

Informe de la campaña CAIBOX **2ª Fase de CAIBEX**

Shelf-ocean exchanges in the Canaries-Iberia Large Marine Ecosystem



BO Sarmiento de Gamboa, 25/Julio al 14/Agosto de 2009

Proyecto:	Shelf-ocean exchanges in the Canaries-Iberia Large Marine Ecosystem
Referencia del proyecto:	CTM2007-66408-C02/MAR
Investigador Principal Proyecto	Eric Desmond Barton
Jefe Científico:	Miguel Gil Coto
Barco oceanográfico:	Sarmiento de Gamboa
Campo de Investigación:	Oceanografía
Organismos participantes:	Instituto de Investigaciones Marinas (IIM-CSIC) Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC) Universidad de las Islas Baleares (UIB) Station Biologique de Roscoff (SB-Roscoff) Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee (NIOZ)
Zona de estudio:	Atlántico Noreste, en la región Canarias-Península Ibérica
Fecha:	Desde el 25 Julio al 14 Agosto de 2009

Participantes en la campaña CAIBOX

Apellidos	Nombre	Institución
Carracedo Segade	Lidia Isabel	IIM
Conde Pardo	Paula	IIM
de la Granda Grandoso	Francisco	IIM
de la Paz Arándiga	Mercedes	IIM
Fajar González	Noelia	IIM
Fernández Bastero	Susana	IIM
Fernández Pérez	Fiz	IIM
Fernández Ríos	Aida	IIM
Gil Coto	Miguel	IIM
Loenborg	Christian	IIM
Vázquez Rodríguez	Marcos	IIM
Vieitez dos Santos	Vanesa	IIM
Villacieros Robineau	Nicolás	IIM
Beauchemin	Catherine	NIOZ
Boekel	Herman	NIOZ
Reinthaler	Thomas	NIOZ
Yokokawa	Taichi	NIOZ
Sevin	Laure	SB-Roscoff
Ferriol Bunyola	Pere	UIB
Baltar González	Federico	ULPGC
Benavides Gorostegui	Mar	ULPGC
Agudo González	Alberto	UTM
Arias González-Anleo	Alberto	UTM
Paredes Alonso	Manuel	UTM
Arilla Santos	Eduardo	UTM
Llinás del Torrent Casanovas	Joaquim	UTM

Introducción

La campaña CAIBOX (CAIBEX II) se encuadra dentro del “Modulo I. Larga escala” del proyecto CAIBEX (subproyecto CS) o “Shelf-ocean exchanges in the Canaries-Iberia Large Marine Ecosystem” (CTM2007-66408-C02/MAR). El proyecto CAIBEX es un estudio coordinado para estudiar la biogeoquímica y su interacción con la dinámica del sistema de afloramiento costero Canarias-Península Ibérica (10°-44° N), un ecosistema de gran importancia desde el punto de vista de los recursos naturales (pesquerías) y susceptible de modificaciones por el cambio climático. Concretamente, el contraste entre la actividad biogeoquímica de las zonas costeras afectadas por la dinámica del afloramiento costero y la de la región oceánica adyacente se eleva como un objetivo importante y muy interesante dentro de este proyecto científico. CAIBEX se basa fuertemente en una componente observacional y, por ello, se incluyeron tres campañas oceanográficas en su diseño. Dos más costeras, orientadas hacia la mesoescala y las estructuras filamentosas que se generan en Cabo Guir (CAIBEX III) y Cabo Silleiro (CAIBEX I) y la tercera, objeto de esta memoria, más oceánica, de larga escala y que integra los dos dominios anteriores dando coherencia al estudio.

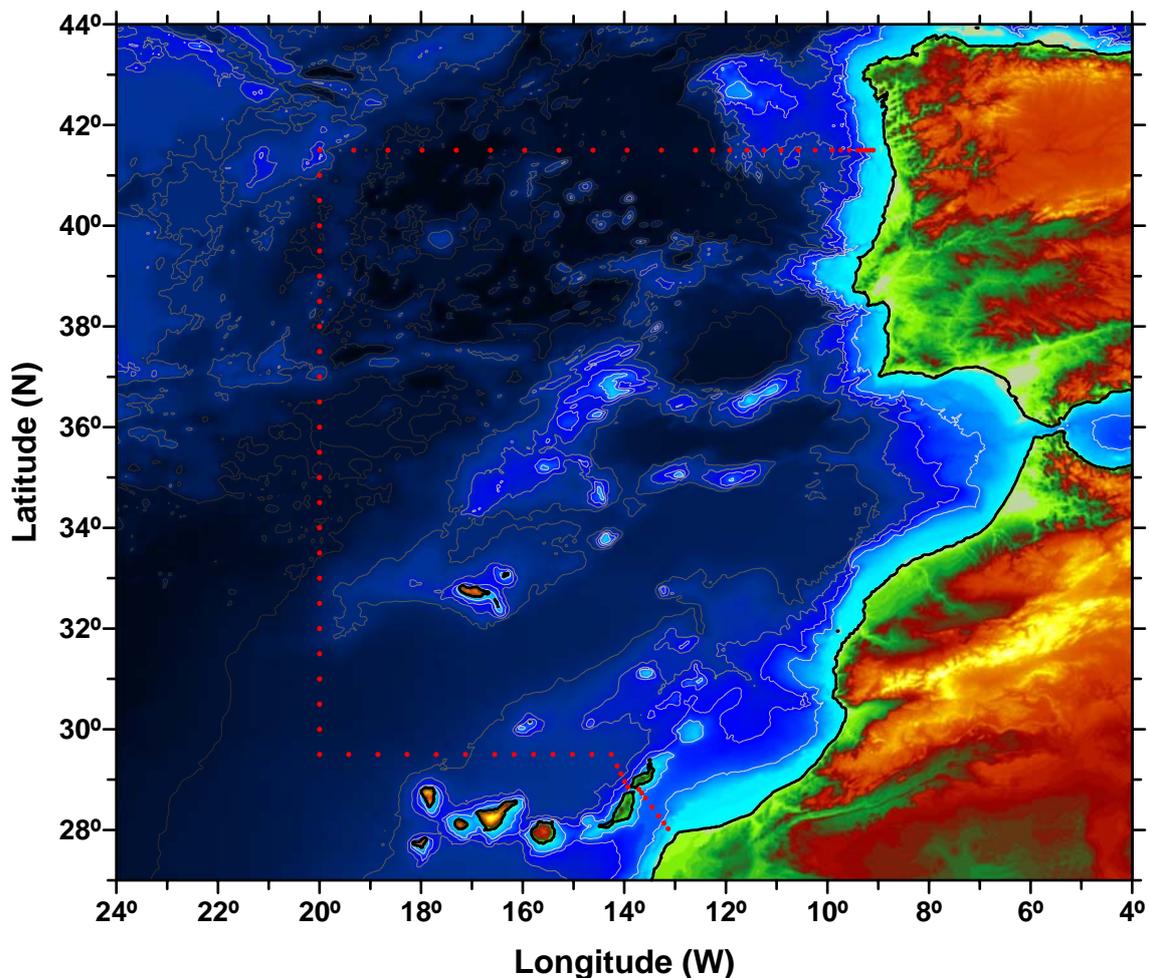


Figura 1 Distribución original de las estaciones CTD de la campaña CAIBOX.

Estrategia de muestreo

La campaña se organizó entorno a tres secciones oceánicas de estaciones de CTD-Roseta (Figura 2), una zonal en el paralelo 41° 30' N, otra meridional en el meridiano 20° W y, finalmente, otra diagonal cerrando la caja contra la costa africana a la altura de las Islas Canarias. Puesto que para poder hacer los cálculos de transporte en la CAIBOX, y alcanzar los objetivos marcados, es necesario completar las secciones se le dio a dicho fin la mayor prioridad a la hora de tomar decisiones sobre el transcurso de la campaña.

