



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Intercambio aire-mar de dióxido de carbono en la región mediterránea del Golfo de León

Màxim Riera Lorente

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# **INTERCAMBIO AIRE-MAR DE DIÓXIDO DE CARBONO EN LA REGIÓN MEDITERRÁNEA DEL GOLFO DE LEÓN**

**Programa de Doctorado de Ciencias del Mar**

Memoria presentada por Màxim Riera Lorente para optar al grado  
de doctor por la Universitat de Barcelona

Doctorando  
Màxim Riera Lorente

Director  
Jordi Flos Bassols

Directora  
Montserrat Vidal Barcelona

Departament de Biologia Evolutiva, Ecologia i Ciències Ambientals –  
Secció d'Ecologia (Facultat de Biologia)



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA



**A la iaia Carmen que ha llevat àncores,  
a la Jana que ha posat proa a la nostra illa**







# Agradecimientos

La que tenéis en vuestras manos ha sido una tesis complicada y dura. Apenas ha habido apoyo económico detrás y ha sido realizada prácticamente durante mi tiempo libre de los últimos cuatro años. Pero esta tesis ha llegado a su fin, a pesar de parecer una empresa en contra del sentido común. Y ha llegado el punto de agradecer que tal locura haya llegado a buen puerto.

Primer de tot, vull agrair a la família més propera. Pare, Mare, àvies que ja no hi sou, Marina, gràcies pel suport, tant moral com vital d'aquests darrers anys, no tinc clar com hagués subsistit sense la vostra ajuda. Sergi, gràcies sobretot pels ànims i la visió positivista en el bon final d'aquesta tesi. Aina, t'ha tocat compartir amb mi aquests darrers mesos, on sóc conscient de les grans dosis de paciència gastada, i Jana, si algun dia llegeixes això, sabràs que has estat un dels puntals que ha fet possible aquest desenllaç. Gràcies de tot cor a les dues.

Jefes, Jordi i Montse, gràcies. Gràcies per donar-me l'oportunitat de banyar-me en el món científic i per confiar en mi. Jordi, merci per permetre'm ara fa set anys, embarcar-me al Caribdis amb el Carles (que també et mereixes un bon agraïment), i iniciar-me així en la recerca oceanogràfica. Però, on més vaig madurar en l'oceanografia va ser a les grans campanyes transoceàniques, com la de Malaspina, en les que vaig comptar amb el teu vot de confiança Montse, i espero no haver-te decebut. En aquest viatge, tinc bons records per la tripulació local del meu petit buc, el Carles, la Gemma, la Irene, l'Elena... També pels companys i companyes del meu port de partida i recalada, la gent del departament. Núria de Castro, Eneko, Sílvia, Pablo, Pols, Anna, Neus (i molta més gent que m'estic deixant per no allargar 100 pàgines més la tesi) gràcies per compartir amb mi penes i alegries, cursos, capbussades, converses i aventures vàries.

Com deia, vosaltres éreu el meu port, però mar endins, en aquelles campanyes transoceàniques també em vaig trobar bons refugis. Francesca, grazie mille per così tanto sentimento e forza. Sei stato una brava velista quando condividiamo corso e sei ancora così ora. Mackenzie! Buen amigo. Finalmente termino la tesis. No sé si nunca leerás esta página, pero espero poderte hacerte saber lo agradecido que te estoy por estos años que hemos compartido ciencia, trabajo y libre albedrío. Junto a Roy, también tengo un buen recuerdo a todas las personas (Lou Kost, sagresamba...) que paralelamente a mi tesis hicieron que no naufragara recordándome dónde estaba la costa de sotavento. Silviya, tú también has sido uno de los mejores faros marcándome dónde existía un tierra seca dónde recalcar de vez en cuando.

Pero volviendo a la tripulación del buque para cruzar el mar de la oceanografía, todos los compañeros de MALASPINA, CATARINA y FICARAM se merecen un puesto en estas líneas, para nombrar algunos, Laurins, Lara, Belén, Eva, Guillem, Massimo, Mar, Hugo, Anamari, Mery, Sarah, Fran, Arsenio, Tere, Antonio, Caterina, Albita, Íñigo, Cristina, Maria Carmen, Antón, Rafel, Sergio, Vanessa, Gemma, Pepe y muchísima gente más que no cabe en estas líneas. Con especial mención a Bieito, compañeiro de campaña e gran anfitrión.

También, quiero dar un agradecimiento especial al equipo de oceanología de Vigo. Toni, te estoy infinitamente agradecido por tu generosidad y paciencia, y sobretodo por tus conocimientos. Merche, a ti también te toca recibir las gracias, también has contribuido decisivamente a mi formación. Pero sobretodo, quiero tener un recuerdo especial para Aida, por haber sido una brillante jefa de campaña, y haber confiado en mi y en mi tesis casi más que yo, que a terra che sexa lixeira.

También aprovecho éstas líneas para agradecer a amigos y compañeros de casa, de mi pueblo Sant Andreu dentro de la gran ciudad de Barcelona. Natxy, Helio, Maite, Killu, Bea, Javi, Ana i molts més, amb els petits i petites que ja us acompanyen. Gràcies per la paciència que heu tingut amb mi aquests anys, per la meva manca de temps. També gràcies a la família no tan propera, que malgrat

no seguir en el día a día la meva tesi, sé que han acceptat la causa que no m'ha permès veure'ls més sovint. Y Los compañeros de una costa más lejana, los del máster de Oceanografía. Les tres Elis, Carles, Sofi, Fernando, Ruben, Vane, Marta, Carles, Viena... vosotros fuisteis los que dieron el primer empujón a mi barca.

Por otro lado, también quiero agradecer a la gente que ha colaborado directamente con esta tesis además del equipo de Vigo, Antonio G. Ramos y sobretodo Pep Coca, por todo el trabajo de satélites iniciado en 2009, y que no habéis parado de actualizar para que yo pudiera escribir los borradores de los artículos y esta tesis. Y también, un agradecimiento especial a Marta Álvarez por su amabilidad en la colaboración con nosotros para trabajar los datos de su campaña.

Y finalmente, queda agradecer a la tripulación y a los técnicos marinos de las campañas que han aportado más que datos a esta tesis. Tanto el proyecto FAMOSO (CTM2008-06261-C03) como el proyecto HOTMIX (CTM2011-30010-C02), financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad en el Plan Nacional de I+D.







# Índice de contenidos

|                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Índice de contenidos.....                                                                                             | 1   |
| Resumen.....                                                                                                          | 3   |
| Resum.....                                                                                                            | 5   |
| Abstract.....                                                                                                         | 7   |
| Parte I Introducción                                                                                                  |     |
| Capítulo 1 Introducción.....                                                                                          | 9   |
| 1.1 Papel de los océanos en el ciclo del carbono.....                                                                 | 11  |
| 1.2 Objetivos de la tesis.....                                                                                        | 16  |
| 1.3 Estructura de la tesis.....                                                                                       | 16  |
| Parte II Material y métodos                                                                                           |     |
| Capítulo 2 Material y métodos.....                                                                                    | 19  |
| 2.1 La zona de estudio.....                                                                                           | 21  |
| 2.2 Adquisición de datos oceanográficos.....                                                                          | 25  |
| 2.3 Adquisición de datos por satélite.....                                                                            | 28  |
| Parte III Resultados y discusión                                                                                      |     |
| Capítulo 3 Variación del intercambio de CO <sub>2</sub> a lo largo de las cuencas del Mediterráneo.....               | 31  |
| 3.1 Variabilidad espacial del CO <sub>2</sub> en el Mediterráneo.....                                                 | 33  |
| 3.2 Evolución histórica del Mediterráneo.....                                                                         | 38  |
| Capítulo 4 Ciclo estacional del intercambio de dióxido de carbono en el Golfo de León.....                            | 43  |
| 4.1 Descriptores de la variabilidad estacional.....                                                                   | 45  |
| 4.2 Factores que afectan la variación estacional de $f\text{CO}_2$ .....                                              | 51  |
| 4.3 Discusión de los resultados.....                                                                                  | 54  |
| Capítulo 5 Variabilidad del CO <sub>2</sub> durante la formación de agua profunda del Mediterráneo Noroccidental..... | 59  |
| 5.1 Datos observados.....                                                                                             | 62  |
| 5.2 Análisis de datos.....                                                                                            | 64  |
| 5.3 Discusión de los resultados.....                                                                                  | 72  |
| Parte IV Conclusiones                                                                                                 |     |
| Capítulo 6 Conclusiones.....                                                                                          | 77  |
| Parte V Bibliografía                                                                                                  |     |
| Capítulo 7 Bibliografía.....                                                                                          | 83  |
| Anexo I                                                                                                               |     |
| Obtención de datos de los sensores.....                                                                               | 101 |
| Anexo II                                                                                                              |     |
| Algoritmo FLOS80.....                                                                                                 | 111 |





# Resumen

Este estudio se enmarca dentro del trabajo de la comunidad científica para conocer y tener poder de predicción sobre el ciclo del carbono. Esta tesis se centra en el intercambio de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) entre la atmósfera y el océano en el Mediterráneo. El Mediterráneo es un mar marginal en la zona templada, cuya aportación a los flujos de  $\text{CO}_2$  globales ha sido probablemente infravalorada, junto a la aportación de otros mares marginales en zonas templadas.

A partir de los datos de cuatro campañas oceanográficas (proyecto FAMOSO y proyecto HOTMIX), se amplía la base de datos del intercambio de  $\text{CO}_2$  en el Mediterráneo y se estudian los factores de variación a diferentes escalas.

La contextualización de nuestros datos junto a los datos de otras campañas mediterráneas desde el 1999 hasta la actualidad ha permitido estimar la tasa anual de incremento de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en la cuenca oriental ( $2.3 \mu\text{atm}$ ) y occidental ( $1.3 \mu\text{atm}$ ).

La variabilidad de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el mar Mediterráneo muestra un gradiente longitudinal interrumpido por el efecto de diversos factores que actúan a nivel de subcuenca. El análisis masivo de los datos obtenidos por los sensores del buque de manera continua permite dilucidar que los factores físico-químicos (temperatura, salinidad y densidad del agua) son los que más covarían con la fugacidad del  $\text{CO}_2$ , aunque con diferencias entre subcuencas. Otras variables como la actividad fotosintética (medida como fluorescencia), la temperatura del aire, la humedad, la velocidad del viento o la batimetría afectan en proporciones muy distintas a la distribución del  $\text{CO}_2$  en función de la subcuenca.

El Golfo de León es una de las subcuencas del Mediterráneo con más complejidad debido a la formación de agua profunda que ocurre a finales de invierno. Hemos estudiado su ciclo estacional combinando datos obtenidos en el buque con datos obtenidos por satélite. El ciclo estacional no difiere demasiado del ciclo de otras zonas previamente estudiadas en la cuenca occidental del Mediterráneo. El valor máximo de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  ocurre en verano con  $430 \mu\text{atm}$ , y el valor mínimo se observa a finales de invierno durante el *bloom* de fitoplancton provocado por el afloramiento de nutrientes durante la formación de agua profunda. El gradiente de la fugacidad en este periodo llega a las  $-73 \mu\text{atm}$  que contrastan con las  $+0.5 \mu\text{atm}$  que se miden en la misma región unos días antes, durante la formación de agua profunda. Hemos identificado la temperatura y la combinación de variables físicas y biológicas (ecohidrodinámica) como principales causantes de la variabilidad del  $\text{CO}_2$  en la región, y hemos estudiado la evolución del efecto biológico en el ciclo estacional.

En el invierno tardío, la fugacidad y el gradiente del  $\text{CO}_2$  con la atmósfera presenta mucha heterogeneidad a nivel de submesoescala durante la formación de agua profunda y el consiguiente *bloom* fitoplanctónico. Se han usado las técnicas tradicionales en ecología como el análisis de componentes principales y un método de *clustering* novedoso para identificar las estructuras oceanográficas y biológicas que se forman en la región durante este periodo a partir de la temperatura, la densidad, la salinidad, el gradiente salino horizontal, la concentración de clorofila-*a* obtenida por satélite y la topografía dinámica obtenida, también, por satélite.

La relación entre las estructuras estudiadas ha permitido establecer la causa de la variabilidad de submesoescala del  $\text{CO}_2$ . En la zona de convección profunda, el gradiente de  $\text{CO}_2$  con la atmósfera está prácticamente equilibrado, mientras que en el margen de la estructura, la incipiente producción biológica produce un flujo de  $\text{CO}_2$  de  $-3.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . Las aguas en la periferia de la

convección profunda captan aún más carbono ( $-5.0 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) debido a la mayor estabilización de la columna (que permite una ligera acumulación de fitoplancton) y a la intensidad de viento (que aumenta la velocidad de intercambio entre la atmósfera y el océano). Cuando se estratifica la columna de agua, dos nuevas estructuras (diferenciadas por la cantidad de clorofila-*a*) resultan de la mezcla de las aguas de las tres estructuras de la fase previa. La estructura con más fitoplancton produce un gradiente de  $\text{CO}_2$  más negativo ( $-54 \text{ }\mu\text{atm}$ ), pero el flujo resultante es similar a ambas estructuras ( $-1.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) debido a la disminución de la intensidad del viento. En el estudio de estructuras, también se observó que las aguas de la plataforma continental, con poca concentración de clorofila-*a*, producían un gradiente ( $-74 \text{ }\mu\text{atm}$ ) y un flujo ( $-9.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) muy negativos.

Los patrones de variabilidad del  $\text{CO}_2$  ligados a estructuras oceanográficas también se observan en las otras zonas de formación de agua profunda del planeta, el Atlántico Norte y el Antártico. El uso de variables de satélite en nuestro estudio, puede permitir una mayor predicción en la captura y liberación de  $\text{CO}_2$  de estas regiones durante la formación de agua profunda.

# Resum

Aquest estudi s'emmarca dins del treball de la comunitat científica per a conèixer i tenir poder de predicció sobre el cicle del carboni. Aquesta tesi se centra en l'intercanvi de diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) entre l'atmosfera i l'oceà al Mediterrani. El Mediterrani és un mar marginal a la zona temperada, la seva aportació als fluxos de  $\text{CO}_2$  globals ha estat probablement infravalorada, junt amb l'aportació d'altres mars marginals en zones temperades.

A partir de les dades de quatre campanyes oceanogràfiques (projecte FAMOSO i projecte HOTMIX), s'amplia la base de dades de l'intercanvi de  $\text{CO}_2$  al Mediterrani i s'estudien els factors de variació a diferents escales.

La contextualització de les nostres dades junt amb les dades d'altres campanyes mediterrànies des del 1999 fins a l'actualitat ha permès estimar la taxa anual d'increment de la fugacitat del  $\text{CO}_2$  a la conca oriental ( $2.3 \mu\text{atm}$ ) i occidental ( $1.3 \mu\text{atm}$ ).

La variabilitat de la fugacitat del  $\text{CO}_2$  al mar Mediterrani mostra un gradient longitudinal interromput per l'efecte de diversos factors que actuen a escala de subconca. L'anàlisi massiva de dades obtingudes pels sensors del vaixell de manera contínua permet dilucidar que els factors fisicoquímics (temperatura, salinitat i densitat de l'aigua) són els que més covarien amb la fugacitat del  $\text{CO}_2$ , tot i que amb diferències entre subconques. Altres variables com l'activitat fotosintètica (mesurada com a fluorescència), la temperatura de l'aire, la humitat, la velocitat del vent o la batimetria afecten en proporcions molt diferents de la distribució del  $\text{CO}_2$  en funció de la subconca.

El Golf de Lleó és una de les subconques del Mediterrani amb més complexitat a causa de la formació d'aigua fonda que succeeix a finals d'hivern. Hem estudiat el seu cicle estacional combinant dades obtingudes al vaixell amb dades obtingudes per satèl·lit. El cicle estacional no és gaire diferent del cicle d'altres zones prèviament estudiades a la conca occidental del Mediterrani. El valor màxim de la fugacitat del  $\text{CO}_2$  succeeix a l'estiu amb  $430 \mu\text{atm}$ , i el valor mínim s'observa a finals d'hivern durant el *bloom* de fitoplàncton provocat per l'aflorament de nutrients durant la formació d'aigua fonda. El gradient de fugacitat en aquest període arriba a les  $-73 \mu\text{atm}$  que contrasten amb les  $+0.5 \mu\text{atm}$  que es mesuren a la mateixa regió uns dies abans, durant la formació d'aigua fonda. Hem identificat la temperatura i la combinació de variables físiques i biològiques (ecohidrodinàmica) com a principals causants de la variabilitat del  $\text{CO}_2$  a la regió, i hem estudiat l'evolució de l'efecte biològic en el cicle estacional.

A finals d'hivern, la fugacitat i el gradient de  $\text{CO}_2$  amb l'atmosfera presenta molta heterogeneïtat a nivell de submesoescala durant la formació d'aigua fonda i el consegüent *bloom* fitoplanctònic. S'han utilitzat les tècniques tradicionals d'ecologia com l'anàlisi de components principals i un mètode de *clustering* innovador per a identificar les estructures oceanogràfiques i biològiques que es formen a la regió durant aquest període a partir de la temperatura, la densitat, la salinitat, gradient salí horitzontal, la concentració de clorofil·la-*a* obtinguda per satèl·lit i la topografia dinàmica obtinguda, també, per satèl·lit.

La relació entre les estructures estudiades ha permès establir la causa de la variabilitat de submesoescala del  $\text{CO}_2$ . A la zona de convecció profunda, el gradient de  $\text{CO}_2$  amb l'atmosfera està pràcticament equilibrat, mentre que al marge de l'estructura, la incipient producció biològica produeix un flux  $\text{CO}_2$  de  $-3.4 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ . Les aigües a la perifèria de la convecció profunda capta encara més carboni ( $-5.0 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ) a causa de l'estabilització major de la columna (que permet una lleugera acumulació de fitoplàncton) i a la intensitat del vent (que augmenta la velocitat

d'intercanvi entre l'atmosfera i l'oceà). Quan s'estratifica la columna d'aigua, dues noves estructures (diferenciades per la quantitat de clorofil·la-*a*) resulten de la barreja de les aigües de les tres estructures de la fase prèvia. L'estructura amb més fitoplàncton produeix un gradient de CO<sub>2</sub> més negatiu ( $-54 \mu\text{atm}$ ), però el flux resultant és similar a ambdues estructures ( $-1.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) a causa de la disminució de la intensitat del vent. En l'estudi de les estructures, també es va observar que les aigües de la plataforma continental, amb poca concentració de clorofil·la-*a*, produïen un gradient ( $-74 \mu\text{atm}$ ) i un flux ( $-9.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) molt negatius.

Els patrons de variabilitat del CO<sub>2</sub> lligats a estructures oceanogràfiques també s'observen en altres zones de formació d'aigua fonda del planeta, l'Atlàntic Nord i l'Antàrtic. L'ús de variables de satèl·lit en el nostre estudi pot permetre una major predicció en la captura i alliberament de CO<sub>2</sub> d'aquestes regions durant la formació d'aigua fonda.

# Abstract

This study is part of the work of the scientific community to know and have predictive power on the carbon cycle. This thesis focuses on the exchange of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) between the atmosphere and ocean in the Mediterranean. The Mediterranean is a marginal sea in the temperate zone, whose contribution to global CO<sub>2</sub> fluxes has probably been underestimated, together with the contribution of other marginal seas in temperate zones.

From the data of four oceanographic campaigns (FAMOSO project and HOTMIX project), the CO<sub>2</sub> exchange database in the Mediterranean expands and variation factors are studied at different scales.

Contextualization of our data with data from other Mediterranean campaigns from 1999 to the present has allowed estimating the annual rate of increase of the CO<sub>2</sub> fugacity in the eastern (2.3  $\mu\text{atm}$ ) and western (1.3  $\mu\text{atm}$ ) basins.

The CO<sub>2</sub> fugacity variability in the Mediterranean shows a longitudinal gradient interrupted by the effect of several factors acting at a sub-basin level. The massive analysis of data collected continuously by the vessel sensors allows elucidate the physical-chemical factors (temperature, salinity and water density) are the ones that covary most with the CO<sub>2</sub> fugacity, although there are differences between sub-basins. Other variables such as the photosynthetic activity (measured as fluorescence), air temperature, humidity, wind speed or bathymetry affect CO<sub>2</sub> distribution in a very different proportion depending on the sub-basin.

Gulf of Lions is one of the sub-basins of the Mediterranean with more complexity due to the deep water formation that occurs in late winter. We have studied the seasonal cycle by combining data from the ship with satellite data. The seasonal cycle does not differ much from other areas previously studied in the western Mediterranean basin. The maximum value of the CO<sub>2</sub> fugacity occurs in summer with 430  $\mu\text{atm}$ , and the minimum value is observed in late winter during the phytoplankton bloom caused by the upwelling of nutrients during the formation of deep water. The gradient of the fugacity in this period reaches to  $-73 \mu\text{atm}$  contrasting with  $+0.5 \mu\text{atm}$  measured in the same region a few days before, during the deep water formation. We have identified the temperature and the combination of physical and biological variables (ecohydrodynamics) as the main cause of the CO<sub>2</sub> variability in the region and we have studied the evolution of the biological effect in the seasonal cycle.

In the late winter, fugacity and CO<sub>2</sub> gradient with the atmosphere presents much heterogeneity in a submesoscale level during deep water formation and the resulting phytoplankton bloom. We have used traditional techniques in ecology such as principal component analysis and a novel clustering method to identify oceanographic and biological structures formed in the region during this period from temperature, density, salinity, saline horizontal gradient, chlorophyll-*a* concentration obtained by satellite and dynamic topography obtained, also, by satellite.

The relationship between the studied structures has established the cause of the submesoscale CO<sub>2</sub> variability. In the deep convection area, CO<sub>2</sub> gradient with the atmosphere is practically balanced, while the margin of the structure, an incipient biological production produces a CO<sub>2</sub> flux of  $-3.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . The periphery waters of the deep convection capture more carbon ( $-5.0 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) due to the further stabilization of the column (allowing a slight accumulation of

## Abstract

phytoplankton) and intensity of wind (which increases the rate of exchange between atmosphere and ocean). When the water column stratifies, two new structures (differentiated by the amount of chlorophyll-*a*) result from the mixing of the waters of the three structures of the previous phase. The structure with more phytoplankton produces a more negative CO<sub>2</sub> gradient ( $-54 \mu\text{atm}$ ), but the resulting flux is similar to both structures ( $-1.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) due to the decrease in intensity of wind. In the study of structures, was also observed that the waters of the continental shelf, wit low chlorophyll-*a* concentration, produce a very negative gradient ( $-74 \mu\text{atm}$ ) and flux ( $-9.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ).

CO<sub>2</sub> variability patterns linked to oceanographic structures are also observed in other deep water formation areas of the planet, the North Atlantic and the Southern. The use of satellite variables in our study may allow a greater predictability in the capture and release of CO<sub>2</sub> in these regions during deep water formation.

# PARTE I INTRODUCCIÓN

## Capítulo 1

γηθόσυνος δ' οὔρῳ πέτασ' ἱστία δῖος Ὀδυσσεύς.  
αὐτὰρ ὁ πηδαλίῳ ἰθύνετο τεχνηέντως

**Ὅμηρος** (8ος αἰώνας πΧ) *Ὀδύσσεια*

Gozoso desplegó las velas el divinal Ulises y, sentándose,  
comenzó á regir hábilmente la balsa con el timón

**Homero** (Siglo VIII a. C.) *La Odisea*. Traducción por **Segalá y Estalella, L.** (1910).





## 1.1 Papel de los océanos en el ciclo del carbono

Desde el inicio de la era industrial, nuestro planeta ha sufrido un calentamiento progresivo debido a la acumulación de gases de efecto invernadero producidos por la actividad humana (Mann *et al.*, 1998). De estos gases de efecto invernadero, el que ha experimentado un mayor crecimiento en su concentración atmosférica es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Sundquist y Keeling, 2009).

Los mares y océanos son reguladores del clima de la Tierra debido al intercambio de calor con la atmósfera y a su papel en los ciclos biogeoquímicos globales (Levitus, 2000). De hecho, el conjunto de océanos han absorbido hasta un 30% de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono desde el inicio de la era industrial (Mikaloff Fletcher *et al.*, 2006; Le Quéré *et al.*, 2010), de manera que el océano profundo se ha convertido en el principal reservorio de carbono antropogénico (Sabine *et al.*, 2004).

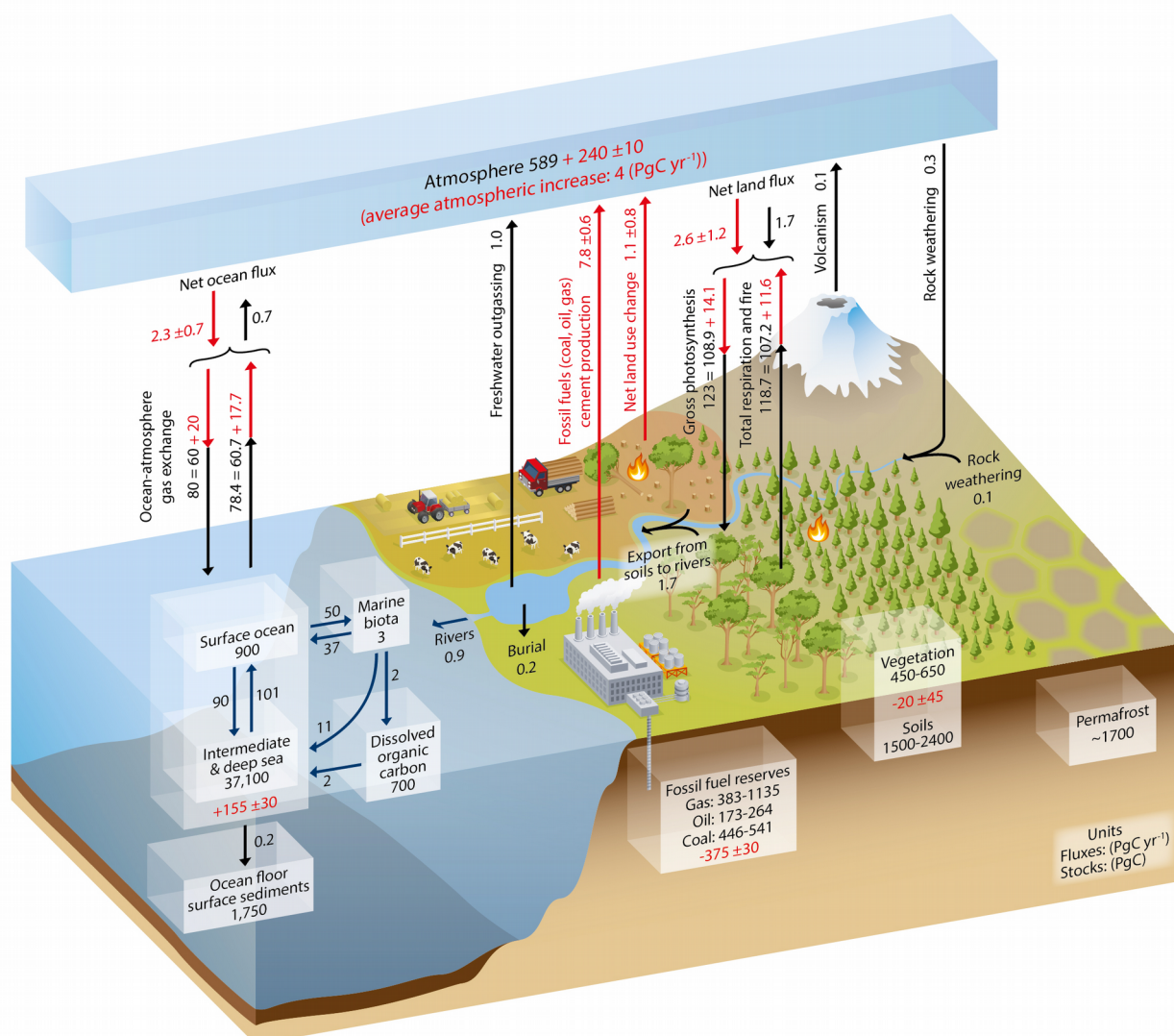


Figura 1.1: Esquema simplificado del ciclo global del carbono. Las cifras (en notación inglesa, lo que significa que la coma separa los miles y el punto los decimales) son Pg de carbono ( $1 \text{ PgC} = 10^{15} \text{ gC}$ ). Los valores en los cubos indican la cantidad de carbono acumulado en cada reservorio y los valores asociados a las flechas indican el flujo de carbono anual entre reservorios. En negro los valores preindustriales y en rojo los valores debidos a la actividad humana industrial. (IPCC, 2013)

La actividad humana ha modificado los flujos de carbono entre los repositorios del planeta, provocando que se acumule en la atmósfera y el océano, y se reduzca en la litosfera y en la vegetación terrestre (Figura 1.1).

Actualmente el océano global emite hasta  $78.4 \text{ PgC} \cdot \text{year}^{-1}$  y absorbe  $80 \text{ PgC} \cdot \text{year}^{-1}$ , por lo que el balance neto resulta en  $2.3 \pm 0.7 \text{ PgC} \cdot \text{year}^{-1}$ . El océano profundo es el principal reservorio de carbono del planeta almacenando casi 40000 PgC en distintas formas (IPCC, 2013).

Esta tesis, se centra en el flujo de carbono (en forma de intercambio de  $\text{CO}_2$ ) entre la atmósfera y el océano. Cuando una molécula de  $\text{CO}_2$  se diluye en el agua de mar, entra dentro del denominado equilibrio carbónico-carbonato. Primero, la molécula de  $\text{CO}_2$  reacciona con el agua hidratándose, y se obtiene ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), el cual se disocia en dos pasos en bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y en carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). La ecuación química resultante se resume en el siguiente equilibrio:



Estas reacciones de equilibrio ocurren en una escala de tiempo de segundos. El ácido carbónico, la forma más inestable, tiene una concentración 670 veces menor que la del dióxido de carbono. Por convención se suele sumar la concentración de las formas de la primera ionización (dióxido de carbono disuelto y ácido carbónico) y representarse como  $[\text{CO}_2^*]$  o  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  (Millero, 2006).

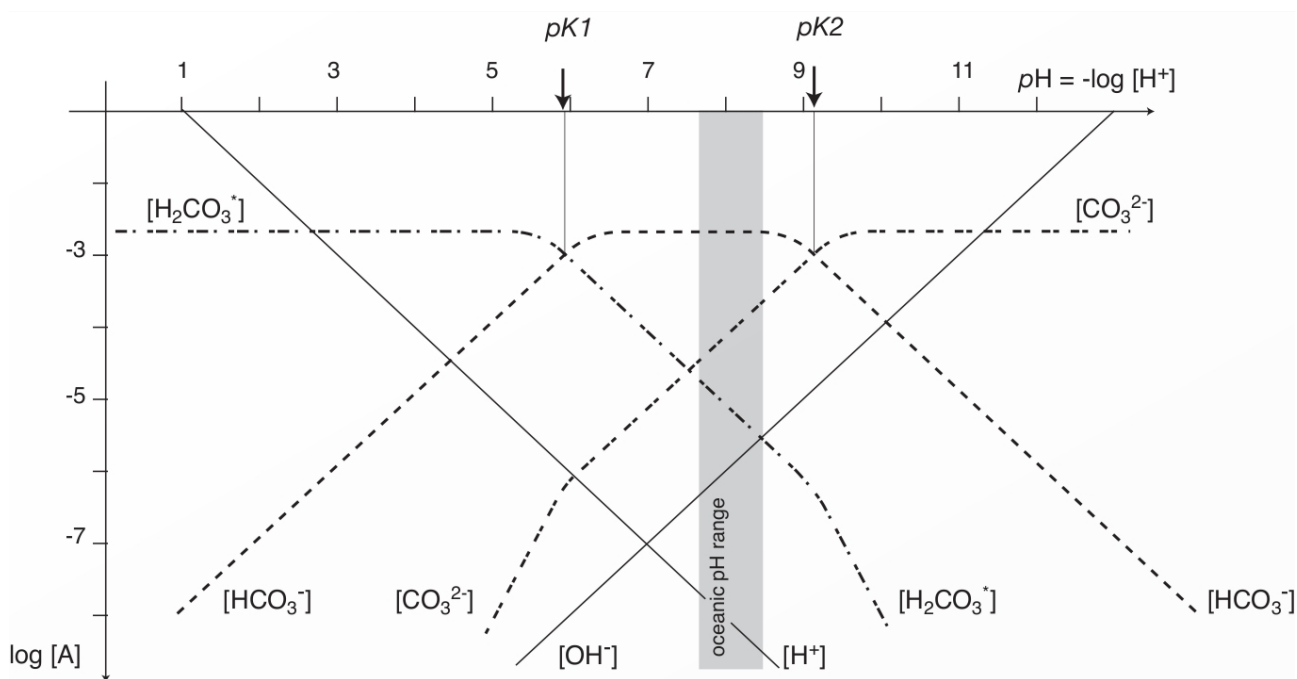


Figura 1.2: Concentraciones de las diferentes formas de carbono inorgánico disuelto en función del pH.  $\text{pK}_1$  y  $\text{pK}_2$  son el logaritmo con signo negativo de las constantes de disociación  $[-\log(k)]$ . El sombreado indica el rango de pH en los mares y océanos. (Sarmiento y Gruber, 2006)

Como se observa en la Figura 1.2, en condiciones típicas oceánicas, el bicarbonato es la especie química más abundante. Su concentración alcanza el 86.5% del carbono inorgánico disuelto, seguida por la concentración de carbonato que es un 13%. Finalmente, la concentración del dióxido de carbono (junto con el ácido carbónico) se limita al 0.5% (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001).

Cuándo el océano incorpora  $\text{CO}_2$  desencadena un reajuste en las concentraciones para mantener el equilibrio del sistema carbónico-carbonato. El resultado, una vez se ha llegado, al equilibrio (ecuación 1.1) es el aumento de la concentración de  $\text{CO}_2^*$  y de la concentración de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), a la vez que disminuye la concentración de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). También aumenta la

concentración de protones ( $H^+$ ), disminuyendo el pH, mientras que la alcalinidad del carbonato (la suma de las concentraciones de  $HCO_3^-$  y el doble de la concentración de  $CO_3^{2-}$ ) no varía porque no está directamente influida por la entrada de  $CO_2$  al agua (Wolf-Gladrow *et al.*, 2007).

Por consiguiente, cuando el océano retira carbono antropogénico, reduce la concentración de  $CO_2$  atmosférico, mitigando el calentamiento global. Pero, por otro lado, el aumento en la concentración de  $CO_2$  en el agua, reduce el pH, acidificando los mares y océanos, afectando a organismos marinos a varios niveles (Doney *et al.*, 2009).

Para calcular el intercambio de  $CO_2$  entre atmósfera y océano, se calcula la diferencia de la fracción molar ( $\chi CO_2$ ) o de la presión parcial de  $CO_2$  ( $pCO_2$ ) entre ambos medios. La  $\chi CO_2$  es la proporción de moles de  $CO_2$  respecto del total de moles en una parcela de fluido, y se suele medir en ppm<sup>1</sup>. La presión parcial de  $CO_2$  es la porción de presión a la que está sometido un compuesto gaseoso dentro de una mezcla de gases. Se calcula a partir de la fracción molar con la siguiente ecuación, y se suele medir en  $\mu atm$ <sup>2</sup>:

$$pCO_2 = \chi CO_2 \cdot p \quad (1.2)$$

donde  $p$  es la presión atmosférica en el caso de la superficie marina. Aunque, la presión parcial es correcta para gases ideales (gases compuestos por partículas que no interaccionan con otras partículas), el  $CO_2$  no se comporta como gas ideal. Por eso es recomendable usar la fugacidad ( $fCO_2$ ) que también se mide en  $\mu atm$ , y es una medida corregida de la presión parcial efectiva teniendo en cuenta el equilibrio químico, tanto en el agua como en el aire (Millero, 1995). Su cálculo está desarrollado en el Capítulo 2.

La diferencia entre la fugacidad del  $CO_2$  en el agua ( $fCO_2^{sw}$ ) y la fugacidad del  $CO_2$  en la atmósfera ( $fCO_2^{atm}$ ) nos indica el gradiente de  $CO_2$  ( $\Delta fCO_2$ ) entre ambos fluidos. Un  $\Delta fCO_2$  negativo implica que el océano está subsaturado de  $CO_2$  y el intercambio es desde la atmósfera hacia el océano, por lo que, en este caso, el océano actúa como sumidero de carbono. Por el contrario, el océano es una fuente de carbono (el flujo va desde el océano hacia la atmósfera) cuando el  $\Delta fCO_2$  es positivo.

La cantidad de  $CO_2$  que se intercambia por unidad de superficie y tiempo es el flujo de  $CO_2$  ( $FCO_2$ ). El gradiente de  $CO_2$  indica el sentido del  $FCO_2$ , pero su magnitud depende en mayor medida de la solubilidad del  $CO_2$  en el agua de mar y de la velocidad de transferencia ( $k$ ). La  $k$  depende de la difusión de la cantidad de movimiento en la superficie marina aproximada a partir de la velocidad del viento (Wanninkhof, 2014). El cálculo de la velocidad de transferencia y de la solubilidad del  $CO_2$  se desarrolla en detalle en el Capítulo 2.

A escala global, la variabilidad de la presión parcial del  $CO_2$  es mucho más reducida en la atmósfera que en el océano, por lo tanto, el gradiente de  $CO_2$  depende en gran medida de la variabilidad de la presión parcial del  $CO_2$  en el agua. Por esa razón, los esfuerzos científicos se focalizan en entender las variables ambientales que afectan a la distribución del carbono inorgánico disuelto en el océano. Estas variables dependen de procesos físicos y biogeoquímicos.

La temperatura es un factor determinante para la presión parcial del  $CO_2$ , ya que afecta a las constantes de disociación y de solubilidad del carbono inorgánico en el agua. Takahashi *et al.* (1993) obtiene de manera empírica un valor de  $0.0423 \pm 0.0002^\circ C^{-1}$  para la variación de presión parcial de  $CO_2$  respecto la temperatura ( $\partial \ln pCO_2^{sw} / \partial T$ ) en agua de mar isoquímica (evitando el efecto de la salinidad y la alcalinidad). Eso significa que si una parcela de agua de mar con la  $pCO_2$  en equilibrio con la atmósfera es calentada, la misma  $pCO_2$  sobresaturará el agua induciendo un

1 1 ppm = 1 parte por millón

2 1  $\mu atm$  =  $10^{-6}$  atm | 1 atm = 101325 Pa

gradiente positivo hacia la atmósfera. Por el contrario, si se enfría la parcela de agua, se producirá un gradiente negativo desde la atmósfera hacia el mar. La tasa calculada por Takahashi *et al.* (1993) se usa para conocer tanto la  $p\text{CO}_2$  como la  $f\text{CO}_2$  (Feely *et al.*, 2006) de una muestra de agua a una temperatura distinta (como en la ecuación 2.7 del Capítulo 2 ) o normalizar la  $p\text{CO}_2$  (Takahashi *et al.*, 2002) de varias muestras a una misma temperatura para facilitar la comparación entre ellas evitando las diferencias de temperatura (aplicado en el Capítulo 3 y en el Capítulo 4 ).

Varios procesos químicos y biológicos canalizan el ciclo del carbono en el océano transformando el carbono inorgánico en materia orgánica y viceversa, o también de forma disuelta a particulada y viceversa. Se conocen dos mecanismos que transportan el carbono en la columna de agua: la *bomba de solubilidad* y la *bomba biológica* (Volk y Hoffert, 1985).

La *bomba de solubilidad* es un proceso físico-químico que captura el  $\text{CO}_2$  en las regiones frías de los océanos, dónde convergen corrientes cálidas que se han enfriado, y, por consiguiente, han adquirido mayor capacidad para captar  $\text{CO}_2$ . En estas regiones suelen formarse aguas densas, de tal forma que el carbono queda secuestrado en el océano profundo dentro de la circulación termohalina. Alrededor del 20% del gradiente de carbono entre el océano superficial y el profundo es debido a la bomba de solubilidad (Sarmiento *et al.*, 1995). El tiempo de residencia del carbono dentro de la circulación termohalina es de siglos (Sarmiento y Gruber, 2006). El Atlántico Norte y el Antártico son las regiones más conocidas dónde se produce la bomba de solubilidad, aunque con el cambio climático se desconoce cuál puede ser su efectividad en el futuro próximo (Gerdes *et al.*, 2005).

El resto del gradiente de carbono entre el océano superficial y el profundo (el 80%) es previsiblemente debido a la *bomba biológica*, que es un proceso biogeoquímico, relacionado con la fotosíntesis/respiración y la síntesis/disolución de carbonato cálcico por parte de organismos marinos. La fotosíntesis retira el  $\text{CO}_2$  de las capas superficiales del océano (capa fótica) para producir materia orgánica, en forma particulada. Una parte de esta materia orgánica es respirada y reciclada en la capa fótica mediante el bucle microbiano y las redes tróficas, el resto de materia orgánica se hunde hacia aguas profundas mayoritariamente en forma de detrito (Ducklow *et al.*, 2001). En las capas profundas, la materia orgánica es remineralizada, liberando el carbono en forma inorgánica, acidificando el océano profundo (Orr *et al.*, 2005). Por otro lado, los organismos con esqueleto externo de carbonato de calcio (principalmente cocolitóforos, formaminíferos y pterópodos) retiran carbono en las capas fóticas para formar sus placas o conchas. Cuando sus esqueletos se hunden por debajo la lisoclina, se disuelven debido a la baja temperatura, la alta presión y el aumento de la solubilidad provocado por el aumento del  $\text{CO}_2$  producto de la respiración (Schiebel, 2002; Rost y Riebesell, 2004).

