< 0.001	-

Tabla A2. T-Student (p-valor < 0.05) de las relaciones de nutrientes, entre las distintas masas de agua. Se ha tenido en cuenta el ratio de nutrientes inorgánicos N: P, N: Si, P: Si y el ratio de nutrientes orgánicos DON: DOP, DOC: DOP, DOC: DON localizados en cada masa de agua presente en la zona de estudio.