Tabla1. Posiciones geográficas de las estaciones muestreadas.

Estación	Latitud	Longitud	Prof.	Estación	Latitud	Longitud	Prof.
1	41° 30.000' N	09° 06.000' W	94	37	36° 30.000' N	20° 00.000' W	4997
2	41° 30.000' N	09° 09.876' W	154	38	36° 00.000' N	20° 00.000' W	5005
3	41° 30.000' N	09° 14.586' W	725	39	35° 30.000' N	20° 00.000' W	5001
4	41° 30.000' N	09° 19.296' W	1576	40	35° 00.000' N	20° 00.000' W	5033
5				41	34° 30.000' N	20° 00.000' W	5137
6	41° 30.000' N	09° 34.104' W	2130	42	34° 00.000' N	20° 00.000' W	5084
7	41° 30.000' N	09° 44.202' W	2238	43	33° 30.000' N	20° 00.000' W	5046
8	41° 30.000' N	09° 54.300' W	2970	44	33° 00.000' N	20° 00.000' W	4666
9	41° 30.000' N	10° 14.490' W	3172	45	32° 30.000' N	20° 00.000' W	4536
10	41° 30.000' N	10° 34.680' W	2420	46	32° 00.000' N	20° 00.000' W	4444
11	41° 30.000' N	10° 54.870' W	3143	47	31° 30.000' N	20° 00.000' W	4706
12	41° 30.000' N	11° 15.060' W	2612	48	31° 00.000' N	20° 00.000' W	4809
13	41° 30.000' N	11° 35.250' W	3410	49	30° 30.000' N	20° 00.000' W	4798
14	41° 30.000' N	11° 55.440' W	4057	50	30° 00.000' N	20° 00.000' W	4775
15	41° 30.000' N	12° 15.630' W	5106	51	29° 55.480' N	19° 35.550' W	4762
16	41° 30.000' N	12° 35.820' W	5200	52	29° 50.960' N	19° 11.100' W	4697
17	41° 30.000' N	13° 16.200' W	5209	53	29° 46.440' N	18° 46.650' W	4578
Boya	41° 44.183' N	13° 54.211' W	5036	54	29° 41.920' N	18° 22.200' W	4485
18	41° 30.000' N	13° 56.580' W	5227	55	29° 37.400' N	17° 57.750' W	4400
19	41° 30.000' N	14° 36.960' W	5197	56	29° 32.880' N	17° 33.300' W	4254
20	41° 30.000' N	15° 17.340' W	5250	57	29° 28.360' N	17° 08.850' W	4053
21	41° 30.000' N	15° 57.720' W	5048	58	29° 23.840' N	16° 44.400' W	3852
22	41° 30.000' N	16° 38.100' W	5515	59	29° 19.320' N	16° 19.950' W	3719
23	41° 30.000' N	17° 18.480' W	5532	60	29° 14.800' N	15° 55.500' W	3675
24	41° 30.000' N	17° 58.860' W	5181	61	29° 10.280' N	15° 31.050' W	3631
25	41° 30.000' N	18° 39.240' W	5047	62	29° 05.760' N	15° 06.600' W	3595
26	41° 30.000' N	19° 19.620' W	4441	63	29° 01.020' N	14° 43.800' W	3518
27				64	28° 56.340' N	14° 22.560' W	3082
28	41° 00.000' N	20° 00.000' W	4177	65	28° 52.500' N	14° 06.120' W	2331
29	40° 30.000' N	20° 00.000' W	4908	66	28° 51.300' N	13° 56.280' W	1403
30	40° 00.000' N	20° 00.000' W	4938	67	28° 48.120' N	13° 42.300' W	135
31	39° 30.000' N	20° 00.000' W	4887	68	28° 45.960' N	13° 33.780' W	999
32	39° 00.000' N	20° 00.000' W	4488	69	28° 44.280' N	13° 21.720' W	1305
33	38° 30.000' N	20° 00.000' W	4494	70	28° 42.540' N	13° 12.360' W	1208
34	38° 00.000' N	20° 00.000' W	4551	71	28° 40.440' N	13° 05.820' W	1039
35	37° 30.000' N	20° 00.000' W	4540	72	28° 39.540' N	13° 00.480' W	873
36	37° 00.000' N	20° 00.000' W	3778	73	28° 37.680' N	12° 54.660' W	607

En la Tabla 1 recoge las posiciones de las estaciones muestreadas y también se incluye la posición del fondeo de una boya Carioca (medición de pCO₂ en aguas superficiales y atmósfera) que se realizó el 29 de Julio aprovechando el tránsito del barco por la región. La operación de fondeo fue un éxito.

En la expedición se embarcó personal científico que cubría un amplio espectro de la oceanografía, grupos especializados en aspectos físicos, biológicos y biogeoquímicos. El fuerte carácter multidisciplinar de la campaña generó una gran demanda de muestras de agua que debía cubrirse sólo con las 24 botellas Niskin de 12 litros de la Roseta. Además, se combinó oceanografía biológica y biogeoquímica profunda con oceanografía biológica y biogeoquímica somera aumentando la complejidad del muestreo.



Figura 3 Sistema de botellas de alta presión montadas en la Roseta (izquierda) y detalle de los racks desmontados (derecha).

Como solución óptima se definieron dos tipos de estaciones, biológicas y químicas, y se limitaron las estaciones biológicas a una al día y siempre la más cercana al medio día para facilitar las incubaciones. Puesto que en las estaciones biológicas la demanda de agua es muy grande se decidió hacer dos tiradas de CTD-Roseta, una somera (por debajo del DCM (deep chlorophyll maximum)) y otra profunda. La tirada somera da servicio a la biología superficial mientras que la profunda sirve a la biología de alta presión, la biogeoquímica se muestrea en ambas tiradas para completar las observaciones en toda la columna de agua.

El grupo de NIOZ se especializa en biología profunda y estudia la actividad bacteriana a altas presiones. Para sus estudios necesitan mantener las condiciones de presión sin perturbar, necesitan mantener la presión original a la que se tomó la muestra. Es por ello que han diseñado unas botellas especiales para la toma de muestras a grandes presiones (Figura 3), son las denominadas botellas HPS (High Pressure System) o muestreadores HIPER. En la tirada profunda de la estación biológica se reemplazaron cuatro botellas Niskin por cuatro racks con botellas HPS.

La roseta utilizada también estaba equipada con dos cabezas ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler), una orientada hacia arriba y otra hacia abajo, para constituir un sistema LADCP (Lowered ADCP). La medición de corrientes se completa con un Ocean Surveyor 75kHz y otro de 150kHz que miden en continuo desde la quilla retráctil del barco. El sistema de medición de variables oceanográficas en continuo del *B/O Sarmiento de Gamboa* incluye una estación meteorológica completa, un termosalinógrafo y sistema de posicionamiento.

Incidencias en la campaña

La campaña comenzó el día 25 de Julio saliendo del puerto de Vigo y llegando a la primera estación sobre las 21 horas (UT). A lo largo de la campaña se produjeron ciertos percances (Tabla 2) que marcaron la evolución de la misma. En primer lugar cabe citar los numerosos problemas con el CTD y/o su cable de comunicaciones. A continuación se incluye un pequeño relatorio de las incidencias más importantes.

El primer CTD utilizado había sido recién calibrado en SeaBird (E.E.U.U.), su funcionamiento fue bueno en las primeras 3 estaciones de la campaña. En la cuarta, más profunda, al pasar de 600 db el instrumento comenzó a comportarse erráticamente y sus lecturas contenían mucho ruido. Como la estación era biológica se decidió hacer la tirada somera y se intentó un par de veces más hacer la profunda sin éxito. Sin haber identificado aún la causa del problema se opta por saltar la estación 5 y utilizar el tiempo de tránsito para cortar un pequeño segmento de cable, rehacer la conexión con el CTD y probar su funcionamiento en la estación 6. Puesto que la anterior estación biológica no pudo hacerse, la 4, se determina que la 6 será también estación biológica. El primer cast, el somero, se hace pero con algunos problemas. Para el segundo, el profundo, se cambia el CTD (se reemplaza por el CTD de repuesto) y consigue hacerse sin problemas. En definitiva, el problema estaba en el CTD y no en el cable o la conexión.