La complejidad del estudio de la variabilidad de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la superficie (modulada por diferentes procesos físicos, químicos y biológicos) produce una cierta imprecisión en los modelos climáticos de flujos de  $\text{CO}_2$  entre atmósfera y océano. Es necesario aumentar el conocimiento de la producción biológica, de la eficiencia de las *bombas de carbono* y del rol de los mares marginales y las zonas costeras para poder mejorar los modelos climáticos actuales (IPCC, 2013). Hay regiones y/o períodos especialmente dinámicos dónde son muy importantes los procesos a pequeñas escala espacial (Mahadevan *et al.*, 2004) y temporal (Mémery *et al.*, 2002; Watson *et al.*, 2011) para poder definir con menor incertidumbre los flujos de  $\text{CO}_2$ .

El Atlántico Norte es el mayor sumidero de  $\text{CO}_2$  del océano global. El ciclo estacional en esta región es importante, ya que la conexión de las capas profundas (ricas en carbono inorgánico disuelto) con la atmósfera en el momento de formación de agua profunda, emite grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ , pero estas emisiones son contrarrestadas por la alta producción biológica que desencadena

el aporte de nutrientes originado por el mismo fenómeno, junto a la mayor capacidad de las aguas de altas latitudes para captar CO<sub>2</sub> (Olsen *et al.*, 2008; Watson *et al.*, 2009; Metzl *et al.*, 2010). Por otro lado, la surgencia de aguas profundas en el ecuador caracteriza a estas zonas como fuentes oceánicas de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera, especialmente el Pacífico Ecuatorial, donde la emisión de CO<sub>2</sub> es superior a la producción fotosintética y la mayor temperatura de las aguas disminuye la capacidad de absorción del CO<sub>2</sub> atmosférico (Feely *et al.*, 2006).

Esta variación latitudinal se puede observar en Takahashi *et al.* (2009) donde se presenta una climatología de referencia muy completa mostrando el mapa del océano global con los flujos de CO<sub>2</sub> en una resolución de 4° × 5° (latitud × longitud). La climatología usa 3 millones de medidas desde 1970 a 2007 para mostrar la distribución de presión parcial de CO<sub>2</sub> para el año 2000. También especifica que la  $p\text{CO}_2$  aumenta a una tasa entre  $1.2 \pm 0.5 \mu\text{atm}\cdot\text{year}^{-1}$  y  $2.1 \pm 0.4 \mu\text{atm}\cdot\text{year}^{-1}$  según la cuenca, lo que significa una tasa media de  $1.5 \mu\text{atm}\cdot\text{year}^{-1}$ , que ha sido corroborada por Zeng *et al.* (2014). La climatología más reciente es la presentada en Zeng *et al.* (2015), con una resolución de 1° × 1°. En este caso, el modelo se calcula a partir de redes neuronales, con datos desde 1990 a 2011. Ambas climatologías coinciden en apuntar determinadas zonas como fuentes intensas de CO<sub>2</sub> y otras como sumideros de CO<sub>2</sub>. El océano Atlántico absorbe la mayor parte del CO<sub>2</sub> que entra al océano (41%), a pesar de ocupar el 23.5% del área global oceánica, mientras que el océano Pacífico ocupando el 49% de la superficie marina del planeta, sólo absorbe el 18% del CO<sub>2</sub> total, excepto cuando se encuentra en condiciones intensas de El Niño, momento en el que el Pacífico absorbe tanto CO<sub>2</sub> como el Atlántico Norte y Sur (Feely *et al.*, 2001).

Sin embargo, los modelos climáticos a escala global suelen carecer de datos y de buenas estimas en las zonas costeras y en los mares marginales. A pesar de su reducida superficie en el océano global, estas zonas intercambian más CO<sub>2</sub> por área que las grandes regiones oceánicas, con una distribución de fugacidad y de flujos de CO<sub>2</sub> bastante compleja (Borges *et al.*, 2005). En general, los mares marginales y zonas costeras de latitudes medio-altas tienen un balance neto anual negativo, por lo que significa que son sumideros de carbono; por otro lado, las zonas costeras situadas a bajas latitudes resultan ser fuentes de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Cai *et al.*, 2006; Laruelle *et al.*, 2010).

El mar Mediterráneo es un mar marginal en latitudes medias donde los modelos globales probablemente subestimen el intercambio de CO<sub>2</sub>. Comparado con otras zonas del planeta, hay pocos muestreos del intercambio de CO<sub>2</sub> en las aguas del Mediterráneo (Bethoux *et al.*, 1999; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014). Los estudios del sistema carbónico carbonato en el Mediterráneo revelan una alcalinidad más elevada que el resto del océano global (Schneider *et al.*, 2007; Rivaro *et al.*, 2010; Touratier *et al.*, 2012; Álvarez *et al.*, 2014), lo que otorga mayor potencial para la absorción de carbono antropogénico (Touratier y Goyet, 2004). Así lo indican los pocos modelos centrados en el Mediterráneo.

La primera climatología de flujos de CO<sub>2</sub> en el Mediterráneo se mostró en D'ortenzio *et al.* (2008). El modelo y su generalización a varias décadas (Taillandier *et al.*, 2012) muestran que la cuenca oriental tiene valores más altos de presión parcial de CO<sub>2</sub> que la cuenca occidental. El modelo de flujos, y otros estudios sobre muestras de carbono discretas (Louanchi *et al.*, 2009; Gemayel *et al.*, 2015) permiten afirmar un aumento de la concentración de carbono en el Mediterráneo en las últimas décadas. El modelo de penetración de carbono antropogénico de Palmieri *et al.* (2015) calcula una tasa de acumulación de carbono antropogénico de  $4.0 \text{ TgC}\cdot\text{year}^{-1}$ .

Las aguas mediterráneas, a pesar de tener una media anual positiva de gradiente de CO<sub>2</sub> (que indica sobresaturación de CO<sub>2</sub> en el mar), anualmente es un sumidero muy importante de carbono debido los intensos vientos en los periodos de subsaturación (Álvarez *et al.*, 2005; Schneider *et al.*, 2010).

A pesar de estas cifras anuales, la poca densidad de datos en el Mediterráneo en comparación con otras áreas oceánicas, invita a ampliar los muestreos para aumentar el conocimiento de los flujos de este mar (Copin-Montégut, 1993; Bethoux *et al.*, 1999; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014). A nivel físico, el Mediterráneo se comporta como un océano, con formación de aguas densas y circulación termohalina profunda (Millot, 1991). A nivel biogeoquímico, también se observa una alta complejidad, especialmente en el fenómeno de formación de agua profunda en el Golfo de León (Severin *et al.*, 2014). El estudio de los gradientes de CO<sub>2</sub> con la atmósfera en el Golfo de León se limita a un informe con muy poca repercusión (Ait-Ameur y Goyet, 2010) y a trabajos dónde se estudia el carbono en la columna de agua mediante muestras discretas sin poder ver la variabilidad espacial horizontal de la superficie (Touratier *et al.*, 2016).

## 1.2 Objetivos de la tesis

Los objetivos de esta tesis son:

Ampliar la base de datos de intercambio de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y el mar Mediterráneo. [Capítulo 3 , Capítulo 4 y Capítulo 5 ]

Explorar los datos obtenidos en todo el Mediterráneo para mostrar una primera aproximación a las causas de la variabilidad de la fugacidad del CO<sub>2</sub> en sus subcuencas. [Capítulo 3 ]

Identificar el ciclo estacional de los intercambios de CO<sub>2</sub> en la zona de formación de agua profunda del Mediterráneo Occidental: el Golfo de León. [Capítulo 4 ]

Dilucidar los patrones de variabilidad espacial a nivel de submesoescala durante el proceso de formación de agua profunda del Golfo de León. [Capítulo 5 ]

Usar de manera combinada variables obtenidas a bordo de un buque con variables obtenidas de satélite, con la finalidad de poder monitorizar los gradientes de CO<sub>2</sub> con modelos a partir de datos des del espacio. [Capítulo 4 y Capítulo 5 ]

## 1.3 Estructura de la tesis

El contenido de esta tesis está estructurado en cinco grandes partes que agrupan uno o varios capítulos:

- I Introducción
- II Material y métodos
- III Resultados y discusión
- IV Conclusiones
- V Bibliografía

La primera parte contiene la introducción en el Capítulo 1 , el cuál introduce la situación actual del papel de los océanos en los flujos y repositorios de CO<sub>2</sub> dentro del ciclo del carbono global, sobretodo en los intercambios con la atmósfera, y se toma especial énfasis el Mar Mediterráneo.

El Capítulo 2 (único capítulo dentro de la parte II) presenta la zona de estudio, el Mediterráneo, y explica el proceso de formación de agua profunda que ocurre en el Golfo de León. En este capítulo también se explica como se han obtenido los datos de las campañas de los dos proyectos que han aportado información a esta tesis: FAMOSO y HOTMIX. Ambas campañas se hicieron con el buque oceanográfico Sarmiento de Gamboa, y el proceso de obtención de datos ha sido similar. Los cálculos se explican en el capítulo, extendiéndose sobretodo en las ecuaciones para obtener los

flujos de CO<sub>2</sub>. Finalmente, se muestra como se prepararon los datos correspondientes a satélite, tarea que fue hecha por la Estación de Oceanografía Espacial SEAS<sup>3</sup> Canarias.

La tercera parte presenta los resultados y la discusión de esta tesis y está repartida en tres capítulos. Se empieza por una escala espacial grande (todo el Mediterráneo), para concentrarse en una de las subcuencas del Mediterráneo (Golfo de León), dónde primero se observa a una escala temporal anual, analizando el ciclo estacional, y, posteriormente, se analiza un periodo concreto: la formación de agua profunda del invierno tardío.

El Capítulo 3 se basa en los datos de CO<sub>2</sub> obtenidos durante la campaña por todo el Mediterráneo del proyecto HOTMIX, junto con el resto de datos recopilados de manera continua por el buque. Para este capítulo también se ha recopilado y resumido gran cantidad de datos de diversas campañas por el Mediterráneo publicadas en bases de datos de CO<sub>2</sub> públicas y a las que se ha accedido en fechas recientes (la mayoría los datos se publicaron durante 2016).

El Capítulo 4 y el Capítulo 5 se basan en los datos obtenidos en las campañas del proyecto FAMOSO. El Capítulo 4, parte de los resultados de la tres campañas para presentar el ciclo anual del intercambio del CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y las aguas del Golfo de León. El Capítulo 5 estudia en detalle los factores que explican la heterogeneidad de la fugacidad y de los flujos de CO<sub>2</sub> durante la formación de agua profunda. Con esta finalidad, se ha programado un algoritmo de *clustering* novedoso en los estudios de CO<sub>2</sub>.

Seguidamente, el Capítulo 6, dentro de la cuarta parte, resume e integra las conclusiones de los tres capítulos anteriores, a modo de conclusiones generales de la tesis.

Finalmente, la quinta parte contiene el Capítulo 7 con toda la bibliografía consultada ordenada alfabéticamente.

Esta tesis ha requerido un alto contenido de procesado de datos. Se ha usado el lenguaje de programación R, de código libre. El código programado que se ha considerado de mayor utilidad (la obtención de los datos de los sensores y el algoritmo FLOS80) ha sido adjuntado en el Anexo I y en el Anexo II respectivamente.

---

<sup>3</sup> SEAS = Servicio de Ecología Asistido por Satélite





## PARTE II MATERIAL Y MÉTODOS

### Capítulo 2

...it almost seemed that while he himself was marking out lines and courses on the wrinkled charts, some invisible pencil was also tracing lines and courses upon deeply marked chart of his forehead.

**Herman Melville (1851) *Moby Dick***



## 2.1 La zona de estudio

### El Mediterráneo

El Mediterráneo es un mar semicerrado que se comunica por el oeste con el océano Atlántico a través del estrecho de Gibraltar, y al norte de la cuenca oriental comunica con el mar Negro a través del mar de Mármara (Figura 2.1).

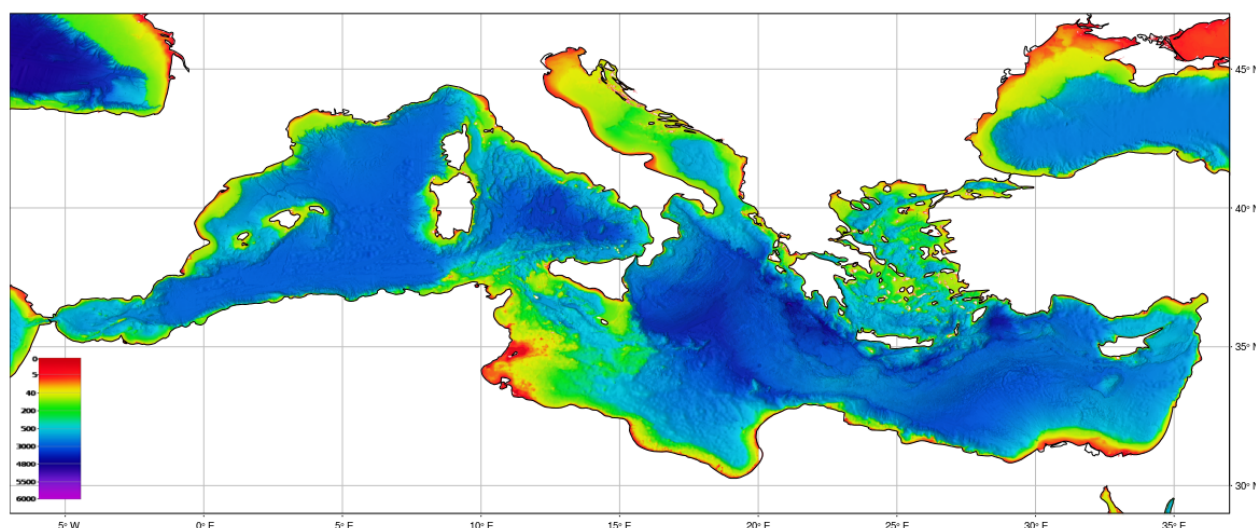


Figura 2.1: Mapa general del mar Mediterráneo. La batimetría ha sido extraída del portal de EMODnet Bathymetry (<http://www.emodnet-bathymetry.eu>).

Se extiende a lo largo de unos 3800 km de oeste a este (desde los 6.0°W hasta los 36.0°E) y de unos 800 km de norte a sur (de los 30.3°N a los 45.8°N). Su área total es de unos 2.5 millones de km<sup>2</sup>, lo que significa el 0.8% de la superficie oceánica global, y su volumen es de 3.7 millones de km<sup>3</sup> (Tixeront, 1970). Su profundidad media es de unos 1500 m, llegando a 5121 m en el mar Jónico. Las planas abisales se suelen situar entre 2500 m y 3000 m de profundidad. El estrecho de Sicilia, con poco más de 300 m de profundidad, separa el Mediterráneo Oriental y Occidental limitando el intercambio de agua entre las dos cuencas. Y el estrecho de Gibraltar separa el Mediterráneo Occidental con el Atlántico Norte con una batimetría entre 300 m y 900 m.

El Mediterráneo es una cuenca de concentración, lo que significa que la evaporación supera a las entradas de agua por precipitación y aportes de ríos. Su circulación superficial está altamente influenciada por la entrada de agua atlántica por el estrecho de Gibraltar en dirección este por la orilla sur (Wust, 1961). A lo largo de su trayecto su temperatura aumenta y gana contenido en sales, recibiendo el nombre de Agua Atlántica Modificada (MAW<sup>4</sup>). Su desplazamiento a lo largo del Mediterráneo está afectado por fenómenos de mesoescala que crean remolinos estacionales o permanentes (Milot, 1999). La circulación superficial provoca un gradiente longitudinal para la mayoría de propiedades oceanográficas (McGill, 1965; Pujo-Pay *et al.*, 2011).

En la cuenca levantina se forma un agua intermedia llamada Agua Levantina (LIW<sup>5</sup>). Este agua intermedia circula de este a oeste, llenando la capa intermedia de las dos cuencas entre 200 m y 500 m de profundidad. La mezcla de este agua con el agua profunda de la cuenca occidental (llamada

4 MAW = Modified Atlantic Water: Agua Atlántica Modificada

5 LIW = Levantine Intermediate Water: Agua Intermedia Levantina

WMDW<sup>6</sup>) y con otras aguas intermedias de la cuenca oriental del Mediterráneo fluye en profundidad por el estrecho de Gibraltar y se expande por las capas intermedias del océano Atlántico llamándose MIW<sup>7</sup> (Millot *et al.*, 2006).

En la cuenca occidental, el agua profunda se forma en el Mediterráneo Noroccidental, en la región del Golfo de León (MEDOC GROUP, 1970). Éste es uno de los pocos puntos del planeta dónde se forma agua profunda por convección.

Las áreas de formación de agua profunda por convección se ubican en zonas con una circulación ciclónica (de modo que la masa de agua intermedia se encuentra más cerca de la superficie por efecto de Coriolis) y expuesta a vientos intensos, fríos y secos (que aumentan la densidad de la capa de agua superficial al disminuir la temperatura y aumentar la salinidad a través de la evaporación por vientos secos). La formación de agua profunda se produce en tres fases (Figura 2.2): preconditionamiento, mezcla violenta y reestratificación (Killworth, 1976; Gascard, 1978; Marshall y Schott, 1999).

La fase de preconditionamiento (Figura 2.2a) en la zona de formación de agua profunda del Golfo de León (la llamada área MEDOC) se inicia cuando el Mistral y la Tramontana (vientos fríos y secos del noreste y norte respectivamente) se intensifican en invierno y aumentan la densidad de la MAW. Lo que provoca que se igualen las densidades de la MAW y de la LIW (la capa intermedia, más cálida y salada), que, con la ausencia de picnoclina, se mezclan. El resultado de la mezcla produce una masa de agua más densa (fría y salada) que se hunde mezclándose con el agua profunda vieja originando la WMDW (Gascard, 1978; Schott y Leaman, 1991; Font *et al.*, 2007a; Salat *et al.*, 2010).

Durante la fase de mezcla violenta o de convección profunda (Figura 2.2b), la zona dónde la columna de agua es inestable se llama “chimenea” o célula de mezcla<sup>8</sup>. Esta zona ocupa un área de unos 100 km de diámetro (Marshall y Schott, 1999; Send *et al.*, 1999). Dentro de esta zona, plumas de menos de 2 km de diámetro se hunden a velocidades que pueden llegar a 10 cm·s<sup>-1</sup> (Gascard, 1973; Killworth, 1979). El resto de la región se llena con el agua desplazada por el hundimiento de la nueva agua profunda (Schott y Leaman, 1991). El movimiento de masas de agua provoca un afloramiento de nutrientes de las capas profundas que aumentan la producción fitoplanctónica en las aguas estratificadas de la periferia de la región de la célula de mezcla (Leaman y Schott, 1991).

Durante la última fase, llamada reestratificación (Figura 2.2c), las zonas activas y ventiladas son cerradas por las aguas periféricas, aislándolas de la superficie y confinándolas a la zona afótica (Testor y Gascard, 2006), hasta la estabilización de la columna favoreciendo la acumulación de fitoplancton (Lévy *et al.*, 1998; Siokou-Frangou *et al.*, 2010). La producción biológica medida en este tipo de procesos llega a 1 gC·m<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup> (Morel y André, 1991; Bosc *et al.*, 2004). Esta floración o *bloom* de fitoplancton tiene una importancia crucial en la productividad del Mediterráneo Occidental (Bosc *et al.*, 2004; Estrada *et al.*, 2014).

Paralelamente a la formación de agua densa por convección profunda en mar abierto, también se da el fenómeno de formación de agua densa en la plataforma continental conocido como *cascading*. En este fenómeno el enfriamiento de las aguas cerca de la costa en invierno resulta en un aumento de su densidad y la pérdida de flotabilidad, de manera que el agua enfriada se precipita entre los cañones submarinos presentes en algunos tramos de costa del Golfo de León (Fieux, 1974; Canals *et al.*, 2006; Puig *et al.*, 2008). En los sedimentos erosionados a través de este fenómeno, se ha

6 WMDW = Western Mediterranean Deep Water: Agua profunda del Mediterráneo Occidental

7 MIW = Mediterranean Intermediate Water: Agua Intermedia Mediterránea

8 El concepto original en Marshall y Schott (1999) es *Mixed Patch* y los autores lo consideran preferible al concepto de “chimenea”. La traducción al castellano que creemos más adecuada es Célula de Mezcla.

calculado un flujo de exportación mayor de  $700 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$  de carbono orgánico, la mayor parte de origen terrestre (Sanchez-Vidal *et al.*, 2009).

La complejidad oceanográfica que se deriva de la circulación superficial y profunda logra que el Mediterráneo sea considerado un océano en miniatura, o una cuenca-laboratorio para investigar los procesos que ocurren en el océano global (Bethoux *et al.*, 1999; Bergamasco y Malanotte-Rizzoli, 2010).

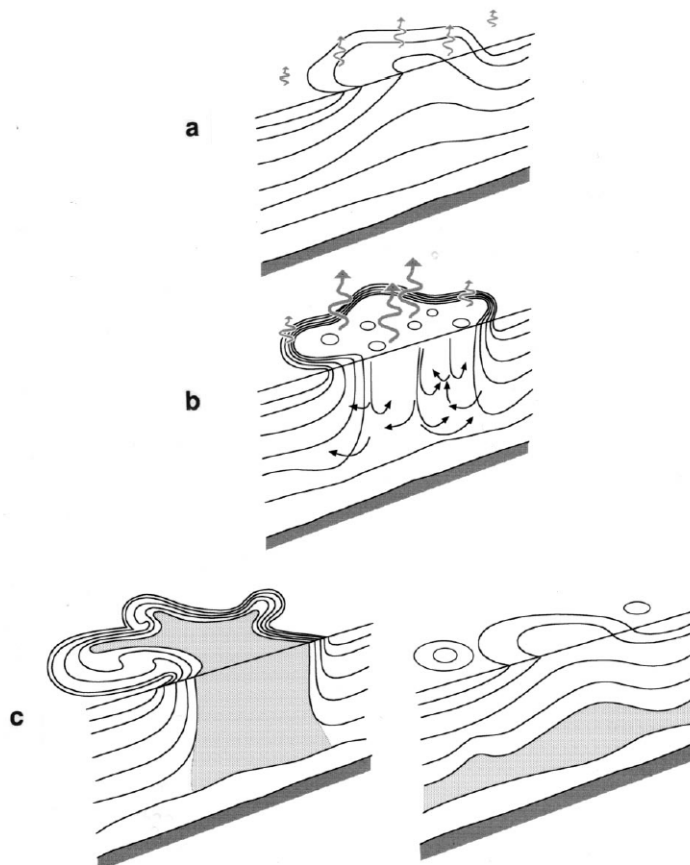


Figura 2.2: Esquema de las tres fases de la formación de agua profunda. (a) preconditionamiento, (b) mezcla violenta o convección profunda y (c) intercambio lateral y reestratificación. Las líneas indican las capas estratificadas. Las flechas negras indican hundimiento de agua en plumas y las flechas rizadas indican el flujo de flotabilidad. En (c) el agua mezclada en el proceso está sombreada. (Marshall y Schott 1999)

## Proyecto FAMOSO

El proyecto FAMOSO (CTM2008-06261-C03) se ejecutó de enero de 2009 a junio de 2013. El acrónimo corresponde al título *Fate of the northwestern Mediterranean open sea spring bloom* – Destino de la floración de primavera en el mar abierto del Mediterráneo noroccidental. Su objetivo era cuantificar el destino de la floración fitoplanctónica primaveral en mar abierto en el Mediterráneo Noroccidental.

Para tal fin se realizaron tres campañas (Figura 2.3) en la zona del Golfo de León del Mediterráneo Noroccidental, todas con el puerto de Barcelona (Cataluña, España) como origen y destino. Las campañas combinaron radiales con perfiles verticales por un lado, y periodos a la deriva con perfiles verticales regulares sobre la misma masa de agua por otro. Los perfiles verticales sólo se

han usado para conocer la estratificación de la columna de agua, en cambio, el análisis de los datos medidos por el sistema automático continuo son la base de esta tesis. El fluorímetro conectado al sistema continuo no funcionó correctamente y se descartaron los datos. Junto a los datos del continuo, se obtuvieron datos por satélite de la región simultáneamente a las campañas.

En la primera campaña (FAMOSO 1) se recorrieron más de 2800 km entre el 8 de marzo y el 23 de marzo de 2009. La madrugada del 16 de marzo, el buque tuvo que resguardarse en el puerto de Palamós (Catalunya, España) debido a un temporal. El 16 de marzo por la tarde, ya se volvió a navegar. Se navegó entre los meridianos 2°00'E y 5°30'E y los paralelos 40°00'N y 42°30'N. Durante FAMOSO 1 se muestreó la formación de agua profunda del Mediterráneo Occidental y el consiguiente *bloom* de fitoplancton.

En la segunda campaña (FAMOSO 2) se recorrieron más de 1800 km del 29 de abril al 13 de mayo de 2009. Entre el 4 y el 6 de mayo, la campaña tuvo que detenerse debido a malas condiciones atmosféricas, y el buque estuvo de nuevo en el puerto de Palamós. La navegación se extendió entre los 3°00'E y 6°00'E de longitud y los 40°00'N y 42°30'N de latitud. El objetivo de FAMOSO 2 era muestrear el *post-bloom*. En esta campaña, el sistema de medición de CO<sub>2</sub> en continuo estuvo inactivo del 1 al 6 de mayo.

La tercera y última campaña (FAMOSO 3) recorrió más de 700 km entre el 14 de septiembre y el 22 de septiembre de 2009. Se limitó al espacio entre los meridianos 2°30'E y 4°30'E y los paralelos 41°00'N y 42°00'N. El día 20 de septiembre (dos días antes del fin de la campaña), el buque se resguardó en el puerto de Palamós debido a un temporal y ya no se volvió a muestrear. El objetivo de FAMOSO 3 era medir el estado trófico del sistema meses después de la producción primaveral y antes de que se empezase a erosionar la capa de mezcla.

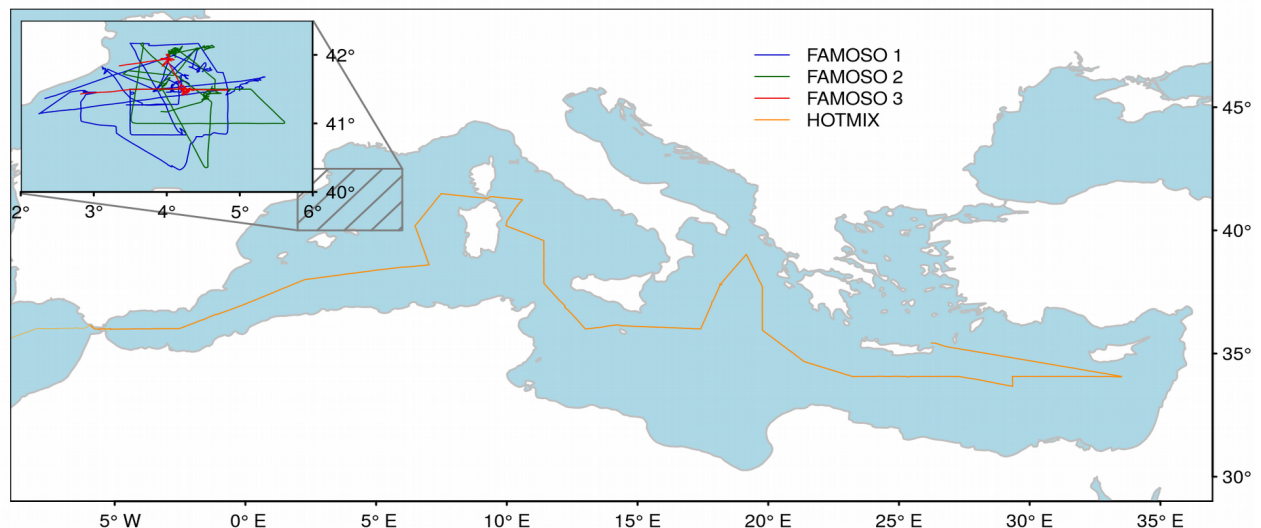


Figura 2.3: Recorrido de las tres campañas del proyecto FAMOSO y de la campaña del proyecto HOTMIX.

### Proyecto HOTMIX

El proyecto HOTMIX (CTM2011-30010-C02) se inició en 2012. El acrónimo responde al título *Dark-ocean water mass boundaries and mixing zones as "hot-spots" of biodiversity and biogeochemical fluxes across the Mediterranean Sea and Eastern North Atlantic* – Zonas de mezcla y frentes en el océano oscuro como “hot-spots” de biodiversidad y flujos biogeoquímicos a través del mar Mediterráneo y el Atlántico Nordeste. El objetivo del proyecto es estudiar la influencia de

las zonas de mezcla entre masas de agua sobre el metabolismo y la biodiversidad de las comunidades microbianas y su impacto sobre los flujos biogeoquímicos en el océano profundo.

Se realizó una sola campaña (Figura 2.3) del 27 de abril al 28 de mayo de 2014. El puerto de partida fue Ηράκλειο/Herakleion (Creta, Grecia) y el puerto de llegada fue Las Palmas de Gran Canaria (Canarias, España). Se navegaron más de 5500 km entre un puerto y otro, cubriendo el Mediterráneo y el Atlántico Oriental des de los 33°30'E hasta los 13°30'W. En esta tesis sólo se han usado los datos correspondientes al tramo recorrido dentro del Mediterráneo (hasta el 23 de mayo) entre los paralelos 33°30'N y 41°30'N.

Los datos se obtuvieron gracias a la colaboración con Marta Álvarez Rodríguez<sup>9</sup>, investigadora responsable de los datos del sistema carbónico-carbonato del proyecto.

## 2.2 Adquisición de datos oceanográficos

El buque Sarmiento de Gamboa está equipado con una estación meteorológica Geónica Meteodata, una sonda batimétrica monohaz hidrográfica KongsbergMaritime EA 600, un termosalinógrafo Sea-Bird SEACAT SBE 21, un fluorímetro Turner Designs 10AU y un sistema de medición CO<sub>2</sub> (modelo 8050 de General Oceanics). La toma de agua continua que alimenta al termosalinógrafo, al fluorímetro y al sistema de medición de CO<sub>2</sub> se encuentra a 5 metros bajo el agua en la proa del buque. Todos los aparatos están sincronizados, aunque la frecuencia de toma de datos difiere.

Para las campañas de FAMOSO (Capítulo 4 y Capítulo 5) se usaron los datos de presión, temperatura y salinidad de los perfiles de obtenidos de un CTD<sup>10</sup> Sea-Bird SBE25. También se usó la temperatura, salinidad y la fracción molar de CO<sub>2</sub> del sistema en continuo, y la presión atmosférica y la intensidad de viento instantánea de la estación meteorológica.

Para la campaña de HOTMIX (Capítulo 3) se usó la temperatura, salinidad, fracción molar de CO<sub>2</sub> y la fluorescencia del sistema continuo; la presión atmosférica, la intensidad del viento, la temperatura del aire y la humedad de la estación meteorológica; y la profundidad del lecho marino de la sonda batimétrica.

Los datos obtenidos de salinidad y temperatura (tanto del continuo como del CTD) se emplearon para calcular la salinidad absoluta ( $S_A$ ), la temperatura conservativa ( $\Theta$ ) y la anomalía de la densidad potencial ( $\sigma^\theta$ ) siguiendo las recomendaciones de TEOS-10<sup>11</sup> (IOC *et al.*, 2010). En esta tesis (si no se indica lo contrario) se usa la palabra salinidad, temperatura y densidad para referirse a la temperatura conservativa, a la salinidad absoluta y a la anomalía de la densidad potencial respectivamente. La temperatura obtenida de los sensores que sigue los protocolos de la ITS-90<sup>12</sup>, la hemos denominado temperatura *in situ* ( $T$ ), mientras que la salinidad obtenida de los sensores es la salinidad práctica (medida en PSU<sup>13</sup>).

La temperatura, la salinidad y la presión de los perfiles de CTD fueron procesados para obtener medidas discretas de la profundidad de la capa de mezcla ( $MLD$ ) en cada estación. Los perfiles fueron suavizados con una media corrida cada 3 metros. Utilizamos la ecuación de Kara *et al.* (2000) para obtener el umbral en el cambio de densidad ( $\Delta\sigma^\theta$ ) aplicado a las variables de TEOS-10:

9 Centro Oceanográfico A Coruña (Instituto Español de Oceanografía)

10 CTD = *Conductivity Temperature Depth*: Sonda oceanográfica para medir temperatura, salinidad, presión junto con otros sensores acoplables para obtener un perfil de las variables medidas en la columna de agua.

11 TEOS-10 = *Thermodynamic Equation Of State* – 2010. [www.TEOS-10.org](http://www.TEOS-10.org)

12 ITS-90 = *International Temperature Scale* – 1990.

13 PSU = *Practical Salinity Units*



$$\Delta \sigma^\Theta = \sigma^\Theta(\Theta_r + \Delta \Theta, S_A, p) - \sigma_r^\Theta(\Theta_r, S_{Ar}, p_r) \quad (2.1)$$

donde  $\sigma^\Theta$  y  $\sigma_r^\Theta$  son la densidad en función de la temperatura ( $\Theta$ ), salinidad ( $S_A$ ) y presión ( $p$ ) para la profundidad de capa de mezcla y para la profundidad de referencia respectivamente, y  $\Delta \Theta$  es el umbral de temperatura. Para el Mediterráneo es adecuado usar 10 m de profundidad de referencia y un valor umbral de la temperatura de 0.2°C (D'Ortenzio *et al.*, 2005).

Para la campaña de FAMOSO 1 (Capítulo 5), también se calculó la derivada parcial de la salinidad absoluta respecto el espacio en valor absoluto ( $\partial_{\Delta x} S_A$ ). Esta variable es usada para captar la heterogeneidad horizontal entre estructuras en un fluido (Simpson y Linden, 1989). Para calcularla, se computó la pendiente de la  $S_A$  en cada punto des de 5 km antes hasta 5 km después (en total, 10 km de navegación).

El sensor de CO<sub>2</sub> (el modelo 8050 de General Oceanics) es un instrumento compacto donde el agua de mar fluye a 2 L·min<sup>-1</sup> por la cámara de equilibración o equilibrador. En esta cámara, el CO<sub>2</sub> del agua se equilibra con el CO<sub>2</sub> del gas suministrado a la cámara. Un analizador de infrarrojo no dispersivo LI-7000 de LICOR mide la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el flujo de gas proveniente de la cámara a una frecuencia de 1 min<sup>-1</sup>. El analizador se calibra con un kit de 4 patrones gaseosos de CO<sub>2</sub> de 0 ppm, 200 ppm, 400 ppm y 600 ppm a intervalos regulares de 1.75 h. Posteriormente a la calibración, un flujo de aire atmosférico es bombeado durante 5 min a través del analizador, seguido por 100 muestras equilibradas con el agua proveniente de la toma de agua de mar sumergida en la proa.

A partir de la fracción molar en ppm ( $\chi_{CO_2}$ ) obtenida por el analizador de infrarrojo se obtiene la presión parcial de CO<sub>2</sub> en  $\mu$ atm ( $p_{CO_2}$ ) multiplicándola por la presión atmosférica ( $p_{atm}$ ), siguiendo la ley de Dalton (ecuación 1.2).

Para el cálculo de la fugacidad (la presión parcial corregida para gases no ideales) es necesario calcular primero la presión del vapor de agua ( $p_{sw}$ ) según Weiss y Price (1980), ya que la humedad de las muestras de agua y del aire en contacto con ella es del 100%, mientras que en el analizador tenemos aire seco (Pierrot *et al.*, 2009).

$$p_{sw} = 24.4543 - 67.4509 \cdot \left( \frac{100}{T_k^{equ}} \right) - 4.8489 \cdot \ln \left( \frac{T_k^{equ}}{100} \right) - 0.000544 \cdot Sal_{\text{‰}} \quad (2.2)$$

donde  $T_k^{equ}$  es la temperatura en el equilibrador en °K, y  $Sal_{\text{‰}}$  es la salinidad de la muestra en tanto por mil. La presión parcial del CO<sub>2</sub> en ambiente húmedo ( $p_{CO_2}^{wet}$ ) se calcula con la siguiente ecuación:

$$p_{CO_2}^{wet} = \chi_{CO_2} \cdot (p_{atm} - p_{sw}) \quad (2.3)$$

Para corregir la presión parcial y obtener la fugacidad, también es necesario calcular el coeficiente virial ( $B$ ) y el coeficiente virial cruzado ( $\Delta_{CO_2 - air}$ ) según Weiss (1974):

$$B = -1636.75 + 12.0408 \cdot T_k^{equ} - 3.27957 \cdot 10^{-2} \cdot T_k^{equ \ 2} + 3.16528 \cdot 10^{-5} \cdot T_k^{equ \ 3} \quad (2.4)$$

$$\delta_{CO_2 - air} = 57.7 - 0.118 \cdot T_k^{equ} \quad (2.5)$$

Con la presión parcial corregida (ecuación 2.3) y los coeficientes  $B$  y  $\Delta_{CO_2 - air}$  (ecuaciones 2.4 y 2.5) se calcula la fugacidad del CO<sub>2</sub> de la muestra en el equilibrador ( $f_{CO_2}^{equ}$ ) (Pierrot *et al.*, 2009):

$$f \text{ CO}_2^{\text{equ}} = p \text{ CO}_2^{\text{wet}} \cdot \exp \left\{ \frac{[B + 2 \cdot (1 - \chi \text{ CO}_2)^2 \cdot \delta_{\text{CO}_2 - \text{air}}] \cdot p_{\text{atm}}}{R \cdot T_k^{\text{equ}}} \right\} \quad (2.6)$$

donde  $R$  es la constante de los gases ideales con valor  $82.0578 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Hasta este punto, la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el océano ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ) y en la atmósfera se calculan igual. Pero para tener una medida más exacta de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  es necesario corregirla, debido a que la fugacidad calculada corresponde a la de la temperatura del equilibrador. Para corregirla, simplemente debe adaptarse la ecuación de Takahashi *et al.* (2002) como se recomienda en Pierrot *et al.* (2009) para obtener la  $f\text{CO}_2$  a la temperatura original del agua ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ):

$$f \text{ CO}_2^{\text{sw}} = f \text{ CO}_2^{\text{equ}} \cdot \exp[0.0423 \cdot (T - T^{\text{equ}})] \quad (2.7)$$

En éste caso, y para facilitar la comparación con otros estudios, hemos usado la temperatura *in situ* ( $T$ ) en vez de la temperatura conservativa ( $\Theta$ ) de TEOS-10, ya que la segunda aún se está generalizando en los trabajos de oceanografía, y está poco extendida entre la literatura de la química del carbono.

Una vez obtenidas las fugacidades del  $\text{CO}_2$  en el agua de mar (corregida por la temperatura del agua) y en la atmósfera ( $f\text{CO}_2^{\text{atm}}$ ) es posible calcular el gradiente de  $\text{CO}_2$ :

$$\Delta f \text{ CO}_2 = f \text{ CO}_2^{\text{sw}} - f \text{ CO}_2^{\text{atm}} \quad (2.8)$$

Como se explica en el Capítulo 1 cuando el  $\Delta f\text{CO}_2$  es positivo el intercambio se produce hacia la atmósfera y cuando es negativo, el intercambio es hacia el océano.

La cantidad de  $\text{CO}_2$  por unidad de superficie y tiempo, el flujo de  $\text{CO}_2$  ( $F\text{CO}_2$ ), se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$F \text{ CO}_2 = k \cdot s \cdot \Delta f \text{ CO}_2 \quad (2.9)$$

donde  $s$  es el coeficiente de solubilidad del  $\text{CO}_2$  y  $k$  es la velocidad de transferencia del  $\text{CO}_2$ .

El coeficiente de solubilidad se calcula siguiendo Weiss (1974) a partir de la temperatura del agua ( $T_k$ , en  $^\circ\text{K}$ ), la salinidad ( $\text{Sal}_{\text{‰}}$ , en partes por mil) y seis constantes ( $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ ):

$$\ln(s) = A_1 + A_2 \cdot \left( \frac{100}{T_k} \right) + A_3 \cdot \ln \left( \frac{T_k}{100} \right) + \text{Sal}_{\text{‰}} \cdot \left[ B_1 + B_2 \cdot \left( \frac{T_k}{100} \right) + B_3 \cdot \left( \frac{T_k}{100} \right)^2 \right]$$

$$\begin{aligned} A_1 &= -60.2409 & B_1 &= 0.023517 \\ A_2 &= 93.4517 & B_2 &= -0.023656 \\ A_3 &= 23.3585 & B_3 &= 0.0047036 \end{aligned} \quad (2.10)$$

El cálculo de la velocidad de transferencia  $k$  depende de la viscosidad y de la difusión de la cantidad de movimiento en la superficie del agua, habitualmente parametrizada a partir de la velocidad del viento. Precisamente el tipo de relación con el viento (cuadrática, cúbica o polinómica, valor de las constantes...) aún es un tema en discusión (Wanninkhof, 2014).

En nuestro estudio, hemos usado la relación cuadrática con la velocidad del viento medida a 10 metros sobre la superficie del agua ( $u_{10}$ ) de R. H. Wanninkhof (1992) adecuada para escalas cortas de tiempo, de manera que la  $k$  se calcula con la siguiente ecuación:

$$k = 0.31 \cdot u_{10}^2 \cdot \sqrt{\frac{660}{Sc}} \quad (2.11)$$

El número de Schmidt ( $Sc$ ) se define como la viscosidad cinemática del agua dividida por el coeficiente de difusión del gas, y se calcula a partir del siguiente polinomio, cuyas constantes fueron determinadas por (Jähne *et al.*, 1987) y ajustadas por R. H. Wanninkhof (1992):

$$\begin{aligned} Sc &= A - B \cdot T + C \cdot T^2 - D \cdot T^3 \\ A &= 2073.1 \\ B &= 125.62 \\ C &= 3.6276 \\ D &= 0.043219 \end{aligned} \quad (2.12)$$

En el Anexo I, se recopila el código en lenguaje R (R Core Team, 2015) des de los archivos originales de los distintos sensores durante la campaña HOTMIX, hasta la obtención final de los datos que se presentan en esta tesis.

## 2.3 Adquisición de datos por satélite

Durante las campañas de FAMOSO, simultáneamente al avance del buque, se obtuvieron los datos de satélite correspondientes a las coordenadas navegadas. Las variables que se incorporaron a la base de datos fueron la temperatura de la superficie del mar ( $SST$ ) y la concentración de la clorofila- $a$  del espectroradiómetro MODIS<sup>14</sup>, y la topografía dinámica de varios altímetros distribuidos por el servicio AVISO<sup>15</sup>.

Para obtener los datos de  $SST$  en °C y de Chl- $a$  en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$  se descargaron los gránulos de *Level-1A* (L1A) que cubrían el área de estudio del sensor MODIS instalado a bordo de los satélites *Aqua* y *Terra*. Los datos fueron proporcionados por la *Ocean Color Web*<sup>16</sup> (OCW) y procesados mediante *SeaWIFS Data Analysis System*<sup>17</sup> (SeaDAS) 7.0. Se descargaron todos los datos correspondientes a cada archivo L1A. Los gránulos de MODIS se procesaron del nivel L1A al producto geofísico L2 mediante la generación de archivos GEO (archivos de geolocalización) y de archivos intermedios de nivel L1B. Para los archivos L2, se descargaron todos los datos auxiliares correspondientes. Los archivos L2 fueron obtenidos con la media de los binarios de l2gen SeaDAS.

Se calcularon dos tipos de síntesis de productos: síntesis diarias y síntesis de cinco días. Los archivos L2 se combinaron para generar las síntesis diarias. Para la  $SST$  (11  $\mu\text{m}$ ) se usaron datos de *Aqua* y *Terra* tanto de día como de noche. Para la concentración de clorofila- $a$  se utilizaron los datos de día de *Aqua*. La combinación de datos se llevó a cabo mediante los programas l2bin y l3bin de SeaDAS. Los archivos L2 correspondientes a cada fecha fueron utilizados para obtener archivos de nivel L3. Para las síntesis de cinco días, se combinaron datos de cinco días (dos días anteriores, el día en curso y dos días posteriores), obteniendo datos para cada día. Los archivos L3 de la síntesis diaria se combinaron para generar las síntesis de cinco días. Para el procesamiento de los datos se usó el programa l3bin de SeaDAS. Se seleccionaron los indicadores de calidad estándar l2flags usados en el procesamiento de los archivos L3 en OCW. En el caso de la  $SST$ , se usaron los datos de calidad máxima. Los archivos L3 de SeaDas que contenían las variables geofísicas de todos los

14 MODIS = Moderate-resolution Imaging Spectroradiometer

15 AVISO = Archiving, Validation and Interpretation of Satellite Oceanographic data

16 <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>

17 <http://SeaDAS.gsfc.nasa.gov/>

productos se proyectaron sobre el área de estudio (con una resolución espacial de  $0.01^\circ \times 0.01^\circ$ ) y exportados a archivos PNG mediante SeaDAS / IDL<sup>18</sup>.

A partir de los mapas obtenidos, se extrajeron los datos correspondientes a la trayectoria diaria del buque. Se obtuvieron los datos del día en curso y con desfases de 2 días (sólo para Chl-*a*), 5 días, 10 días y 15 días anteriores al día en curso y 5 días posteriores al día en curso. Para evitar la falta de datos debido a la nubosidad diaria se tomaron las síntesis de cinco días. La temperatura de satélite se descartó al no mostrar linealidad con la temperatura tomada en el continuo del buque. Para la concentración de clorofila-*a* se decidió usar la media de los 5 días previos al día del trayecto (es decir, la síntesis de 5 días centrada en 2 días antes al día de campaña) asumiendo que el efecto del fitoplancton sobre la  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  se da en los días anteriores a la medida de  $\text{CO}_2$ .

Los datos de topografía dinámica absoluta (*ADT*) fueron proporcionados en metros por el servicio AVISO<sup>19</sup> con una resolución espacial de  $0.125^\circ \times 0.125^\circ$ , y se escalaron a centímetros. Los datos del producto diario Mediterranean Sea Gridded sea Absolute Dynamic Topography fueron descargados de SSALTO/DUACS, que contiene los archivos de nivel 4 (Delayed Time Level-4) con la altura del nivel del mar sobre el geoide de referencia a partir de múltiples observaciones de satélite sobre el Mediterráneo. Se generaron los binarios y los archivos PNG a partir de los datos extraídos en el área de estudio (Figura 2.3). Como en las otras variables de satélite, a partir de los mapas obtenidos, también se extrajeron los datos correspondientes a la trayectoria diaria del buque, y se calcularon para varios rangos de tiempo (-15, -10, -5, 0, +5 días), aunque finalmente no se usó ningún desfase diario. En el caso de la *ADT*, al no estar afectada por la nubosidad, no se hicieron síntesis de 5 días, sino que se tomaron los datos de la síntesis diaria.

---

18 <http://www.exelisvis.com>

19 <http://www.aviso.altimetry.fr>



## **PARTE III RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Capítulo 3 Variación del intercambio de CO<sub>2</sub> a lo largo de las cuencas del Mediterráneo**

But the great legend of the Mediterranean, the legend of traditional song and grave history, lives, fascinating and immortal, in our minds.

**Joseph Conrad (1906) *The Mirror of the Sea***



En este capítulo se muestran los resultados de la campaña HOTMIX para observar las diferencias generales en la distribución del intercambio de  $\text{CO}_2$  en el Mediterráneo. Se hace una primera aproximación a los factores que influyen en la distribución de la fugacidad en las distintas subcuencas muestreadas del Mediterráneo. Y, finalmente, se comparan los resultados entre la cuenca oriental y occidental con los datos de fugacidad de  $\text{CO}_2$  obtenidos de bases de datos públicas del Mediterráneo. Esos datos son el resultado de campañas oceanográficas o de las rutas buques mercantes.

La campaña HOTMIX cruzó el Mediterráneo de este a oeste del 27 de abril al 23 de mayo de 2014. En su navegación (Figura 2.3) se muestrearon las aguas de la cuenca Levantina, el mar Jónico, el mar Tirreno, la cuenca Argelina y el mar de Alborán. Para este estudio se han usado los datos obtenidos por los sistemas de medición automáticos del buque Sarmiento de Gamboa a lo largo de la campaña.

### 3.1 Variabilidad espacial del $\text{CO}_2$ en el Mediterráneo

Durante la campaña HOTMIX, la salinidad absoluta ( $S_A$ ) y la anomalía de la densidad potencial ( $\sigma^\theta$ ) tuvieron una evolución similar, indicando el importante peso de la  $S_A$  sobre la  $\sigma^\theta$  del Mediterráneo (Brankart y Brasseur, 1998; Pinardi y Masetti, 2000). En la campaña, se midió una salinidad media de 38.25 g·kg. Se observó un patrón longitudinal (habitual del Mediterráneo), mostrando valores máximos en el extremo oriental (39.50 g·kg<sup>-1</sup> de salinidad y 28.37 kg·m<sup>-3</sup> de densidad) y valores mínimos en el estrecho de Gibraltar (36.32 g·kg<sup>-1</sup> de salinidad y 25.93 kg·m<sup>-3</sup> de densidad), donde más se nota el efecto del océano Atlántico. De media, la salinidad presentó una pendiente positiva de 0.07 g·kg<sup>-1</sup> por cada grado de longitud hacia el este.

Por su lado, la temperatura conservativa ( $\Theta$ ) media de la campaña fue de 18.49°C. La temperatura presentó una cierta tendencia a disminuir a lo largo del tiempo llegando a un mínimo de 16.13°C el 15 de mayo cuando se alcanzaba la latitud más septentrional de la campaña (cerca de Córcega). Las temperaturas más elevadas (superiores a 20°C) se midieron en la zona sureste del Mediterráneo, como es habitual (Brankart y Brasseur, 1998; Pinardi y Masetti, 2000), hacia el 30 de abril.

#### Gradiente longitudinal de las medidas de $\text{CO}_2$

Hemos dividido los datos obtenidos durante la campaña en bloques de 5° de longitud. En la Figura 3.1 se observa la evolución de las variables derivadas de la fracción molar de  $\text{CO}_2$  a lo largo de la campaña: la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua a la temperatura del agua y normalizada a 13 °C ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  y  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at 13°C, respectivamente), el gradiente de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta f\text{CO}_2$ ) y el flujo de  $\text{CO}_2$  por área ( $f\text{CO}_2$ ). HOTMIX inició el muestreo partiendo de Creta (cerca de los 26°E) y navegó en sentido este hasta los 33.5°E. A partir de allí, los datos se tomaron de este a oeste, de manera que el avance de los bloques de los 35°E hacia los 5°W coincide prácticamente con el avance de la estación de abril a mayo de 2014.

En la Figura 3.1a se observa un ligero descenso significativo de la fugacidad ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ) con el avance hacia el oeste (de 387  $\mu\text{atm}$  en el bloque más oriental a 370  $\mu\text{atm}$  en el más occidental). Con una importante zona entre los 10°E i los 15°E fuera de la tendencia general, donde el valor medio (395  $\mu\text{atm}$ ) y la variabilidad ( $\pm 16 \mu\text{atm}$ ) de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  aumentan considerablemente. En este bloque encontramos geográficamente el estrecho de Sicilia, que comunica el Mediterráneo Oriental con el Occidental y es el bloque con más desplazamiento latitudinal de la campaña, lo que implica mayores cambios en la temperatura del agua (16.5°C en el sur y 20.9°C en el norte).



Hemos calculado también los valores de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  obteniendo un rango de valores entre 351  $\mu\text{atm}$  y 455  $\mu\text{atm}$  para poder compararlo con la climatología de Takahashi *et al.* (2009). El rango de valores de esta climatología del océano global en las mismas latitudes para el año 2014 está entre 306  $\mu\text{atm}$  a 433  $\mu\text{atm}$ , un rango ligeramente inferior al obtenido en HOTMIX. Otra climatología interesante de comparar es la publicada por Zeng *et al.* (2015). La  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , para el año 2014, está entre 276  $\mu\text{atm}$  y 480  $\mu\text{atm}$ . Nuestro rango de  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  (336  $\mu\text{atm}$  – 436  $\mu\text{atm}$ ) sí que se encuentra dentro del rango de valores de la climatología de Zeng *et al.* (2015) entre los mismos paralelos del océano global.

Se ha normalizado la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  a 13 °C ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at 13°C) en la Figura 3.1b, para evitar el efecto térmico sobre la solubilidad del  $\text{CO}_2$  (Takahashi *et al.*, 1993). Observamos que sin el efecto de la temperatura, la cuenca oriental retendría menos dióxido de carbono en sus aguas que la occidental mostrando valores de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at 13°C de 298  $\mu\text{atm}$  de media en la cuenca oriental y 305  $\mu\text{atm}$  de media en la cuenca occidental (Tabla 3.2). Este gradiente nos indica la importancia que tiene las diferencias de temperatura entre las dos cuencas en esta época del año.

La zona central del Mediterráneo de los 5°E a los 15°E es el tramo en que se dan los cambios más importantes en latitud de toda la campaña (navegando hacia el norte en el mar Tirreno y hacia el sur pasado el estrecho de Bonifacio entre Córcega y Cerdeña). En estos dos bloques (10°E – 15°E y 5°E – 10°E) se miden los valores más elevados y variables de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at 13°C con valores entre las 285  $\mu\text{atm}$  y las 323  $\mu\text{atm}$ .

La Figura 3.1c muestra el gradiente de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  ( $\Delta f\text{CO}_2$ ). Los valores negativos indican subsaturación del agua respecto la atmósfera. A mitad de primavera el Mediterráneo suele tener un gradiente ligeramente negativo (Hood *et al.*, 1999) como se observa en la media de todos los bloques de 5° de longitud que se muestran en la figura. Como el rango de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es un poco más reducido que en el agua (de 391  $\mu\text{atm}$  a 423  $\mu\text{atm}$ ) el  $\Delta f\text{CO}_2$  sigue una evolución parecida que el  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ . El gradiente está más cercano al equilibrio en el extremo oriental (–8  $\mu\text{atm}$ ) que en el extremo occidental (–24  $\mu\text{atm}$ ). El bloque central, dónde se encuentra el estrecho de Sicilia, tiene las aguas menos subsaturadas (–3  $\mu\text{atm}$ ) y con más variabilidad ( $\pm 15$   $\mu\text{atm}$ ). En consecuencia, un 43% de los datos obtenidos entre los 10°E y los 15°E tienen valores positivos. En otros bloques también encontramos datos positivos, aunque en menos proporción (de los 25°E a los 35°E, de los 10°E a los 20°E y de 0°E a 5°E). Aún así, el  $\Delta f\text{CO}_2$  medio durante HOTMIX fue de –15  $\mu\text{atm}$ .

Aunque el sentido del flujo de  $\text{CO}_2$  ( $F\text{CO}_2$ ) viene determinado por el  $\Delta f\text{CO}_2$ , su magnitud depende, en gran medida, de la intensidad del viento. El flujo medio para toda la campaña es de –2.0  $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . En la zona más occidental del Mediterráneo (el bloque de 5°W a 0°E) que se muestra en la Figura 3.1d, se observa el  $F\text{CO}_2$  más intenso (–7.7  $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) debido a una velocidad media del viento de 10.4  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  en esa zona, mientras que en el resto de la campaña fue de 6.1  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La zona con más variabilidad de la velocidad del viento fue en la que se comunican la cuenca oriental y occidental (bloque de 10°E a 15°E) con una desviación estándar de 3.8  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , y, en consecuencia, el  $F\text{CO}_2$  también es muy variable ( $-1.1 \pm 3.2$   $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ).

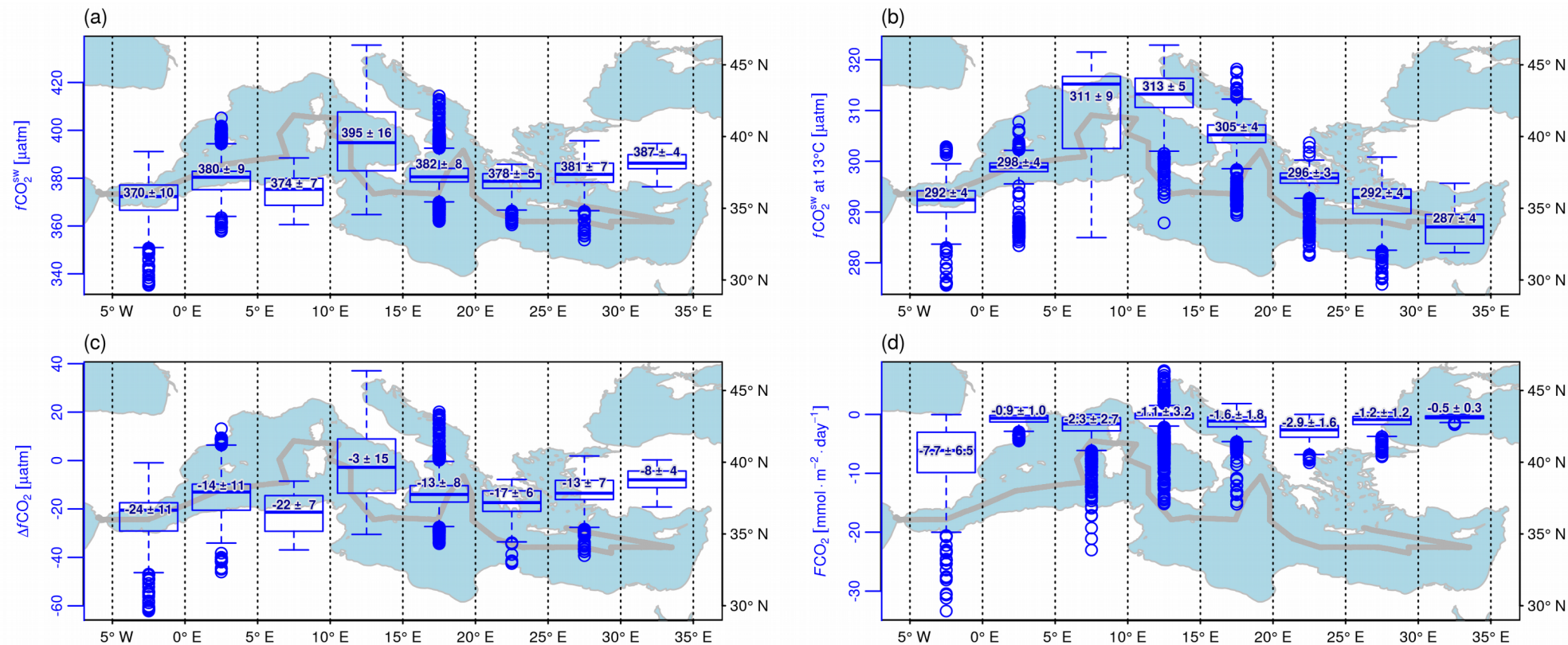


Figura 3.1: Distribución de las variables relacionadas con el CO<sub>2</sub> divididas en bloques de 5° de longitud durante la campaña HOTMIX. El mapa de fondo muestra el recorrido de la campaña por las aguas mediterráneas en una línea gris, sobre impreso se muestra el diagrama en caja de la fugacidad del CO<sub>2</sub> (a), la fugacidad del CO<sub>2</sub> normalizada a 13°C (b), el gradiente de CO<sub>2</sub> (c) y el flujo de CO<sub>2</sub> (d).

### Variabilidad entre subcuencas mediterráneas

Con el objetivo de visualizar de manera preliminar los factores causantes de la variabilidad en la fugacidad del  $\text{CO}_2$  del agua ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ) a escala de subcuenca, hemos dividido los datos obtenidos de la campaña en cinco subcuencas geográficas. Por orden de navegación, primero se muestreó la cuenca Levantina, seguida del mar Jónico en el Mediterráneo Oriental, y, dentro de la cuenca occidental, se navegó por el mar Tirreno y por la cuenca Argelina, hasta llegar al mar de Alborán antes de cruzar al océano Atlántico.

Hemos calculado la matriz de correlaciones (Tabla 3.1) de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  con varias variables ambientales clasificadas en:

- Variables físico-químicas del agua: temperatura ( $\Theta$ ), salinidad ( $S_A$ ) y densidad ( $\sigma^\Theta$ ).
- Variables biológicas: fluorescencia (*Fluor*) como aproximación a la concentración de clorofila
- Variables meteorológicas: temperatura del aire ( $T_{\text{air}}$ ), presión atmosférica ( $p_{\text{atm}}$ ), humedad ( $H$ ) y velocidad del viento ( $u_{10}$ )
- Variables geográficas: latitud ( $\Phi$ ), longitud ( $\lambda$ ) y batimetría ( $d$ ).

Tabla 3.1: Matriz de correlaciones de cada subcuenca (cuenca Levantina, mar Jónico, mar Tirreno, cuenca Argelina y mar de Alborán) de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua con diversas variables ambientales: densidad potencial ( $\sigma^\Theta$ ), temperatura conservativa ( $\Theta$ ), salinidad absoluta ( $S_A$ ), fluorescencia (*Fluor*), temperatura del aire ( $T_{\text{air}}$ ), presión atmosférica ( $p_{\text{atm}}$ ), humedad ( $H$ ), velocidad del viento ( $u_{10}$ ), latitud ( $\Phi$ ), longitud ( $\lambda$ ) y profundidad batimétrica ( $d$ ).

|                  | Levantine Basin | Ionian Sea | Tyrrhenian Sea | Algerian Basin | Alboran Sea |
|------------------|-----------------|------------|----------------|----------------|-------------|
| $\sigma^\Theta$  | -0.280          | -0.622     | -0.774         | -0.430         | -0.090      |
| $\Theta$         | 0.636           | 0.572      | 0.947          | 0.644          | 0.468       |
| $S_A$            | 0.262           | -0.477     | -0.412         | -0.224         | 0.170       |
| <i>Fluor</i>     | -0.062          | 0.117      | -0.422         | -0.523         | -0.436      |
| $T_{\text{air}}$ | 0.233           | 0.368      | 0.868          | 0.361          | 0.024       |
| $p_{\text{atm}}$ | 0.412           | 0.132      | -0.520         | -0.377         | -0.039      |
| $H$              | -0.590          | 0.415      | 0.176          | -0.013         | 0.186       |
| $u_{10}$         | -0.011          | -0.128     | -0.598         | -0.110         | -0.419      |
| $\Phi$           | -0.105          | 0.083      | -0.502         | -0.361         | 0.128       |
| $\lambda$        | 0.491           | -0.530     | 0.646          | -0.242         | 0.110       |
| $d$              | 0.218           | -0.179     | 0.540          | 0.109          | -0.199      |

La Figura 3.2 muestra el gráfico de barras de la matriz de correlaciones sobre la subcuenca mediterránea que le corresponde.

La temperatura es la variable que más covaría con la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , y, en todas las subcuencas, la correlación es positiva. La densidad y la salinidad son especialmente importantes en las subcuencas centrales (mar Jónico y mar Tirreno), y ambas correlacionan negativamente. En el resto de subcuencas, la correlación con la densidad y la salinidad siempre es negativa, a excepción de las subcuencas más alejadas (cuenca Levantina y mar de Alborán), donde la salinidad covaría ligeramente con la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  con signo positivo. El mar Jónico es la subcuenca donde el conjunto de factores físico-químicos afectan más a la variabilidad de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ .

En las subcuencas orientales, el factor biológico (la fluorescencia) tiene una correlación casi nula con el  $\text{CO}_2$ . Por el contrario, en la cuenca occidental, la fluorescencia toma mayor peso, especialmente en el mar de Alborán dónde es una de las variables del estudio que mejor correlaciona con la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ .

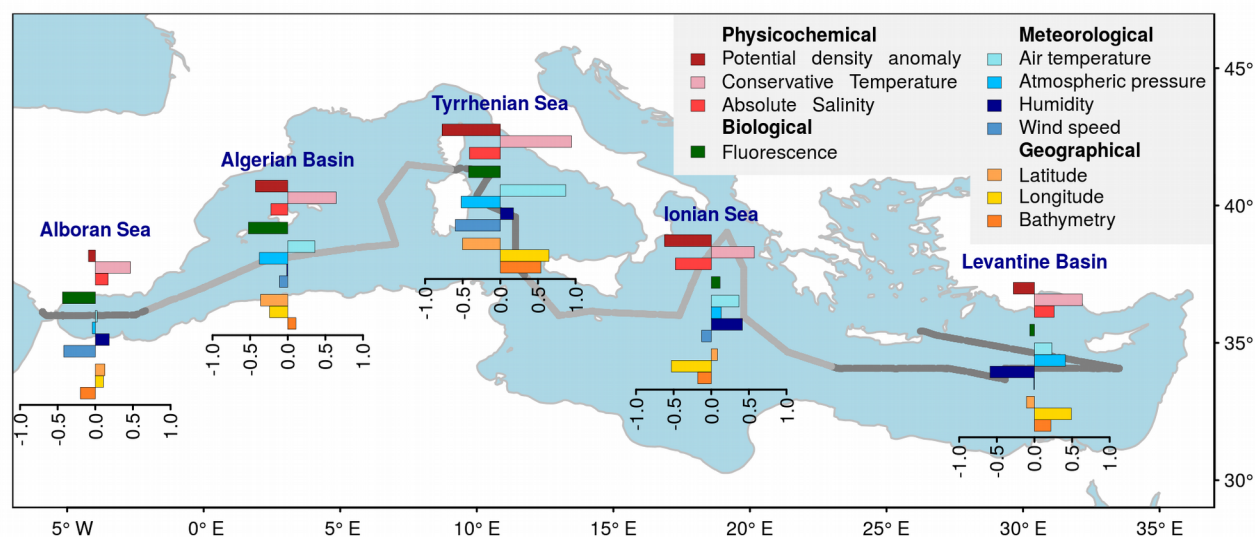


Figura 3.2: Gráfico de barras que resume la matriz de correlaciones de cada variable con la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en cada subcuenca. Las variables se han agrupado en cuatro grupos: Variables físico-químicas (anomalía de la densidad potencial, temperatura conservativa y salinidad absoluta), variables biológicas (fluorescencia), variables meteorológicas (temperatura del aire, presión atmosférica, humedad y velocidad del viento) y variables geográficas (latitud, longitud y batimetría). Cada gráfico está superpuesto sobre el mapa del recorrido de la campaña HOTMIX. El recorrido se muestra en diferentes tonos de gris para visualizar los datos usados en cada subcuenca.

El efecto del conjunto de factores meteorológicos sobre la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  es muy variable. La temperatura del aire (con una correlación siempre positiva) es casi tan importante como la temperatura del agua en el mar Tirreno, mientras que en el mar de Alborán es irrelevante. La humedad es uno de los factores más determinantes en la cuenca Levantina y en el mar Jónico, aunque en la primera tiene una correlación negativa y en la segunda es positiva. La correlación de la velocidad del viento con la fugacidad es muy negativa en el mar de Alborán y en el mar Tirreno, mientras que en el resto de subcuencas es irrelevante (aunque siempre negativa).

Finalmente, los factores geográficos y orográficos sólo son importantes en su conjunto en el mar Tirreno. En las subcuencas dónde el tramo de campaña abarca más grados de longitud, cuenca Levantina y mar Jónico, precisamente la longitud presenta una correlación más fuerte con la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , aunque positiva en la primera, y negativa en la segunda. En el mar Tirreno, la longitud también es importante junto a la batimetría, probablemente debido a la cercanía de Córcega y Cerdeña y al paso por el estrecho del Bonifacio entre las dos islas, ambas variables correlacionan positivamente con la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ . Por otro lado, la latitud es relevante en los tramos dónde la campaña cruza más paralelos (mar Tirreno y cuenca Argelina) con una correlación negativa con la fugacidad.

Globalmente, el conjunto de variables usadas (obtenidas directamente por sensores a bordo) nos permiten explicar bastante bien la variabilidad del  $\text{CO}_2$  en el mar Tirreno dónde la mayoría de variables tienen una correlación importante. En las demás subcuencas, son necesarias otras variables para conocer los patrones de variabilidad del  $\text{CO}_2$ , especialmente en el mar de Alborán, dónde la correlación con la fugacidad de las tres variables más importantes (temperatura del agua, fluorescencia y velocidad del viento) apenas llega al 0.5 cada una.

Como se ha comentado previamente, este método muestra una aproximación preliminar a los factores que pueden explicar las variaciones de  $\text{CO}_2$  en las subcuencas mediterráneas. Hay suficientes diferencias como para poder hacer un estudio más profundo cuando se tenga acceso a las variables obtenidas de las muestras discretas gracias al resto de grupos de investigación embarcados. También sería más interesante dividir los tramos de campaña por razones biogeoquímicas en vez de razones geográficas. Para poder identificar qué régimen trófico (D'Ortenzio y Ribera D'Alcalà, 2009), subprovincia biogeoquímica (Nieblas *et al.*, 2014) o régimen fenológico (Lavigne *et al.*, 2013) corresponde a cada tramo sería necesario un análisis previo de los datos obtenidos a lo largo de la campaña por todos los grupos de investigación.

## 3.2 Evolución histórica del Mediterráneo

En la Tabla 3.2 se muestra la media y la desviación estándar de la fugacidad medida ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ) y la fugacidad normalizada a 13 °C ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at 13°C) para todo el Mediterráneo, para la cuenca oriental y para la cuenca occidental. En nuestra campaña, HOTMIX, se recorrieron unos 3600 kilómetros obteniendo más de 30000 datos directos. La  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  media en la cuenca oriental fue de  $383 \pm 7$   $\mu\text{atm}$ , mientras que en la cuenca occidental fue de  $379 \pm 14$   $\mu\text{atm}$ . La variabilidad en cada cuenca nos impide afirmar que la concentración superficial de  $\text{CO}_2$  de la cuenca occidental sea inferior de manera significativa.

Hemos revisado la bibliografía existente y las bases de datos de CDIAC<sup>20</sup>, SOCAT<sup>21</sup>. A pesar de la importancia de la cuenca mediterránea como sumidero de carbono en latitudes templadas (Álvarez *et al.*, 2005; Schneider *et al.*, 2010), hay pocos estudios publicados de  $\text{CO}_2$  en comparación con otras regiones del océano (Bethoux *et al.*, 1999; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014). La mayoría de estos estudios se han centrado en el estudio de las diferentes formas del carbono inorgánico disuelto (dióxido de carbono, carbonato y bicarbonato), midiendo pH o alcalinidad, e infiriendo la cantidad de carbono inorgánico (Schneider *et al.*, 2007; Rivaro *et al.*, 2010; Touratier *et al.*, 2012; Álvarez *et al.*, 2014; El Rahman Hassoun *et al.*, 2015; Gemayel *et al.*, 2015). Sin embargo, estos estudios procesando muestras discretas, alcanzan una cantidad muy inferior de datos comparado con los sistemas automatizados conectados al flujo continuo de agua superficial de algunos buques oceanográficos (Wanninkhof y Thoning, 1993; Pierrot *et al.*, 2009).

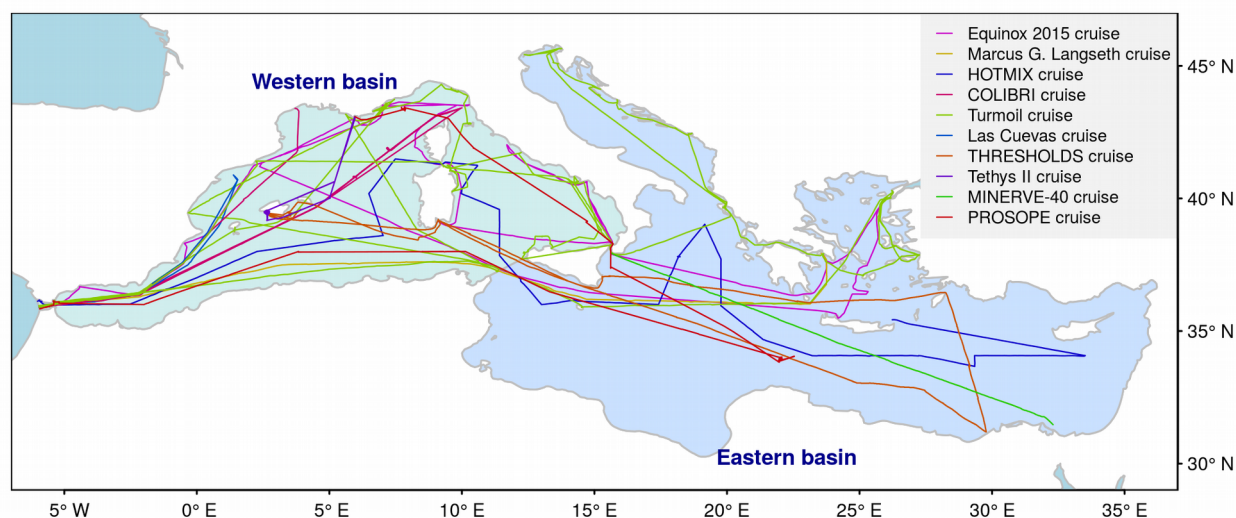


Figura 3.3: Recorrido de las campañas resumidas en la Tabla 3.2.

20 CDIAC = CarbonDioxide Information Analysis Center. <http://cdiac.ornl.gov/>

21 SOCAT = Surface Ocean  $\text{CO}_2$  Atlas. <http://www.socat.info/>

De los datos consultados, hemos seleccionado las campañas que medían el  $\text{CO}_2$  de manera continua, y cubrían gran parte del Mediterráneo, o, al menos, gran parte de una de las dos cuencas del Mediterráneo. Sus recorridos se muestran en la Figura 3.3. La Tabla 3.2 resume sus resultados. Cabe destacar la novedad de este trabajo, puesto que hemos procesado gran cantidad de datos publicadas este mismo año 2016 en las bases de datos mencionadas.

El valor medio de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  es ligeramente mayor en la cuenca oriental (aunque la diferencia no es significativa), tanto en HOTMIX, como en las otras campañas que han cubierto las dos cuencas, a pesar de observarse que la diferencia entre las medias por cuenca disminuye campaña tras campaña. Al comparar la fugacidad normalizada, la cuenca occidental es la de mayor fugacidad, aunque hay que tener en cuenta que la cuenca oriental siempre es más cálida que la cuenca occidental, por lo que tiene menos capacidad para absorber  $\text{CO}_2$  atmosférico.

Para poder comparar todas las campañas entre ellas, nos fijaremos en la fugacidad normalizada ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^\circ\text{C}$ ) así se evita el efecto de la temperatura debido a la estación del año, e incluso se evita el efecto del calentamiento global. La pendiente calculada a partir de los datos de fugacidad normalizada por cuenca de cada campaña, resulta en un aumento de  $2.3 \mu\text{atm}$  al año. La cuenca occidental, ha estado muestreada con más frecuencia, aunque algunas campañas (como la Tethys II) cubren una reducida área (Figura 3.3). Las medias de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^\circ\text{C}$  de las campañas en la cuenca occidental también tienden a aumentar, aunque con más variabilidad. La pendiente de  $1.3 \mu\text{atm}\cdot\text{year}^{-1}$  es inferior a la de la cuenca oriental, pero ambas pendientes son estadísticamente significativas.

Esta conclusión coincide con las de otros estudios (Louanchi *et al.*, 2009; Gemayel *et al.*, 2015) y modelos (D’Ortenzio *et al.*, 2008; Taillandier *et al.*, 2012): La presión parcial (y la fugacidad) del  $\text{CO}_2$  del Mediterráneo aumenta año tras año, con su consecuente disminución del pH.

Tabla 3.2: Resumen las campañas realizadas en el Mediterráneo que cubrían la cuenca oriental y occidental, o, al menos, se extendían por gran parte de una de las cuencas (Figura 3.3) y que medían la fugacidad del CO<sub>2</sub> con sistemas autónomos conectados al continuo del buque. El resumen presenta las fechas de cada campaña, la distancia recorrida (en km), la fugacidad del CO<sub>2</sub> medida, la fugacidad del CO<sub>2</sub> normalizada a 13°C por cada cuenca.

| Dates                     |                           |                                                        | Whole Basin  | Eastern Basin | Western Basin | Reference                      |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------------------------|
| Equinox 2015 cruise       | 08 May 2015 – 04 Jun 2015 | Distance traveled [km]                                 | 5687         | 1949          | 3738          | Takahashi <i>et al.</i> (2016) |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | $405 \pm 19$ | $406 \pm 15$  | $404 \pm 21$  |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | $305 \pm 11$ | $297 \pm 8$   | $309 \pm 10$  |                                |
| Marcus G. Langseth cruise | 06 Nov 2015 – 12 Nov 2015 | Distance traveled [km]                                 | 1796         | 819           | 976           | Takahashi <i>et al.</i> (2016) |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | $383 \pm 8$  | $388 \pm 6$   | $378 \pm 6$   |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | $271 \pm 7$  | $271 \pm 6$   | $272 \pm 7$   |                                |
| HOTMIX cruise             | 27 Apr 2014 – 23 May 2014 | Distance traveled [km]                                 | 3615         | 2129          | 1486          | Current Study                  |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | $381 \pm 11$ | $383 \pm 7$   | $379 \pm 14$  |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | $301 \pm 10$ | $298 \pm 8$   | $305 \pm 10$  |                                |
| COLIBRI cruise            | 30 Mar 2012 – 05 Apr 2012 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 2054          | Lefèvre (2016b)                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $349 \pm 11$  |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $311 \pm 11$  |                                |
| Turmoil cruise            | 19 Jul 2011 – 18 Oct 2011 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 4819          | Takahashi <i>et al.</i> (2016) |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $459 \pm 40$  |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $275 \pm 21$  |                                |
| Las Cuevas cruise         | 05 Nov 2010 – 09 Nov 2010 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 946           | Wanninkhof (2016)              |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $354 \pm 8$   |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $276 \pm 13$  |                                |
| COLIBRI cruise            | 29 Jun 2010 – 01 Jul 2010 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 924           | Lefèvre (2016c)                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $431 \pm 20$  |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $281 \pm 7$   |                                |
| COLIBRI cruise            | 19 Apr 2010 – 24 Apr 2010 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 1191          | Lefèvre (2016d)                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $357 \pm 8$   |                                |
|                           |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $311 \pm 12$  |                                |

|                   | Dates                     |                                                        | Whole Basin  | Eastern Basin | Western Basin | Reference                                                            |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|----------------------------------------------------------------------|
| COLIBRI cruise    | 17 Jul 2009 – 19 Jul 2009 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 826           | Lefèvre (2016a)                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $424 \pm 31$  |                                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $272 \pm 7$   |                                                                      |
| Turmoil cruise    | 25 Jul 2008 – 18 Oct 2008 | Distance traveled [km]                                 | 7243         | 4010          | 3233          | Takahashi <i>et al.</i> (2016)                                       |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | $437 \pm 41$ | $445 \pm 41$  | $420 \pm 36$  |                                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | $269 \pm 18$ | $270 \pm 18$  | $267 \pm 18$  |                                                                      |
| THRESHOLDS cruise | 05 May 2007 – 05 Jun 2007 | Distance traveled [km]                                 | 3965         | 2549          | 1417          | Calleja <i>et al.</i> (2013), Álvarez (personal communication, 2015) |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | $349 \pm 16$ | $355 \pm 14$  | $339 \pm 13$  |                                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | $263 \pm 10$ | $260 \pm 8$   | $269 \pm 10$  |                                                                      |
| Tethys II cruise  | 26 Feb 2002 – 12 Mar 2002 | Distance traveled [km]                                 | –            | –             | 1537          | Frankignoulle (2016)                                                 |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | –             | $318 \pm 10$  |                                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | –             | $300 \pm 14$  |                                                                      |
| MINERVE-40 cruise | 18 Oct 1999 – 20 Oct 1999 | Distance traveled [km]                                 | –            | 1057          | –             | Metzl (2016)                                                         |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | –            | $394 \pm 8$   | –             |                                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | –            | $243 \pm 2$   | –             |                                                                      |
| PROSOPE cruise    | 13 Sep 1999 – 04 Oct 1999 | Distance traveled [km]                                 | 3189         | 1346          | 1843          | D'Ortenzio <i>et al.</i> (2008), Claustre & Bégovic (2013)           |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]         | $423 \pm 32$ | $450 \pm 16$  | $402 \pm 24$  |                                                                      |
|                   |                           | $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at 13°C [ $\mu\text{atm}$ ] | $258 \pm 11$ | $255 \pm 7$   | $260 \pm 13$  |                                                                      |





## Capítulo 4 Ciclo estacional del intercambio de dióxido de carbono en el Golfo de León

El mar pot tenir també l'atracció de l'espectacle divers. El mar és un espectacle divers. De vegades canvia, sobretot a l'estiu. a l'hivern és diferent.

**Josep Pla (1966) *El quadern gris***



En este capítulo, se revisan los datos de las tres campañas de FAMOSO para describir el ciclo anual de la fugacidad del CO<sub>2</sub> en el agua ( $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$ ). FAMOSO 1 se desarrolló a finales de invierno (del 8 al 23 de marzo), FAMOSO 2 en primavera (del 29 de abril al 15 de mayo) y FAMOSO 3 a finales de verano (del 10 al 20 de septiembre), todas en la región del Golfo de León.

El ciclo hidrológico en el Golfo de León empieza marcado por la formación de agua profunda por convección en el invierno tardío<sup>22</sup>. Cuando el proceso de formación de agua densa termina debido a la estratificación de la columna de agua, se desarrolla una importante floración fitoplanctónica o *bloom* que es responsable de la productividad de la cuenca occidental del Mediterráneo. El agotamiento de nutrientes en superficie y la herbivoría del zooplancton causan que el fitoplancton se hunda hasta el máximo profundo de clorofila. En verano, la producción en superficie es escasa y ligada a remolinos, filamentos o frentes de pequeña escala diseminados por la región. En otoño, los temporales y la disminución de la temperatura van engrosando la capa de mezcla hasta que a finales de invierno el fenómeno de la formación de agua profunda se repite.

Estudiamos los factores principales que afectan el ciclo estacional del CO<sub>2</sub> y lo contextualizamos dentro de los datos conocidos en la cuenca occidental del Mediterráneo. También se muestran los flujos de CO<sub>2</sub> asociados a periodos concretos del ciclo anual del CO<sub>2</sub> en el golfo de León.

Durante la campaña se tomaron datos en continuo (temperatura, salinidad, fugacidad del CO<sub>2</sub> y velocidad del viento) a lo largo del recorrido del buque (tanto radiales como derivas) cubriendo el área entre los meridianos 2°E y 6°E y los paralelos 40°N y 42°30'N (Figura 4.1). Simultáneamente se obtuvieron los datos diarios de topografía dinámica absoluta (ADT) y las medias de cinco días (cuatro días anteriores y el día de campaña) de clorofila-*a* mediante satélite (Chl-*a*). Además, se muestreó en 96 estaciones, cuyos perfiles de CTD hemos usado para calcular la capa de mezcla.