El día 28 de Julio se estropea la hélice transversal de proa y, por lo tanto, deja de utilizarse el posicionamiento dinámico del barco. Esto dificultará las maniobras con el CTD, sobre todo con mala mar, aumentando la deriva del barco en estación, inclinando el cable y obligando a largar mucho más cable del necesario haciendo más peligrosa la aproximación de la sonda CTD al fondo. Teniendo en cuenta que la máxima prioridad de la campaña era cerrar la caja (lo que implica hacer las tres secciones de CTD pero también acercarse lo más posible al fondo del océano con la sonda CTD en cada estación) el percance tuvo más importancia de la a priori estimada.

El día 30 de Julio se hace la última estación de CTD-roseta con el LADCP completo. Al conector de la cabeza superior (la esclava) del LADPC se le rompió uno de los pines de contacto. Siendo esta la única pieza para la que no había recambio en el barco, la cabeza transductora superior quedó inutilizada y se retiró de la roseta.

El día 1 de Agosto y debido a los retrasos acumulados en la campaña se decide, como mal menor y en previsión de que surjan más problemas en el futuro, no hacer la estación 27. Es una estación situada en la esquina noroeste de la caja, cercana a un seamount, y es una de las estaciones más prescindibles, mejor no hacer la 27 que cualquiera de las estaciones posteriores.

El día 4 comenzaron nuevamente los problemas de comunicación con el CTD a unos 500m de profundidad en la estación 39. Se cortó y reparó la conexión. Al día siguiente se repitieron los problemas, esta vez a unos 2500m de profundidad. Nuevamente se cortó y reparó el cable.

Como el cable de tracción/comunicación de la CTD-roseta se estropeaba continuamente se pensó en redistribuir los pesos en la roseta. Posiblemente, la retirada de la cabeza superior del LADCP y la desigual distribución de las botellas HPS en la roseta desequilibren la roseta y la haga girar mientras desciende y destrence el cable de tracción/comunicación permitiendo al agua penetrar en su

interior. El día 6 de agosto se cambiaron las botellas HPS desde las posiciones 1, 2, 3 y 4 a las posiciones 1, 7, 13 y 19.

Al día siguiente, 7 de agosto, después de hacer la tirada biológica somera de la estación 47 y comenzar la profunda la comunicación con el CTD vuelve a fallar. Se retiraron las botellas HPS y se volvió a cortar el cable y rehacer la conexión. Mientras se hacía la reparación, y para no perder tiempo, se realizó la tirada profunda con un CTD modelo SBE25 (sin roseta). En la siguiente estación, la 48, cuando la roseta estaba a 5000 metros de profundidad se fundió uno de los fusibles de cubierta que alimenta los chigres. Se perdió la comunicación con el CTD y fue imposible recuperarlo durante dos horas. La roseta estuvo suspendida a 5000 m de profundidad durante este tiempo, hasta que se reemplazó el fusible por uno de temporal que soportaba la mitad de amperios que el original (no existía recambio exacto para el fusible original).

La última incidencia importante sucedió en la penúltima estación cuando dejó de funcionar la cabeza transductora inferior del LADCP.

Tabla2. Recopilatorio de incidencias durante la campaña.

Nº ESTACION	TIPO	FECHA	HORA	SONDA (m)	Nº DE BOT	PROBLEMAS
01.00	Química	25/07/2009	21:38	94	3	
02.00	Química	26/07/2009	12:48	124	3	
03.00	Química	26/07/2009	1:___	564	7	
04.00	-	26/07/2009	2:21	1400	-	Fallo CTD a las 3:29. Se cortó y reparó el cable de la roseta.
04.01	Bio_Somera	26/07/2009	8:59	1400	24	Fallo CTD
04.02	-	26/07/2009	10:17	1398	-	Fallo CTD
04.03	-	26/07/2009	11:25	1398	-	Fallo CTD. No se hizo Bio profunda
05.00	-	-	-	-	-	No se hizo para ahorrar tiempo y cortar y reparar el cable de la roseta
06.00	Bio_Somera	26/07/2009	15:28	2100	22	Fallo CTD . Se cambió CTD
06.01	Bio_Profunda	26/07/2009	17:00	2098	19	
07.00	Química	26/07/2009	21:04	2260	22	
08.00	Química	27/07/2009	0:00	2992	23	
09.00	Química	27/07/2009	4:22	3197	24	
10.00	Bio_Somera	27/07/2009	8:28	2423	20 + 4	
10.01	Bio_Profunda	27/07/2009	9:47	2423	22	
11.00	Química	27/07/2009	13:55	3108	21	
12.00	Química	27/07/2009	17:42	2685	23	
13.00	Química	27/07/2009	21:48	3219	24	
14.00	Química	28/07/2009	2:28	3920	24	Se observa como se deshilacha el cable roseta. Se marcó el cable.
15.00	Bio_Somera	28/07/2009	7:24	5014	24	
15.01	Bio_Profunda	28/07/2009	8:44	5017	22	
16.00	Química	28/07/2009	14:05	5237	24	

Nº ESTACION	TIPO	FECHA	HORA	SONDA (m)	Nº DE BOT	PROBLEMAS
17.00	Química	28/07/2009	21:26	5290	24	Fallo en el posicionamiento dinámico. Desde ahora tener en cuenta deriva.
FONDEO CARIOCA				5035		
18.00	Química	29/07/2009	14:35	5287	24	
19.00	Química	29/07/2009	21:55	5285	24	
20.00	Bio_Somera	30/07/2009	5:00	5290	24	
20.01	Bio_Profunda	30/07/2009	6:43	5290	22	
21.00	Química	30/07/2009	13:55	5393	24	
22.00	Química	30/07/2009	21:40	5474	24	Última estación con el LADCP esclavo, el orientado hacia arriba
23.00	Bio_Profunda	31/07/2009	5:15	5586	24	Cambio turbidímetro y altímetro
23.01	Bio_Somera	31/07/2009	9:56	5297	20 + 4	
24.00	Química	31/07/2009	14:48	5542	24	
25.00	Química	31/07/2009	22:52	5409	24	
26.00	Bio_Profunda	01/08/2009	6:26	4687	20 + 4	
26.01	Bio_Somera	01/08/2009	10:28	4799	24	
27.00	-	-	-	-	-	No se hizo para ahorrar tiempo.
28.00	Química	01/08/2009	15:55	4700	24	
29.00	Química	01/08/2009	22:13	5030	24	
30.00	Bio_Somera	02/08/2009	4:45	4739	24	
30.01	Bio_Profunda	02/08/2009	6:04	4746	20 + 4	
31.00	Química	02/08/2009	12:46	4665	24	
32.00	Química	02/08/2009	19:40	4696	24	
33.00	Química	03/08/2009	2:25	4500	24	
34.00	Bio_Somera	03/08/2009	8:38	5076	24	
34.01	Bio_Profunda	03/08/2009	9:41	5053	20 + 4	
35.00	Química	03/08/2009	17:01	4850	24	
36.00	Química	03/08/2009	23:36	3790	24	
37.00	Bio_Somera	04/08/2009	5:42	5051	24	
37.01	Bio_Profunda	04/08/2009	6:37	5070	20 + 4	
38.00	Química	04/08/2009	13:36	5238	24	
39.00	Química	04/08/2009	22:41	5150	18	Al subir, sobre los 500m, empezaron fallos de conexión y cierre de botellas. Se cortó y reparó el cable de la roseta.
40.00	Bio_Somera	05/08/2009	7:30	5102	24	
40.01	Bio_Profunda	05/08/2009	10:40	5000	21	Fallo CTD a 2560db. Se cortó y reparó el cable de la roseta.
41.00	Química	05/08/2009	17:46	5061	24	
42.00	Química	06/08/2009	0:27	5074	24	
43.00	Bio_Somera	06/08/2009	7:12	4878	24	
43.01	Bio_Profunda	06/08/2009	8:26	4877	20 + 4	Se cambió de posición botellas HPS, distribución en cruz.