## 4.1 Descriptores de la variabilidad estacional

En la Tabla 4.1 se muestra la media y el rango de las principales variables estudiadas a lo largo de las tres campañas. FAMOSO 2 se dividió en dos subcampañas, separadas por un temporal que obligó a detener el muestreo del 4 al 6 de mayo. El temporal (que duró tres días) desencadenó diferencias significativas entre la mayoría de variables. La evolución diaria de las variables que tienen un marcado ciclo anual lo encontramos en la Figura 4.2, separada en los tres períodos muestreados. Éstas variables son la temperatura ( $\Theta$ ), la concentración de clorofila-*a* (Chl-*a*), la profundidad de la capa de mezcla (MLD) y el gradiente de CO<sub>2</sub> ( $\Delta f\text{CO}_2$ ).

### Invierno tardío

Durante la campaña de FAMOSO 1 se observan los valores más altos de densidad ( $\sigma^\theta$ ) y salinidad ( $S_A$ ) del estudio (Tabla 4.1), similares a los valores del agua profunda WMDW<sup>23</sup> (Salat *et al.*, 2010). La temperatura durante toda la campaña presenta muy poca variabilidad (el rango de temperatura no llega ni a 1.1°C), por lo que la  $\sigma^\theta$  y la  $S_A$  varían simultáneamente afectadas por las altas concentraciones de sal de la LIW<sup>24</sup>.

Tanto la concentración de clorofila-*a* (Chl-*a*) como la profundidad de la capa de mezcla (MLD) presentan mucha variabilidad (Figura 4.2). En el caso de la capa de mezcla, ésta se encuentra muy profunda en muchas de las estaciones realizadas al principio de la campaña, llegando, incluso, a varios perfiles de más de 2000 m que resultan estar completamente homogéneos. Toda la columna

<sup>22</sup> Ver Capítulo 2 y Capítulo 5 .

<sup>23</sup> WMDW = Western Mediterranean Deep Water: Agua Profunda del Mediterráneo Occidental

<sup>24</sup> LIW = Levantine Intermediate Water: Agua Intermedia Levantina

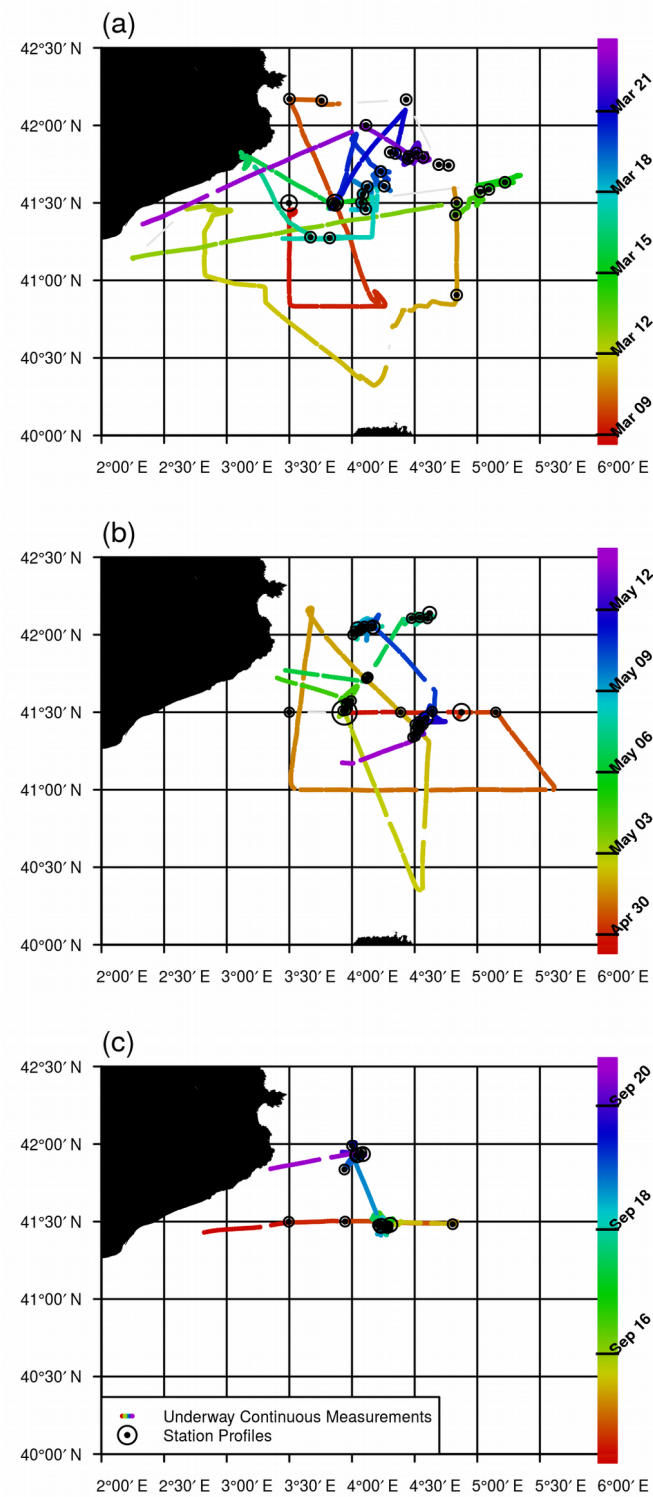


Figura 4.1: Mapa del recorrido de FAMOSO 1 (a), FAMOSO 2 (b) y FAMOSO 3 (c). El gradiente de color es proporcional a los día de campaña. Los puntos indican estaciones, y el radio del círculo que lo rodea es proporcional al número de perfiles de CTD en la estación.

mezclada es una de las características típicas de las zonas de formación de agua profunda, junto con la alta densidad superficial (Killworth, 1976; Leaman y Schott, 1991; Marshall y Schott, 1999). Pero a partir de la segunda mitad de la campaña, prácticamente sólo se encuentran valores de *MLD* entre 25 m y 75 m.

Tabla 4.1: Resumen de las principales variables medidas durante las campañas: fechas, temperatura conservativa ( $\Theta$ ), salinidad absoluta ( $S_A$ ), anomalía de la densidad potencial ( $\sigma^\Theta$ ), profundidad de la capa de mezcla (*MLD*), topografía dinámica absoluta (*ADT*), concentración de clorofila *a* (*Chl-a*), fugacidad en el agua del  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ), gradiente de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta f\text{CO}_2$ ) y flujo de  $\text{CO}_2$  ( $\text{FCO}_2$ ). Cada columna presenta los datos de cada campaña separando FAMOSO 2 en dos mitades. Cada celda muestra el valor medio  $\pm$  desviación típica, y el rango (valor mínimo – valor máximo).

|                                                                        | FAMOSO 1                                 | FAMOSO 2a                                | FAMOSO 2b                                | FAMOSO 3                              |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Time (Date)                                                            | Mar 8 – Mar 23                           | Apr 29 – May 4                           | May 6 – May 13                           | Sep 14 – Sep 20                       |
| $\Theta$ [ $^\circ\text{C}$ ]                                          | $13.29 \pm 0.18$<br>(12.88 – 13.97)      | $15.12 \pm 0.37$<br>(14.07 – 16.21)      | $15.99 \pm 0.66$<br>(14.61 – 17.80)      | $23.99 \pm 0.66$<br>(20.98 – 25.91)   |
| $S_A$ [ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]                                | $38.45 \pm 0.12$<br>(38.07 – 38.70)      | $38.29 \pm 0.15$<br>(37.31 – 38.54)      | $38.41 \pm 0.08$<br>(38.08 – 38.57)      | $38.33 \pm 0.08$<br>(37.50 – 38.51)   |
| $\sigma^\Theta$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]                      | $28.85 \pm 0.10$<br>(28.51 – 29.06)      | $28.33 \pm 0.17$<br>(27.61 – 28.69)      | $28.21 \pm 0.20$<br>(27.66 – 28.60)      | $26.00 \pm 0.21$<br>(25.38 – 26.71)   |
| <i>MLD</i> [m]                                                         | $< -200$<br>( $< -200$ – $-13$ )         | $-24 \pm 7$<br>( $-37$ – $-12$ )         | $-19 \pm 11$<br>( $-45$ – $-11$ )        | $-27 \pm 8$<br>( $-41$ – $-11$ )      |
| <i>ADT</i> [cm]                                                        | $-24.5 \pm 4.6$<br>( $-31.9$ – $-11.5$ ) | $-22.8 \pm 2.4$<br>( $-28.9$ – $-13.9$ ) | $-21.9 \pm 2.2$<br>( $-24.6$ – $-12.1$ ) | $-4.4 \pm 3.0$<br>( $-11.2$ – $0.8$ ) |
| <i>Chl-a</i> [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]                         | $0.7 \pm 0.4$<br>( $< 0.1$ – $2.1$ )     | $0.4 \pm 0.1$<br>( $0.1$ – $0.7$ )       | $0.3 \pm 0.1$<br>( $0.1$ – $0.7$ )       | $0.1$<br>( $< 0.1$ – $0.2$ )          |
| $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]                         | $346 \pm 18$<br>(304 – 398)              | $326 \pm 9$<br>(313 – 363)               | $363 \pm 5$<br>(350 – 380)               | $410 \pm 12$<br>(373 – 435)           |
| $\Delta f\text{CO}_2$ [ $\mu\text{atm}$ ]                              | $-46 \pm 18$<br>( $-94$ – $3$ )          | $-73 \pm 9$<br>( $-84$ – $-32$ )         | $-23 \pm 6$<br>( $-40$ – $-5$ )          | $44 \pm 16$<br>( $2$ – $72$ )         |
| $\text{FCO}_2$ [ $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ] | $-3.0 \pm 3.3$<br>( $-16.1$ – $0.5$ )    | $-2.6 \pm 1.8$<br>( $-7.0$ – $-0.7$ )    | $-1.8 \pm 1.0$<br>( $-5.6$ – $-0.1$ )    | $2.2 \pm 1.9$<br>( $< 0.1$ – $9.6$ )  |

Por su lado, la *Chl-a* presenta valores heterogéneos, aunque relativamente bajos (entre  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $0.7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) durante la primera mitad de la campaña (Figura 4.2). Mientras que en la segunda mitad la variabilidad aumenta más, y la *Chl-a* alcanza los valores más altos de nuestro estudio (hasta  $2.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Ese aumento de la concentración clorofila-*a* es la respuesta de la comunidad planctónica a la llegada de nutrientes a la capa fótica y a la estratificación de la columna, dando lugar a un *bloom* fitoplanctónico (Lévy *et al.*, 1998; Bosc *et al.*, 2004; Estrada *et al.*, 2014). El inicio del *bloom*, una vez se estratifica la zona de formación de agua profunda, se puede observar en la secuencia de imágenes de satélite de la Figura 4.3.

La Figura 4.3, además de mostrar la evolución temporal des del *blue hole* (Barale *et al.*, 2008) al *bloom*, también permite apreciar que el periodo se caracteriza por tener mucha estructura espacial a nivel de mesoescala y submesoescala. Esta escala de heterogeneidad espacial explica los rangos de valores tan amplios en la mayoría de variables (Tabla 4.1), especialmente en la topografía dinámica (*ADT*), que en este periodo presenta el rango de valores más amplio de todas las campañas (de  $-31.9 \text{ cm}$  a  $-11.5 \text{ cm}$ ).

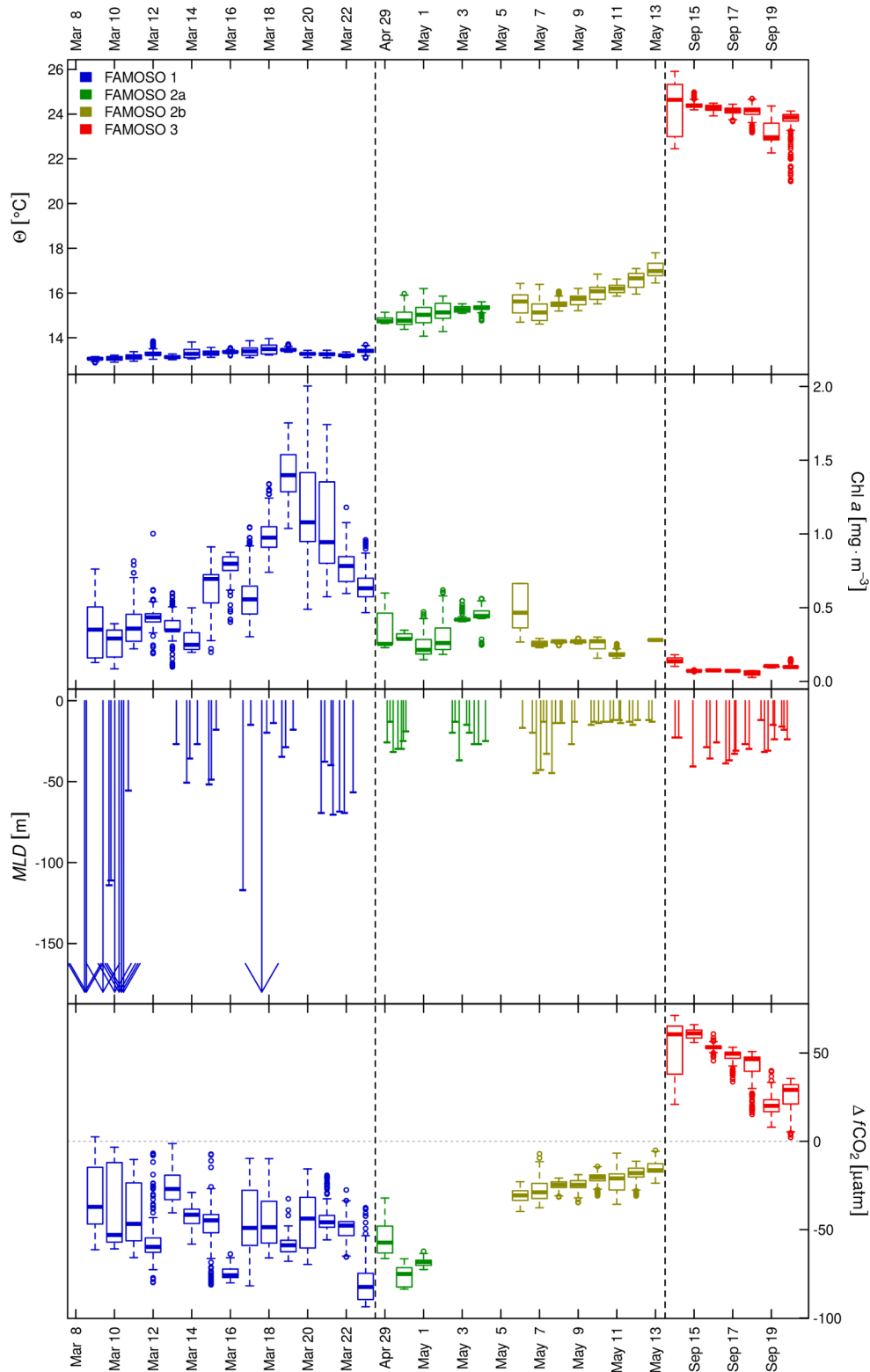
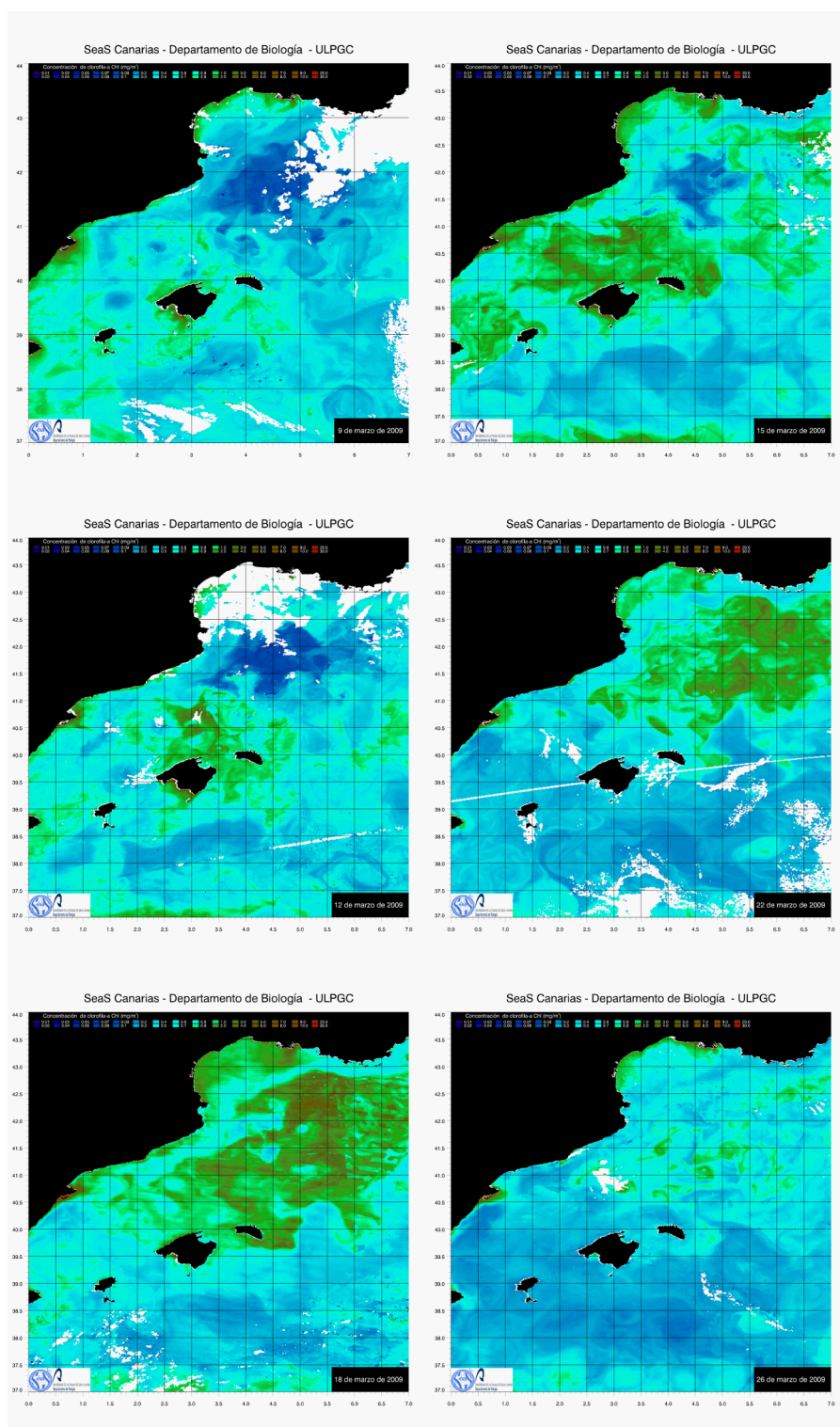


Figura 4.2: Evolución de las variables que mejor marcan el ciclo estacional: temperatura conservativa ( $\Theta$ ), concentración de clorofila-a ( $\text{Chl-a}$ ), profundidad de la capa de mezcla (MLD) y gradiente de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta f\text{CO}_2$ ). Para la  $\Theta$ , la  $\text{Chl-a}$  y el  $\Delta f\text{CO}_2$  se presenta el diagrama en cajas de cada jornada de campaña, para la MLD se presentan los datos de cada perfil de CTD. Las capas de mezcla más profundas de  $-160$  m se indican con una flecha hacia abajo. Las líneas verticales discontinuas indican saltos de tiempo entre las campañas.



*Figura 4.3: Imágenes de la concentración de clorofila-a obtenidas por satélite para la región del Golfo de León en el Mediterráneo Noroccidental. Se muestra la secuencia de imágenes correspondientes al 9, 12, 15, 18, 22 y 26 de marzo de 2009. Imágenes cedidas por la Estación de Oceanografía Espacial SEAS Canarias.*



El  $\Delta f\text{CO}_2$  muestra un alto rango de variabilidad (desde 0  $\mu\text{atm}$  a  $-95 \mu\text{atm}$ ) durante casi toda la campaña (Figura 4.2), por lo que podemos asociar la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ) a las estructuras que se forman a nivel de mesoescala o inferior (Lévy *et al.*, 1998; Resplandy *et al.*, 2009). Hacia el final de la campaña (Figura 4.2) la variabilidad disminuye, y se observan los gradientes más negativos de todos los muestreos (de  $-45 \mu\text{atm}$  a  $-95 \mu\text{atm}$ ), mientras que la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  media de la campaña, 346  $\mu\text{atm}$  (Tabla 4.1), es también una de las mas bajas, de todo el ciclo estacional.

## Primavera

La campaña de FAMOSO 2 se desarrolla en mitad de la primavera. La temperatura aumenta más de  $2^\circ\text{C}$  de media respecto al mes anterior, y el rango de temperaturas no se solapa con el rango en FAMOSO1 (Tabla 4.1). En este caso, la temperatura no se mantiene constante a lo largo del periodo, sino que aumenta progresivamente. En primavera, la capa de mezcla se hace considerablemente mas superficial llegando a un valor medio de  $-21 \text{ m}$ , la densidad potencial ( $\sigma^\theta$ ) se reduce hasta un valor medio de  $28.25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y la topografía dinámica absoluta (ADT) aumenta ligeramente ( $-22.3 \text{ cm}$ ). La baja densidad es debida por un lado, a la disminución de la salinidad ( $38.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) porque ya no afloran masas de agua subsuperficiales, y, por otro lado, al aumento de la temperatura ( $15.65^\circ\text{C}$ ), a causa del avance de la primavera. Igualmente, típicamente se encuentran remolinos, meandros y filamentos en esta región (Delgado y Estrada, 1994; Pinot *et al.*, 1995) como se puede observar en la última imagen de la secuencia de la Figura 4.3.

Esta campaña sufre un punto de inflexión (del 4 al 6 de mayo) cuando las condiciones meteorológicas obligan a detener el muestreo. La segunda mitad se caracteriza especialmente por unos valores de  $\Delta f\text{CO}_2$  (Figura 4.2) menos negativos que en la primera mitad (de  $-73 \mu\text{atm}$  a  $-23 \mu\text{atm}$ ). La profundidad media de la capa de mezcla también se vuelve más somera (pierde 5 metros de media), y la temperatura y la salinidad aumentan ligeramente ( $+0.87^\circ\text{C}$  y  $+0.12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivamente).

Posiblemente, a causa del temporal, la Chl-*a* también disminuye ligeramente, aunque debido a que la medida de clorofila es la media de los cinco días anteriores<sup>25</sup>, esta disminución de la concentración se observa a partir del día 7 de mayo (Figura 4.2). La media de los valores de clorofila del 7 al 13 de mayo se queda en  $0.25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

## Verano tardío

A finales de verano encontramos las aguas más cálidas ( $23.99^\circ\text{C}$ ) de todo el año (Tabla 4.1). Sin embargo, la capa de mezcla es ligeramente más profunda que en primavera ( $-27 \text{ m}$ ). Eso se debe a que los temporales que empiezan a finales de verano y siguen durante el otoño, van ensanchando la capa de mezcla. La  $\sigma^\theta$  del agua a finales de verano es la más ligera ( $26.00 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de nuestro estudio debido a las altas temperaturas, y, en consecuencia, el mar se encuentra menos hundido (es decir, la ADT es mayor) que en las demás estaciones ( $-4.4 \text{ cm}$ ).

La concentración de clorofila-*a* al final del verano se ha reducido casi completamente, registrando valores medios para toda la región de  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (Tabla 4.1). Por otro lado, los valores de  $\text{CO}_2$  en el agua llegan a los valores máximos de todas las campañas ( $410 \mu\text{atm}$ ), provocando el  $\Delta f\text{CO}_2$  más positivo de todo el muestreo. Como se observa en la Figura 4.2, el  $\Delta f\text{CO}_2$  evoluciona a lo largo de los días de campaña des de las más de  $50 \mu\text{atm}$  del inicio, hasta las  $25 \mu\text{atm}$  de los últimos días.

<sup>25</sup> Ver el aparatado de Adquisición de datos por satélite en el Capítulo 2 .

## 4.2 Factores que afectan la variación estacional de $f\text{CO}_2$

La variabilidad estacional del  $\text{CO}_2$  está influenciada básicamente por dos factores. Por un lado la temperatura del agua tiene un efecto directo sobre la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en el océano (Weiss, 1974; Roy *et al.*, 1993). Por otro lado, la mezcla durante el proceso de formación de aguas densas, y el *bloom* de fitoplancton posterior y la sucesión ecológica, modifican los patrones de variabilidad de la fugacidad de  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ). Este conjunto de eventos se engloban dentro de la ecohidrodinámica (Nihoul, 1981).

### Efecto térmico

Takahashi *et al.* (1993) estudia la relación de la temperatura sobre la concentración de  $\text{CO}_2$ , manteniendo constante la alcalinidad y la salinidad. Cuando la fugacidad del  $\text{CO}_2$  depende exclusivamente de la temperatura, la tasa de cambio de la fugacidad respecto la temperatura ( $\partial \ln f\text{CO}_2^{\text{sw}} / \partial \Theta$ ) es  $0.0423 \pm 0.0002^\circ\text{C}^{-1}$  (Takahashi *et al.*, 1993; Feely *et al.*, 2006).

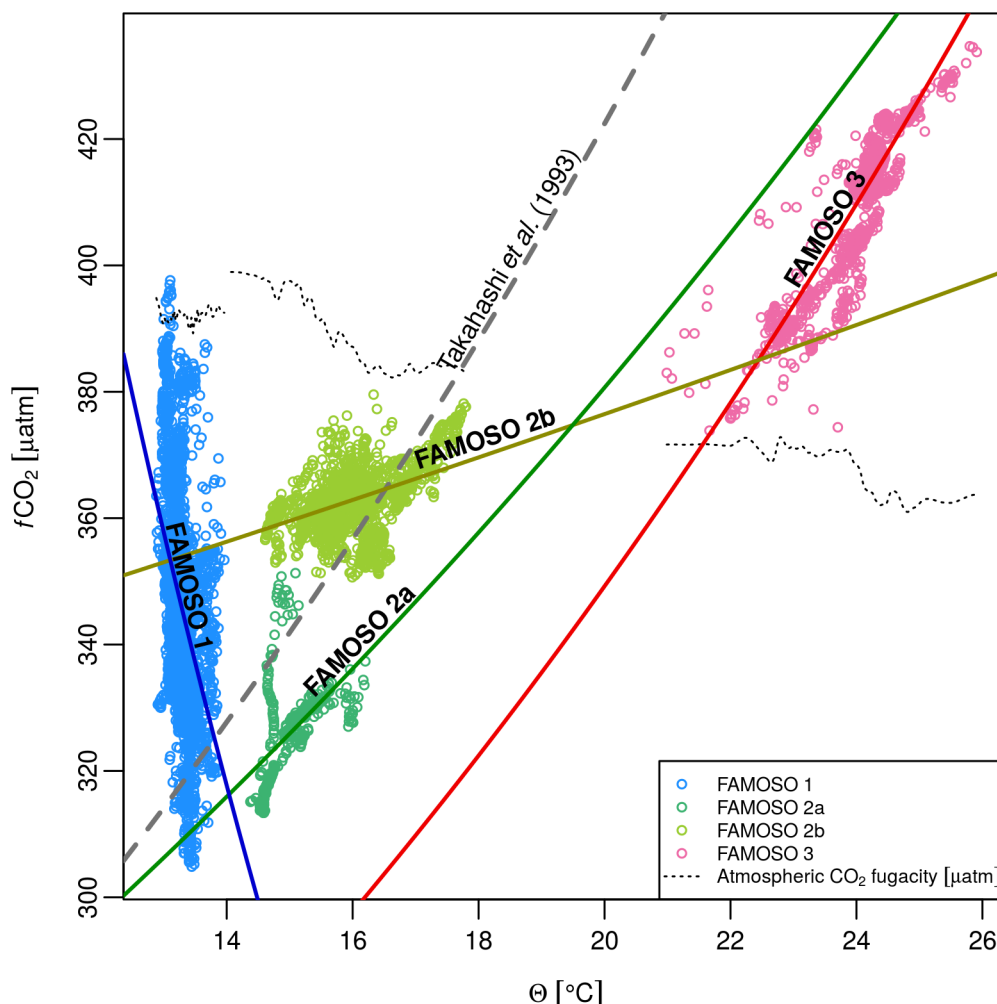


Figura 4.4: Diagrama de dispersión de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2$ ) en función de la temperatura conservativa ( $\Theta$ ). La línea punteada es la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera suavizada, y los círculos son la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua. Sobreimpresas hay las curvas de la función exponencial para cada campaña.

La Figura 4.4 muestra la curva de Takahashi *et al.* junto a las curvas ajustadas a las muestras de las tres campañas (separando FAMOSO 2 en dos subcampañas). A finales de verano (FAMOSO 3), tenemos un coeficiente parecido:  $0.0399 \pm 0.0005 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , lo que significa que gran parte de la variabilidad de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  se explica con los cambios de temperatura durante este período. Menos afinidad la encontramos en primavera (FAMOSO 2). En el primer periodo de la campaña (previo al temporal) la temperatura afecta a la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  con un coeficiente de  $0.0311 \pm 0.0030 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , mientras que el control disminuye después del temporal (FAMOSO 2b), donde el coeficiente ( $0.0092 \pm 0.0004 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) se aleja del obtenido por Takahashi *et al.* (1993). Finalmente, en FAMOSO 1 (finales de invierno) la relación estadística es justamente inversa ( $-0.1188 \pm 0.0042 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). El efecto térmico apenas se aprecia, un resultado esperable teniendo en cuenta la alta variabilidad de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  junto a la estabilidad de la temperatura.

La fugacidad del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera ( $f\text{CO}_2^{\text{atm}}$ ) en la Figura 4.4 presenta una cierta variabilidad interestacional. En invierno hay mayor concentración  $\text{CO}_2$  en la atmósfera que en verano, en consecuencia, el rango común de la fugacidad en el agua entre ambas estaciones (entre 370  $\mu\text{atm}$  y 390  $\mu\text{atm}$ ) indica aguas subsaturadas o cercanas al equilibrio en invierno, mientras que en verano supera el valor de fugacidad de la atmósfera, indicando aguas sobresaturadas y provocando un gradiente positivo del mar hacia el aire.

### Efecto ecohidrodinámico

La ecohidrodinámica se centra en los procesos físicos en el océano que afectan de manera directa la dinámica de los ecosistemas pelágicos (Nihoul, 1981), por lo que engloba movimientos de masas de agua (afloramientos, convección, mezcla de masas de agua...) que afectan a los ciclos biogeoquímicos, y, en consecuencia, a la distribución de organismos y a la sucesión ecológica de la comunidad pelágica. Estos procesos toman especial relevancia en la zona de formación de agua profunda del Mediterráneo Noroccidental (Crise *et al.*, 1999; Pinardi *et al.*, 2004).

Se ha normalizado la fugacidad del  $\text{CO}_2$  a  $13^{\circ}\text{C}$  ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^{\circ}\text{C}$ ) para observar la variabilidad del  $\text{CO}_2$  sin el efecto térmico. En la Figura 4.5 se puede observar como varía la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^{\circ}\text{C}$  y la concentración de la clorofila-*a* (Chl-*a*) en función de la densidad transformada ( $\sigma^{\Theta*}$ ) siguiendo la siguiente ecuación:

$$\sigma^{\Theta*} = \frac{1}{\sqrt{30 - \sigma^{\Theta}}} \quad (4.1)$$

Esta transformación permite distinguir mejor la distribución de los datos de clorofila en el rango de altas densidades ya que en el centro de las células de convección, de mayor densidad, la clorofila es baja y solamente aumenta cuando nos alejamos espacialmente (en la periferia de la célula de mezcla) y temporalmente (en la fase de reestratificación) a la vez que la densidad disminuye.

Como el ciclo se inicia en invierno (momento de máxima  $\sigma^{\Theta}$ ) hemos invertido el eje horizontal de la Figura 4.5 para poder seguir el eje temporal (FAMOSO 1 → FAMOSO 2 → FAMOSO 3) de izquierda a derecha.

Al comparar la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^{\circ}\text{C}$  de la Figura 4.5, con la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  de la Figura 4.4, claramente observamos como la fugacidad normalizada a  $13^{\circ}\text{C}$  se reduce en FAMOSO 3, y en menor medida en FAMOSO 2. Esa reducción es proporcional al efecto térmico tratado en el anterior apartado. De manera que a lo largo del ciclo anual aumenta el efecto térmico sobre la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en detrimento del efecto ecohidrodinámico.

Los valores de fugacidad más elevados (hasta 400  $\mu\text{atm}$ , en el eje izquierdo) se encuentran en las densidades más altas (lado izquierdo del eje de abscisas). Las aguas más densas corresponden a las zonas dónde se forma el agua profunda, la columna de agua está mezclada y la concentración de clorofila es nula (Figura 4.3). Por lo tanto, éste agua contiene el  $\text{CO}_2$  de las capas profundas que se ha equilibrado con el  $\text{CO}_2$  atmosférico (el gradiente de  $\text{CO}_2$  es nulo, como se ve en la Figura 4.2).

Durante FAMOSO 1, la temperatura es bastante estable (Tabla 4.1) con un ligero aumento a lo largo de la campaña (Figura 4.2). En consecuencia, la disminución de la  $\sigma^\theta$  es principalmente debida a la disminución de la salinidad (inducida por diferentes masas de agua). La Chl-*a* aumenta hasta valores de  $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (en el eje derecho) al distanciarse de la zona de formación de aguas densas en el plano espacial y temporal. El aumento de actividad fotosintética va acompañado de consumo de  $\text{CO}_2$  que induce un descenso pronunciado de la fugacidad de unas 50  $\mu\text{atm}$  desde el inicio del ciclo hasta el máximo de Chl-*a*. La pendiente de la fugacidad normalizada respecto la densidad potencial no transformada ( $\Delta f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^\circ\text{C}/\Delta\sigma^\theta$ ) de los datos previos al pico de clorofila-*a* es de  $150 \pm 2 \text{ } \mu\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ . En esta fase del ciclo estacional tenemos producción nueva, el fitoplancton crece a partir de los nutrientes aflorados por la formación de agua profunda.

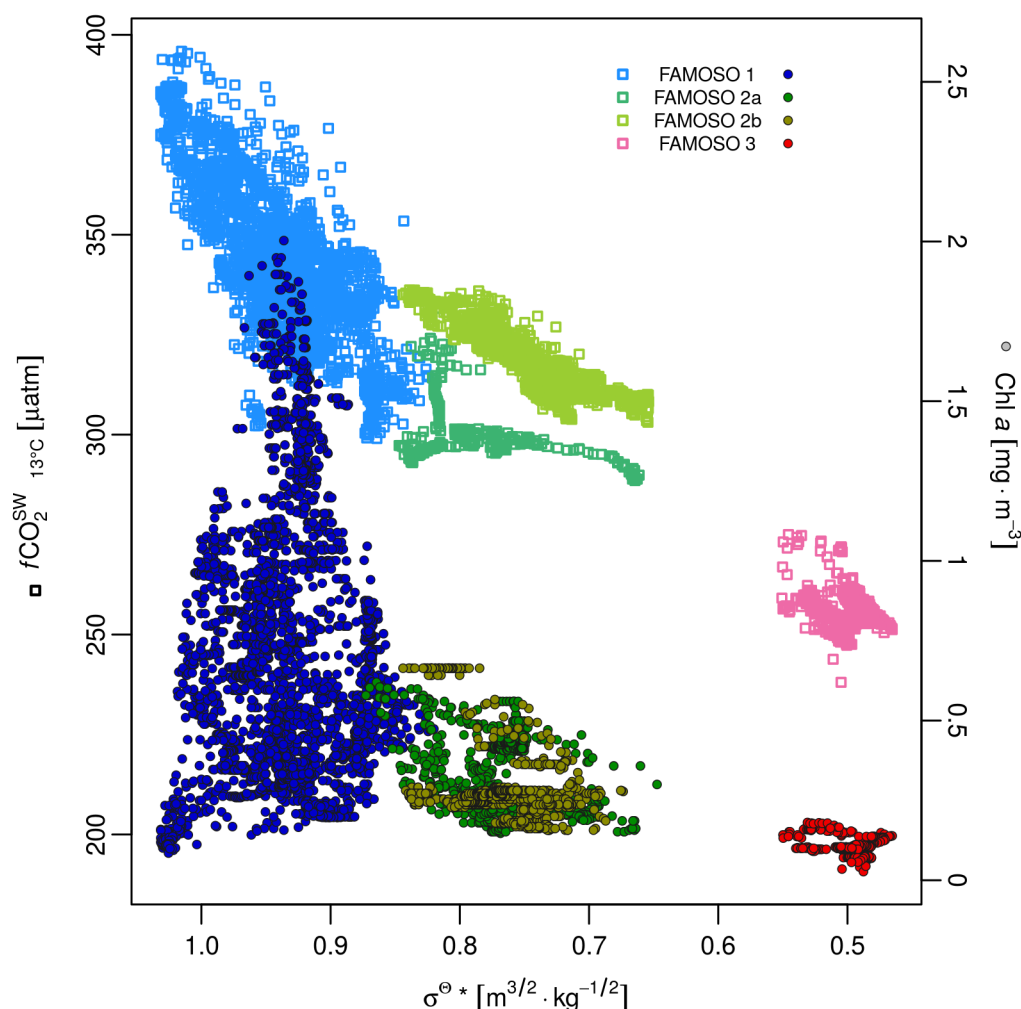


Figura 4.5: Diagrama de dispersión sobre la densidad transformada (siguiendo la ecuación 4.1) de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  en el agua normalizada a  $13^\circ\text{C}$  ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  at  $13^\circ\text{C}$ ) en el eje de la izquierda con símbolos cuadrados y de la concentración de clorofila-*a* (Chl-*a*) en el eje de la derecha con símbolos circulares.

Una vez la sucesión planctónica frena la acumulación de fitoplancton en el agua superficial, la Chl-*a* disminuye de manera exponencial mientras que el consumo de CO<sub>2</sub> se mantiene con una pendiente ( $\Delta f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  at 13°C/ $\Delta\sigma^\theta$ ) estable de  $27 \pm 0 \mu\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$  hasta llegar a las 250  $\mu\text{atm}$  del final del verano, donde la concentración de clorofila-*a* no supera los 0.2 mg·m<sup>-3</sup>. La pendiente de consumo de CO<sub>2</sub>, después del máximo de clorofila, es claramente menor que antes del *bloom* de fitoplancton, debido a que la producción en esta fase del ciclo es reciclada, hasta la formación de agua profunda del próximo invierno.

Con la ausencia de eventos mezcla de masas de agua y la disminución de Chl-*a* el efecto ecohidrodinámico sobre la distribución de CO<sub>2</sub> se limita a frentes, remolinos y filamentos relacionados con cierta productividad (Pinot *et al.*, 1995) y a la interrupción y reinicio continuo de la sucesión ecológica (Flos y Tintoré, 1990; Delgado y Estrada, 1994) durante el resto del año.

### 4.3 Discusión de los resultados

#### Ciclo anual de la fugacidad en el Mediterráneo Occidental

Hay muy pocos estudios del ciclo anual del CO<sub>2</sub> en el Mediterráneo Occidental, pero todos coinciden en que el ciclo anual está afectado por dos factores: el factor termodinámico (la relación de la fugacidad con la temperatura) y el factor biológico, que aquí hemos creído más correcto llamarle factor ecohidrodinámico, debido a que además del efecto de la comunidad pelágica, también hay un efecto debido a la mezcla con aguas profundas.

Sólo hay datos publicados del ciclo anual de CO<sub>2</sub> en mar abierto en dos zonas del Mediterráneo Occidental: el punto de muestreo de DYFAMED<sup>26</sup> (Hood y Merlivat, 2001; Bégovic y Copin-Montégut, 2002; Copin-Montégut *et al.*, 2004) y el estrecho de Gibraltar (de la Paz *et al.*, 2009, 2011).

El punto de muestreo de DYFAMED se encuentra en el mar de Liguria a unos 380 km hacia el ENE de la región de nuestro estudio, el ciclo hidrográfico es parecido aunque la mezcla invernal es más profunda en el golfo de León que en el mar de Liguria (Millot, 1999). Los estudios en DYFAMED muestran la evolución del CO<sub>2</sub> en una boya CARIOCA<sup>27</sup> ubicada en la zona desde el 1995 hasta el 2000. Los trabajos de Bégovic y de Copin-Montégut (2002; 2004) muestran los datos de 1998–2000 y añaden los datos de campañas entre el punto de muestreo y la costa. Los estudios no muestran discrepancias entre sus conclusiones, aunque sí que muestran una ligera variabilidad entre años.

El estrecho de Gibraltar es el canal de comunicación entre el Mediterráneo y el Atlántico, situado 8° de latitud más al sur y 9° de longitud más al oeste de nuestra zona de estudio. Su hidrodinámica es mucho más compleja que en el Golfo de León, puesto que la producción biológica depende especialmente de los afloramientos en frentes de marea, que son más intensas en primavera (García Lafuente *et al.*, 2002; Macías *et al.*, 2007). Los estudios de de la Paz (2009, 2011) en el estrecho de Gibraltar reúnen los datos de muchas campañas oceanográficas de paso por el estrecho, des de 1997 a 2009. El estudio publicado en 2009 presenta los datos detallados de un ciclo anual en 2005–2006, mientras que el trabajo publicado en 2011 presenta la reconstrucción del ciclo anual a partir de las campañas durante los once años antes mencionados.