Nº ESTACION	TIPO	FECHA	HORA	SONDA (m)	Nº DE BOT	PROBLEMAS
44.00	Química	06/08/2009	15:33	4534	22	
45.00	Química	06/08/2009	21:50	4477	24	
46.00	Química	07/08/2009	4:36	4430	24	
47.00	Bio_Somera	07/08/2009	10:55	4663	24	
47.01	Bio_Profunda	07/08/2009	12:16	4462	Ninguna	Fallo CTD. No comunica. No deja ver ni siquiera la bajada. Se probó a quitar las HPS. Se cortó y reparó el cable de la roseta.
47.02	Bio_Profunda	07/08/2009	13:55	4683	Ninguna	Se utilizó CTD SBE 25.
48.00	Química	07/08/2009	4:36	4430	Ninguna	A las 00:38 se pierde conexión CTD en la subida antes de llegar a los 5000m. Se fundió fusible de la unidad de cubierta.
49.00	Bio_Somera	08/08/2009	11:07	4724	24	
49.01	Bio_Profunda	08/08/2009	12:19	4729	24	
50.00	Química	08/08/2009	18:50	4677	24	
51.00	Química	09/08/2009	0:43	4615	24	
52.00	Bio_Somera	09/08/2009	?	4568	24	
52.01	Bio_Profunda	09/08/2009	8:27	4571	20 Y 4	Down cast y upcast guardados en ficheros .hex diferentes.
53.00	Química	09/08/2009	14:45	4490	23	
54.00	Química	09/08/2009	20:21	4382	23	
55.00	Química	10/08/2009	2:10	4255	22	
56.00	Bio_Somera	10/08/2009	8:47	4136	24	
56.01	Bio_Profunda	10/08/2009	9:57	4137	20 Y 4	
57.00	Química	10/08/2009	15:43	3948	22	
58.00	Química	10/08/2009	21:12	3754	22	
59.00	Química	11/08/2009	2:25	3657	22	
60.00	Bio_Somera	11/08/2009	7:35	3598	24	
60.01	Bio_Profunda	11/08/2009	8:53	3599	20	
61.00	Química	11/08/2009	14:26	3576	22	
62.00	Química	11/08/2009	20:05	3545	22	Se cambió el altímetro antes del cast.
63.00	Química	12/08/2009	1:10	3480	22	
64.00	Química	12/08/2009	6:04	2910	20	
65.00	Bio_Somera	12/08/2009	9:51	2040	24	
65.01	Bio_Profunda	12/08/2009	11:05	1903	20 Y 4	
66.00	Química	12/08/2009	14:15	1070	20	
67.00	Química	12/08/2009	17:02	889	24	Se retiró el altímetro antes del cast.
68.00	Química	12/08/2009	19:06	1181	24	
69.00	Química	12/08/2009	22:04	1220	24	
70.00	Química	13/08/2009	0:32	1051	22	
71.00	Química	13/08/2009	2:30	790	24	
72.00	Química	13/08/2009	4:22	591	11	No funciona el LADCP. Se cambió canal altímetro.
73.00	Química	13/08/2009	5:55	355	15	

Resultados preliminares

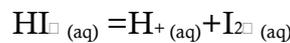
Biogeoquímica

(Carracedo Segade, Lidia Isabel; de la Paz Arándiga, Mercedes; Fajar González, Noelia; Fernández Bastero, Susana; Fernández Pérez, Fiz; Fernández Ríos, Aida; Loenborg, Christian; Sevin, Laure; Vázquez Rodríguez, Marcos; Vieitez dos Santos, Vanesa)

Durante la campaña CAIBOX se han realizado distintos análisis de agua mar en la columna de agua: alcalinidad, pH, carbonato y oxígeno. Las medidas de pH y oxígeno se han realizado en todas las estaciones, la alcalinidad se determinó en 42 estaciones, y el carbonato en 14.

pH

El pH se ha analizado por el método espectrofotométrico de Clayton & Byrne (1993) consistente en la adición de indicador púrpura de m-cresol a la muestra de agua de mar. La reacción de interés es:



Donde I representa el indicador. La concentración total de iones hidrogeniones en la muestra se determina mediante la siguiente ecuación:

$$pH = pK[HI^-] + \log_{10} [I^{2-}] / [HI^-]$$

La relación $[I^{2-}] / [HI^-]$ se calcula teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer y las longitudes de onda de los picos de mayor absorbancia de los espectros de los iones. Para ello se hacen medidas a $\lambda = 434, 578, 730 \text{ nm}$.

La toma de muestra se hace directamente de la roseta a las cubetas de vidrio óptico especial de 28 mL de volumen y 100mm de paso de luz. Previamente a la medida se dejan estabilizar las muestras en el incubador a 25°C. Se realiza el blanco de la muestra en el espectrofotómetro y a continuación se le añaden 75µL del indicador y se toma la medida a las distintas longitudes de onda.

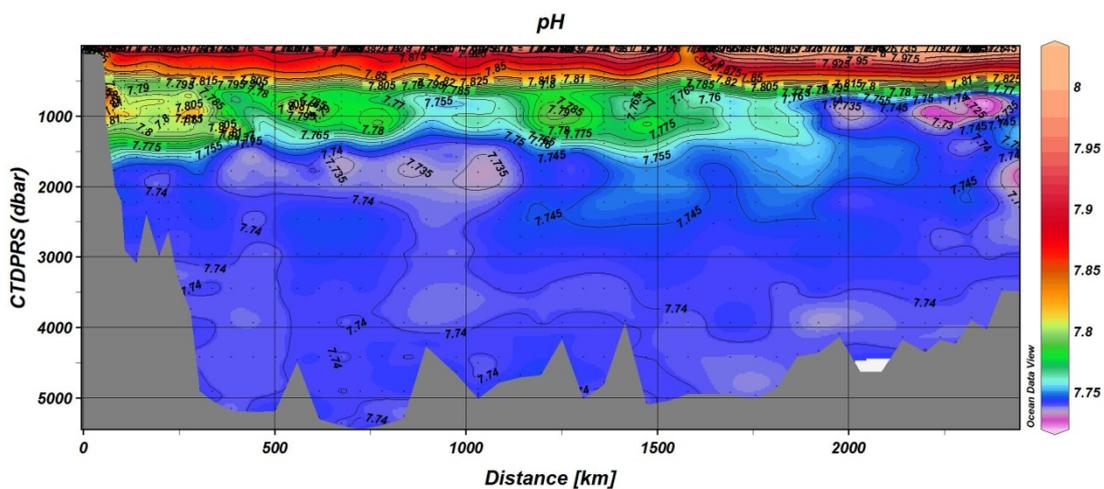


Figura 4. Distribución de pH de la campaña CAIBOX.

Con los datos obtenidos por cada estación se ha realizado un perfil individual de pH observándose un aumento generalizado de pH en las capas

superiores. Con la ayuda del programa Ocean Data View se ha realizado una distribución de pH a lo largo de toda la campaña, mostrada en la Figura 4.

Carbonato

El carbonato (CO_3^{2-}) es uno de los compuestos más significativos para el ciclo del ácido carbónico en el océano. Hasta el momento sólo se había calculado de manera teórica mediante la combinación de las 4 variables principales del sistema pH, alcalinidad, pCO_2 y carbono inorgánico total. En esta campaña se han hecho medidas experimentales del CO_3^{2-} en la sección correspondiente al meridiano 20°W . Para ello se ha seguido el método descrito por Byrne y Yao (2008) que consiste en la medida colorimétrica del carbonato en UV.