<sup>26</sup> DYFAMED = DYnamique des Flux de mAtière en MEDiterranée: Dinámica del Flujo de Materia en el Mediterráneo

<sup>27</sup> CARIOCA = CARbon Interface OCean Atmosphere: Boyas para el estudio del carbono en la interfase entre océano y atmósfera.

A finales de invierno, en el golfo de León encontramos la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  similar a la fugacidad atmosférica (alrededor de 390  $\mu\text{atm}$ ). Este valor se obtiene también en la boya de DYFAMED, pero las medias mensuales de invierno reducen la fugacidad manteniendo las aguas ligeramente subsaturadas de  $\text{CO}_2$  (entre 350  $\mu\text{atm}$  y 370  $\mu\text{atm}$ ), debido a las diferencias en la profundidad de la mezcla invernal. Simultáneamente, en el otro punto estudiado del Mediterráneo Occidental, en el estrecho de Gibraltar, aunque el ciclo hidrológico sea distinto, la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  muestra valores alrededor de 360  $\mu\text{atm}$ , y en este caso el  $\text{CO}_2$  oceánico sí que se encuentra equilibrado con el atmosférico. En las tres regiones, al normalizar la fugacidad a una temperatura constante, el invierno es la estación dónde las aguas contienen más  $\text{CO}_2$  y el factor térmico tiene poco efecto sobre la fugacidad durante estos meses hasta mitad de primavera.

En primavera, el *bloom* de fitoplancton, que se debe a la estabilización de la columna tras la mezcla invernal (en el golfo de León y en el mar de Liguria) o al aumento de la intensidad en el régimen de mareas del estrecho de Gibraltar (Macías *et al.*, 2007), retira grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  del agua. En nuestro estudio y los del mar de Liguria, la fugacidad se reduce hasta las 310  $\mu\text{atm}$ , y son los valores más reducidos de todo el ciclo. Más al sur, en el estrecho de Gibraltar, también se observan los datos más bajos de todo el año, aunque son superiores (entre 330  $\mu\text{atm}$  y 340  $\mu\text{atm}$ ) a los encontrados en el golfo de León y en el mar de Liguria. No obstante, la diferencia respecto a la  $f\text{CO}_2^{\text{atm}}$  es ligeramente mayor en el golfo de León (-60  $\mu\text{atm}$ ) que en las otras zonas (entre -40  $\mu\text{atm}$  y -20  $\mu\text{atm}$ ).

A mitad de primavera (en los estudios en el norte) o al final de la primavera (en el estrecho de Gibraltar) se reduce el efecto biológico sobre la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , de manera que ésta empieza a aumentar progresivamente con el calentamiento del agua en todo el Mediterráneo Occidental. Éste aumento de  $\text{CO}_2$  en la capa superficial se puede deber a la sucesión ecológica (hacia la heterotrofia) de la comunidad pelágica superficial, a la entrada de aguas profundas ricas en  $\text{CO}_2$  o a la mezcla con la atmósfera (que contiene más  $\text{CO}_2$  que el agua en este periodo). Al quitar el efecto térmico, observamos que la fugacidad sigue disminuyendo, a causa de que en la capa de mezcla sigue habiendo más fotosíntesis que respiración, o a causa de que el carbono es exportado a capas profundas, dónde se respira (Isla *et al.*, 2015). Por lo tanto, la comunidad pelágica sigue sustrayendo  $\text{CO}_2$  de la capa de mezcla, aunque a una tasa inferior que durante el *bloom* (Figura 4.5). La entrada de  $\text{CO}_2$  de las capas subsuperficiales, es una hipótesis planteada en Bégovic y Copin-Montégut (2002). Este proceso explica la entrada de  $\text{CO}_2$  durante el otoño, ligado a temporales y hundimiento de la capa de mezcla, pero no es así en primavera. De manera que, posiblemente, los temporales, como el observado entre FAMOSO 2a y FAMOSO 2b sean los causantes del aumento de  $\text{CO}_2$  en la capa superficial durante la primavera como se aprecia en la Tabla 4.1 dónde la media de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  en FAMOSO 2 antes del temporal está alrededor de 320  $\mu\text{atm}$ , y después del temporal está alrededor de 360  $\mu\text{atm}$ . El temporal hunde ligeramente la capa de mezcla en algunos puntos disminuyendo muy ligeramente la temperatura superficial y aumentando muy levemente la salinidad y la densidad los primeros días después del temporal. No obstante, no afloraron nutrientes, ya que no se observa aumento de Chl-*a*, sino al contrario. De manera que el aumento de hasta 40  $\mu\text{atm}$  de  $\text{CO}_2$ , acercando el  $\Delta f\text{CO}_2$  al equilibrio, es debido a la mezcla superficial ocasionada por el temporal. La relación entre ráfagas de viento en el mar de Liguria (Andersen y Prieur, 2000) con el aumento de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  calculada en Bégovic y Copin-Montégut (2002) y en Copin-Montégut *et al.* (2004) confirma ésta hipótesis a la espera de revisar los gradientes verticales de carbono. Al final de primavera, los vientos aumentan de intensidad en el estrecho de Gibraltar (Dorman *et al.*, 1995). Este hecho puede explicar el aumento de  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  en el estrecho, que empieza al inicio del verano como ocurre a mitad de primavera en las otras dos zonas estudiadas. Aún así, los autores achacan ese aumento a la respiración y a la temperatura (de la Paz *et al.*, 2011).

En verano, encontramos los valores más altos de  $\text{CO}_2$  en el agua en todas las zonas de estudio, llegando a 430  $\mu\text{atm}$  en el Golfo de León (en septiembre), a 420  $\mu\text{atm}$  en DYFAMED (en agosto) y a 410  $\mu\text{atm}$  en el estrecho de Gibraltar (en agosto), provocando un gradiente positivo del  $\text{CO}_2$  marino hacia la atmósfera. El máximo de  $\text{CO}_2$  es debido a la ausencia de procesos que retiran  $\text{CO}_2$  del agua y a su acumulación debida a la respiración marina. Si observamos la fugacidad sin el efecto térmico, en todas las zonas estudiadas encontramos el mínimo anual en esta estación.

En otoño no hay muestreo en nuestro estudio. En el mar de Liguria, con el avance de la estación, la temperatura decrece y aumentan los temporales de otoño mezclando las aguas superficiales y erosionando la pycnoclina. De ese modo, la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  decrece provocando valores negativos de  $\Delta f\text{CO}_2$  hasta que la mezcla invernal de finales de febrero-marzo la aumenta drásticamente y nos sitúa al inicio del ciclo. Los temporales de otoño provocan el hundimiento escalonado de la capa de mezcla, hecho que induce una entrada de nutrientes y de carbono de las capas subprofundas. Si quitamos el efecto térmico, la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  normalizada aumenta con la disminución de la temperatura. En el estrecho de Gibraltar, el descenso de la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  se produce un poco más tarde. Como en el caso del mar de Liguria, la  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  normalizada a una temperatura constante aumenta. Pero, a diferencia de DYFAMED, en este caso, la mezcla de la columna de agua no sigue un patrón (puesto que depende de los afloramientos relacionados con los frentes de marea), por lo que el aumento de  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  normalizada es debida a la heterotrofia de la comunidad pelágica.

### Flujos de $\text{CO}_2$ en el Golfo de León

Debido al reducido número de campañas de FAMOSO que sólo cubren tres momentos específicos del ciclo anual, no podemos inferir un flujo global anual para la región (de la Paz *et al.*, 2011). Sin embargo, la media de nuestros períodos de muestreo es  $-1.5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ , valor similar al flujo anual neto del resto de trabajos de mar abierto del Mediterráneo Occidental. La intensidad del flujo de  $\text{CO}_2$  ( $F\text{CO}_2$ ) depende en gran medida de la velocidad del viento (Wanninkhof, 2014). La media de esta velocidad durante las campañas fue de  $4.9 \pm 2.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , pero en todas las campañas encontramos intensas ráfagas (de  $9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y mucha variabilidad interna. Nos limitamos a calcular una estima del  $F\text{CO}_2$  asociada a los procesos que se dan a lo largo del ciclo anual que sí que hemos muestreado (Tabla 4.1).

A finales de invierno, cuando se forma el agua profunda, y, seguidamente, se desarrolla un importante *bloom*, obtenemos un flujo medio de  $-3.0 \pm 3.3 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . La alta variabilidad del dato sólo nos permite decir que la zona es un sumidero de carbono, aunque la heterogeneidad espacial y temporal que engloba el invierno, indica que hay zonas con un  $F\text{CO}_2$  muy negativo ( $-16.1 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) y zonas con un  $F\text{CO}_2$  ligeramente positivo ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ). En el mar de Liguria (Bégovic y Copin-Montégut, 2002) y en el estrecho de Gibraltar (de la Paz *et al.*, 2011), los meses de invierno también presentan variabilidad, aunque siempre con flujos desde la atmósfera hacia el océano. Eso puede deberse a que presentan medias mensuales, y nuestros datos se limitan a un mes. Como hemos visto, la media también es negativa, pero la variabilidad interna suscita un estudio en más detalle<sup>28</sup>. Si comparamos sólo la media del mes de marzo, observamos como en estrecho de Gibraltar se absorbe del orden de la mitad de  $\text{CO}_2$  que en el golfo de León, mientras que en DYFAMED, el  $F\text{CO}_2$  es más negativo (absorbe más) que en nuestro estudio.

En mitad de primavera (mayo), la heterogeneidad se reduce, y la zona es un sumidero neto de  $\text{CO}_2$  atmosférico absorbiendo  $\text{CO}_2$  con un flujo negativo de  $-1.9 \pm 1.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . Este valor es muy similar al valor medido en el estrecho de Gibraltar por de la Paz *et al.* (2009, 2011). En cambio, en DYFAMED, ya ha empezado el aumento de  $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$  debido a la temperatura, y presenta un flujo ligeramente positivo (del mar hacia la atmósfera).

<sup>28</sup> Ver Capítulo 5.

Al final del verano, en nuestro estudio obtenemos un  $FCO_2$  medio de  $2.2 \pm 1.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  durante la semana central del mes de septiembre. Es el mismo valor que se obtiene en el estrecho de Gibraltar de media para el mes de septiembre. En el mar de Liguria, el valor de septiembre es más variable entre años, dando valores positivos (similares a nuestra media) o ligeramente negativos. Esto es debido a que en el ciclo anual, entre septiembre y octubre, la  $fCO_2^{sw}$  que está en fase descendente se sitúa por debajo de la  $fCO_2^{atm}$ , provocando un cambio de signo del gradiente.





## Capítulo 5 Variabilidad del CO<sub>2</sub> durante la formación de agua profunda del Mediterráneo Noroccidental

Il mare immenso, l'oceano mare, che infinito corre oltre ogni sguardo, l'immane mare onnipotente - c'è un luogo dove finisce, e un istante - l'immenso mare, un luogo piccolissimo e un istante da nulla.

**Alessandro Baricco (1993) *Oceano Mare***



Dentro del ciclo anual de la evolución de los gradientes de  $\text{CO}_2$  en el Mediterráneo (visto en el Capítulo 4), el invierno tardío es la época en la que se da una mayor variabilidad espacial. Durante la campaña de FAMOSO 1 se observaron patrones de distribución de  $\text{CO}_2$  que no respondían solamente a la variabilidad en la temperatura. En este capítulo se profundiza en los datos de esta campaña.

Para entender este capítulo, se recuerda que la formación de agua profunda tiene tres fases (explicadas en el Capítulo 2):

- Precondicionamiento (que no se muestreó durante FAMOSO 1)
- Mezcla violenta o convección profunda
- Reestratificación

La campaña de FAMOSO 1 (Figura 5.1) se realizó del 8 al 23 de marzo de 2009 en el área del Golfo de León. Debido a las condiciones meteorológicas, el muestreo se completó en dos fases (antes y después del 16 de marzo) que llamaremos FAMOSO 1a y FAMOSO 1b. Simultáneamente a la navegación, se obtuvieron los datos de satélite de la trayectoria del buque.

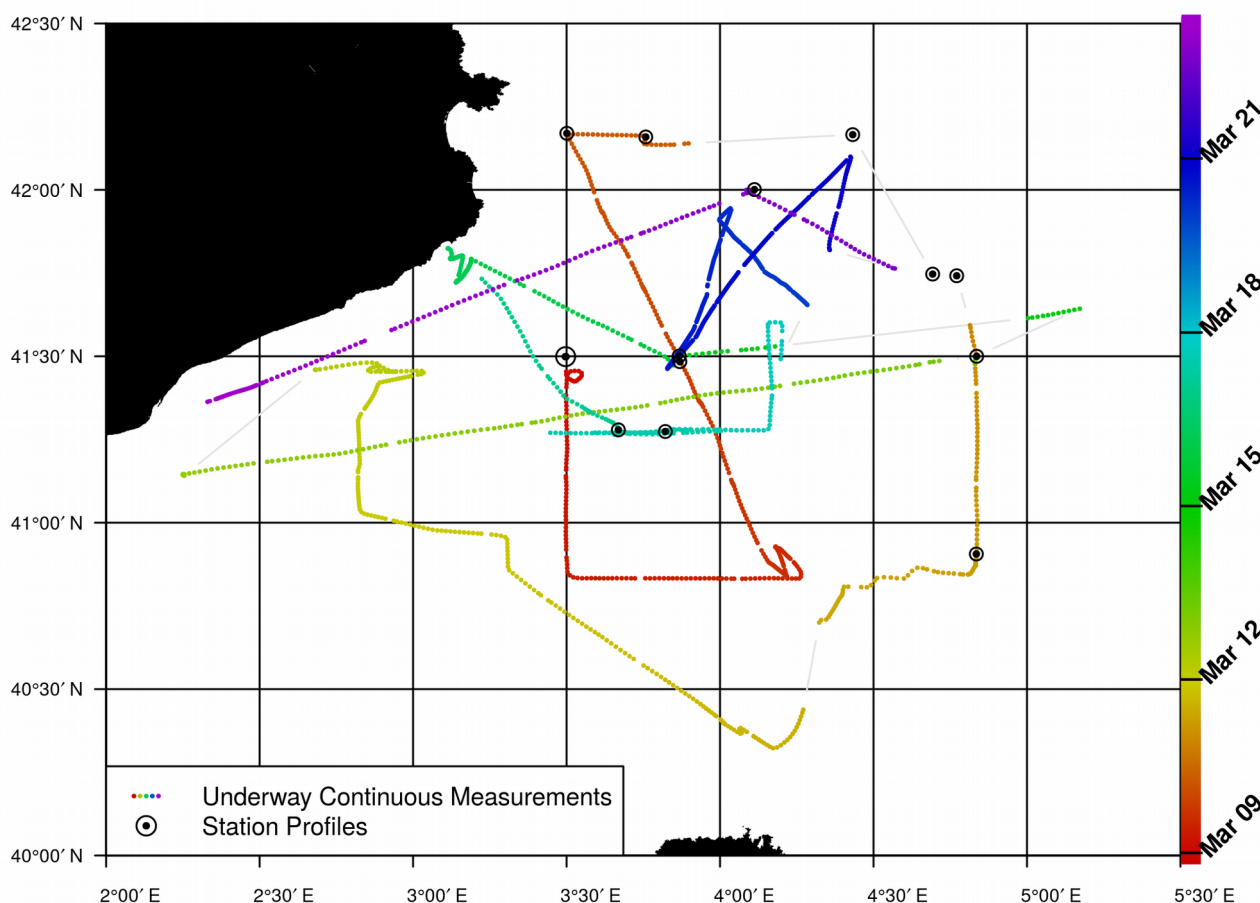


Figura 5.1: Mapa de los datos obtenidos durante la campaña FAMOSO 1 a finales de invierno de 2009. El color corresponde a la fecha de cada medida (barra lateral). Se han añadido 14 estaciones con un punto negro. Cada punto corresponde a un perfil de CTD, excepto el punto en  $41^{\circ}30'N$  y  $3^{\circ}30'E$  que corresponde a tres perfiles. La transición de FAMOSO 1a y FAMOSO 1b ocurre el 16 de marzo, cuando el buque se resguarda en el puerto de Palamós ( $41^{\circ}50'N$   $3^{\circ}7'E$ )

## 5.1 Datos observados

La Tabla 5.1 resume los valores de las principales variables medidas durante FAMOSO 1. La primera fase de la campaña (FAMOSO 1a, del 8 al 16 de marzo de 2009) se caracteriza por las capas de mezcla más profundas como es habitual en las zonas de formación durante la convección profunda (Mertens y Schott, 1998). En cambio, los valores más elevados de Chl-*a* (con picos de hasta  $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) fueron observados durante FAMOSO 1b (del 16 al 23 de marzo). El rango de temperatura fue muy estrecho a lo largo de las dos fases (menos de  $1^\circ\text{C}$ ), y ligeramente superior en la segunda fase. Los valores más bajos de salinidad ( $38.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) se encontraron cerca de la costa, mientras que los valores más altos de salinidad (superiores a  $38.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) junto con los valores más altos de densidad (superiores a  $29.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) se hallaron lejos de la costa y coincidían con los valores de la WMDW<sup>29</sup> (Font *et al.*, 2007b). Toda la región estaba deprimida (hundida respecto la altura de referencia del nivel del mar) presentando valores negativos de ADT (de  $-20 \text{ cm}$  a  $-2 \text{ cm}$ ), lo que es ligeramente inferior a la media anual de valores en el Mediterráneo (Rio *et al.*, 2007).

Tabla 5.1: Resumen de las principales variables medidas durante la campaña: fechas, temperatura conservativa ( $\Theta$ ), salinidad absoluta ( $S_A$ ), anomalía de la densidad potencial ( $\sigma^\Theta$ ), profundidad de la capa de mezcla (MLD), topografía dinámica absoluta (ADT), concentración de clorofila *a* (Chl-*a*), fugacidad en el agua del  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ ), gradiente de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta f\text{CO}_2$ ), velocidad del viento a 10 metros ( $u_{10}$ ) y flujo de  $\text{CO}_2$  ( $\text{FCO}_2$ ). Cada columna presenta los datos de cada una de las fases de la campaña. Cada celda muestra el valor medio  $\pm$  desviación típica, y el rango (valor mínimo – valor máximo).

|                                                                        | FAMOSO 1a                                | FAMOSO 1b                                |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Time (Date)                                                            | Mar 8 – Mar 16                           | Mar 16 – Mar 23                          |
| $\Theta$ [ $^\circ\text{C}$ ]                                          | $13.17 \pm 0.16$<br>(12.88 – 13.86)      | $13.33 \pm 0.16$<br>(13.09 – 13.87)      |
| $S_A$ [ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]                                | $38.39 \pm 0.15$<br>(38.07 – 38.66)      | $38.48 \pm 0.12$<br>(38.10 – 38.67)      |
| $\sigma^\Theta$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]                      | $28.83 \pm 0.13$<br>(28.55 – 29.06)      | $28.87 \pm 0.11$<br>(28.51 – 29.04)      |
| MLD [m]                                                                | $< -200$<br>( $< -200$ – $-51$ )         | $-63 \pm 51$<br>( $-118$ – $-14$ )       |
| ADT [cm]                                                               | $-22.0 \pm 5.5$<br>( $-31.5$ – $-11.5$ ) | $-23.0 \pm 3.6$<br>( $-27.3$ – $-11.7$ ) |
| Chl- <i>a</i> [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]                        | $0.4 \pm 0.2$<br>( $< 0.1$ – $1.1$ )     | $0.9 \pm 0.4$<br>( $0.3$ – $2.1$ )       |
| $f\text{CO}_2^{\text{sw}}$ [ $\mu\text{atm}$ ]                         | $348 \pm 21$<br>(307 – 398)              | $343 \pm 18$<br>(304 – 388)              |
| $\Delta f\text{CO}_2$ [ $\mu\text{atm}$ ]                              | $-43 \pm 22$<br>( $-82$ – $3$ )          | $-51 \pm 19$<br>( $-94$ – $-9$ )         |
| $u_{10}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]                              | $6.3 \pm 2.5$<br>(0.5 – 9.8)             | $3.7 \pm 1.8$<br>(1.4 – 6.9)             |
| $\text{FCO}_2$ [ $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ] | $-5.0 \pm 4.5$<br>( $-16.1$ – $0.5$ )    | $-2.4 \pm 2.6$<br>( $-9.4$ – $< 0.1$ )   |

<sup>29</sup> WMDW = Western Mediterranean Deep Water: Agua Profunda del Mediterráneo Occidental

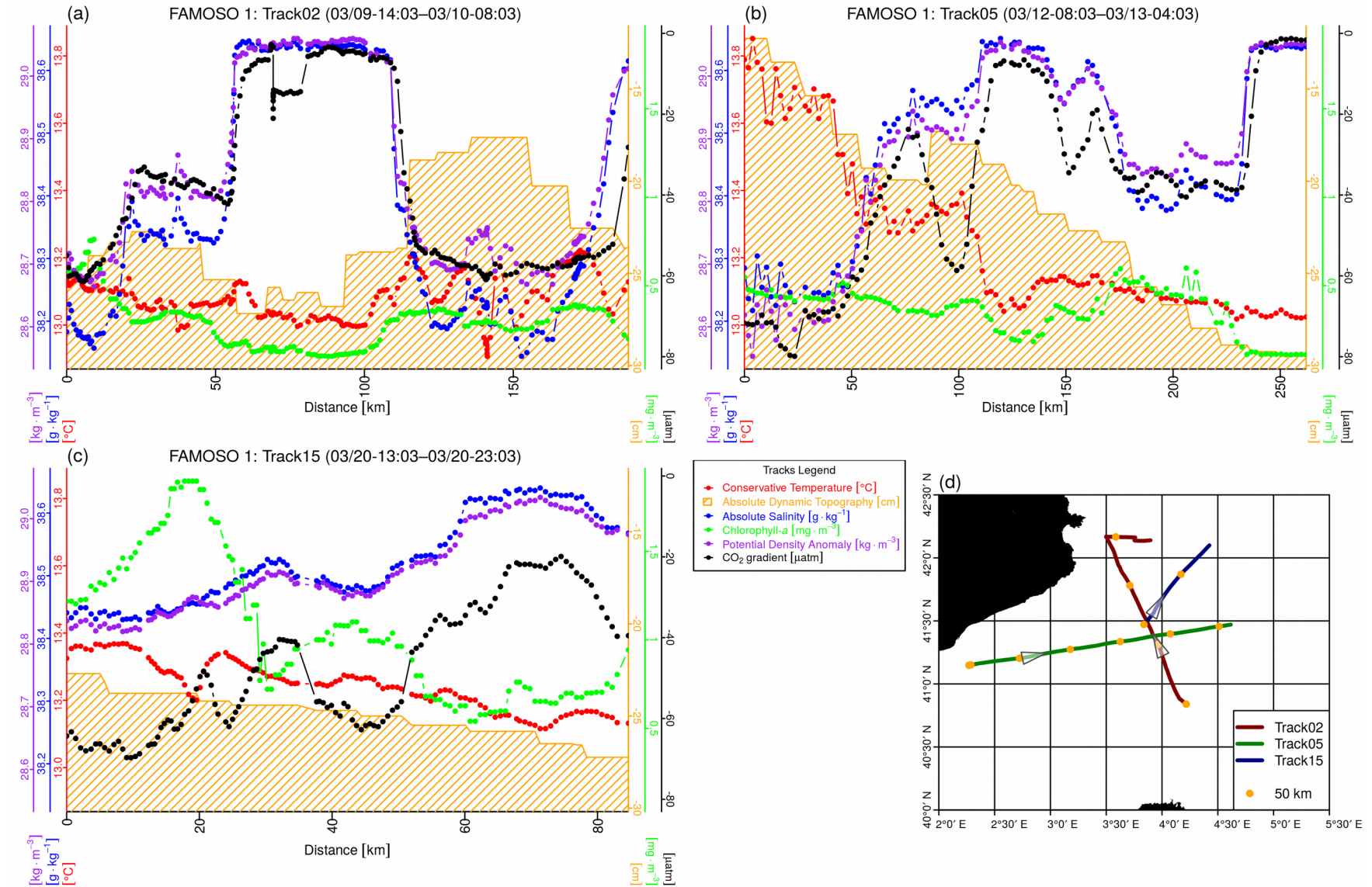


Figura 5.2: Radiales seleccionadas de la campaña FAMOSO 1: (a) Radial 02 (del 9 al 10 de marzo), (b) Radial 05 (del 12 al 13 de marzo) y (c) Radial 15 (durante el 20 de marzo). En el eje Y de la izquierda se muestra la  $\sigma_\theta$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) en morado, la  $S_A$  ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en azul y la  $\Theta$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) en rojo. En el eje Y de la derecha se muestra la ADT (cm) en sombreado naranja, la Chl-a ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) en verde y el  $\Delta\text{fCO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) en negro. La figura (d) muestra el mapa con las radiales, el sentido de navegación e hitos cada 50 km.

## Variabilidad del CO<sub>2</sub> a nivel de submesoescala

Se encontraron diferentes tipos de agua que se pueden apreciar en las secciones seleccionadas para la Figura 5.2. En la Figura 5.2b se observan aguas cálidas (temperatura superior a 13.5°C) con topografía elevada (entre -20 cm y -10 cm) cerca de la costa, y aguas frías (por debajo de 13.4°C) y saladas (más de 38.3 g·kg<sup>-1</sup>) mar adentro. Las aguas de plataforma, que se encuentran en los primeros 50 km de la radial, presentan los valores más negativos de gradiente de CO<sub>2</sub> (-70  $\mu$ atm) y valores medios de Chl-*a* (0.5 mg·m<sup>-3</sup>). Aguas densas y saladas (observables entre el quilómetro 50 y el 125 de la Figura 5.2a y en los últimos 50 km de la Figura 5.2b) se asocian con valores muy bajos de ADT (inferiores a -25 cm) y con el  $\Delta f$ CO<sub>2</sub> cercano al equilibrio. Estas características son típicas de la estructura llamada célula de mezcla (Marshall y Schott, 1999) o “chimenea” (Killworth, 1976; Gascard, 1978) presente durante la formación de agua profunda (dónde las capas de mezcla son más profundas) identificada durante FAMOSO 1a (Tabla 5.1). El área que rodea la célula de mezcla con valores intermedios de densidad y topografía (unos 28.8 kg·m<sup>-3</sup> y -25 cm) observados en la Figura 5.2a (entre el quilómetro 25 y 50) y en la Figura 5.2b (entre el quilómetro 150 y 225) corresponde a las llamadas aguas periféricas, dónde la columna de agua se mantiene estratificada (Killworth, 1976; Gascard, 1978; Marshall y Schott, 1999). Hay que remarcar que, en estas aguas, los valores de  $\Delta f$ CO<sub>2</sub> son bastante negativos (unas -40  $\mu$ atm) a pesar de ser colindantes con las células de mezcla, dónde el  $\Delta f$ CO<sub>2</sub> es prácticamente cero. En la frontera de estas dos estructuras se encuentran las aguas correspondientes al margen de la célula de mezcla. Los gradientes horizontales más intensos en todas las variables, se encuentran en estas aguas.

En la Radial 15 (Figura 5.2c) ya encontramos altas concentraciones de clorofila *a*, debidas al *bloom* o floración fitoplanctónica. Se observan máximos locales de Chl-*a* de 1 mg·m<sup>-3</sup> alrededor del quilómetro 40 y de 2 mg·m<sup>-3</sup> en el quilómetro 20. En estos picos, la fugacidad del CO<sub>2</sub> desciende proporcionalmente a la concentración de clorofila-*a* llegando a unos mínimos locales de  $\Delta f$ CO<sub>2</sub> de -60  $\mu$ atm y -70  $\mu$ atm respectivamente. En el Mediterráneo Occidental, es habitual encontrar que la concentración de clorofila-*a* se distribuya siguiendo estructuras de mesoescala (Casella *et al.*, 2014).

## 5.2 Análisis de datos

Para el Análisis de Componentes Principales (PCA) se usó la función `prcomp` del lenguaje de programación R, cuyo cálculo se hace mediante una descomposición en valores singulares de la matriz de datos, método adecuado por su precisión numérica (Mardia *et al.*, 1979; Becker *et al.*, 1988; Venables y Ripley, 2002). Para agrupar las muestras se usó la función `ClustFlos80` descrita por primera vez en Flos (1976) y escrita en lenguaje R por primera vez en el Anexo II de esta tesis.

### Reducción de Variables

Para explicar la variabilidad del  $\Delta f$ CO<sub>2</sub> se realizó un PCA con variables físico-químicas y biológicas. Para el análisis se usó la matriz de correlaciones de la temperatura ( $\Theta$ ), salinidad ( $S_A$ ), densidad ( $\sigma^\theta$ ) y la derivada espacial de la salinidad ( $\partial_{\partial x} S_A$ ) obtenidas del continuo del buque, y la topografía dinámica (ADT) y la concentración de clorofila-*a* (Chl-*a*) obtenidas por satélite. Para evitar la distribución asimétrica de la Chl-*a* y la  $\partial_{\partial x} S_A$  se transformaron siguiendo estas ecuaciones (Legendre y Legendre, 1998):

$$\text{Chl-}a^* = \ln(\text{Chl-}a) \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} S_A^* = \sqrt[4]{\left| \frac{\partial}{\partial x} S_A \right|} \quad (5.2)$$

Los tres primeros vectores propios resultantes (que reúnen hasta un 85.4% de variabilidad) se pueden observar en la Tabla 5.2. El primer componente principal (PC1, que explica alrededor del 50% de la variabilidad) es el eje de abscisas en la Figura 5.3, y queda definido por la  $\sigma^\Theta$  y la  $S_A$  en el lado negativo y la  $ADT$  y la  $\text{Chl-}a$  en el lado positivo (Tabla 5.2). El segundo componente (PC2) explica alrededor del 20% de la variabilidad y es el eje vertical de la Figura 5.3. En el lado negativo pesan la  $\text{Chl-}a^*$ , la  $\Theta$  y la  $S_A$ , mientras que en el lado opuesto pesa la  $\frac{\partial}{\partial x} S_A^*$  (Tabla 5.2). Finalmente el tercer componente (PC3) explica alrededor del 15% de la variabilidad (sólo es visible en la Tabla 5.2). Su lado positivo depende de la  $\frac{\partial}{\partial x} S_A^*$  y, en menor medida, de la  $\text{Chl-}a^*$ .

Tabla 5.2: Vectores propios de los tres primeros componentes principales de la PCA de FAMOSO 1. El porcentaje de variabilidad explicada por cada componente se muestra entre paréntesis. Las variables que se han usado para la PCA son la anomalía de la densidad potencial ( $\sigma^\Theta$ ), la salinidad absoluta ( $S_A$ ), la temperatura conservativa ( $\Theta$ ), la topografía dinámica absoluta ( $ADT$ ), la transformada (ecuación 5.1) de la concentración de clorofila- $a$  ( $\text{Chl-}a^*$ ) y la transformada (ecuación 5.2) de la derivada parcial respecto el espacio de la salinidad absoluta ( $\frac{\partial}{\partial x} S_A^*$ ).

|                                     | PC1 (49.2%) | PC2 (19.8%) | PC3 (16.7%) |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $\sigma^\Theta$                     | -0.552      | -0.217      | -0.049      |
| $S_A$                               | -0.496      | -0.408      | -0.005      |
| $\Theta$                            | 0.387       | -0.488      | 0.15        |
| $ADT$                               | 0.473       | 0.132       | -0.213      |
| $\text{Chl-}a^*$                    | 0.262       | -0.652      | 0.319       |
| $\frac{\partial}{\partial x} S_A^*$ | -0.078      | 0.326       | 0.91        |

El PC1 explica la organización física general, ordenando las muestras por su densidad (altamente afectada por la salinidad) y su altura. En el lado negativo se agrupan tipos de agua como la célula de mezcla, con alta  $\sigma^\Theta$  y baja  $ADT$ , como se observa en la Figura 5.2a. En el lado positivo, se hallan las muestras influenciadas por el continente (Figura 5.2b), con baja  $\sigma^\Theta$  y alta  $ADT$ . Entre estos extremos, encontramos de manera ordenada las muestras pertenecientes a las aguas periféricas (Figura 5.2a) y al *bloom* fitoplanctónico (Figura 5.2c).

El PC2 responde a la variabilidad debida a aspectos biológicos. Separa las muestras con altas concentraciones de clorofila- $a$  en aguas cálidas y ligeramente saladas de las muestras situadas en la interfase de las estructuras de mesoescala, donde el gradiente de salinidad es superior. Las muestras que corresponden al *bloom* (Figura 5.2c) se encuentran en el extremo negativo, mientras que las muestras en el extremo positivo son las que se midieron en áreas con remolinos, meandros y filamentos (Pinot *et al.*, 1995) y las que encontramos en las fronteras entre estructuras.

Finalmente el PC3 sólo explica el 16,7% de la variabilidad. Este eje ordena en el lado positivo, las muestras tomadas en las ergoclinas (Legendre *et al.*, 1986), límites inestables entre estructuras de mesoescala (valores altos de  $|\frac{\partial}{\partial x} S_A|$ ) y con un poco de actividad biológica (picos de  $\text{Chl-}a$ ). Estas muestras se pueden ver en la radial 05 (Figura 5.2b) donde grandes cambios en la  $S_A$  están asociados a pequeños picos de  $\text{Chl-}a$ .



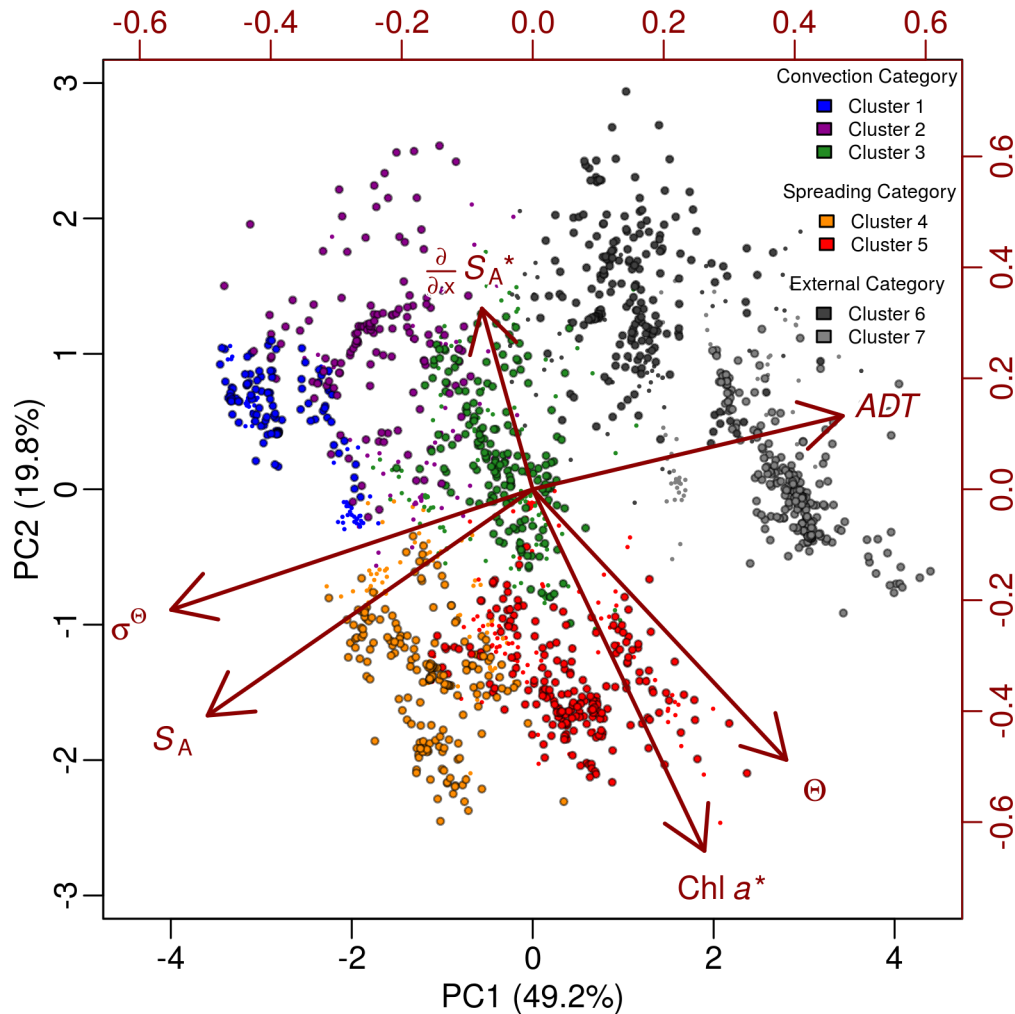


Figura 5.3: Biplot de los clústers obtenidos al aplicar FLOS80 sobre las tres primeras componentes de la PCA (que explican un 85.6% de la variabilidad). Las flechas rojas son proporcionales a la contribución de cada variable a la primera y segunda componente. Las variables son la anomalía de la densidad potencial ( $\sigma^{\Theta}$ ), la salinidad absoluta ( $S_A$ ), la temperatura conservativa ( $\Theta$ ), la topografía dinámica absoluta (ADT), la transformada (ecuación 5.1) de la concentración de clorofila-a ( $\text{Chl } a^*$ ) y la transformada (ecuación 5.2) de la derivada parcial respecto el espacio de la salinidad absoluta ( $\frac{\partial}{\partial x} S_A^*$ ). El algoritmo de partición permite distinguir entre datos core (círculos rellenos) y datos border (puntos).

### El método de clasificación de clústers

Se agruparon las muestras aplicando un método de partición sobre el reducido espacio de los tres primeros componentes principales que reúnen un 85% de la varianza total. El método usado, descrito en Flos (1980), es especialmente útil para separar estructuras en un continuo ecológico (Legendre y Legendre, 1998). El algoritmo básico, que llamamos FLOS80 sigue varios pasos (en el Anexo II se puede seguir el código en R):

- Primero, un número de centroides iniciales se disponen al azar en el espacio de los componentes principales.
- Seguidamente, mediante un proceso iterativo, cada punto es asignado al centroide más cercano (usando la distancia euclídea), y los centroides se recalculan (calculando la mediana de la nube de puntos asignada). Los puntos que se sitúan en una banda definida como una proporción de la

distancia entre cada par de centroides no se asignan a ningún centroide y no son usados para su recálculo (cuando aplicamos el método, hicimos que la banda oscilara entre 0.2 y 0.3).

- A partir de la enésima iteración (en nuestro caso, a partir de la quinta), los centroides que tienen menos de una determinada cantidad de puntos asignada (el 5%, en nuestro estudio) son eliminados, de manera que el proceso sigue con menos clústers. Aún así, se puede forzar que se mantengan un número mínimo de clústers, de manera que si se eliminan demasiados centroides, se recalculan aleatoriamente los necesarios para mantener el número mínimo de clústers.
- En cada paso, se calcula el radio medio al cuadrado para cada clúster y se compara con el calculado en el paso anterior. Si el valor no decrece (excepto en el caso que la banda anterior sea mayor que la banda en curso) se mantiene el centroide del paso anterior. De ese modo, los centroides interactúan entre ellos y sus trayectorias tienden a situarse en las regiones más densas de la nube de puntos.
- El proceso se termina cuando el radio medio al cuadrado de todos los clústers vigentes se ha minimizado (es decir, que en la siguiente iteración, todos aumentarían).
- Finalmente, todos los puntos que se encuentran en la banda de exclusión son asignados al clúster con el centroide más cercano (sin que eso conlleve el recálculo de los centroides). Los puntos que estaban asignados en el paso previo son los llamados puntos nucleares o *core*, mientras que los puntos asignados en este último paso, son llamados puntos de frontera o *border*.

El algoritmo permite cierta flexibilidad en la métrica (usando distancias euclídeas, de Gower o de Manhattan) y en el modo de cálculo de los centroides (mediana y rango intercuartílico, o media y desviación estándar). También puede ser supervisado paso a paso o ejecutarse automáticamente indicando los parámetros al inicio.

### Identificación de estructuras de mesoescala

Basándonos en las distintos tipos de aguas observadas en las radiales (Figura 5.2), iniciamos el algoritmo con 10 centroides al azar y lo limitamos a un mínimo de 7 clústers. Repetimos el proceso muchas veces. La clasificación de puntos resultante (Figura 5.3) es la más frecuente y la distribución es la más coherente con la interpretación más sencilla. Los clústers 1, 2 y 3 quedan en el segundo cuadrante ( $PC1 < 0$ ,  $PC2 > 0$ ), separados por el  $PC1$ . Corresponden a aguas con alta densidad y salinidad y baja topografía dinámica (valores negativos de  $PC1$ ) con muy poca concentración de clorofila *a* ( $PC2$  positivo). Son características típicas de las estructuras relacionadas con la segunda fase de la formación de agua profunda: la mezcla violenta o convección profunda. Por eso, agrupamos estos clústers en la categoría de *convection*.

Los clústers 4 y 5 se encuentran respectivamente en el cuadrante III ( $PC1 < 0$ ) y IV ( $PC1 > 0$ ). Ambos clústers están en el lado negativo del  $PC2$ , lo que significa altas concentraciones de clorofila *a* y temperaturas cálidas, más altas en el caso del clúster 5 (valores positivos de  $PC1$ ). De acuerdo con los valores altos de Chl-*a*, que son característicos de la fase de reestratificación, los agrupamos en la categoría *spreading*.