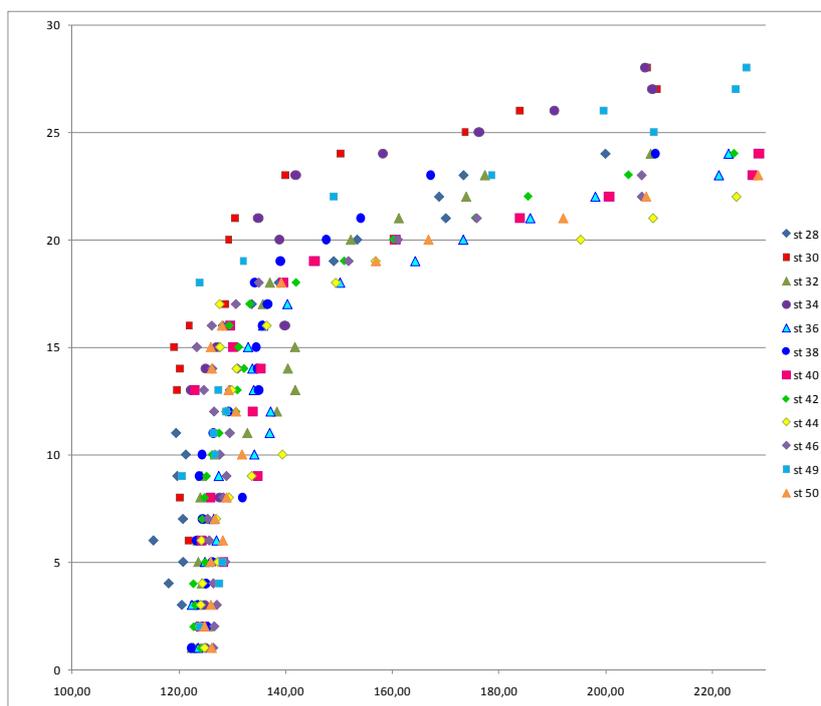
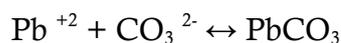


Figura 5. Perfil vertical de carbonato en cada estación analizada.

La metodología a seguir ha sido la toma de muestra directamente de la roseta a cubetas cilíndricas de cuarzo de 28 mL de volumen y 100 mm de paso de luz. Previamente a la medida se dejan estabilizar las muestras en el incubador a 25°C . Se realiza el blanco de la muestra en el espectrofotómetro y a continuación se le añaden $225\ \mu\text{L}$ de PbCl_2 $1,103\ \text{mM}$ de modo que la concentración de PbCl_2 en la cubeta sea de $8,3\ \mu\text{M}$.

Al adicionar el PbCl_2 al agua de mar se produce la reacción de formación de carbonato de plomo:



La ecuación para determinar la concentración total de carbonato es la siguiente:

$$-\log[\text{CO}_3^{2-}]_T = \log\{(\text{CO}_3\beta_1)/(e_2)\} + \log\{(R-e_1)/(1-Re_3/e_2)\}$$

Donde e_1 , e_2 y e_3 son variables dependientes de la salinidad y R es el cociente de las medidas de absorbancia. Las absorbancias son medidas a 234, 250 y 350nm, donde 350 nm se usa para corregir los pequeños cambios producidos en la línea de base por la manipulación de la cubeta.

Los datos de absorbancia obtenidos se han tratado para cada estación obteniéndose perfiles individuales de CO_3 que se muestran en conjunto en las siguientes gráficas.

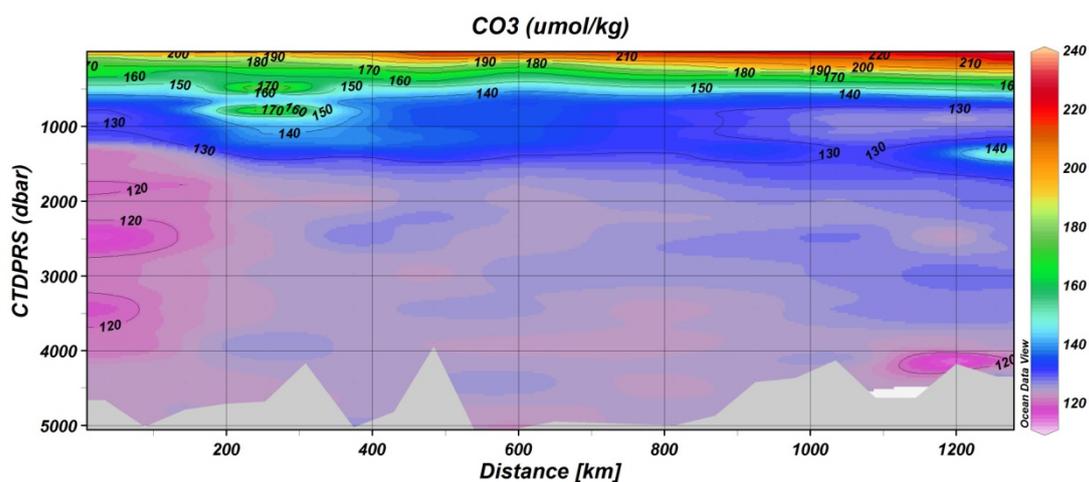


Figura 6. Distribución de carbonato a lo largo del meridiano 20°W.

Alcalinidad

Se han recogido muestras en frascos de vidrio de 600 ml de agua para determinar la alcalinidad en 42 estaciones de la campaña CAIBOX. La alcalinidad total fue determinada por valoración potenciométrica automática con una disolución de ácido clorhídrico ($[\text{HCl}=0.1]$) a punto final 4.4, usando un valorador potenciométrico automático “Titrino Metrohm” con un electrodo de vidrio combinado (Metrohm 6.0233.100) y una sonda Pt-1000. Los análisis de alcalinidad se realizaron en 8 bloques. El electrodo fue calibrado con un tampón realizado en agua de mar (Pérez *et al.*, 2000). Un botellón de agua de mar almacenado en un bidón de plástico de 50 litros fue usado como agua subestándar. Con objeto de comprobar la exactitud de las medidas se realizaron determinaciones de alcalinidad a muestras de referencia de CO_2 (CRM) del lote 84, suministrados por el Dr. Andrew Dickson de la Universidad de California.

Oxígeno

Se han realizado medidas de oxígeno en todas las estaciones de la campaña, analizándose mediante el Método Winkler (1888). Los datos obtenidos se utilizarán para la calibración del CTD.

Materia orgánica disuelta

Durante la campaña CAIBOX se recogieron unas 500 muestras de agua de mar para determinar la distribución horizontal y vertical de Carbono Orgánico

Disuelto (COD) y de Nitrógeno Orgánico Disuelto (NOD). Las muestras serán enviadas al laboratorio del IIM de Vigo donde serán analizadas en otoño 2009. Adicionalmente, la fracción coloreada de Materia Orgánica Disuelta (MODC) fue caracterizada usando espectroscopía de absorción y fluorescencia. Aproximadamente 1000 mediciones fueron hechas y los resultados aguardan interpretación.

Además la biolabilidad del COD fue determinada durante 20 incubaciones cortas en laboratorio con muestras de agua recogidas a profundidades de 10 y 1100 metros. Los cambios en producción bacteriana, COD, absorción de MOD (MODC) y fluorescencia de proteínas (MODFt) y sustancias húmicas (MODFm, MODFa, MODFc) fueron monitorizados en el período de incubación de 4 días. Los datos de estos experimentos sólo están parcialmente listos y no se puede sacar conclusiones de ellos todavía.

CFCs

Se recolectaron 395 muestras para su posterior análisis en el laboratorio, no se realizaron mediciones de CFCs en el barco.

Nutrientes

Se tomaron muestras de nutrientes en todas las estaciones en las que se muestreó alcalinidad. Las muestras se analizaron en el barco pero las mediciones no fueron procesadas a bordo. El procesamiento final de los análisis se hará en el laboratorio del IIM en Vigo.

Biología de superficie

(Ferriol Bunyola, Pere; Benavides Gorostegui, Mar)

Objetivos

- Determinar la abundancia, diversidad y actividad de organismos diazótrofos en el Atlántico Norte.
- Estudiar la transferencia de compuestos nitrogenados en la capa fótica y el papel de los organismos diazótrofs en la misma.

Estrategia de muestreo:

Se han realizado muestreos biológicos en 18 estaciones.

- Roseta: En cada estación, se han muestreado 3 profundidades de la zona fótica: superficie, intermedia (base de la capa de mezcla) y Máximo Profundo de Clorofila (Deep Chlorophyll Maximum, DCM).
- Red: Se han hecho 3 pescas verticales diarias con red de 55 μ m de luz de malla, desde el DCM a superficie.

Técnicas implementadas:

Fijación de Nitrógeno atmosférico

– *ARA (Acetylene Reduction Assay)*

Esta técnica se aplicó al agua recogida del nivel de superficie con la roseta. Se usó agua de mar sin prefiltrar y prefiltrada por 10 y 3 μm . De cada una de las fracciones se tomaron muestras de 2L por triplicado. Cada muestra se filtró sobre un filtro GF/F que posteriormente se introdujo en viales encapsulables de 10 ml, añadiendo 1 ml de muestra más para humedecer el filtro. A cada vial se le inyectaron 2 ml de acetileno y se incubaron, 3 en luz, 3 en oscuridad, en un tanque en cubierta durante 3h.

Transcurridas las 3h, se retiraron las muestras del tanque de incubación y se procedió a extraer el gas con una jeringuilla estanca. La muestra de gas recogida se inyectó en tubos tipo hungate que posteriormente se sellaron con pegamento termofusible para evitar posibles fugas. Los filtros se guardaron para el posterior análisis de la concentración de clorofila.

El mismo procedimiento se siguió con 15-30 ml de la muestra recogida con la red de 55 μm .

– *Fijación de $^{15}\text{N}_2$ (técnica trazador isotópico estable)*

Esta técnica se aplicó al agua recogida del nivel de superficie con la roseta. Se usó agua de mar sin prefiltrar y prefiltrada por 10 y 3 μm . De cada fracción se tomaron muestras por triplicado en botellas de policarbonato de 1 L con tapones con septum incorporado. En cada botella se añadió 1 ml de disolución de bicarbonato marcado (^{13}C) y se inyectaron 2 ml de $^{15}\text{N}_2$ y se incubaron en el tanque de cubierta durante 24 horas. Transcurrido el periodo de incubación, cada botella se filtró sobre un GF/F y se guardó en papel de aluminio, ambos precombustionados.

Fijación de Nitrógeno disuelto

– *Transferencia de $^{15}\text{NO}_3^-$ y $^{15}\text{NH}_4^+$ (técnica trazadores isotópicos estables)*

Se usaron sales de nitrato y amonio marcadas para determinar la transferencia y transformación de estos compuestos a través de la comunidad planctónica.

Se usó agua de mar sin prefiltrar del nivel de superficie y del DCM. Se tomaron 2 réplicas de cada nivel para las inoculaciones de $^{15}\text{NO}_3^-$ y otras 2 para las de $^{15}\text{NH}_4^+$ en botellas de policarbonato de 2L.

Se añadió a cada muestra 0.5 ml de disolución de isótopo estable con el objetivo de conseguir aproximadamente un enriquecimiento del 10% con respecto a la concentración *in situ* de cada nutriente.

Cada muestra se incubó en los tanques de cubierta (adecuados a la luz del nivel de muestreo correspondiente) durante 3h. Transcurrido el periodo de incubación, se tomaron de cada botella muestras para la posterior realización de extracciones de Nitrógeno Orgánico Disuelto (DON) y amonio marcados en el laboratorio en tierra. También se tomaron muestras para la determinación del DON no marcado, y en el caso de las botellas inoculadas con $^{15}\text{NH}_4^+$ también se tomaron muestras para medir la

concentración de amonio no marcado (se midió abordo, ver siguiente apartado).

Tras tomar estas muestras, las botellas se filtraron sobre filtros GF/F precombustionados que posteriormente se guardaron en crioviales y se conservaron a -20°C.

Medición de la concentración de amonio

Se tomaron muestras de agua de mar sin prefiltrar del nivel de superficie y del DCM para analizar su concentración de amonio. También se tomaron las muestras procedentes de las incubaciones con trazadores isotópicos estables explicadas en el apartado anterior. Se tomaron 80 ml de muestra a los que se añadió 20 ml de reactivo (oftaldialdehído) y se incubaron a temperatura ambiente y en oscuridad durante 3-5 horas. Tras el periodo de incubación, las muestras se midieron abordo en un espectrofluorímetro.

Abundancia y caracterización de organismos diazótrofos

– *FISH (Fluorescent In Situ Hybridization) diazótrofos*

Se tomaron muestras de los 3 niveles muestreados (superficie, intermedio y DCM) y se filtraron volúmenes variables (dependiendo de la densidad de organismos) sobre filtros de policarbonato de 47mm de diámetro y 0.2, 3 y 10 μm de abertura de poro. Tras la filtración, se pipeteó paraformaldehído con PBS (Phosphate Buffered Saline) sobre los filtros y se dejó actuar durante 15 minutos. Luego se lavaron los filtros con 2-5 ml más de PBS. Se pasaban los filtros a etanol 100% durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, los filtros se dejaron secar, se introjeron en placas petri y se conservaron a -20°C.

– *FISH picofitoplancton*

Se tomaron 2 réplicas de cada nivel muestreado en tubos de 50 ml a los que se añade glutaraldehído. Se dejaban las muestras en la nevera durante 15 minutos y luego se filtraban sobre filtros tipo GTTP de 0.2 μm de abertura de poro. Una vez finalizada la filtración se añadían 2-5 ml de PBS. A continuación los filtros se introducían en intervalos de 5 minutos en una batería de alcoholes (etanol al 50, 80 y 100%). Se dejaban secar, se introducían en placas petri y se conservaban a -20°C.

– *DNA*

Se filtró agua del nivel de superficie con filtros de nitrocelulosa de 0.2, 3 y 10 μm , de cada uno de los 3 niveles muestreados. Las muestras se introducían en crioviales y se conservaban a -80°C.

– *Red*

Se tomaron 60 ml de muestra tomada con red de 55 μm y se fijaba con formaldehído tamponado.

Medición de la concentración de clorofila

En días alternos, se tomaron 500 ml de muestra de agua de mar sin prefiltrar de los 3 niveles muestreados y se filtraron sobre filtros GF/F. Éstos se introducían en crioviales y se conservaban a -20°C. También, a diario se recogían muestras para el análisis de clorofila del continuo del buque.

Medición de la actividad respiratoria por ETS (Electron Transport System)

Se tomaron muestras de 5 L de los 3 niveles mencionados, y 10-12 L de las zona del mínimo de oxígeno (OMZ), agua mediterránea (MW) y Lower Deep Water (LDW). Estas muestras se filtraron sobre filtros GF/F que luego se introducían en crioviales, se congelaban inmediatamente con nitrógeno líquido y posteriormente se introducían en un congelador a -80°C.