En el primer cuadrante ( $PC1 > 0$ ,  $PC2 > 0$ ) se encuentran los clústers 6 y 7. Aglutinan las aguas más ligeras ( $PC1$  positivo) con baja concentración de clorofila *a* ( $PC2$  positivo). Los agrupamos en la categoría *external* debido a su baja densidad, y, por consiguiente, su baja relación con la formación de agua profunda.

Tabla 5.3: Resumen de las principales variables medidas en los siete clústers de finales de invierno. Los clústers se han clasificado en tres categorías: Convection (clúster 1, 2 y 3), Spreading (clúster 4, y 5), y External (clúster 6 y 7). Cada celda muestra el valor medio  $\pm$  la desviación típica.

|                                                    | Convection         |                  |                  | Spreading        |                   | External            |                     |
|----------------------------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
|                                                    | Cluster 1          | Cluster 2        | Cluster 3        | Cluster 4        | Cluster 5         | Cluster 6           | Cluster 7           |
|                                                    | <i>Mixed Patch</i> | <i>Margin</i>    | <i>Periphery</i> | <i>Low Bloom</i> | <i>High Bloom</i> | <i>Outer Waters</i> | <i>Shelf Waters</i> |
| $\Theta$ [° C]                                     | $13.03 \pm 0.02$   | $13.07 \pm 0.06$ | $13.16 \pm 0.11$ | $13.22 \pm 0.06$ | $13.42 \pm 0.17$  | $13.18 \pm 0.12$    | $13.41 \pm 0.15$    |
| $S_A$ [g·kg <sup>-1</sup> ]                        | $38.64 \pm 0.01$   | $38.50 \pm 0.07$ | $38.42 \pm 0.05$ | $38.59 \pm 0.04$ | $38.47 \pm 0.04$  | $38.24 \pm 0.06$    | $38.24 \pm 0.03$    |
| $\sigma^\theta$ [kg·m <sup>-3</sup> ]              | $29.05 \pm 0.01$   | $28.94 \pm 0.05$ | $28.86 \pm 0.03$ | $28.98 \pm 0.03$ | $28.84 \pm 0.05$  | $28.71 \pm 0.04$    | $28.67 \pm 0.04$    |
| $MLD$ [m]                                          | $< -200$           | $-56$            | No Data          | $-57$            | No Data           | $-113 \pm 2$        | No Data             |
| $ADT$ [cm]                                         | $-25.6 \pm 3.0$    | $-25.5 \pm 2.2$  | $-23.5 \pm 2.4$  | $-24.8 \pm 1.2$  | $-24.2 \pm 1.2$   | $-20.6 \pm 3.8$     | $-13.0 \pm 1.6$     |
| Chl <i>a</i> [mg·m <sup>-3</sup> ]                 | $0.1 \pm 0.0$      | $0.3 \pm 0.1$    | $0.4 \pm 0.1$    | $0.8 \pm 0.2$    | $1.2 \pm 0.4$     | $0.4 \pm 0.1$       | $0.7 \pm 0.2$       |
| $fCO_2^{sw}$ [µatm]                                | $382.9 \pm 5.2$    | $365.8 \pm 12.9$ | $345.1 \pm 10.5$ | $357.1 \pm 11.0$ | $338.8 \pm 12.7$  | $336.2 \pm 7.7$     | $319.2 \pm 8.4$     |
| $\Delta fCO_2$ [µatm]                              | $-7.3 \pm 4.9$     | $-25.8 \pm 12.7$ | $-46.4 \pm 10.8$ | $-34.9 \pm 10.3$ | $-54.2 \pm 12.2$  | $-56.4 \pm 7.9$     | $-74.5 \pm 9.4$     |
| $u_{10}$ [m·s <sup>-1</sup> ]                      | $4.9 \pm 2.2$      | $7.2 \pm 2.1$    | $6.3 \pm 2.1$    | $3.4 \pm 2.0$    | $3.1 \pm 1.4$     | $5.4 \pm 2.8$       | $6.7 \pm 2.7$       |
| $FCO_2$ [mmol·m <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> ] | $-0.5 \pm 0.5$     | $-3.4 \pm 2.3$   | $-5.0 \pm 3.3$   | $-1.6 \pm 2.1$   | $-1.6 \pm 1.7$    | $-4.8 \pm 3.8$      | $-9.4 \pm 5.0$      |

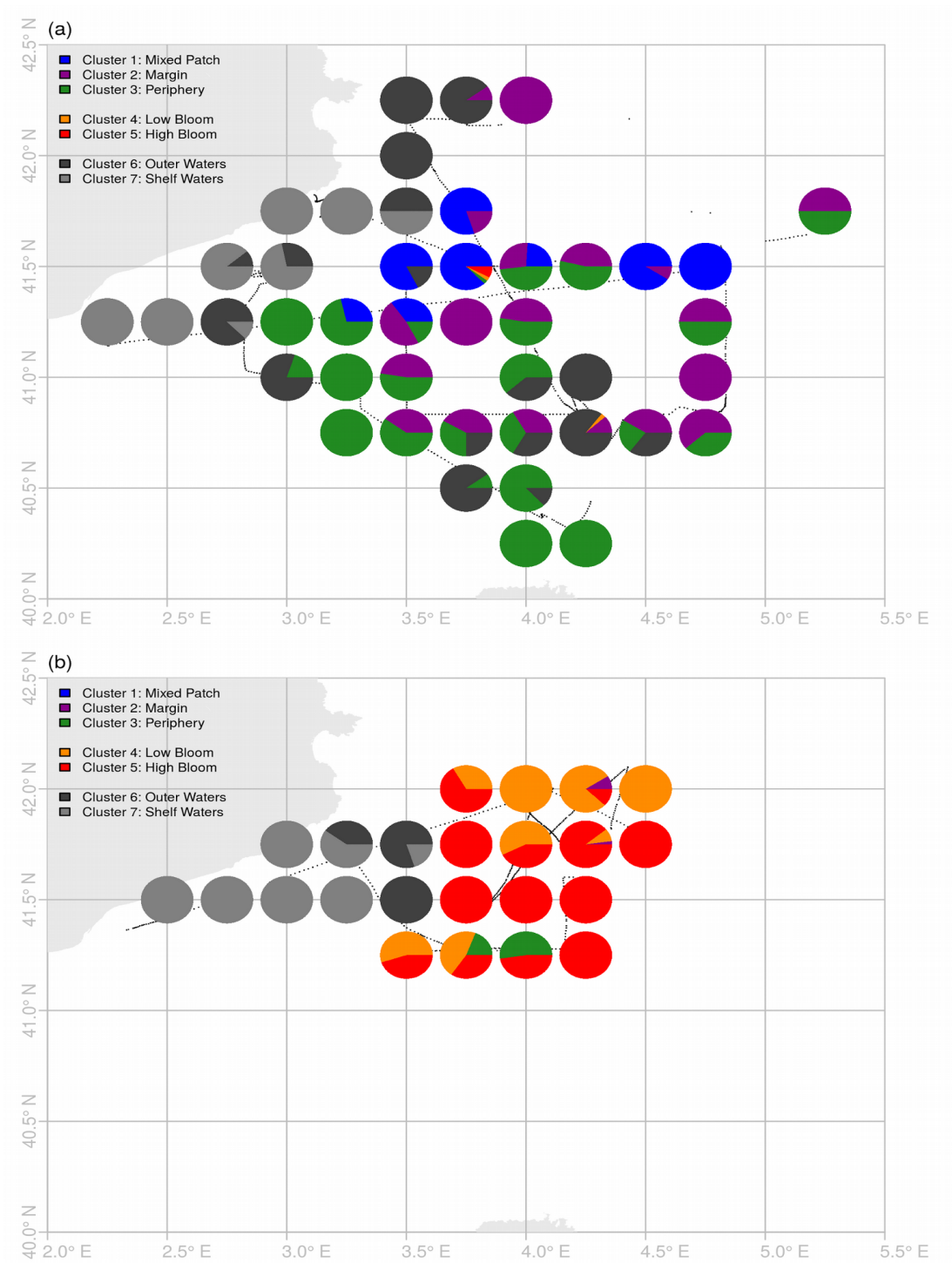


Figura 5.4: Mapa de la proporción de datos core por clúster en la cuadrícula de  $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ . La fase de mezcla violenta (a), ocurre durante FAMOSO 1a (antes del 16 de marzo), y la fase de reestratificación (b) durante FAMOSO 1b (después del 16 de marzo).

En la Tabla 5.3 se muestran la media y la desviación típica de las principales variables para caracterizar cada clúster. A partir de ahí, los hemos podido nombrar según las estructuras oceanográficas a las que corresponden. Las estructuras de la categoría *convection* son la célula de mezcla (*Mixed Patch*), el margen de la célula (*Margin*) y las aguas periféricas (*Periphery*) que corresponden a los clústers 1, 2 y 3, respectivamente. En la categoría *spreading*, los clústers 4 y 5 se definen como *bloom* de baja concentración (*Low Bloom*) y *bloom* de alta concentración (*High Bloom*). Finalmente, en la categoría *external*, el clúster 6 corresponde a las aguas foráneas (*Outer Waters*) y el clúster 7 aglutina las aguas altamente afectadas por la plataforma (*Shelf Waters*).

La posición dónde se desarrolla cada clúster se muestra en los mapas de la Figura 5.4. Cada mapa muestra la proporción de cada clúster muestreado por área de  $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ . La Figura 5.4a corresponde a FAMOSO 1a, que fue realizada durante la fase de mezcla violenta, mientras que FAMOSO 1b (Figura 5.4b) se realizó durante la fase de estratificación. Los clústers 6 y 7 están presentes en las dos fases de la campaña, demostrando su nula relación con el desarrollo de la formación de agua profunda. Las aguas foráneas (clúster 6) se localizan principalmente al sur del área de estudio (en el mar Balear) y frente al cabo de Creus, mientras que las aguas del clúster 7 se encuentran confinadas a la plataforma continental.

El diagrama TS (Figura 5.5) separa claramente las estructuras obtenidas a partir del método de clúster. Se observan las aguas involucradas en la formación de agua profunda en la parte salada del diagrama (por encima de  $38.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), separando las dos fases en función de la temperatura (con una diferencia de  $0.23^\circ\text{C}$ ), y ordenándolas dentro de cada fase mediante un gradiente de salinidad.

Es importante destacar que, a pesar de no haber añadido las variables relacionadas con el  $\text{CO}_2$  en el análisis de datos, los resultados demuestran que cada estructura lleva asociado un gradiente y un flujo de  $\text{CO}_2$  propio (Tabla 5.3). En las estructuras que hemos observado durante la convección profunda (clústers de 1 a 3) se observa un incremento de la subsaturación (desde las  $-7.3 \mu\text{atm}$  en *Mixed Patch* a las  $-46.4 \mu\text{atm}$  en *Periphery*). En esta fase, aunque casi se llega al intercambio nulo de  $\text{CO}_2$  ( $-0.5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) en las zonas dónde la MLD alcanza los valores más profundos, también se denota un claro rol como sumidero de  $\text{CO}_2$  con las aguas periféricas absorbiendo  $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  con un viento de  $6.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ . El margen de la célula de mezcla (clúster 2) presenta un comportamiento intermedio respecto a la absorción de  $\text{CO}_2$  ( $-3.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ).

La fase de estratificación se caracteriza por los valores muy negativos de  $\Delta f\text{CO}_2$  que llegan hasta  $-54.2 \mu\text{atm}$  en el *High Bloom* (clúster 5). A pesar de estos gradientes de  $\text{CO}_2$  tan negativos, el  $F\text{CO}_2$  no es tan negativo como en la fase anterior debido a que la velocidad del viento es menor durante esta fase ( $3.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ). En las dos estructuras presentes el flujo de  $\text{CO}_2$  llega a  $-1.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ .

Las aguas foráneas (clúster 6) presentan un gradiente tan negativo como el *bloom* más desarrollado ( $-56.4 \mu\text{atm}$ ), a pesar que tiene unas concentraciones mucho más bajas de clorofila-*a* ( $0.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Por consiguiente, y gracias a la intensidad de viento, el  $F\text{CO}_2$  llega a  $-4.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . No obstante, el valor más negativo del flujo de  $\text{CO}_2$  lo encontramos en las aguas de plataforma (clúster 7) con  $-9.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . Este flujo tan negativo es debido a una intensa velocidad del viento ( $6.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) y a una relativamente alta concentración de clorofila-*a* ( $0.7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) que, junto con el efecto continental, causa el  $\Delta f\text{CO}_2$  más negativo del estudio ( $-74.5 \mu\text{atm}$ ).

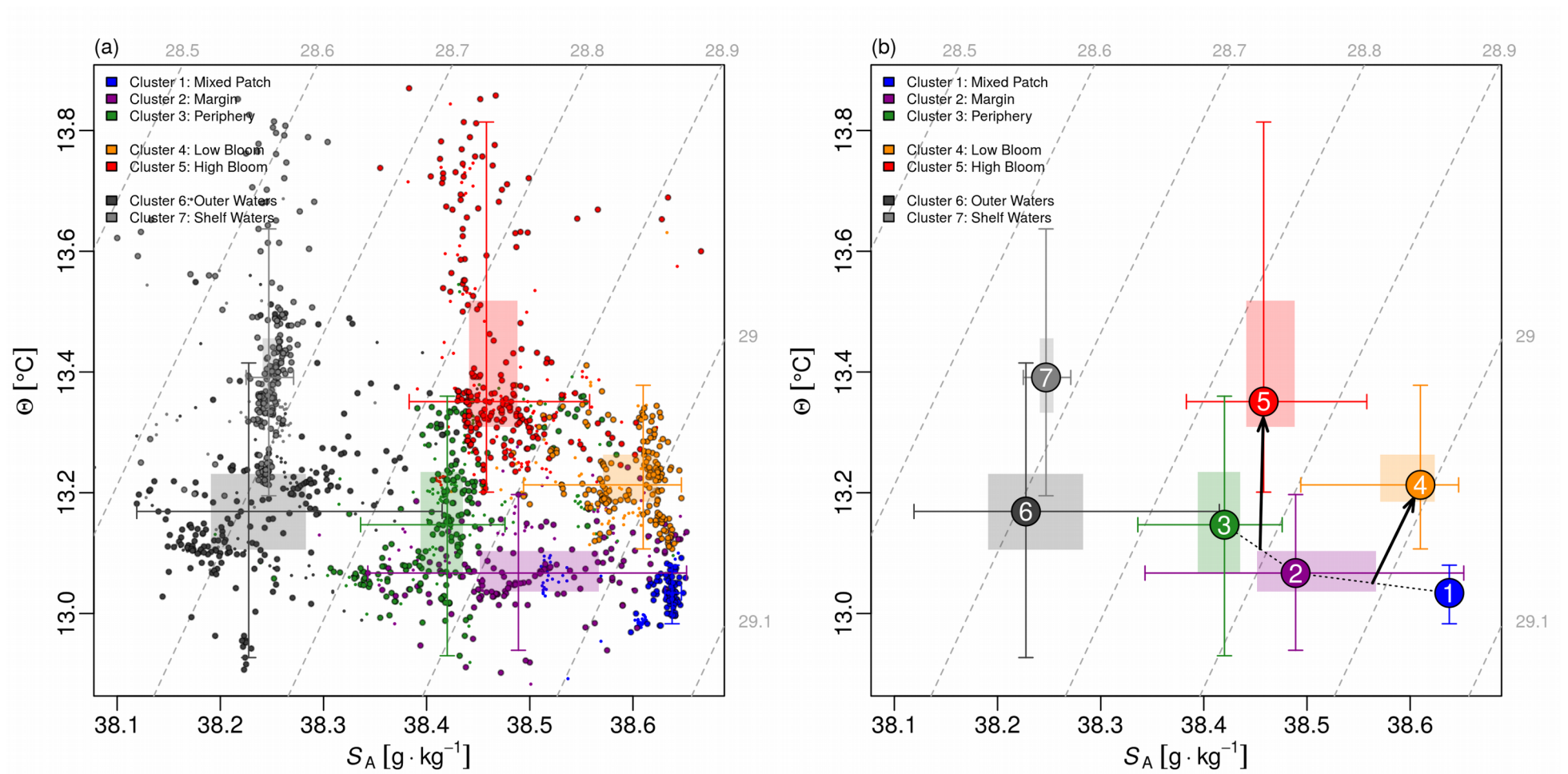


Figura 5.5: Diagrama TS superficial de FAMOSO 1. En (a) se grafican los datos de cada clúster con círculos rellenos (core) y puntos (border). Se ha solapado un diagrama de caja en dos ejes de los datos core de cada clúster. En (b) sólo se muestran los gráficos en caja de los datos core de cada clúster junto a líneas discontinuas entre estructuras (clústers 1 y 2, y clústers 2 y 3) que se mezclan para producir nuevas estructuras (clúster 4 y clúster 5 respectivamente) indicadas con flechas.

## 5.3 Discusión de los resultados

### Clasificación de estructuras

Se ha demostrado que el método de clasificación es útil para identificar estructuras oceanográficas y ecológicas en una base de datos oceánicos continua. En general, los grupos resultantes no difieren mucho de los obtenidos por el algoritmo *Kmeans* (Hartigan y Wong, 1979), pero el algoritmo FLOS80 (Flos, 1980) nos permite establecer un área de frontera entre estructuras. Además nos permite usar un intervalo en el número de clústers que nos permitió definir un rango entre 7 y 10 clústers, deducido a partir del análisis visual de las radiales (Figura 5.2). Por otro lado, FLOS80 es un poco más inestable que *Kmeans* pero este problema se solventó repitiendo varias veces el algoritmo y observando la consistencia de los clústers resultantes comparando los valores de las principales variables ( $\Theta$ ,  $S_A$ ,  $\sigma^\theta$ , *MLD*, *ADT* y *Chl-a*) por cada grupo (Tabla 5.3).

Los puntos *core* de los clústers obtenidos presentan diferencias significativas (test de la T-Student con dos colas con  $\alpha = 0.05$ ) para cada pareja de clústers excepto en cuatro casos:

- *Mixed Patch* (clúster 1) y *Margin* (clúster 2) obviamente tienen la misma topografía dinámica. El resto de variables permiten discriminar entre las dos estructuras especialmente la *MLD* (más profunda en la célula de mezcla) y la  $|\partial_x S_A|$  (más alta en el margen).
- *Periphery* (clúster 3) tiene la misma temperatura y la misma *Chl-a* que *Outer Waters* (clúster 6). Ambas estructuras se encuentran en aguas estratificadas, pero las saladas aguas periféricas están relacionadas con la entrada de nutrientes de la formación de agua profunda (provocando un incipiente *bloom*), mientras que las aguas foráneas se relacionan más con las últimas fases del *bloom* que se suele observar previamente en el mar Balear (Estrada *et al.*, 1999; Bosc *et al.*, 2004; Jordi *et al.*, 2009) al sur de nuestra zona de estudio.
- *Outer Waters* (clúster 6) y *Shelf Waters* (clúster 7) son igual de salados (menos que los demás clústers), provocado por su nula relación con la  $LIW^{30}$  y la  $WMDW^{31}$ , cuya salinidad sólo afecta a las estructuras que están relacionadas con la formación de agua profunda.
- Y finalmente, la temperatura también es parecida entre High Bloom (clúster 5) y Shelf Waters (clúster 7).

### Relación de las estructuras con el CO<sub>2</sub>

Todas las estructuras presentan valores claramente negativos de gradiente de CO<sub>2</sub> ( $\Delta fCO_2$ ) excepto el *Mixed Patch* (la célula de mezcla) dónde está cercano al equilibrio. Se esperarían valores positivos cuando la capa subsuperficial de la LIW, rica en CO<sub>2</sub> (Rivaro *et al.*, 2010), contacta con la atmósfera en las células de mezcla en la fase de preconditionamiento (lo que ocurre antes del inicio de la campaña). Por lo tanto, cuando se muestreó la célula de mezcla durante la fase de convección profunda, el CO<sub>2</sub> ya se había equilibrado con la atmósfera. Las aguas que rodean la célula de mezcla (margen y aguas periféricas) muestran una caída gradual de la  $fCO_2^{SW}$  ( $380 \mu atm \rightarrow 365 \mu atm \rightarrow 345 \mu atm$ ) relacionada con el consumo por el fitoplancton (aumento ligero de *Chl-a* hasta  $0.5 mg \cdot m^{-3}$ ) debido al incremento de la estabilidad de la columna que provoca el confinamiento de nutrientes a las capas fóticas de la superficie (Figura 5.6).

30 LIW = Levantine Intermediate Water: Agua Intermedia Levantina

31 WMDW = Western Mediterranean Deep Water: Agua Profunda del Mediterráneo Occidental

Teniendo en cuenta que el rango de temperatura es tan reducido, se espera una baja dependencia de la  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  con la temperatura ( $-0.1188\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  de coeficiente de temperatura)<sup>32</sup>, de manera que la concentración de  $\text{CO}_2$  está condicionada por un lado por la mezcla de aguas (relacionado con la  $S_A$ ) y, por otro, por la actividad fotosintética (relacionada con la  $\text{Chl-}a$ ) como se observa en la Figura 5.6. El inicio del *bloom* (clústers 4 y 5) no está causado únicamente por el calentamiento superficial, sino por la mezcla de aguas una vez que se estratifica la célula de mezcla (Lévy *et al.*, 1998). El diagrama TS (Figura 5.5) muestra que el incremento de temperatura desde los clústers de la mezcla violenta (clústers 1, 2 y 3) hacia los clústers de la fase de reestratificación (clústers 4 y 5) es solo de  $0.23^{\circ}\text{C}$ . Por el contrario, los valores de salinidad en los clústers denotan mezcla entre las aguas de la convección profunda para obtener las aguas de la estratificación. De esta manera, la mezcla de las aguas de la célula de mezcla y su margen (clúster 1 con  $38.64\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  y clúster 2 con  $38.50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) provocan un *bloom* en las fases iniciales del crecimiento logarítmico (clúster 4 con  $38.59\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), y la mezcla de las aguas del margen ( $38.50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) con las periféricas (clúster 3 con  $38.42\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),

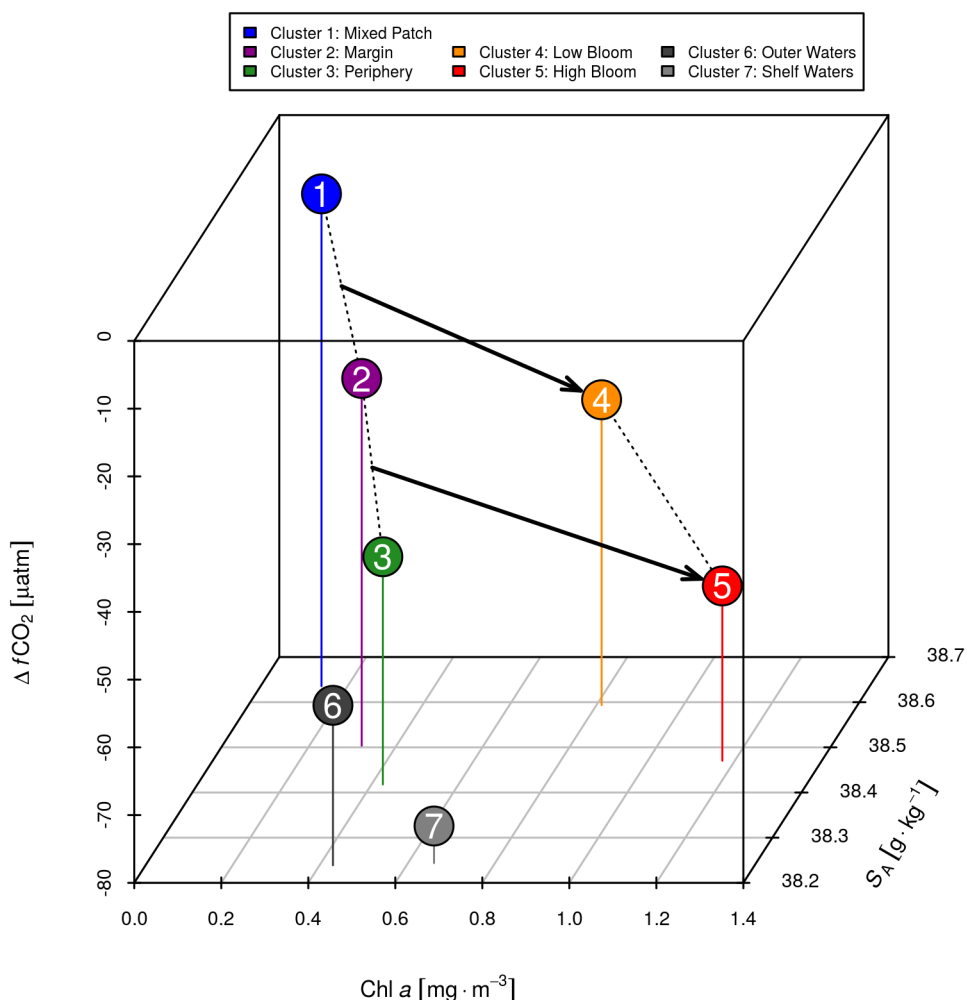


Figura 5.6: Gráfico tridimensional de los centroides de cada clúster. El eje X corresponde a la  $\text{Chl-}a$ , el eje Y a la  $S_A$  y el eje Z al  $\Delta f\text{CO}_2$ . Los puntos indican el centroide de cada clúster. La línea discontinua une los clústers que comparten fase y las flechas apuntan el clúster resultante de las mezclas en la primera fase.

32 Ver el subapartado Efecto térmico del Capítulo 4 .



dónde ya se observaban valores moderados de Chl-*a* ( $0.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), resulta en el *bloom* (clúster 5 con  $38.47 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) con las concentraciones más altas de clorofila-*a* ( $1.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) y con la  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  muy reducida ( $338.8 \text{ }\mu\text{atm}$ ).

El clúster 6 aglutina aguas de mar adentro que no están relacionadas con la formación de agua profunda. En este grupo se encuentran aguas provenientes del mar Balear, al sur de la región (Figura 5.4), dónde el *bloom* ocurre más temprano que en el área de estudio (Bosc *et al.*, 2004), de manera que ya se encuentran en estadios avanzados de la sucesión ecológica y explica los valores tan negativos de  $\Delta f\text{CO}_2$ . En este clúster también se identifican aguas delante del Cabo de Creus (Figura 5.4) causantes del *cascading*, fenómeno de formación de agua profunda a través de los cañones submarinos en la plataforma continental hasta los fondos abisales (Fieux, 1974; Canals *et al.*, 2006; Puig *et al.*, 2008). En los sedimentos erosionados a través de este fenómeno, se ha calculado un flujo de exportación mayor de  $700 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$  de carbono orgánico, la mayor parte de origen terrestre (Sanchez-Vidal *et al.*, 2009).

Finalmente, los gradientes más negativos de  $\text{CO}_2$  se encuentran cercanos a la costa (clúster 7). En las aguas de plataforma, la sucesión ecológica se desarrolla más rápido que en mar abierto (Cloern y Jassby, 2008; Romero *et al.*, 2011). Su explicación detallada, va más allá del objetivo de este estudio.

En referencia a los flujos de  $\text{CO}_2$ , hay que añadir la estocasticidad de la meteorología. El mapa de gradientes de  $\text{CO}_2$  depende de las estructuras oceanográficas generadas y su evolución ecológica, pero el  $f\text{CO}_2$  depende de la velocidad del viento. De manera que en nuestro estudio, la estructura relacionada con la formación de agua profunda que más  $\text{CO}_2$  absorbe son las aguas periféricas ( $-5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ). Fuera del fenómeno de la formación de agua profunda, tanto las aguas foráneas como las aguas de plataforma absorben grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  ( $-4.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  y  $-9.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  respectivamente).

### Comparación con el Atlántico Norte

En la bibliografía existente se han encontrado pocos muestreos para estudiar los patrones de distribución del intercambio de  $\text{CO}_2$  con la atmósfera durante la formación de agua profunda. Muy pocos trabajos cuentan con una escala espacial y temporal comparable a la del presente estudio. Una de las zonas de formación de agua profunda es el Atlántico Norte, dónde la NADW<sup>33</sup> se forma a partir de dos ramales: el mar de Labrador y la zona entre el Mar de Groenlandia, el mar de Noruega y el mar de Irminger (Worthington y Volkmann, 1965; Dickson y Brown, 1994).

En Watson *et al.* (2009) presentan un estudio global del atlántico norte aprovechando barcos de oportunidad que medían la concentración  $\text{CO}_2$  en continuo. Presenta los datos promediados por latitud a lo largo de todo el ciclo anual para 2005. Al adaptar los valores de  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  que Watson *et al.* (2009) obtienen durante marzo-abril en la zona de formación de agua profunda (entre los  $55^\circ\text{N}$  y los  $65^\circ\text{N}$ ) a la temperatura del golfo de León se observa un rango de valores entre  $450 \text{ }\mu\text{atm}$  y  $550 \text{ }\mu\text{atm}$ . Estos valores sobrepasan los máximos valores medidos en el presente estudio ( $400 \text{ }\mu\text{atm}$ ), y nos indican la alta concentración de  $\text{CO}_2$  que albergan las aguas profundas creadas en el Atlántico Norte año tras año. En cualquier caso, podemos observar como los patrones de variación en la  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  se dan a nivel de mesoescala, tanto espacial como temporalmente. Necesitamos tener el área que integra cada grado de latitud en el estudio de Watson *et al.* (2009) para poder calcular los flujos de  $\text{CO}_2$  por unidad de superficie y compararlos con los obtenidos en nuestra campaña en el Golfo de León. El rango de los flujos de  $\text{CO}_2$  en la zona de formación de agua profunda calculados del estudio de Watson *et al.* (2009) se encuentra entre  $-1 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  y  $-9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ , rango

33 NADW = North Atlantic Deep Water: Agua Profunda del Atlántico Norte

ligeramente más negativo que en el Golfo de León. De manera que, aunque el patrón de distribución de flujos es similar al encontrado en nuestro estudio, el área afectada por la formación de agua profunda en el Atlántico Norte, consigue captar más  $\text{CO}_2$  que la formación de agua profunda en el Mediterráneo Noroccidental.

Benson *et al.* (2014) muestran datos de  $p\text{CO}_2$  y flujo de  $\text{CO}_2$  de un punto fijo de muestreo en la parte central del Mar de Labrador de septiembre de 2004 a julio de 2005. En este ciclo anual, el  $\text{CO}_2$  oceánico está prácticamente equilibrado con el de la atmósfera de febrero a marzo, con un flujo ligeramente negativo en abril. Estos datos son los esperables en la célula de mezcla, como en nuestro estudio. Sin embargo, el estudio de Benson *et al.* (2014) no presenta datos alrededor de la célula de mezcla, por lo que no podemos observar las estructuras asociadas a diferentes flujos de  $\text{CO}_2$ .

Por otro lado, Metzl *et al.* (2010) se fija en el otro ramal de formación de la NADW, en el mar de Irminger. El estudio compara datos de  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  de 1993 a 2008, mostrando una tendencia al alza, que se acelera a partir de 2001. En este estudio se separa la zona de muestreo en *North* (afectada por la corriente de Irminger, de  $57.5^\circ\text{N}$  a  $62^\circ\text{N}$ ) y en *South* (afectada por las aguas superficiales provenientes del océano Ártico, de  $53^\circ\text{N}$  a  $57.5^\circ\text{N}$ ), lo que ya denota variabilidad a nivel de mesoescala. Tomando los datos más cercanos a nuestro estudio (invierno de 2008) y normalizándolos a las temperaturas del Golfo de León, obtenemos valores de  $f\text{CO}_2^{\text{SW}}$  de unos 530  $\mu\text{atm}$  en la región *North* y de 550  $\mu\text{atm}$  en la región *South*. Claramente es una fugacidad más elevada de la que nos encontramos en cualquiera de las estructuras estudiadas en el Golfo de León. En toda la serie del estudio, los datos de Metzl *et al.* (2010) son siempre superiores. De hecho a partir de 2004 en la región *South* y de 2005 en la región *North* la media de las aguas de invierno se encuentran siempre sobresaturadas de  $\text{CO}_2$  respecto los valores atmosféricos (tomados en la estación de Mace Head en Irlanda). Este hecho revaloriza la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  en invierno que aún mantiene el Mediterráneo. No obstante, cabe destacar que Metzl *et al.* (2010) no permite discernir la escala semanal, cuya importancia hemos demostrado en nuestro estudio.

En la misma región, Olsen *et al.* (2008) presenta datos recogidos durante la campaña Nuca Arctica de 2005. Separan el área de estudio en tres regiones de oeste a este: *Irminger Basin*, *Icelandic Basin* y *North Sea*. Además, a partir de los datos obtenidos, crean un modelo que aplican a toda la región con una cuadrícula de  $1^\circ \times 1^\circ$  cada 20 días. En Marzo se observan las capas de mezcla más profundas al oeste, donde el  $\Delta f\text{CO}_2$  está cercano al equilibrio. Simultáneamente, en la región central encontramos una estructura a nivel de submesoescala con una capa de mezcla de 50 m (como en las aguas del margen la célula de mezcla que hallamos en nuestro trabajo) con un  $\Delta f\text{CO}_2$  de  $-30 \mu\text{atm}$ . Eso refuerza la importancia de la submesoescala en los patrones de distribución del  $\text{CO}_2$ . En abril-mayo, según el estudio de Olsen *et al.* (2008), la concentración de clorofila-*a* también muestra variabilidad a nivel de submesoescala (manchas de  $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y manchas de  $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), y consecuentemente, se obtienen valores de gradiente de  $\text{CO}_2$  entre  $-30 \mu\text{atm}$  y  $-150 \mu\text{atm}$  en la región occidental. Los valores en las estructuras de nuestro estudio que identificamos como *High Bloom* y *Low Bloom* son ligeramente inferiores a estos rangos de valores de  $\Delta f\text{CO}_2$  (de  $-10 \mu\text{atm}$  a  $-75 \mu\text{atm}$ ) y de Chl-*a* (de  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). El estudio de Olsen *et al.* (2008) refuerza la conclusión de la necesidad de trabajar a nivel de estructuras oceanográficas de submesoescala. La única limitación de su trabajo es que algunas estructuras pueden quedar camufladas debido al uso de medias por cada grado de longitud, por lo que no pueden observarse estructuras que se desarrollen a lo largo de varios grados de latitud si no ocupan varios grados de longitud.

## Comparación con el Antártico

En el océano Antártico, cómo en el Atlántico Norte y en el Mediterráneo Noroccidental, se han llevado a cabo pocos muestreos para estudiar los patrones de distribución del intercambio de CO<sub>2</sub> océano-atmósfera durante la formación de aguas densas. En Barbero *et al.* (2011) se muestran datos de campañas y de boyas de varios años para construir un modelo en función de la temperatura y la salinidad superficial, y la profundidad de la capa de mezcla. Sus resultados apuntan a la importancia de los procesos de mesoescala físicos y biológicos en la distribución de la concentración de CO<sub>2</sub> superficial durante la formación de agua densa. En su caso, estudia la formación de aguas intermedias (SAMW<sup>34</sup> y AAIW<sup>35</sup>) en la región del frente subantártico. El fenómeno ocurre en julio obteniendo valores de  $p\text{CO}_2$  de 400  $\mu\text{atm}$  reduciéndose gradualmente hasta 300  $\mu\text{atm}$ . Este patrón también lo encontramos en el eje célula de mezcla → margen → aguas periféricas de nuestro estudio.

Pero la formación de agua profunda en la Antártida presenta ciertas peculiaridades. Los principales ramales de la formación de la AABW<sup>36</sup> son el mar de Weddell y el mar de Ross (Seabrooke *et al.*, 1971; Doney y Hecht, 2002). Estas áreas están cubiertas de hielo de abril a octubre y el agua densa se forma en pequeñas lagunas libres de hielo llamadas polinias (Foster, 1972). Sweeney (2003) y Arrigo *et al.* (2008) presentan datos del mar de Ross del 1996–1997. En su ciclo anual se observa un flujo de CO<sub>2</sub> ligeramente positivo durante la formación de agua densa al finalizar la cobertura de hielo (octubre) seguido de una caída drástica de los niveles de  $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$  debido al *bloom* asociado al afloramiento de aguas profundas. A pesar de la descripción del ciclo anual y de la constatación de la importancia de la formación de agua densa para la retirada de carbono atmosférico, ambos artículos admiten que la alta variabilidad de mesoescala aporta mucha incertidumbre.

Por su lado, Brown *et al.* (2015) y Lenton *et al.* (2013) presentan datos de CO<sub>2</sub> en el mar de Weddell. En su caso presentan mapas espaciales con alta variabilidad de mesoescala, pero lamentablemente no podemos comprar los valores de CO<sub>2</sub> porque presentan medias anuales o trimestrales. No obstante, en los dos trabajos se aprecia la señal de las zonas de formación de agua profunda durante el invierno austral con un gradiente en superficie de zonas con alta cantidad de CO<sub>2</sub> y flujo casi nulo (la célula de mezcla), a aguas que absorben CO<sub>2</sub> (aguas periféricas). Además, en estas zonas de formación de agua profunda, una vez estratificada, muestran reducciones repentinas de la concentración de CO<sub>2</sub> debidas al *bloom* de fitoplancton.

---

34 SAMW = Subantartic Mode Water: Agua Modal Antártica

35 AAIW = Antarctic Intermediate Water: Agua Intermedia Antártica

36 AABW = Antarctic Bottom Water: Agua Antártica de Fondo

## PARTE IV **CONCLUSIONES**

### Capítulo 6

**La mer est tout! Elle couvre les sept dixièmes du globe terrestre. Son souffle est pur et sain. C'est l'immense désert où l'homme n'est jamais seul, car il sent frémir la vie à ses côtés.**

**Jules Verne (1871) *Vingt mille lieues sous les mers***

## Conclusiones

## Conclusiones Generales

Bakker et al. (2014) y Takahashi et al. (2014) publican las climatologías más recientes de  $p\text{CO}_2$  superficial basadas en las dos principales bases de datos: SOCAT y CDIAC respectivamente. Ambas utilizan muy poca densidad de datos del Mediterráneo comparado con el resto de océanos. Varios estudios recuerdan el importante papel del Mediterráneo como regulador del clima, cómo laboratorio oceánico natural y destacan lo poco que ha sido muestreado (Copin-Montégut, 1993; Béthoux y Pierre, 1999; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014). En la presente tesis se han presentado más de 60000 datos en el Mediterráneo entre las tres campañas de FAMOSO y la campaña de HOTMIX. Además, por primera vez, se muestran datos de flujos de  $\text{CO}_2$  entre la atmósfera y la zona de formación de agua profunda del Mediterráneo Noroccidental explicando su variabilidad.

Los datos tomados a lo largo de las dos cuencas del Mediterráneo nos han permitido calcular un flujo medio para el Mediterráneo de  $-2.0 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  entre abril y mayo de 2014. Flujo de  $\text{CO}_2$  similar al que se calculaba en mayo de 2014 en el Atlántico Norte entre los  $30^\circ\text{N}$  y los  $50^\circ\text{N}$  y en el Atlántico sur entre los  $45^\circ\text{S}$  y  $65^\circ\text{S}$ , en el Pacífico Suroccidental entre los  $40^\circ\text{S}$  y  $50^\circ\text{S}$ , en el Pacífico Suroriental entre los  $55^\circ\text{S}$  y los  $70^\circ\text{S}$  y en el Índico entre los  $40^\circ\text{S}$  y  $60^\circ\text{S}$  según el Ocean Observing System OL3<sup>37</sup> de la NOAA<sup>38</sup>.

La contextualización de nuestros datos en el conjunto de datos de sensores de  $\text{CO}_2$  automatizados tomados en el Mediterráneo del año 1999 al año 2015 corrobora el aumento de fugacidad del  $\text{CO}_2$  superficial en el Mediterráneo a una tasa de  $1.3 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$  en la cuenca occidental y de  $2.3 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$  en la cuenca oriental. Según Takahashi et al. (2009) la tasa de incremento en el Pacífico Norte y ecuatorial es de  $1.3 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$  (como la cuenca occidental mediterránea), en el Pacífico Sur es de  $1.5 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$ , en el Atlántico Norte es de  $1.8 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$ , y la tasa más acentuada la calculan en el océano Antártico con  $2.3 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$ , tasa todavía inferior a la del Mediterráneo Oriental. La tasa de aumento del  $\text{CO}_2$  atmosférico oscila entre  $1.2 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$  y  $2.9 \mu\text{atm} \cdot \text{year}^{-1}$  entre el año 2000 y el 2015 según el ESRL<sup>39</sup> de la NOAA<sup>38</sup>. La intensidad del viento en el escenario de calentamiento global tiende a aumentar (Thomas *et al.*, 2008; Young *et al.*, 2011). Por lo tanto, los cambios de signo en los gradientes de  $\text{CO}_2$  entre la atmósfera y el océano pueden traducirse en flujos muy negativos o muy positivos debido al aumento de la intensidad media del viento. En consecuencia la predicción de los flujos de  $\text{CO}_2$  es muy compleja.

Del estudio en las subcuencas del Mediterráneo (tanto en HOTMIX como en FAMOSO) se deduce que la variabilidad de la fugacidad del  $\text{CO}_2$  marino depende de múltiples factores, con distinto peso según la subcuencas. Esta variabilidad se observa a nivel de mesoescala e inferior, y condiciona la concentración del  $\text{CO}_2$  en la capa superficial y el gradiente con la atmósfera. Las variables que mejor correlacionan con el  $\text{CO}_2$  suelen ser la temperatura (Takahashi *et al.*, 1993) y la salinidad. En algunos casos también afecta la concentración de clorofila-*a*, así como variables meteorológicas (temperatura del aire, velocidad del viento...) y factores geográficos como la proximidad a la costa (aguas poco profundas) o la latitud.