Resultados preliminares

Todas estas técnicas requieren un análisis especializado en laboratorios en tierra, por lo que no podemos ofrecer ningún resultado preliminar, a excepción de algunas fotos de ejemplares de *Trichodesmium* tomadas en estereoscopios y microscopios del buque:

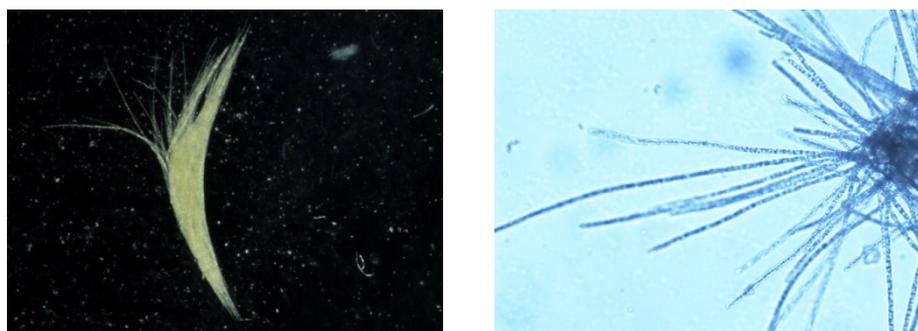


Figura 7. Distribución de carbonato a lo largo del meridiano 20°W.

Biología profunda

(Beauchemin, Catherine; Boekel, Herman; Reinthaler, Thomas; Yokokawa, Taichi; Baltar González, Federico)

El efecto de la presión en la producción bacteriana

La principal función de las bacterias es la producción de biomasa y la remineralización del carbono orgánico. Las bacterias son abundantes en las masas de agua profundas de los océanos y por lo tanto se espera que jueguen un papel decisivo en el ciclo del carbono en los océanos. Generalmente las mediciones de actividad bacteriana son hechas a presión atmosférica, sin embargo, hay fuertes indicios de que las bacterias están bien adaptadas a la alta presión y bajas temperaturas del oscuro ambiente oceánico incluyendo repertorios específicos de genes y enzimas sensibles a la presión.

Para medir producción de biomasa de bacterias en el océano profundo usamos muestreadores de alta presión especialmente diseñados (muestreador HIPER). En la tirada diaria de CTD muestreamos en el nivel de 3000 metros de profundidad. El objetivo principal es comparar las tasas de producción bacterianas de muestras incubadas a presión in situ y las tasas obtenidas de muestras tomadas

de botellas Niskin sujetas a descompresión, habiendo sido tomadas ambas muestras a la misma profundidad.

El protocolo de producción bacteriana seguido fue el de Kirchman 2001 (Methods in microbiology, vol. 30). Antes del largado del CTD, a los muestreadores HIPER se les añade 3H-Leucina radiomarcada. Los blancos son esterilizados con glutaraldehído o ácido tricloroacético. En total, entre 18 y 24 muestreadores de alta presión fueron montados en la roseta CTD. Una vez la roseta estaba de vuelta en la borda del barco, la presión de los muestreadores HIPER era chequeada e incubados a temperatura in situ ($\sim 3^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. Para un juego de muestreadores HIPER la presión es liberada para chequear el efecto del material incubado en las tasas de producción. Las muestras de las botellas Niskin fueron radiomarcadas e incubadas en paralelo con las muestras de los HIPER.

Después de las incubaciones, la vida en los muestreadores era eliminada con formaldehído y todas las muestras eran filtradas con filtros de policarbonato de 25 mm. La proteína bacteriana era extraída con TCA al 5% enfriando en hielo. Después del secado de los filtros y de la adición del cóctel de centelleo, las muestras eran radio-ensayadas a bordo con el contador de centelleo Tricarb (Pelkin Elmer).

Por último, muestras de abundancia y diversidad bacteriana fueron tomadas en el nivel de 3000m de profundidad. Los análisis finales serán hechos en los laboratorios de Biología Marina de la Universidad de Viena.

Actividad ectoenzimática de las bacterias

Para evaluar actividad ectoenzimática disuelta y particulada y las cinéticas de la fosfatasa, la leucin-aminopeptidasa, la alfa-glucosidasa y la beta-glucosidasa de las comunidades procariotas de diferentes masas de agua. Adicionalmente, muestras de los muestreadores HIPER fueron analizadas en busca de efectos de la presión en la actividad de la beta-glucosidasa. La actividad ectoenzimática fue determinada añadiendo un sustrato específico ligado a un fluorocromo para muestras de agua de diferentes masas de agua. Estos sustratos tienen algunas características en común: 1) contienen moléculas artificiales fluorescentes y una o más moléculas naturales (e.g., enlaces péptidos, enlaces éster); la fluorescencia se observa después de la separación enzimática de la molécula compleja; 2) la hidrólisis del sustrato modelo es completamente inhibido por una variedad de compuestos naturales con las mismas características estructurales; 3) la hidrólisis del sustrato modelo sigue una cinética de primer orden; y 4) la aplicación de estos modelos de sustrato permite mediciones de actividad enzimática bajo condiciones naturales (in situ) en periodos de incubación cortos. Los sustratos utilizados fueron el 4-metilumbrelliferyl (MUF)-alfa-glucosido, MUF-beta-glucosido, MUF-fosfato y 4-metilcoumarinil-7-amida (MCA)-leucinaminopeptido. La actividad de las enzimas está linealmente relacionada con la fluorescencia y fue detectada en el espectrofluorímetro usando una longitud de onda de excitación de 365 nm y una de emisión de 445 nm. Las muestras fueron incubadas en la oscuridad a temperatura in situ durante 24 horas. El cambio de la fluorescencia relativa a lo largo del tiempo fue transformada a actividad $\mu\text{mol h}^{-1}$ con una curva estándar en la cual diferentes concentraciones de los fluorocromos fueron añadidos a muestras de aguas filtradas a 0.2 μm . Para medir cinéticas enzimáticas, las concentraciones de sustrato modelo deben cubrir un rango suficiente. En este estudio un conjunto de 12 concentraciones diferentes fue usado para los diferentes sustratos, desde 1200 a 0.6

μM . Este procedimiento fue establecido tanto para las muestras de agua originales como para las filtradas por el filtro 0.2 μm Acrodisc® Syringe, para tener en cuenta la componente disuelta.

Se determinaron las cinéticas de la fosfatasa y leucin-aminopeptidasa para las fracciones disuelta y total mientras que las actividades de alfa- y beta-glucosidasa fueron cuantificadas usando una concentración constante de 10 nM determinada previamente con ensayos cinéticos en un rango de concentraciones.

Concentración de amonio

Para la determinación de concentración de amonio se tomaron muestras en todas las estaciones biológicas. Las profundidades muestreadas fueron 100, 300, 700, 1100 y 3000 m. Las concentraciones de amonio fueron medidas usando el método de análisis por fluorescencia (Holmes *et al.* 1999, Can. J. Fish Sci. 56:1801-1808). Brevemente, las muestras (80 ml) fueron introducidas en botellas de policarbonato lavadas al ácido (tres réplicas por muestra). Se añadió 20 ml de agente reactivo a cada muestra y, luego, se incubaron en sala oscura a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de la incubación, las muestras fueron medidas con fluorómetro (LS55, PerkinElmer). Se prepararon estándares (0,3, 8, 17, 33, 111 y 222 nM) en cada estación. La fluorescencia de fondo y los efectos de la matriz de las muestras se determinó para cada masa de agua.

Tasas de oxidación de amonio

Para obtener las tasas de oxidación de amonio se usó un método de dilución de isótopo, recurriendo a cromatografía de gases/espectrografía de masas (CG/EM, Clark *et al.* 2007, Mar. Chem. 103: 84-96). Este método se basa en la formación de sudan-1 a partir de nitrito. Se recogieron muestras en tres profundidades (100, 700 y 1100 m) en las estaciones 15, 23, 34, 43, 52 y 60. Las tasas de oxidación fueron determinadas midiendo la dilución del trazador $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ después de 24 horas de incubación en oscuridad a temperatura in situ ($\pm 2^\circ\text{C}$). Después de la incubación, la síntesis de sudan-1 se inició añadiendo dos reactivos (i.e. sulfato de anilina y 2 naftol). Las muestras se dejaron durante 8 horas en la oscuridad para permitir la formación de sudan-1 y después éste fue recogido como fase sólida del cartucho de extracción (C18, Kinesis Ltd.). Los cartuchos se taparon y almacenaron a -20°C . El procesamiento posterior (i.e. dilución del sudan-1 de los cartuchos SPE, purificación por HPLC y análisis usando CG/EM) se hará en el laboratorio.