No obstante, los principales factores que afectan a la variabilidad del  $\text{CO}_2$  se pueden agrupar en un factor térmico (la temperatura) y factores ecohidrodinámicos (combinación de los procesos hidrológicos como la mezcla de masas de agua y ecológicos como la sucesión planctónica). El ciclo estacional en las subcuencas septentrionales del Mediterráneo Occidental combina el peso de estos dos factores. Por un lado, el control térmico, que es ejercido por la variación estacional de la

37 <http://cwcgom.aoml.noaa.gov/cgom/OceanViewer/>

38 NOAA = National Oceanic and Atmospheric Administration: Agencia estadounidense del océano y la atmósfera.

39 ESRL = Earth System Research Laboratory. Las tendencias del  $\text{CO}_2$  atmosférico a nivel global son presentadas en la página web: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>

temperatura y, por otro lado, el control ecohidrodinámico, que ejercido por la mezcla de aguas en la convección profunda y la actividad fotosintética y heterotrófica de la comunidad pelágica. El *bloom* primaveral resulta ser un punto de inflexión en el efecto de este factor, mostrando un control más acusado antes del *bloom*.

En la zona norte de la cuenca occidental, el ciclo del CO<sub>2</sub> está muy afectado por la mezcla vertical de invierno, sobretudo en el golfo de León dónde se forma el agua profunda del Mediterráneo Occidental. En cambio, en el estrecho de Gibraltar, el ciclo está afectado por la hidrología propia del sitio. Sin embargo, en todas las zonas de estudio, el ciclo es similar, y la temperatura afecta al CO<sub>2</sub> durante el mismo periodo.

El ciclo se inicia hacia el final de invierno, con el CO<sub>2</sub> cerca del equilibrio con la atmósfera, debido a la desgasificación del carbono de las aguas profundas, y al equilibrio con la atmósfera originado por los temporales. El *bloom* que se inicia de manera seguida, reduce drásticamente el CO<sub>2</sub> en el agua. Con la sucesión planctónica a mitad de primavera, la fotosíntesis pierde efecto sobre el CO<sub>2</sub> y la respiración induce el aumento más importante del ciclo en la capa superficial que se da hacia el final del verano junto al calentamiento del agua. Con la llegada del otoño, se reduce la cantidad de carbono del mar, hasta llegar a la mitad de invierno, dónde afloran aguas profundas con nutrientes y carbono, y la columna de agua se vuelve inestable.

Los pocos datos que tenemos de la cuenca, señalan a las tres zonas que tienen datos, como ligeros sumideros de carbono atmosférico, aunque haría falta un muestreo que cubriese más meses en el Golfo de León. Por otra parte, el invierno en esta región, presenta mucha más variabilidad que en el resto de la cuenca occidental, de manera, que se debe hacer un estudio más exhaustivo de los procesos que afectan a la fugacidad del CO<sub>2</sub> en el agua a una escala inferior tanto a nivel temporal como espacial.

El Golfo de León en el invierno tardío, cuando se forma el agua profunda del Mediterráneo Occidental es una región oceanográficamente muy activa, lo que complica el cálculo de la profundidad de la capa de mezcla (D'Ortenzio *et al.*, 2005), variable muy importante en los modelos de flujos de CO<sub>2</sub> en el Mediterráneo (D'Ortenzio *et al.*, 2008; Taillandier *et al.*, 2012). Hemos demostrado la importancia de los procesos y de las estructuras que se dan a una escala espacial y temporal reducida (docenas de kilómetros y semanas) en los patrones de distribución del CO<sub>2</sub> durante la formación de agua profunda. A pesar de ello, hay muy pocos estudios que se centren a este nivel.

El uso de técnicas típicas de la ecología (análisis de componentes principales y método de *clustering*) ha servido para reconocer las estructuras oceanográficas y biológicas que explican los patrones de variabilidad a submesoescala del gradiente de CO<sub>2</sub>. El método de análisis de grupos FLOS80 ha resultado muy adecuado para el estudio de grandes cantidades de datos oceanográficos e identificar estructuras.

Podemos concluir que durante la formación de agua profunda por convección (en el Mediterráneo Noroccidental, en el Atlántico Norte y en el océano Antártico), los patrones de variabilidad de la fugacidad del CO<sub>2</sub> vienen marcados por las estructuras oceanográficas y biológicas que se originan a nivel de submesoescala en las distintas fases del proceso:

- En la fase de mezcla violenta, las aguas no estratificadas están prácticamente en equilibrio con la atmósfera (con un flujo de  $-0.5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) y tienen nula concentración de clorofila. Las aguas periféricas, que están estratificadas, tienen una baja actividad fotosintética, pero que combinada con la alta velocidad del viento, provoca un flujo de CO<sub>2</sub> hacia el océano de  $-5.0 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ . El margen entre ambas estructuras absorbe CO<sub>2</sub> con un flujo de  $-3.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ .

- En la fase de reestratificación de la formación de agua profunda en el Golfo de León, diversas estructuras relacionadas con el *bloom* de fitoplancton que se crean a partir de la mezcla de las aguas superficiales de estructuras de la fase anterior, absorben CO<sub>2</sub> con un flujo medio de  $-1.6 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ .

Entre las variables usadas para reconocer las estructuras que se forman durante el proceso de formación de agua profunda tenemos la temperatura, la concentración de clorofila y la topografía dinámica absoluta. Estas tres variables pueden ser obtenidas mediante satélite, por lo que hemos sentado unas bases para crear un modelo a partir de variables de satélite que explique la variación de la fugacidad del CO<sub>2</sub> en el agua en zonas tan complejas como son las regiones dónde se forma agua profunda por convección. Añadiendo la velocidad del viento obtenida por satélite, se pueden estimar los flujos de CO<sub>2</sub> con una buena precisión.

Para poder mejorar el estudio de la variabilidad del CO<sub>2</sub> durante la formación de agua profunda se debería hacer un muestreo más intensivo a partir de la mitad del invierno hasta media primavera, para poder recoger las estructuras durante la primera fase de la formación de agua profunda, y estimar la extensión y duración para cada estructura. Los *gliders* serían la herramienta más adecuada para ese tipo de muestreo intensivo (Heywood *et al.*, 2014). De ese modo podríamos conocer con mayor precisión el balance de carbono de las zonas de formación de agua profunda.





## PARTE V **BIBLIOGRAFÍA**

### Capítulo 7

My God, it is prime to be at sea again. Don't you feel like a badger in a barrel, on shore?

**Patrick O'Brian** (1969) *Master and Commander*

## Bibliografía

## Bibliografía

- Ait-Ameur, N. y Goyet, C.** (2010). *Distribution du  $\Delta pCO_2$  et des flux air-mer de  $CO_2$  dans le golfe du Lion (Mediterranee occidentale)*.
- Álvarez, M., Pérez, F. F., Shoosmith, D. R. y Bryden, H. L.** (2005). Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *Journal of Geophysical Research* **110**, C09S03. doi:10.1029/2004JC002633.
- Álvarez, M., Sanleón-Bartolomé, H., Tanhua, T., Mintrop, L., Luchetta, A., Cantoni, C., Schroeder, K. y Civitarese, G.** (2014). The  $CO_2$  system in the Mediterranean Sea: A basin wide perspective. *Ocean Science* **10**, 69-92. doi:10.5194/os-10-69-2014.
- Andersen, V. y Prieur, L.** (2000). One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **47**, 397-422. doi:10.1016/S0967-0637(99)00096-5.
- Arrigo, K. R., van Dijken, G. L. y Long, M.** (2008). Coastal Southern Ocean: A strong anthropogenic  $CO_2$  sink. *Geophysical Research Letters* **35**, L21602. doi:10.1029/2008GL035624.
- Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Smith, K., Hankin, S., Olsen, A., Alin, S. R., Cosca, C. E., Harasawa, S., Kozyr, A., Nojiri, Y., O'Brien, K. M., Schuster, U., Telszewski, M., Tilbrook, B., Wada, C., Akl, J., Barbero, L., Bates, N. R., Boutin, J., Bozec, Y., Cai, W.-J., Castle, R. D., Chavez, F. P., Chen, L., Chierici, M., Currie, K., De Baar, H. J. W., Evans, W., Feely, R. A., Fransson, A., Gao, Z., Hales, B., Hardman-Mountford, N. J., Hoppema, M., Huang, W.-J., Hunt, C. W., Huss, B., Ichikawa, T., Johannessen, T., Jones, E. M., Jones, S. D., Jutterström, S., Kitidis, V., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Manke, A. B., Mathis, J. T., Merlivat, L., Metzl, N., Murata, A., Newberger, T., Omar, A. M., Ono, T., Park, G.-H., Paterson, K., Pierrot, D., Ríos, A. F., Sabine, C. L., Saito, S., Salisbury, J., Sarma, V. V. S. S., Schlitzer, R., Sieger, R., Skjelvan, I., Steinhoff, T., Sullivan, K. F., Sun, H., Sutton, A. J., Suzuki, T., Sweeney, C., Takahashi, T., Tjiputra, J., Tsurushima, N., van Heuven, S. M. A. C., Vandemark, D., Vlahos, P., Wallace, D. W. R., Wanninkhof, R. H. y Watson, A. J.** (2014). An update to the Surface Ocean  $CO_2$  Atlas (SOCAT version 2). *Earth System Science Data* **6**, 69-90. doi:10.5194/essd-6-69-2014.
- Barale, V., Jaquet, J.-M. M. y Ndiaye, M.** (2008). Algal blooming patterns and anomalies in the Mediterranean Sea as derived from the SeaWiFS data set (1998–2003). *Remote Sensing of Environment* **112**, 3300-3313. doi:10.1016/j.rse.2007.10.014.
- Barbero, L., Boutin, J., Merlivat, L., Martin, N., Takahashi, T., Sutherland, S. C. y Wanninkhof, R. H.** (2011). Importance of water mass formation regions for the air-sea  $CO_2$  flux estimate in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **25**, GB1005. doi:10.1029/2010GB003818.

- Becker, R. A., Chambers, J. M. y Wilks, A. R.** (1988). *The New S Language*. Wadsworth & Brooks/Cole.
- Bégovic, M. y Copin-Montégut, C.** (2002). Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 2031-2047.
- Benson, N. U., Osibanjo, O. O., Asuquo, F. E. y Anake, W. U.** (2014). Observed trends of pCO<sub>2</sub> and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the North Atlantic Ocean. *International Journal of Marine Science* **4**, 1-7. doi:10.5376/ijms.2014.04.0072.
- Bergamasco, A. y Malanotte-Rizzoli, P.** (2010). The circulation of the Mediterranean Sea: a historical review of experimental investigations. *Advances in Oceanography and Limnology* **1**, 11-28. doi:10.1080/19475721.2010.491656.
- Bethoux, J.-P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C. y Ruiz-Pino, D.** (1999). The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress in Oceanography* **44**, 131-146. doi:10.1016/S0079-6611(99)00023-3.
- Béthoux, J.-P. y Pierre, C.** (1999). Mediterranean functioning and sapropel formation: respective influences of climate and hydrological changes in the Atlantic and the Mediterranean. *Marine Geology* **153**, 29-39. doi:10.1016/S0025-3227(98)00091-7.
- Borges, A. V., Delille, B. y Frankignoulle, M.** (2005). Budgeting sinks and sources of CO<sub>2</sub> in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophysical Research Letters* **32**, L14601. doi:10.1029/2005GL023053.
- Bosc, E., Bricaud, A. y Antoine, D.** (2004). Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. *Global Biogeochemical Cycles* **18**, GB1005. doi:10.1029/2003GB002034.
- Brankart, J. M. y Brasseur, P.** (1998). The general circulation in the Mediterranean Sea: a climatological approach. *Journal of Marine Systems* **18**, 41-70. doi:10.1016/S0924-7963(98)00005-0.
- Brown, P. J., Jullion, L., Landschützer, P., Bakker, D. C. E., Naveira Garabato, A. C., Meredith, M. P., Torres-Valdés, S., Watson, A. J., Hoppema, M., Loose, B., Jones, E. M., Telszewski, M., Jones, S. D. y Wanninkhof, R.** (2015). Carbon dynamics of the Weddell Gyre, Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **29**, 288-306. doi:10.1002/2014GB005006.
- Cai, W.-J., Dai, M. y Wang, Y.** (2006). Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: A province-based synthesis. *Geophysical Research Letters* **33**, L12603. doi:10.1029/2006GL026219.
- Calleja, M. L., Duarte, C. M., Álvarez, M., Vaquer-Sunyer, R., Agustí, S. y Herndl, G. J.**

- (2013). Prevalence of strong vertical CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> variability in the top meters of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **27**, 941-949. doi:10.1002/gbc.20081.
- Canals, M., Puig, P., de Madron, X. D., Heussner, S., Palanques, A. y Fabres, J.** (2006). Flushing submarine canyons. *Nature* **444**, 354-357. doi:10.1038/nature05271.
- Casella, E., Tepsich, P., Couvelard, X., Caldeira, R. M. A. y Schroeder, K.** (2014). Ecosystem dynamics in the Liguro-Provençal Basin: the role of eddies in the biological production. *Mediterranean Marine Science* **15**, 274-286. doi:10.12681/mms.520.
- Claustre, H. y Bégovic, M.** (2013). Underway measurements of pCO<sub>2</sub> in surface water during cruise PROSOPE. doi:10.1594/PANGAEA.805383.
- Cloern, J. E. y Jassby, A. D.** (2008). Complex seasonal patterns of primary producers at the land-sea interface. *Ecology Letters* **11**, 1294-1303. doi:10.1111/j.1461-0248.2008.01244.x.
- Copin-Montégut, C.** (1993). Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles* **7**, 915-925. doi:10.1029/93GB01826.
- Copin-Montégut, C., Bégovic, M. y Merlivat, L.** (2004). Variability of the partial pressure of CO<sub>2</sub> on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **85**, 169-189. doi:10.1016/j.marchem.2003.10.005.
- Crise, A., Allen, J. I., Baretta, J., Crispi, G., Mosetti, R. y Solidoro, C.** (1999). The Mediterranean pelagic ecosystem response to physical forcing. *Progress in Oceanography* **44**, 219-243. doi:10.1016/S0079-6611(99)00027-0.
- D’Ortenzio, F. y Ribera D’Alcalà, M.** (2009). On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis. *Biogeosciences Discussions* **6**, 139-148. doi:10.5194/bgd-5-2959-2008.
- D’Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montégut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R. y Madec, G.** (2005). Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophysical Research Letters* **32**, L12605. doi:10.1029/2005GL022463.
- D’Ortenzio, F., Antoine, D. y Marullo, S.** (2008). Satellite-driven modeling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO<sub>2</sub> flux in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **55**, 405-434. doi:10.1016/j.dsr.2007.12.008.
- de la Paz, M., Gómez-Parra, A. y Forja, J. M.** (2009). Seasonal variability of surface fCO<sub>2</sub> in the Strait of Gibraltar. *Aquatic Sciences* **71**, 55-64. doi:10.1007/s00027-008-8060-y.
- de la Paz, M., Huertas, E. M., Padín, X. A., González-Dávila, M., Santana-Casiano, M., Forja, J. M., Orbi, A., Pérez, F. F. y Ríos, A. F.** (2011). Reconstruction of the seasonal cycle of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Strait of Gibraltar. *Marine Chemistry* **126**, 155-162. doi:10.1016/j.marchem.2011.05.004.
- Delgado, O. y Estrada, M.** (1994). CO<sub>2</sub> system in a Mediterranean frontal zone. *Scientia Marina*

58, 237-250.

- Dickson, R. R. y Brown, J.** (1994). The production of North Atlantic Deep Water: sources, rates, and pathways. *Journal Of Geophysical Research* **99**, 12319-12341. doi:10.1029/94JC00530.
- Doney, S. C. y Hecht, M. W.** (2002). Antarctic Bottom Water Formation and Deep-Water Chlorofluorocarbon Distributions in a Global Ocean Climate Model. *Journal of Physical Oceanography* **32**, 1642-1666. doi:10.1175/1520-0485(2002)032<1642:ABWFAD>2.0.CO;2.
- Doney, S. C., Tilbrook, B., Roy, S., Metzl, N., Le Quéré, C., Hood, M., Feely, R. A. y Bakker, D. C. E.** (2009). Surface-ocean CO<sub>2</sub> variability and vulnerability. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **56**, 504-511. doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.016.
- Dorman, C. E., Beardsley, R. C. y Limeburner, R.** (1995). Winds in the Strait of Gibraltar. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **121**, 1903-1921. doi:10.1002/qj.49712152807.
- Ducklow, H. W., Steinberg, D. K. y Buesseler, K. O.** (2001). Upper ocean carbon export and the biological pump. *Oceanography* **14**, 50–58. doi:10.5670/oceanog.2001.06.
- El Rahman Hassoun, A., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Saab, M. A.-A., Ziveri, P., Touratier, F., Guglielmi, V. y Falco, C.** (2015). Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *Journal of Water Resources and Ocean Science* **4**, 24-32. doi:10.11648/j.wros.20150401.14.
- Estrada, M., Varela, R. A., Salat, J., Cruzado, A. y Arias, E.** (1999). Spatio-temporal variability of the winter phytoplankton distribution across the Catalan and North Balearic fronts (NW Mediterranean). *Journal of Plankton Research* **21**, 1-20. doi:10.1093/plankt/21.1.1.
- Estrada, M., Latasa, M., Emelianov, M., Gutiérrez-Rodríguez, A., Fernández-Castro, B., Isern-Fontanet, J., Mouriño-Carballido, B., Salat, J. y Vidal, M.** (2014). Seasonal and mesoscale variability of primary production in the deep winter-mixing region of the NW Mediterranean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **94**, 45-61. doi:10.1016/j.dsr.2014.08.003.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Takahashi, T. y Wanninkhof, R. H.** (2001). Uptake and Storage of Carbon Dioxide in the Ocean: The Global CO<sub>2</sub> Survey. *Oceanography* **14**, 18-32. doi:10.5670/oceanog.2001.03.
- Feely, R. A., Takahashi, T., Wanninkhof, R., McPhaden, M. J., Cosca, C. E., Sutherland, S. C. y Carr, M.-E.** (2006). Decadal variability of the air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* **111**, C08S90. doi:10.1029/2005JC003129.
- Fieux, M.** (1974). Formation d'eau dense sur le plateau continental du Golfe du Lion. *La formation des eaux océaniques profondes, Colloques Internationaux du CNRS*.
- Flos, J.** (1976). Surface seston of the upwelling area of NW Africa. *Oecologia Aquatica* **2**, 27-39.

- Flos, J.** (1980). Ordination and cluster analysis applied to oceanographical data. *Estuarine and Coastal Marine Science* **11**, 393-406. doi:10.1016/S0302-3524(80)80064-8.
- Flos, J. y Tintoré, J.** (1990). Summer frontal contribution to the fertilization of oceanic waters off the northeast coast of Spain. *Oceanologica acta* **13**, 21-30.
- Font, J., Puig, P., Salat, J., Emelianov, M. y Palanques, A.** (2007a). Contribution of intense cascading to modifications of Western Mediterranean Deep Water as shown by hydrographic mooring. En *Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la mer Méditerranée*, p. 145.
- Font, J., Puig, P., Salat, J., Palanques, A. y Emelianov, M.** (2007b). Sequence of hydrographic changes in NW Mediterranean deep water due to the exceptional winter of 2005. *Scientia Marina* **71**, 339-346.
- Foster, T. D.** (1972). Haline Convection in Polynyas and Leads. *Journal of Physical Oceanography* **2**, 462-469. doi:10.1175/1520-0485(1972)002<0462:HCIPAL>2.0.CO;2.
- Frankignoulle, M.** (2016). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during Tethys II cruise Palma\_1. doi:10.1594/PANGAEA.851740.
- García Lafuente, J., Delgado, J., Vargas, J. M., Vargas-Yáñez, M., Plaza, F. y Sarhan, T.** (2002). Low-frequency variability of the exchanged flows through the Strait of Gibraltar during CANIGO. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 4051-4067. doi:10.1016/S0967-0645(02)00142-X.
- Gascard, J.-C.** (1973). Vertical motions in a region of deep water formation. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **20**, 1011-1027. doi:10.1016/0011-7471(73)90072-7.
- Gascard, J.-C.** (1978). Mediterranean deep-water formation baroclinic instability and oceanic eddies. *Oceanologica Acta* **1**, 315-330.
- Gemayel, E., Hassoun, A. E. R., Benallal, M. A., Goyet, C., Rivaró, P., Abboud-Abi Saab, M., Krasakopoulou, E., Touratier, F. y Ziveri, P.** (2015). Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters. *Earth System Dynamics* **6**, 789-800. doi:10.5194/esd-6-789-2015.
- Gerdes, R., Hurka, J., Karcher, M., Kauker, F. y Köberle, C.** (2005). Simulated History Of Convection in the Greenland and Labrador seas, 1948—2001. En *The Nordic Seas: An Integrated Perspective Oceanography, Climatology, Biogeochemistry, and Modeling* (ed. Dranger, H.), (Dokken, T.), (Furevik, T.), (Gerdes, R.), y (Berger, W.), pp. 221-238. American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, Washington DC doi:10.1029/158GM15.
- Hartigan, J. A. y Wong, M. A.** (1979). Algorithm AS 136: A K-Means Clustering Algorithm. *Applied Statistics* **28**, 100. doi:10.2307/2346830.
- Heywood, K. J., Schmidtko, S., Heuze, C., Kaiser, J., Jickells, T. D., Queste, B. Y., Stevens, D. P., Wadley, M., Thompson, A. F., Fielding, S., Guihen, D., Creed, E., Ridley, J. K. y Smith,**



- W.** (2014). Ocean processes at the Antarctic continental slope. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **372**, 20130047-20130047. doi:10.1098/rsta.2013.0047.
- Hood, E. M. y Merlivat, L.** (2001). Annual to interannual variations of  $f\text{CO}_2$  in the northwestern Mediterranean Sea: high frequency time series data from CARIOCA buoys (1995-1997). *Journal of Marine Research* **59**, 113-131.
- Hood, E. M., Merlivat, L. y Johannessen, T.** (1999). Variations of  $f\text{CO}_2$  and air-sea flux of  $\text{CO}_2$  in the Greenland Sea gyre using high-frequency time series data from CARIOCA drift buoys. *Journal of Geophysical Research* **104**, 20571-20583.
- IOC, SCOR y IAPSO** (2010). *The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties*. UNESCO.
- IPCC** (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (ed. Stocker, T. F.), D Qin), Plattner, G.-K.), Tignor, M.), Allen, S. K.), Boschung, J.), Nauels, A.), Xia, Y.), Bex, V.), y Midgley, P. M.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Isla, A., Scharek, R. y Latasa, M.** (2015). Zooplankton diel vertical migration and contribution to deep active carbon flux in the NW Mediterranean. *Journal of Marine Systems* **143**, 86-97. doi:10.1016/j.jmarsys.2014.10.017.
- Jähne, B., Heinz, G. y Dietrich, W.** (1987). Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research* **92**, 10767. doi:10.1029/JC092iC10p10767.
- Jordi, A., Basterretxea, G. y Anglès, S.** (2009). Influence of ocean circulation on phytoplankton biomass distribution in the Balearic Sea: Study based on Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor and altimetry satellite data. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **114**, C11005. doi:10.1029/2009JC005301.
- Kara, A. B., Rochford, P. A. y Hurlburt, H. E.** (2000). An optimal definition for ocean mixed layer depth. *Journal of Geophysical Research* **105**, 16803-16821. doi:10.1029/2000JC900072.
- Killworth, P. D.** (1976). The mixing and spreading phases of MEDOC. I. *Progress in Oceanography* **7**, 59-90. doi:10.1016/0079-6611(76)90005-7.
- Killworth, P. D.** (1979). On «chimney» formations in the ocean. *Journal of Physical Oceanography* **9**, 531-554. doi:10.1175/1520-0485(1979)009<0531:OFITO>2.0.CO;2.
- Laruelle, G. G., Dürr, H. H., Slomp, C. P. y Borges, A. V.** (2010). Evaluation of sinks and sources of  $\text{CO}_2$  in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research Letters* **37**, L15607. doi:10.1029/2010GL043691.
- Lavigne, H., D'Ortenzio, F., Migon, C., Claustre, H., Testor, P., D'Alcalà, M. R., Lavezza, R.,**

- Houpert, L. y Prieur, L.** (2013). Enhancing the comprehension of mixed layer depth control on the Mediterranean phytoplankton phenology. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **118**, 3416-3430. doi:10.1002/jgrc.20251.
- Leaman, K. D. y Schott, F. A.** (1991). Hydrographic Structure of the Convection Regime in the Gulf of Lions: Winter 1987. *Journal of Physical Oceanography* **21**, 575-598. doi:10.1175/1520-0485(1991)021<0575:HSOTCR>2.0.CO;2.
- Le Quéré, C., Takahashi, T., Buitenhuis, E. T., Rödenbeck, C. y Sutherland, S. C.** (2010). Impact of climate change and variability on the global oceanic sink of CO<sub>2</sub>. *Global Biogeochemical Cycles* **24**, GB4007. doi:10.1029/2009GB003599.
- Lefèvre, N.** (2016a). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during COLIBRI cruise 58BW20090710. doi:10.1594/PANGAEA.851683.
- Lefèvre, N.** (2016b). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during COLIBRI cruise 35MJ20120322. doi:10.1594/PANGAEA.851701.
- Lefèvre, N.** (2016c). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during COLIBRI cruise 58BW20100620. doi:10.1594/PANGAEA.851689.
- Lefèvre, N.** (2016d). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during COLIBRI cruise 58BW20100411. doi:10.1594/PANGAEA.851687.
- Legendre, P. y Legendre, L.** (1998). *Numerical Ecology*. Second Eng. Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- Legendre, L., Demers, S. y Lefavre, D.** (1986). Biological Production at Marine Ergoclines. En *Marine Interfaces Ecohydrodynamics* (ed. Nihoul, J. C. J.), pp. 1-29. Elsevier, New York doi:10.1016/S0422-9894(08)71036-5.
- Lenton, A., Tilbrook, B., Law, R., Bakker, D., Doney, S. C., Gruber, N., Hoppema, M., Ishii, M., Lovenduski, N. S., Matear, R. J., McNeil, B. I., Metzl, N., Mikaloff Fletcher, S. E., Monteiro, P., Rödenbeck, C., Sweeney, C. y Takahashi, T.** (2013). Sea-air CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean for the period 1990–2009. *Biogeosciences Discussions* **10**, 285-333. doi:10.5194/bgd-10-285-2013.
- Levitus, S.** (2000). Warming of the World Ocean. *Science* **287**, 2225-2229. doi:10.1126/science.287.5461.2225.
- Lévy, M., Mémer, L. y Madec, G.** (1998). The onset of a bloom after deep winter convection in the northwestern Mediterranean sea: mesoscale process study with a primitive equation model. *Journal of Marine Systems* **16**, 7-21. doi:10.1016/S0924-7963(97)00097-3.
- Louanchi, F., Boudjakji, M. y Nacef, L.** (2009). Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data- diagnostic model approach. *ICES Journal of Marine Science* **66**, 1538-1546.

- Macías, D., Martin, A. P., García-Lafuente, J., García, C. M., Yool, A., Bruno, M., Vázquez-Escobar, A., Izquierdo, A., Sein, D. V y Echevarría, F.** (2007). Analysis of mixing and biogeochemical effects induced by tides on the Atlantic-Mediterranean flow in the Strait of Gibraltar through a physical-biological coupled model. *Progress in Oceanography* **74**, 252-272. doi:10.1016/j.pocean.2007.04.006.
- Maechler, M., Rousseeuw, P., Struyf, A., Hubert, M. y Hornik, K.** (2016). cluster: Cluster Analysis Basics and Extensions. *R package version 2.0.4*.
- Mahadevan, A., Lévy, M. y Mémer, L.** (2004). Mesoscale variability of sea surface pCO<sub>2</sub> : What does it respond to? *Global Biogeochemical Cycles* **18**, GB1017. doi:10.1029/2003GB002102.
- Malanotte-Rizzoli, P., Artale, V., Borzelli-Eusebi, G. L., Brenner, S., Crise, A., Gacic, M., Kress, N., Marullo, S., Ribera D'Alcalà, M., Sofianos, S., Tanhua, T., Theocharis, A., Álvarez, M., Ashkenazy, Y., Bergamasco, A., Cardin, V., Carniel, S., Civitarese, G., D'Ortenzio, F., Font, J., Garcia-Ladona, E., Garcia-Lafuente, J. M., Gogou, A., Gregoire, M., Hainbucher, D., Kontoyannis, H., Kovacevic, V., Kraskapoulou, E., Kroskos, G., Incarbona, A., Mazzocchi, M. G., Orlic, M., Ozsoy, E., Pascual, A., Poulain, P.-M., Roether, W., Rubino, A., Schroeder, K., Siokou-Frangou, I., Souvermezoglou, E., Sprovieri, M., Tintoré, J. y Triantafyllou, G.** (2014). Physical forcing and physical/biochemical variability of the Mediterranean Sea: a review of unresolved issues and directions for future research. *Ocean Science* **10**, 281-322. doi:10.5194/os-10-281-2014.
- Mann, M. E., Bradley, R. S. y Hughes, M. K.** (1998). Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature* **392**, 779-787. doi:10.1038/33859.
- Mardia, K. V, Kent, J. T. y Bibby, J. M.** (1979). *Multivariate Analysis*. Academic Press, London.
- Marshall, J. y Schott, F. A.** (1999). Open-ocean convection: Observations, theory, and models. *Reviews of Geophysics* **37**, 1-64.
- McGill, D. A.** (1965). *The relative supplies of phosphate, nitrate and silicate in the Mediterranean Sea*.
- MEDOC GROUP** (1970). Observation of Formation of Deep Water in the Mediterranean Sea, 1969. *Nature* **227**, 1037-1040. doi:10.1038/2271037a0.
- Mémer, L., Lévy, M., Vérant, S. y Merlivat, L.** (2002). The relevant time scales in estimating the air-sea CO<sub>2</sub> exchange in a mid-latitude region. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 2067-2092. doi:10.1016/S0967-0645(02)00028-0.
- Mertens, C. y Schott, F. A.** (1998). Interannual Variability of Deep-Water Formation in the Northwestern Mediterranean. *Journal of Physical Oceanography* **28**, 1410-1424. doi:10.1175/1520-0485(1998)028<1410:IVODWF>2.0.CO;2.
- Metzl, N.** (2016). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during Marion Dufresne cruise Minerve-40. doi:10.1594/PANGAEA.851655.

- Metzl, N., Corbière, A., Reverdin, G., Lenton, A., Takahashi, T., Olsen, A., Johannessen, T., Pierrot, D., Wanninkhof, R., Ólafsdóttir, S. R., Olafsson, J. y Ramonet, M.** (2010). Recent acceleration of the sea surface  $f\text{CO}_2$  growth rate in the North Atlantic subpolar gyre (1993-2008) revealed by winter observations. *Global Biogeochemical Cycles* **24**, GB4004. doi:10.1029/2009GB003658.
- Mikaloff Fletcher, S. E., Gruber, N., Jacobson, A. R., Doney, S. C., Dutkiewicz, S., Gerber, M., Follows, M., Joos, F., Lindsay, K., Menemenlis, D., Mouchet, A., Müller, S. A. y Sarmiento, J. L.** (2006). Inverse estimates of anthropogenic  $\text{CO}_2$  uptake, transport, and storage by the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **20**, GB2002. doi:10.1029/2005GB002530.
- Millero, F. J.** (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 661-677. doi:10.1016/0016-7037(94)00354-O.
- Millero, F. J.** (2006). *Chemical oceanography*. 3rd ed. CCRC Press, Boca Ratón, Miami (USA).
- Millot, C.** (1991). Mesoscale and seasonal variabilities of the circulation in the western Mediterranean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans* **15**, 179-214. doi:10.1016/0377-0265(91)90020-G.
- Millot, C.** (1999). Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems* **20**, 423-442. doi:10.1016/S0924-7963(98)00078-5.
- Millot, C., Candela, J., Fuda, J.-L. y Tber, Y.** (2006). Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **53**, 656-666. doi:10.1016/j.dsr.2005.12.017.
- Morel, A. y André, J.-M.** (1991). Pigment distribution and Primary Production in the Western Mediterranean as Derived and Modeled From Coastal Zone Color Scanner Observations. *Journal of Geophysical Research* **96**, 12685-12698. doi:10.1029/91JC00788.
- Nieblas, A.-E., Drushka, K., Reygondeau, G., Rossi, V., Demarcq, H., Dubroca, L. y Bonhommeau, S.** (2014). Defining Mediterranean and Black Sea biogeochemical subprovinces and synthetic ocean indicators using mesoscale oceanographic features. *PLoS ONE* **9**, 1-13. doi:10.1371/journal.pone.0111251.
- Nihoul, J. C. J.** (1981). Ecohydrodynamics. En *Proceedings of the 12th International Liege Colloquium on Ocean Hydrodynamics* (ed. Nihoul, J. C. J.), p. 371. Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam (Netherlands).
- Olsen, A., Brown, K. R., Chierici, M., Johannessen, T. y Neill, C.** (2008). Sea-surface  $\text{CO}_2$  fugacity in the subpolar North Atlantic. *Biogeosciences* **5**, 535-547. doi:10.5194/bg-5-535-2008.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R.,**

- Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G.-K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y. y Yool, A.** (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* **437**, 681-686. doi:10.1038/nature04095.
- Palmieri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Beranger, K., Schneider, A., Beuvier, J. y Somot, S.** (2015). Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences* **12**, 781-802. doi:10.5194/bg-12-781-2015.
- Pierrot, D., Neill, C., Sullivan, K., Castle, R., Wanninkhof, R. H., Lüger, H., Johannessen, T., Olsen, A., Feely, R. A. y Cosca, C. E.** (2009). Recommendations for autonomous underway pCO<sub>2</sub> measuring systems and data-reduction routines. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **56**, 512-522. doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.005.
- Pinardi, N. y Masetti, E.** (2000). Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling: a review. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **158**, 153-173. doi:10.1016/S0031-0182(00)00048-1.
- Pinardi, N., Zavatarelli, M., Arneri, E., Crise, A. y Ravaioli, M.** (2004). The physical, sedimentary and ecological structure and variability of shelf areas in the Mediterranean sea. En *The Sea* (ed. Robinson, A. R.) y Brink, J. H.), pp. 1243-1272. Harvard University Press, Cambridge (Massachusetts).
- Pinot, J.-M., Tintoré, J. y Gomis, D.** (1995). Multivariate analysis of the surface circulation in the Balearic Sea. *Progress in Oceanography* **36**, 343-376. doi:10.1016/0079-6611(96)00003-1.
- Puig, P., Palanques, A., Orange, D. L., Lastras, G. y Canals, M.** (2008). Dense shelf water cascades and sedimentary furrow formation in the Cap de Creus Canyon, northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research* **28**, 2017-2030. doi:10.1016/j.csr.2008.05.002.
- Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J. F., Goyet, C., Moutin, T. y Prieur, L.** (2011). Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences* **8**, 883-899. doi:10.5194/bg-8-883-2011.
- R Core Team** (2015). R: A language and environment for statistical computing.
- Resplandy, L., Lévy, M., D'Ovidio, F. y Merlivat, L.** (2009). Impact of submesoscale variability in estimating the air-sea CO<sub>2</sub> exchange: Results from a model study of the POMME experiment. *Global Biogeochemical Cycles* **23**, GB1017. doi:10.1029/2008GB003239.
- Rio, M.-H., Poulain, P.-M., Pascual, A., Mauri, E., Larnicol, G. y Santoleri, R.** (2007). A Mean Dynamic Topography of the Mediterranean Sea computed from altimetric data, in-situ measurements and a general circulation model. *Journal of Marine Systems* **65**, 484-508. doi:10.1016/j.jmarsys.2005.02.006.
- Rivaro, P., Messa, R., Massolo, S. y Frache, R.** (2010). Distributions of carbonate properties

along the water column in the Mediterranean Sea: Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry* **121**, 236-245. doi:10.1016/j.marchem.2010.05.003.

**Romero, E., Peters, F., Marrasé, C., Guadayol, Ò., Gasol, J. M. y Weinbauer, M. G.** (2011). Coastal Mediterranean plankton stimulation dynamics through a dust storm event: An experimental simulation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **93**, 27-39. doi:10.1016/j.ecss.2011.03.019.

**Rost, B. y Riebesell, U.** (2004). Coccolithophores and the biological pump: responses to environmental changes. En *Coccolithophores: from molecular processes to global impact* (ed. Tierstein, H. R.) y Young, J. R.), pp. 99-125. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg doi:10.1007/978-3-662-06278-4\_5.

**Roy, R. N., Roy, L. N., Vogel, K. M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C. E., Millero, F. J. y Campbell, D. M.** (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry* **44**, 249-267. doi:10.1016/0304-4203(93)90207-5.

**Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R. H., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T. y Ríos, A. F.** (2004). The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science* **305**, 367-371. doi:10.1126/science.1097403.

**Salat, J., Puig, P. y Latasa, M.** (2010). Violent storms within the Sea: dense water formation episodes in the NW Mediterranean. *Advances in Geosciences* **26**, 53-59. doi:10.5194/adgeo-26-53-2010.

**Sanchez-Vidal, A., Pasqual, C., Kerhervé, P., Heussner, S., Calafat, A., Palanques, A., de Madron, X. D., Canals, M. y Puig, P.** (2009). Across margin export of organic matter by cascading events traced by stable isotopes, northwestern Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography* **54**, 1488-1500. doi:10.4319/lo.2009.54.5.1488.

**Sarmiento, J. L. y Gruber, N.** (2006). *Ocean biogeochemical dynamics*. Cambridge Univ Press.

**Sarmiento, J. L., Murnane, R. J., Quere, C. L., Keeling, R. F. y Williams, R. G.** (1995). Air-Sea CO<sub>2</sub> Transfer and the Carbon Budget of the North Atlantic. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **348**, 211-219. doi:10.1098/rstb.1995.0063.

**Schiebel, R.** (2002). Planktic foraminiferal sedimentation and the marine calcite budget. *Global Biogeochemical Cycles* **16**, 1065. doi:10.1029/2001GB001459.

**Schlitzer, R.** (2015). Ocean Data View.

**Schneider, A., Wallace, D. W. R. y Körtzinger, A.** (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters* **34**, L15608. doi:10.1029/2006GL028842.

**Schneider, A., Tanhua, T., Körtzinger, A. y Wallace, D. W. R.** (2010). High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* **115**, C12050.

doi:10.1029/2010JC006171.

- Schott, F. A. y Leaman, K. D.** (1991). Observations with moored acoustic Doppler current profilers in the convection regime in the Golfe du Lion. *Journal of Physical Oceanography* **21**, 558-574.
- Seabrooke, J. M., Hufford, G. L. y Elder, R. B.** (1971). Formation of Antarctic bottom water in the Weddell Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans and Atmospheres* **76**, 2164-2178. doi:10.1029/JC076i009p02164.
- Send, U., Font, J., Krahmann, G., Millot, C., Rhein, M. y Tintoré, J.** (1999). Recent advances in observing the physical oceanography of the western Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography* **44**, 37-64.
- Severin, T., Conan, P., de Madron, X. D., Houpert, L., Oliver, M. J., Oriol, L., Caparros, J., Ghiglione, J. F. y Pujo-Pay, M.** (2014). Impact of open-ocean convection on nutrients, phytoplankton biomass and activity. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **94**, 62-71. doi:10.1016/j.dsr.2014.07.015.
- Simpson, J. E. y Linden, P. F.** (1989). Frontogenesis in a fluid with horizontal density gradients. *Journal of Fluid Mechanics* **202**, 1-16. doi:10.1017/S0022112089001072.
- Siokou-Frangou, I., Christaki, U., Mazzocchi, M. G., Montresor, M., Ribera D'Alcalà, M., Vaqué, D. y Zingone, A.** (2010). Plankton in the open mediterranean Sea: a review. *Biogeosciences* **7**, 1543-1586. doi:10.5194/bg-7-1543-2010.
- Sundquist, E. T. y Keeling, R. F.** (2009). The Mauna Loa carbon dioxide record: Lessons for long-term Earth observations. *Geophysical Monograph Series* **183**, 27-35. doi:10.1029/2009GM000913.
- Sweeney, C.** (2003). The annual cycle of surface water CO<sub>2</sub> And O<sub>2</sub> in the Ross Sea: A model for gas exchange on the continental shelves of Antarctica. En *Biogeochemistry of the Ross Sea* (ed. DiTullio, G. R.) y Dunbar, R. B.), pp. 295-312. American Geophysical Union doi:10.1029/078ARS19.
- Taillandier, V., D'Ortenzio, F. y Antoine, D.** (2012). Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **65**, 73-84. doi:10.1016/j.dsr.2012.03.004.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J. G., Chipman, D. W. y Sutherland, S. C.** (1993). Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles* **7**, 843-878. doi:10.1029/93GB02263.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N. R., Wanninkhof, R. H., Feely, R. A., Sabine, C. L., Olafsson, J. y Nojiri, Y.** (2002). Global sea-air CO<sub>2</sub> flux based on climatological surface ocean pCO<sub>2</sub>, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 1601-

1622.

- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R. H., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., Hales, B., Friederich, G. E., Chavez, F. P., Sabine, C. L., Watson, A. J., Bakker, D. C. E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T. S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R. G. J., Wong, C. S. C. S., Delille, B., Bates, N. R. y de Baar, H. J. W.** (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea–air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **56**, 554-577. doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., Newberger, T., Sweeney, C. y Munro, D. R.** (2014). Climatological distributions of pH, pCO<sub>2</sub>, total CO<sub>2</sub>, alkalinity, and CaCO<sub>3</sub> saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry* **164**, 95-125. doi:10.1016/j.marchem.2014.06.004.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C. y Kozyr, A.** (2016). Global Ocean Surface Water Partial Pressure of CO<sub>2</sub> Database: Measurements Performed During 1957-2015 (Version 2015). *ORNL/CDIAC-161 NDP-088(V2)*. doi:10.3334/CDIAC/OTG.NDP088(V2015).
- Testor, P. y Gascard, J.-C.** (2006). Post-convection spreading phase in the Northwestern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **53**, 869-893. doi:10.1016/j.dsr.2006.02.004.
- Thomas, B. R., Kent, E. C., Swail, V. R. y Berry, D. I.** (2008). Trends in ship wind speeds adjusted for observation method and height. *International Journal of Climatology* **28**, 747-763. doi:10.1002/joc.1570.
- Tixeront, F.** (1970). Le bilan hydrologique de la Mer Noire et de la Méditerranée. *Cahiers Océanographiques* **22**, 227-237.
- Touratier, F. y Goyet, C.** (2004). Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Journal of Marine Systems* **46**, 181-197. doi:10.1016/j.jmarsys.2003.11.020.
- Touratier, F., Guglielmi, V., Goyet, C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Conan, P. y Flaco, C.** (2012). Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO<sub>2</sub>, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussions* **9**, 2709-2753. doi:10.5194/bgd-9-2709-2012.
- Touratier, F., Goyet, C., Houpert, L., de Madron, X. D., Lefèvre, D., Stabholz, M. y Guglielmi, V.** (2016). Role of deep convection on anthropogenic CO<sub>2</sub> sequestration in the Gulf of Lions (northwestern Mediterranean Sea). *Deep-Sea Research Part I* **113**, 33-48. doi:10.1016/j.dsr.2016.04.003.
- Venables, W. N. y Ripley, B. D.** (2002). *Modern Applied Statistics with S*. Springer-Verlag.



- Volk, T. y Hoffert, M. I.** (1985). Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO<sub>2</sub> changes. *Geophysical Monograph Series* **32**, 99-110. doi:10.1029/GM032p0099.
- Wanninkhof, R. H.** (1992). Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research* **97**, 7373-7382. doi:10.1029/92JC00188.
- Wanninkhof, R.** (2014). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods* **12**, 351-362. doi:10.4319/lom.2014.12.351.
- Wanninkhof, R. H.** (2016). Underway physical oceanography and carbon dioxide measurements during Las Cuevas cruise LasCuevas\_13-10. doi:10.1594/PANGAEA.852679.
- Wanninkhof, R. H. y Thoning, K.** (1993). Measurement of fugacity of CO<sub>2</sub> in surface water using continuous and discrete sampling methods. *Marine Chemistry* **44**, 189-204.
- Watson, A. J., Schuster, U., Bakker, D. C. E., Bates, N. R., Corbiere, A., González-Dávila, M., Friedrich, T., Hauck, J., Heinze, C., Johannessen, T., Kortzinger, A., Metzl, N., Olafsson, J., Olsen, A., Oschlies, A., Padín, X. A., Pfeil, B., Santana-Casiano, J. M., Steinhoff, T., Telszewski, M., Ríos, A. F., Wallace, D. W. R. y Wanninkhof, R. H.** (2009). Tracking the Variable North Atlantic Sink for Atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science* **326**, 1391-1393. doi:10.1126/science.1177394.
- Watson, A. J., Metzl, N. y Schuster, U.** (2011). Monitoring and interpreting the ocean uptake of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **369**, 1997-2008. doi:10.1098/rsta.2011.0060.
- Weiss, R. F.** (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* **2**, 203-215. doi:10.1016/0304-4203(74)90015-2.
- Weiss, R. F. y Price, B. A.** (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry* **8**, 347-359.
- Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Kortzinger, A. y Dickson, A. G.** (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry* **106**, 287-300. doi:10.1016/j.marchem.2007.01.006.
- Worthington, L. V y Volkmann, G. H.** (1965). The volume transport of the Norwegian Sea overflow water in the North Atlantic. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **12**, 667-676. doi:10.1016/0011-7471(65)91865-6.
- Wust, G.** (1961). On the Vertical Circulation of the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research* **66**, 3261-3271.
- Young, I. R., Zieger, S. y Babanin, A. V** (2011). Global Trends in Wind Speed and Wave Height. *Science* **332**, 451-455. doi:10.1126/science.1197219.
- Zeebe, R. E. y Wolf-Gladrow, D. A.** (2001). *CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*.

Elsevier Science Ltd.

- Zeng, J., Nojiri, Y., Landschützer, P., Telszewski, M. y Nakaoka, S.-I.** (2014). A Global Surface Ocean fCO<sub>2</sub> Climatology Based on a Feed-Forward Neural Network. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **31**, 1838-1849. doi:10.1175/JTECH-D-13-00137.1.
- Zeng, J., Nojiri, Y., Nakaoka, S., Nakajima, H. y Shirai, T.** (2015). Surface ocean CO<sub>2</sub> in 1990 – 2011 modelled using a feed-forward neural network. *Geoscience Data Journal* 47-51. doi:10.1002/gdj3.26.



## **ANEXO I**

### **Obtención de datos de los sensores**

Obtención de datos de los sensores

Para recopilar y combinar los datos de los sensores en continuo del buque durante la campaña HOTMIX, y, posteriormente, calcular todas las variables relacionadas con el intercambio del CO<sub>2</sub> se crearon tres programas distintos escritos en lenguaje R, dónde los resultados de un programa eran usados para el siguiente.

La estructura en árbol de los archivos obtenidos del buque (ordenados cronológicamente) era la siguiente:

```
pCO2HotMix
├── PCO2
│   ├── HOTMIX_Transito_110-1732dat.txt
│   ├── ...
│   ├── HOTMIX_Transito_114-2218dat.txt
│   ├── HOTMIX_119-0000dat.txt
│   ├── ...
│   └── HOTMIX_148-1417dat.txt
└── SADO
    ├── eventos.proc
    │   ├── 18042014.eventos.proc
    │   ├── ...
    │   └── 28052014.eventos.proc
    ├── geonica.proc
    │   ├── 01042014.geonica.proc
    │   ├── ...
    │   └── 29052014.geonica.proc
    ├── meteo.proc
    │   ├── 01042014.meteo.proc
    │   ├── ...
    │   └── 29052014.meteo.proc
    ├── posicion.proc
    │   ├── 01042014.posicion.proc
    │   ├── ...
    │   └── 30052014.posicion.proc
    └── termosal.proc
        ├── 16042014.termosal.proc
        ├── ...
        └── 28052014.termosal.proc
```

El primer programa (co2\_1-get\_data.R) se usó para recopilar los datos de los sensores en una sola variable. Esa variable es usada en el siguiente programa (co2\_2-combine\_data.R) que combina las variables para crear un sólo archivo con el valor de cada variable en cada instante fila tras fila. En este paso se calibran los datos del sensor de CO<sub>2</sub> y se obtiene la fracción molar en el aire y en el agua. Finalmente, en el último programa (co2\_3-calc\_data.R), se calculan las

variables derivadas de la fracción molar (presión parcial, fugacidad, gradiente y flujo de CO<sub>2</sub>) junto a todos los coeficientes necesarios, y se crea una variable para separar los datos de la cuenca oriental de la occidental. En este programa se usa un programa externo (sado\_1-internal\_consistency) usado para el corregir la temperatura del termosalinógrafo con la temperatura real del agua. El resultado final son tres archivos con todos los datos: data.all (con todos los datos), data.5m (con los datos interpolados cada 5 minutos) y hotmix.5m.txt (adaptado para ser leído por el programa ODV<sup>40</sup>).

### co2\_1-get\_data.R

*# Directories and files ----*

```
rm(list = ls())
cruise.dir <- file.path("cruises", "HOTMIX", "pCO2HotMix")
```

*# Variables definition ----*

*# selection of the date range*

```
date.min <- as.POSIXct("2014-04-01", tz = "UTC")
```

```
date.max <- as.POSIXct("2014-05-31", tz = "UTC")
```

*# list to obtain from each folder the filename of the required dates, directory where is found, expression to choose the correct files, character that separates the rows in the file, the way to obtain the date variable (original variable, format, time zone) and the variables that will be obtained from the file*

```
tree <- list(list(name = "co2",
  dir = "PCO2/",
  exp = "dat",
  sep = "\t",
  time = list(var = "paste(Date, PC.Time)",
    format = "%d/%m/%y %H:%M:%S",
    tz = "UTC"),
  var = c("date",
    "Type",
    "std.val",
    "CO2.um.m",
    "temp",
    "O2..sat.",
    "O2.ppm.",
    "pH")),
  # list(name = "geo",
  #   dir = "SADO/geonica.proc/",
  #   exp = "proc",
  #   sep = ",",
  #   time = list(var = "fecha",
  #     format = "%d-%m-%Y %H:%M:%S",
  #     tz = "UTC"),
  #   var = c("date",
  #     "temperatura",
  #     "humedad",
  #     "presion",
  #     "rad_sol",
  #     "lat_g",
  #     "lat_min",
  #     "lat_seg",
  #     "long_g",
  #     "long_min",
```

---

40 ODV = Ocean Data View (Schlitzer, 2015). <http://odv.awi.de/>

```

# "long_sec")),
list(name = "meteo",
      dir = "SADO/meteo.proc/",
      exp = "proc",
      sep = ",",
      time = list(var = "fecha",
                  format = "%d-%m-%Y %H:%M:%S",
                  tz = "UTC"),
      var = c("date",
              # "velocidad_media_viento",
              "velocidad_inst_viento",
              "temperatura_aire",
              # "temperatura_Agua",
              "humedad",
              "radiacion_solar",
              "presion_atm")),
list(name = "pos",
      dir = "SADO/posicion.proc/",
      exp = "proc",
      sep = ",",
      time = list(var = "fecha",
                  format = "%d-%m-%Y %H:%M:%S",
                  tz = "UTC"),
      var = c("date",
              "longitud",
              "latitud",
              "rumbo",
              "velocidad",
              "profundidad")),
list(name = "tsal",
      dir = "SADO/termosal.proc/",
      exp = "proc",
      sep = ",",
      time = list(var = "fecha",
                  format = "%d-%m-%Y %H:%M:%S",
                  tz = "UTC"),
      var = c("date",
              "salinidad",
              "temperatura",
              "fluor",
              "sigmat")))

# data.frame creation ----
# extraction of the data folder by folder
for(i in 1 : length(tree)){
  file.dir <- file.path(cruise.dir, tree[[i]]$dir)
  file.names <- file.path(file.dir, dir(file.dir, tree[[i]]$exp))
  file.names <- file.names[order(file.info(file.names)$mtime)]
  # creation of a data.frame with the date of the current folder
  data <- numeric()
  for (j in 1 : length(file.names)){
    print(paste("Reading folder", tree[[i]]$dir, "-", i, "of", length(tree), "[",
                round(j / length(file.names) * 100), "% ]"))
    datai <- read.delim(file.names[j], sep = tree[[i]]$sep)
    data <- rbind(data, datai)
    rm(datai)
  }
  # creation of date variable in the data.frame
  attach(data)

```



```

data$date <- as.POSIXct(eval(parse(text = tree[[i]]$time$var)),
                        format = tree[[i]]$time$format,
                        tz = tree[[i]]$time$tz)
detach(data)
# exportation of the current data.frame with the name, chosen variables and
# date range selected
sel <- data$date >= date.min & data$date <= date.max
write.csv(data[sel, tree[[i]]$var], tree[[i]]$name)
eval(parse(text = paste(tree[[i]]$name, "<- data[sel, tree[[i]]$var]")))
rm(data)
}

# Exportation of the support variables to be used in the next script ----
data_R <- c("tree")
save(list = data_R, file = "dades-1.R")
data_rm <- c("cruise.dir", "data_R", "date.max", "date.min", "file.dir",
            "file.names", "i", "j", "sel", "data_rm")
rm(list = data_rm)

```

## co2\_2-combine\_data.R

```

# Data uploading ----
rm(list = ls())
load("dades-1.R")
for (i in 1 : length(tree)){
  print(paste("Importing file", tree[[i]]$name, "-", i, "of", length(tree)))
  data <- read.csv(tree[[i]]$name)
  data$date <- as.POSIXct(data$date, tz = "UTC")
  eval(parse(text = paste(tree[[i]]$name, "<- data[, -1]")))
  rm(data)
}
# Fraction molar data calibration
cal.names <- unique(substr(grep("STD", co2$type, value = T), 1, 4))
cal.type <- substr(co2$type, 1, 4)
cal.type[!cal.type %in% cal.names] <- "" cal <- data.frame(matrix(nrow =
nrow(co2), ncol = length(cal.names))) names(cal) <- cal.names std <-
data.frame(matrix(nrow = 1, ncol = length(cal.names))) names(std) <- cal.names
for (i in cal.names){

  cal[i] <- approx(co2$date[cal.type == i],
co2$CO2.um.m[cal.type == i], co2$date, rule = 2)$y std[i]
<- unique(co2$std.val[cal.type == i]) } num.cal <- 1 : length(cal.names) num.std
<- (length(cal.names) + 1) : (length(cal.names) * 2) curve <- apply(cbind(cal,
std), 1, function(x) lm(x[num.cal] ~ x[num.std])$coef) co2$XC02 <- (co2$CO2.um.m
- curve[1, ]) / curve[2, ] rm(cal.names, cal.type, cal, std, num.cal, num.std,
curve) # XC02atm and XC02sw data separation ---- co2$sw[co2$type == "EQU"] <-
co2$XC02[co2$type == "EQU"] co2$atm[co2$type == "ATM"] <- co2$XC02[co2$type ==
"ATM"] co2 <- co2[, !names(co2) %in% c("CO2.um.m", "std.val", "XC02")]

# Fitting of XC02sw data to the rest of the variables ----
# time vector to be used
data <- data.frame(date = co2$date[co2$type == "EQU"])
# interpolation vector by vector
for (i in 1 : length(tree)){
  eval(parse(text = paste("data.temp <- ", tree[[i]]$name)))
  for (j in names(data.temp)[sapply(data.temp, is.numeric)]){
    n <- match(j, names(data.temp)[sapply(data.temp, is.numeric)])

    print(paste("Interpolating", tree[[i]]$name, "-", i, "of", length(tree), "[",
round(n / sum(sapply(data.temp, is.numeric)) * 100), "% ]"))

```

```

rm(n)
data.name <- paste0(tree[[i]]$name, ".", j)
data[, data.name] <- approx(data.temp$date, data.temp[, j], data$date)$y
}
rm(data.temp, data.name)
}

# Exportation of the variable set to be used in the next script ----
data_R <- c("data")
save(list = data_R, file = "dades-2.R")
write.csv(data, "data.all")
data_rm <- c(as.character(sapply(tree, "[", 1)), "data_R", "i", "j", "tree",
            "data_rm")
rm(list = data_rm)

```

### co2\_3-calc\_data.R

```

# Data uploading ----
rm(list = ls())
load("dades-2.R")
# temperature and salinity in CO2 sensor
TC <- data$co2.temp # in °C
SP <- data$sal.salinidad # in PSU
WS <- data$meteo.velocidad_inst_viento # in m/s

# Vapor pressure calculation following Weiss and Price (1980) ----
TK <- TC + 273.15
S0.00 <- SP * 1.80655 / 1.805 + 0.03
data$psw <- 24.4543 - 67.4509 * (100 / TK) -
  4.8489 * log(TK / 100) - 0.000544 * S0.00
rm(TK, S0.00)

# Virial coefficient calculation following Weiss (1974) (6) ----
TK <- TC + 273.15
data$B <- -1636.75 + 12.0408 * TK - 3.27957e-02 * TK ^ 2 + 3.16528e-05 * TK ^ 3
rm(TK)

# Cross-virial coefficient calculation following Weiss (1974) (11) ----
TK <- TC + 273.15
data$delta <- 57.7 - 0.118 * TK
rm(TK)

# Solubility coefficient calculation following Weiss (1974) (12) ----
A1 <- -60.2409
A2 <- 93.4517
A3 <- 23.3585
B1 <- 0.023517
B2 <- -0.023656
B3 <- 0.0047036
TK <- TC + 273.15
S0.00 <- SP * 1.80655 / 1.805 + 0.03
A13 <- A1 - A3 * log(100)
A22 <- A2 * 100
B22 <- B2 / 100
B33 <- B3 / 100 ^ 2
data$S <- exp(A13 + A22 / TK + A3 * log(TK) +
  S0.00 * (B1 + B22 * TK + B33 * TK ^ 2))

rm(A1, A2, A3, B1, B2, B3, TK, S0.00, A13, A22, B22, B33)

```

Obtención de datos de los sensores

```
# Gas transfer velocity calculation following Wanninkhof (1992) ----
# for steady winds and short scales of time
A <- 2073.1
B <- 125.62
C <- 3.6276
D <- 0.043219
TC <- TC
WS <- WS
SC <- A - B * TC + C * TC ^ 2 - D * TC ^ 3
data$k <- 0.31 * WS ^ 2 * sqrt(660 / SC)
rm(A, B, C, D, SC)

rm(TC, SP, WS)

# fCO2, pCO2, normalized pCO2, gradient and flux calculation ----
# basic parameters
TC.equ <- data$co2.temp # Temperature in the equilibrator (Celsius)
TC.sw <- data$tsal.temperatura # Water temperature (Celsius)
TC.atm <- data$meteo.temperatura_aire # Air temperature (Celsius)
Patm <- data$meteo.presion_atm / 1013.25 # Atmospheric pressure (atm)
TK.equ <- TC.equ + 273.15
# to correct SADO temperature, run sado_1-internal_consistency
TC.sw <- TC.sw - .24

# Partial pressure ----
data$pCO2sw <- data$co2.sw * Patm
data$pCO2atm <- data$co2.atm * Patm

# Fugacity, gradient and flux of the samples ----
# fugacity in the equilibrator
fCO2sw.equ <- data$co2.sw * (Patm - exp(data$psw)) *
  exp(Patm * (data$B + 2 * data$delta) / (0.082 * 1000 * TK.equ))
fCO2atm.equ <- data$co2.atm * (Patm - exp(data$psw)) *
  exp(Patm * (data$B + 2 * data$delta) / (0.082 * 1000 * TK.equ))
# fugacity of the samples
data$fCO2sw <- fCO2sw.equ * exp(0.0423 * (TC.sw - TC.equ))
data$fCO2atm <- fCO2atm.equ * exp(0.0423 * (TC.atm - TC.equ))
mt <- round(mean(data$tsal.temperatura, na.rm = T))
dt <- mt - data$tsal.temperatura
data$fCO2sw.norm <- data$fCO2sw * exp(0.0423 * (dt))
names(data)[names(data) == "fCO2sw.norm"] <- paste0("fCO2sw.", mt)
# CO2 gradient of the samples
data$gCO2 <- data$fCO2sw - data$fCO2atm
# CO2 flux of the samples
data$FCO2 <- 0.24 * data$k * data$S * data$gCO2
rm(TC.equ, TK.equ, TC.sw, TC.atm, Patm, dt)

# Categorization of the cruise and of the previous transit ----
data$cruise[data$date < as.POSIXct("2014-04-27", tz = "UTC")] <- "TRANS"
data$cruise[data$date >= as.POSIXct("2014-04-27", tz = "UTC")] <- "HOTMIX"

# Data interpolation each 5 minutes ----
# transit and cruise separately
minut5 <- c(as.character(cut(data$date[data$cruise == "TRANS"],
                             breaks = "5 min")),
            as.character(cut(data$date[data$cruise == "HOTMIX"],
                             breaks = "5 min"))))
data.5m <- data.frame(date = as.POSIXct(unique(minut5), tz = "UTC"))
for (i in grep("date|cruise", names(data), value = T, invert = T)){
```

```

data.5m[, i] <- approx(data$date, data[, i], data.5m$date)$y
}
data.5m$cruise[data.5m$date < as.POSIXct("2014-04-27", tz = "UTC")] <- "TRANS"
data.5m$cruise[data.5m$date >= as.POSIXct("2014-04-27", tz = "UTC")] <- "HOTMIX"
rm(i)

# Basin factor creation ----
library("SDMTools")
# polygon coordinates processed to txt file from GIS file obtained in
# www.marineregions.org
west <- read.table("WESTpol.txt")
east <- read.table("EASTpol.txt")
# names for longitude and latitude
lon <- "pos.longitud"
lat <- "pos.latitud"
# for data
w <- as.logical(pnt.in.poly(data[, c(lon, lat)], west)$pip)
data$subbasin[w] <- "WMED"
e <- as.logical(pnt.in.poly(data[, c(lon, lat)], east)$pip)
data$subbasin[e] <- "EMED"
data$subbasin <- factor(data$subbasin)
data <- data[!is.na(data$subbasin), ]
# for data.5m
w <- as.logical(pnt.in.poly(data.5m[, c(lon, lat)], west)$pip)
data.5m$subbasin[w] <- "WMED"
e <- as.logical(pnt.in.poly(data.5m[, c(lon, lat)], east)$pip)
data.5m$subbasin[e] <- "EMED"
data.5m$subbasin <- factor(data.5m$subbasin)
data.5m <- data.5m[!is.na(data.5m$subbasin), ]
rm(west, east, lon, lat, w, e)

# Exportation of the data ----
write.csv(data, "results/data.all", row.names = F)
write.csv(data.5m, "results/data.5m", row.names = F)
# for ODV
odv
odv.names <- c("Date [yyyy-mm-dd hh:mm:ss]", "Temperature in
Equilibrator[degC]", "Oxygen Saturation [%]",
"Oxygen Concentration [ppm]", "pH [Total Scale]",
"~$c~#CO~_2~^S~^W [~$m~#mol/mol]", "~$c~#CO~_2~^A~^T~^M
[~$m~#mol/mol]", "Wind Speed [m/s]", "Air
Temperature [degC]", "Humidity [%]", "Solar
Radiation [W/m~^2]", "Atmospheric Pressure [mbar]",
"Longitude [degE]", "Latitude [degN]", "Bearing
[deg]", "Ship Velocity [knots]", "Bathymetry [m]",
"Sea Surface Practical Salinity [PSU]", "Sea Surface Temperature
[degC]", "Fluorescence [FTU]", "~$s~#~_T
[kg(m~^3)]", "Water Vapor Pressure in Seawater [atm]",
"B", "~$d", "S", "k",
"pCO~_2~^S~^W [~$m~#atm]", "pCO~_2~^A~^T~^M [~$m~#atm]",
"fCO~_2~^S~^W [~$m~#atm]", "fCO~_2~^A~^T~^M [~$m~#atm]",
paste("fCO~_2~^S~^W at", mt, "degC [~$m~#atm]"), "~$D~#pCO~_2
[~$m~#atm]", "FCO~_2 [mmol/m~^2/day]", "Cruise",
"Basin", "Surface") write.table(data.frame(data.5m, Surface = 1),
"results/odv/hotmix.5m.txt", sep = "\t", na = "", row.names = F,
col.names = odv.names) data_rm <- c("fCO2sw.equ", "fCO2atm.equ", "minut5",
"odv.names", "data_rm", "mt") rm(list = data_rm)

```



## **ANEXO II**

### **Algoritmo FLOS80**



El método de *clustering* publicado en Flos (1980) y utilizado en esta tesis para identificar estructuras oceanográficas ha sido escrito en lenguaje R en forma de función llamada `ClustFlos80`. La función crea internamente otra función llamada `ClustPoint`, usada para facilitar el cálculo de la pertinencia de cada punto a un clúster.

La función requiere tener instalado el paquete de R llamado “Cluster” (Maechler *et al.*, 2016).

```
ClustFlos80 <- function(x, n, f, ..., all.data = TRUE, centers, auto = TRUE,
                        data.min = .01, iter.min = 5, iter.max = 100,
                        metric = "euclidean", mode = "scale", external = T,
                        display, display3d) {
  # Clustering method defined in Flos, J. (1980) Ordination and cluster analysis
  # applied to oceanographical data. Estuarine and Coastal Marine Science 11
  # (4), 393-406.
  # Clustering method suitable to determine structures in ecological continuum.
  #
  # Args:
  #   x:      a numeric or complex matrix (or data frame) which provides the
  #           data with the coordinates of the points in a multidimensional
  #           space.
  #   n:      integer vector of length 2 or 1. Minimum and maximum number of
  #           clusters.
  #   f:      value for the band where points are not assigned to any
  #           cluster. It is a proportion of the distance between centers.
  #           Integer vector of length 2 or 1. If the length is 2, f take
  #           values in this range. Anyway, if auto = FALSE, f is asked on
  #           every iteration.
  #   all.data: logical. If TRUE, all data are grouped into the closer cluster
  #           in the last iteration.
  #   centers:  a numeric or complex matrix (or data frame) which provides the
  #           data with the coordinates of the initial centers.
  #   auto:    logical. If TRUE then the function recalculates all the
  #           iterations without human interaction. f used is the first
  #           defined, until the last iteration, where all data are assigned
  #           to cluster if all.data is TRUE.
  #   data.min: integer (greater than 1) or proportion (between 0 and 1).
  #           Minimal quantity or minimal proportion of data in a cluster to
  #           do not remove the cluster or recalculate its center.
  #   iter.min: integer. From this iteration, clusters with fewer data than
  #           threshold value (indicated in data.min) are removed. If the
  #           total number of clusters will be below of the minimum indicated
  #           in n, the clusters are not removed, but the centers are
  #           recalculated.
  #   iter.max: integer. Maximum number of iterations.
  #   metric:  character string specifying the metric to be used. The
  #           currently available options are "euclidean" (the default),
  #           "manhattan" and "gower". Argument passed to function daisy from
  #           package {cluster}.
  #   mode:    character string specifying the mode to calculate the
  #           coordinates and the scatter of the cluster centers. on every
  #           iteration. This must be one of "scale" (median and IQR) or
  #           "dispersion" (mean and variance). "scale" is by default.
  #   external: logical. If TRUE, points not located between any centroids are
  #           assigned to the closest centroid, even if they are found in the
  #           region of the band.
  #   display: logical. If TRUE, a plot (of the first two variables by
  #           default) is plotted after every iteration. If auto is TRUE,
  #           plot is FALSE by default.
  #   display3d: logical. If TRUE and display is TRUE, a plot of the first three
```



```

#           variables is plotted after every iteration.
#
# Returns:
#   An object of class "CLUST_flos80". It is a list with the following
#   components:
#     cluster:      A vector of integers indicating the cluster to which
#                   each point is allocated.
#     cluster.history: A data.frame with the clusters of every iteration.
#                   Each column is an iteration with the applied f as a
#                   name.
#     f:           A list of 2. Values of f on each iteration and the
#                   summary of the statistics of whole f.
#     centers:      Matrix with the coordinates of each cluster center.
#     table:        Matrix with the statistics of each cluster.
#     total.iterations: Integer with the total number of iterations.
#     points.in.clusters: Proportion of the points assigned to a cluster.
#
# Libraries ----
require("cluster")
# Function definition----
ClustPoint <- function(point, ..., centers, f, metric, external){
  # The function determines in which of the cluster's influence area is
  # located the point.
  #
  # Args:
  #   point:      numeric vector. Coordinates of the point.
  #   centers:     numeric matrix. Coordinates of the center of the clusters.
  #   f:          value for the band where points are not assigned to any
  #               cluster. It is a proportion of the distance between centers.
  #               Integer vector of length 2 or 1. If the length is 2, f take
  #               values in this range. Anyway, if auto = FALSE, f is asked on
  #               every iteration.
  #   metric:     character string specifying the metric to be used. The
  #               currently available options are "euclidean" (the default),
  #               "manhattan" and "gower". Argument passed to function daisy
  #               from package {cluster}.
  #   external:   logical. If TRUE, points not located between any centroids
  #               are assigned to the closest centroid, even if they are
  #               found in the region of the band.
  #
  # Returns the integer which corresponds to the cluster where point is
  # assigned, or NA if it is not assigned to any cluster.
  #
  # Sorting centers by distance
  P.centers.dist <- as.matrix(daisy(rbind(point, centers), metric))
  P.centers.dist <- P.centers.dist[order(P.centers.dist[1, ])[1 : 3],
                                   order(P.centers.dist[1, ])[1 : 3]]
  P.centers <- rownames(P.centers.dist)[2 : 3]
  # Projected point on line between centers
  v <- centers[P.centers[2, ], ] - centers[P.centers[1, ], ]
  u <- point - centers[P.centers[1, ], ]
  P.proj <- centers[P.centers[1, ], ] + v * sum(v * u) / sum(v ^ 2)
  rm(v, u)
  # Distance
  P.2centers <- daisy(rbind(P.proj, centers[P.centers[1 : 2], ]), metric)
  P.dist <- P.2centers[1]
  area.2centers <- P.2centers[3] * (1 - f.local) / 2
  rm(P.proj)
  # External points (projection out of the segment between centers)

```

```

if (external) {
  # Cosine theorem
  a <- P.centers.dist[P.centers[2], 1] ^ 2
  b <- P.centers.dist[P.centers[1], 1] ^ 2
  c <- P.centers.dist[P.centers[1], P.centers[2]] ^ 2
  # Fake distance of 0 (if a > b + c)
  P.dist <- P.dist * (a <= b + c)
  rm (a, b, c)
}
# Assignment to closer centroid if the point is out of the band f
if (P.dist <= area.2centers){
  cluster <- as.numeric(substring(P.centers[1], 8))
} else {
  cluster <- NA
}
rm(P.centers.dist, P.dist, P.centers, P.2centers, area.2centers)
return(cluster)
}
# Error handling ----
if (!is.data.frame(x) & !is.matrix(x)) {
  stop("x must be a data.frame or a matrix.")
}
if (missing(f)) {
  stop("f is missing.")
}
if (!is.numeric(f) | !all(f <= 1) | !all(f >= 0) | length(f) > 2) {
  stop("f must be a single number or vector of lenght two with the",
       " proportion or proportions between 0 and 1 for the 'no man's land'")
}
# Data introduction ----
data <- na.omit(x)
# Number of centers
n.min <- min(n)
n.max <- max(n)
n <- n.max # n is the current number of centers
# Initial centers
if (missing(centers)) {
  centers <- matrix(ncol = ncol(data), nrow = n.max)
} else if (!is.matrix(centers)) {
  stop("centers must be matrix.")
} else if (nrow(centers) < n.max) {
  centers <- rbind(as.matrix(centers),
                  matrix(ncol = ncol(data), nrow = n.max - nrow(centers)))
  warning("Initial matrix of centers has been filled up to define ", n.max,
         " centers.")
} else if (any(dim(centers) != c(n.max, ncol(data)))) {
  stop("Initial matrix of centers do not match with the number of dimensions",
       " in x or too much centers are defined.")
} else {
  centers <- as.matrix(centers)
}
colnames(centers) <- colnames(data)
rownames(centers) <- paste0("cluster", c(1 : n.max))
centers.scatter <- centers * NA
# Coordinates for undefined centers and global data scatter as the initial
# scatter values
for (v in colnames(centers)){
  centers[is.na(centers[, v]), v] <- runif(n.max,
                                           min(data[, v], na.rm = T),

```

```

                                max(data[, v], na.rm = T))
  centers.scatter[, v] <- var(data[, v])
}
rm(v)
# Minimum number of points in a cluster
if (as.integer(data.min) != data.min | data.min < 1 |
    data.min < 0 | data.min > nrow(data)) {
  if (data.min >= 0 & data.min < 1) {
    data.min <- round(data.min * nrow(data))
  } else {
    stop("data.min is not a valid value or proportion.")
  }
}
# Functions to be used for calculation of centers and scatter of the clusters
if (mode == "scale") {
  fun <- c("median", "IQR")
  fun.text <- c("Median", "IQR")
} else if (mode == "dispersion") {
  fun <- c("mean", "var")
  fun.text <- c("Mean", "Variance")
}
# Plotting variables: no plotting / plot 2D / plot 3D, library for 3D plot and
# palette of colors
if (missing(display)) {
  display <- !auto
}
if (missing(display3d) | ncol(data) < 3) {
  display3d <- F
}
if (display) {
  op <- palette()
  palette(rainbow(n.max))
}
if (display3d) {
  require(scatterplot3d)
}
# Initialization for first iteration ----
f.local <- 1 # the first value for f.local and f.old must be the higher (1)
# Variables
data.cluster <- rep(NA, nrow(data)) # to keep the cluster
data.cluster.hist <- data.frame(rep(NA, nrow(data))) # number for every point
last <- F # default value. all.data change this value in the last iteration
# Initiation of the loop
for (k in c(1 : iter.max)){
  # 'No man's land' ----
  f.old <- f.local
  f.local <- runif(1, min(f), max(f))
  # User interface
  if (!(auto | last)) {
    cat("\n\n\nf = ", f.local)
    cat("\nDo you want to change the value of f? [ENTER if you do not]")
    user <- ""
    while (user < 0 | user > 1) {
      if (user != "") {
        cat("\nIncorrect value.")
      }
      user <- as.numeric(readline(prompt = "f = "))
      if (is.na(user)) {
        user <- f.local
      }
    }
  }
}

```

```

    }
  }
  f.local <- user
  rm(user)
}
# Distance matrix and clustering ----
# Distances between paired clusters subtracting the proportion f
# Assigination of the points to a cluster
data.cluster <- apply(data, 1, ClustPoint,
                      centers = centers,
                      f = f.local,
                      metric = metric,
                      external = external)
data.cluster.hist[, k] <- data.cluster
colnames(data.cluster.hist)[k] <- paste("f =",
                                       format(round(f.local, 3),
                                              nsmall = 3))

# New centers and scatters for clusters ----
# Number of the clusters still active in this iteration
centers.number <- as.numeric(substring(rownames(centers), 8))
# Amount of points per cluster
centers.tab <- tabulate(data.cluster, nbin = n.max)[centers.number]
if (sum(centers.tab) == 0) {
  stop("Empty clusters! You must adjust number of clusters (n), the f",
       " values (f) or the minimum of points per cluster (data.min)")
}
# Centers below the threshold value
n.centers.low <- order(centers.tab)[0 : sum(centers.tab < data.min)]
centers.low <- centers.number[n.centers.low]
rm(n.centers.low)
# Removing points from clusters below the threshold value
data.cluster[data.cluster %in% centers.low] <- NA
centers.tab[centers.number %in% centers.low] <- 0
# Removing the centers below the threshold value, while the minimum of
# clusters remains
if (k >= iter.min) {
  centers.remove <- centers.number %in% centers.low[0 : (n - n.min)]
} else {
  centers.remove <- rep(F, n)
}
centers <- centers[!centers.remove, ]
centers.scatter <- centers.scatter[!centers.remove, ]
centers.number <- centers.number[!centers.remove]
centers.tab <- centers.tab[!centers.remove]
centers.low <- centers.number %in% centers.low # becomes a logical vector
n <- n - sum(centers.remove)
rm(centers.remove)
# Calculating the new centers and scatter values
centers.old <- centers
centers.scatter.old <- centers.scatter
for (v in colnames(centers)){
  centers[!centers.low, v] <- aggregate(data[, v] ~ data.cluster,
                                       FUN = fun[1])[, 2]
  centers.scatter[!centers.low, v] <- aggregate(data[, v] ~ data.cluster,
                                              FUN = fun[2])[, 2]
  centers[centers.low, v] <- runif(sum(centers.low),
                                  min(data[, v]),
                                  max(data[, v]))
  centers.scatter[centers.low, v] <- NA
}

```

```

}
rm(v)
# Calculating the variability difference of every cluster
dV <- rowMeans(centers.scatter) - rowMeans(centers.scatter.old)
dV[is.na(dV)] <- 0
if (f.old < f.local){
  centers[!centers.low & dV > 0, ] <- centers.old[!centers.low & dV > 0, ]
  centers.scatter[!centers.low & dV > 0, ] <- NA
  dV[!centers.low & dV > 0] <- 0
}
centers.unch <- apply(centers == centers.old, 1, all)
# Statistics cluster table ----
ord <- c(order(c(1 : ncol(data), 1: ncol(data) + .5)),
         ncol(data) * 2 + 1 : 3)
chart <- cbind(centers,
              centers.scatter,
              dV,
              centers.tab,
              centers.tab / nrow(data))[, ord]
rm(ord, centers.tab)
colnames(chart) <- c(paste(fun.text, rep(colnames(centers), each = 2)),
                    "V minimization",
                    "Absolute Frequency",
                    "Relative Frequency")
rownames(chart)[centers.unch] <- paste(rownames(chart)[centers.unch], "**")
rownames(chart)[centers.low] <- paste(rownames(chart)[centers.low], "**")
print(round(chart, 2), na.print = "-")
cat(c("\n* Unchanged centers")[!all(!centers.unch)],
    c("\n** Recalculated centers")[!all(!centers.low)],
    c("\n\n\n"))
if(!display) {
  cat(paste0("\nAfter ", k, " iteration", c("s")[k > 1] ),
      paste("\nf =", round(f.local, 3)),
      paste0("\n", round(sum(chart[, ncol(chart)], na.rm = T) * 100, 2),
            "% of points in clusters\n\n\n"))
}
rm(centers.unch)
# Plot ----
if (display){
  if (!display3d | ncol(data) < 2){
    # Plot 2D
    plot(data[, 1:2], pch = ".")
    points(data, col = data.cluster)
    points(centers[!centers.low, ], pch = 3, cex = 4)
    text(centers[!centers.low, ],
         rownames(centers)[!centers.low], adj = c(1, 0))
    mtext(paste0("After ", k, " iteration", c("s")[k > 1] ), 1, 2, adj = 1)
    mtext(paste("f =", round(f.local, 3)), 1, 3, adj = 1)
    mtext(paste0(round(sum(chart[, ncol(chart)], na.rm = T) * 100, 2),
                  "% of points in clusters"), 1, 4, adj = 1)
    legend(mean(par("usr")[1 : 2]), par("usr")[4], rownames(centers),
           ncol = ceiling(n / 2),
           fill = centers.number,
           xjust = .5, yjust = 0, bty = "n", cex = .8, xpd = T)
  } else {
    # Plot 3D
    plot3d <- scatterplot3d(data, pch = ".", ylab = "")
    text(plot3d$xyz.convert(max(pretty(range(data[1]))), # Y label
                           mean(pretty(range(data[2]))),

```

```

        min(pretty(range(data[3])))),
        colnames(data)[2], srt = 30, adj = c(-.25, 5))
plot3d$points3d(data[seq(1, nrow(data), 10), ], # projection of
               type = "h", col = "grey",       # the points
               lty = "dotted", pch = 32)
plot3d$points3d(data, col = data.cluster)
plot3d$points3d(centers[!centers.low, ], pch = 3, type = "h",
               col = centers.number[!centers.low], cex = 4)
plot3d$points3d(centers[!centers.low, ],
               pch = as.character(centers.number)[!centers.low],
               cex = 1.5)
mtext(paste0("After ", k, " iteration", c("s")[k > 1] ), 1, 2, adj = 1)
mtext(paste("f =", round(f.local, 3)), 1, 3, adj = 1)
mtext(paste0(round(sum(chart[, ncol(chart)], na.rm = T) * 100, 2),
               "% of points in clusters"), 1, 4, adj = 1)
legend(mean(par("usr")[1 : 2]), par("usr")[4], rownames(centers),
       ncol = n / 2, fill = centers.number,
       xjust = .5, yjust = 0, bty = "n", cex = .8, xpd = T)
rm(plot3d)
}
}
rm(centers.number)
# Finishing the iterations ----
if (last) {
  break()
}
if (all(dV >= 0) & sum(centers.low) == 0) {
  if (auto){
    user <- "Y"
  } else {
    cat("\n\nDo you want to finish the iterations?")
    if (all.data) {
      cat("\nAnyway, a last iteration will be computed to group all the",
          "data into the closer cluster.")
    }
    user <- readline("[Y/N]?:")
  }
}
if (substring(toupper(user), 1, 1) == "Y" | k == iter.max) {
  if (all.data & !last) {
    last <- T
    f <- 0
  } else {
    break()
  }
}
}
}
rm(centers.low, dV)
}
if (display) {
  palette(op)
  rm(op)
}
# Resizing the results ----
cluster <- rep(NA, nrow(x))
cluster[-na.action(data)] <- data.cluster
cluster.hist <- as.data.frame(matrix(nrow = nrow(x),
                                   ncol = ncol(data.cluster.hist)))
rownames(cluster.hist) <- rownames(x)
colnames(cluster.hist) <- colnames(data.cluster.hist)

```

## Algoritmo FLOS80

```
cluster.hist[-na.action(data), ] <- data.cluster.hist
f.values <- as.numeric(substring(names(data.cluster.hist), 5, 9))
rownames(chart) <- gsub("\\\\*| ", "", rownames(chart))
rm(data.cluster, data.cluster.hist)
# Results ----
structure(list(cluster = cluster,
               cluster.history = as.data.frame(cluster.hist),
               f = list(values = f.values,
                        summary = summary(f.values)),
               tota.clusters = n,
               centers = chart[, seq(1, ncol(x) * 2, 2)],
               table = chart,
               total.iterations = k,
               points.in.clusters = sum(chart[, ncol(chart)], na.rm = T)),
          class = "ClustFlos80")
}
```