Patrones de distribución de producción procariota

Los procariotas juegan un papel mayor en los flujos biogeoquímicos marinos. La relación entre tasas de transformación biogeoquímica mediada microbiológicamente y la composición de la comunidad procariota es un tema central de investigación en ecología microbiana. El objetivo de este estudio es determinar la variación de producción procariota y la contribución de los distintos grupos filogénicos (i.e. Bacteria y Archaea) a la producción procariota. Las muestras fueron tomadas en toda la columna de agua en las estaciones biológicas. Las profundidades de toma de muestras fueron 100, 300, 700, 1100 y 3000 m. La tasa de incorporación de ^3H -leucina fue determinada como proxy para la

producción procariota (Kirchman 2001, Methods in microbiology, vol. 30). Tres submuestras (1.5 ml) dispensadas en t ubos de centrifuga cerrados con tapa con rosca y con 10 nmol·l⁻¹ de ³H-leucina (Cat#: NET460A080MC, PerkinElmer) e incubados a temperatura in situ ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) en la oscuridad. Para distinguir la incorporación de leucina por Bacteria y por Archaea se usaron ciertos inhibidores, los cuales terminan la actividad de divisiones específicas. Se preparó un blanco esterilizado con ácido tricloroacético (TCA) para cada muestra. Los periodos de incubación fueron de 1 y 24 horas para las profundidades someras (0-200 m) y profundas (250m-fondo), respectivamente. Después de la incubación, las proteínas fueron extraídas dos veces por centrifugación (14000 rpm, 10 min, Microfuge 18 Centifuga, Beckman Coulter) con TCA (concentración final 5%), seguidas por extracción con etanol (80%) en hielo. Las muestras fueron radioensayadas con un contador de centelleo (Tri-Carb 3100TR, PerkinElmer) usando de cóctel Ultima-GOLD (Packard). La extinción fue corregida por ratio con un canal estándar externo. Las desintegraciones por minuto (DPM) del blanco fue sustraído de las DPM medias de las muestras, y los DPMs resultantes convertidos en tasas de incorporación de leucina.

Campos termohalinos

(Carracedo Segade, Lidia Isabel; Conde Pardo, Paula; de la Granda Grandoso, Francisco; Gil Coto, Miguel; Villaceros Robineau, Nicolás)

Los datos termohalinos registrados por la sonda CTD en su perfil de bajada fueron procesados con el software Seasoft de la casa constructora del instrumento (SeaBird) y representados con el software ODV. En las figuras 8 a 10 pueden observarse los datos organizados por secciones.

Además se tomaron unas dos muestras de salinidad por perfil de CTD que se utilizarán para recalibrar los datos de salinidad proporcionados por el instrumento. Esta calibración se hará posteriormente en el laboratorio del IIM en Vigo. También se recogieron muestras de clorofila para calibrar el sensor de fluorescencia.

Campos de corrientes

(Carracedo Segade, Gil Coto, Miguel)

A partir de los datos termohalinos se derivaran las corrientes geostróficas después de recalibrar los datos de salinidad del CTD.

No hubo ningún experto en ADCPs en la expedición dedicado en exclusiva a procesar los datos obtenidos con estos instrumentos. Aún así los instrumentos (LADCP en la roseta y el OS75 y el OS150 del barco) fueron configurados con parámetros estándar y sus datos de corrientes fueron registrados para su futuro procesamiento.

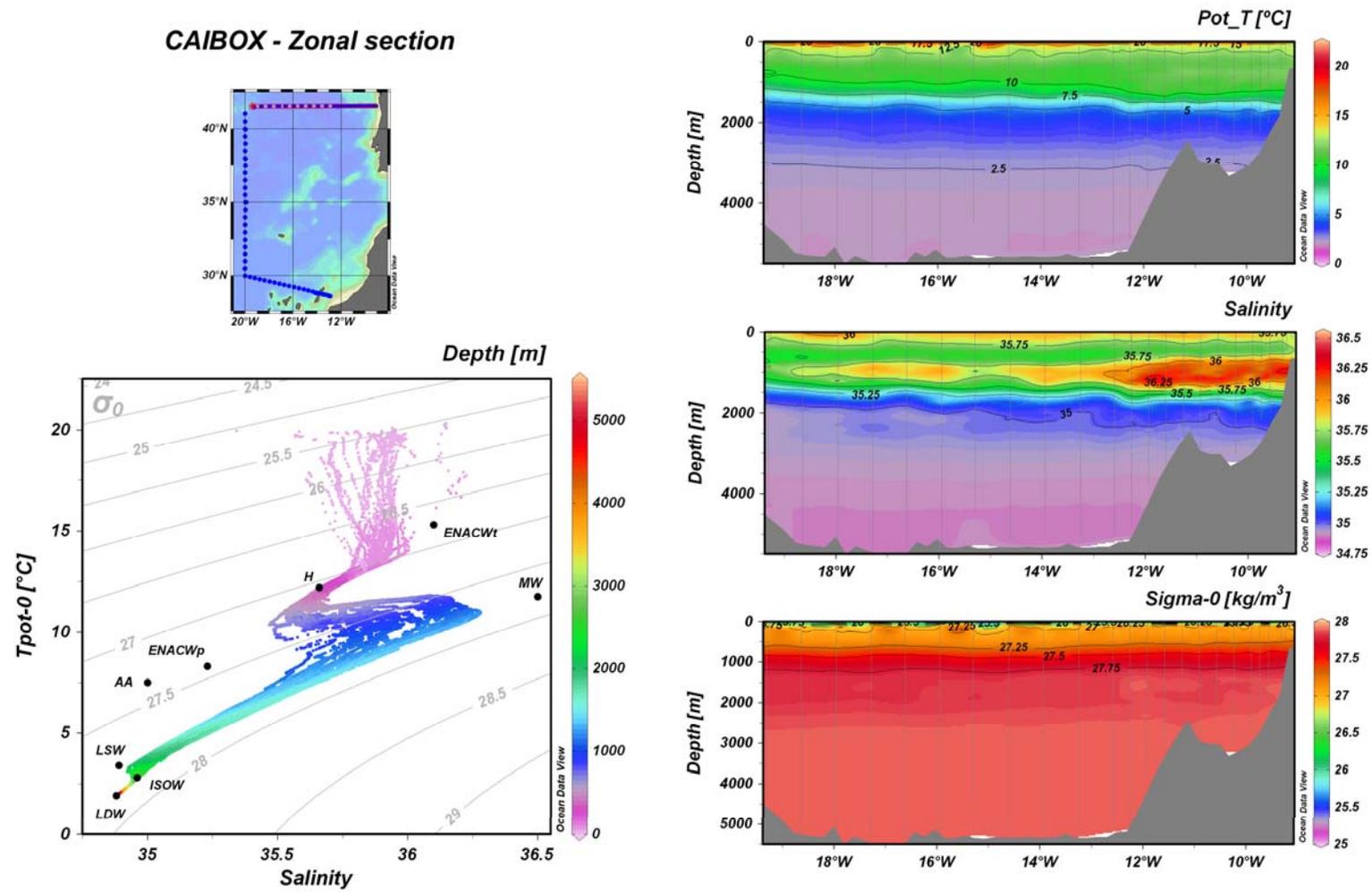


Figura 8. Datos termohalinos (temperatura potencial, salinidad y densidad potencial) representados en mapas de contorno y en diagrama TS para las estaciones de la sección zonal.

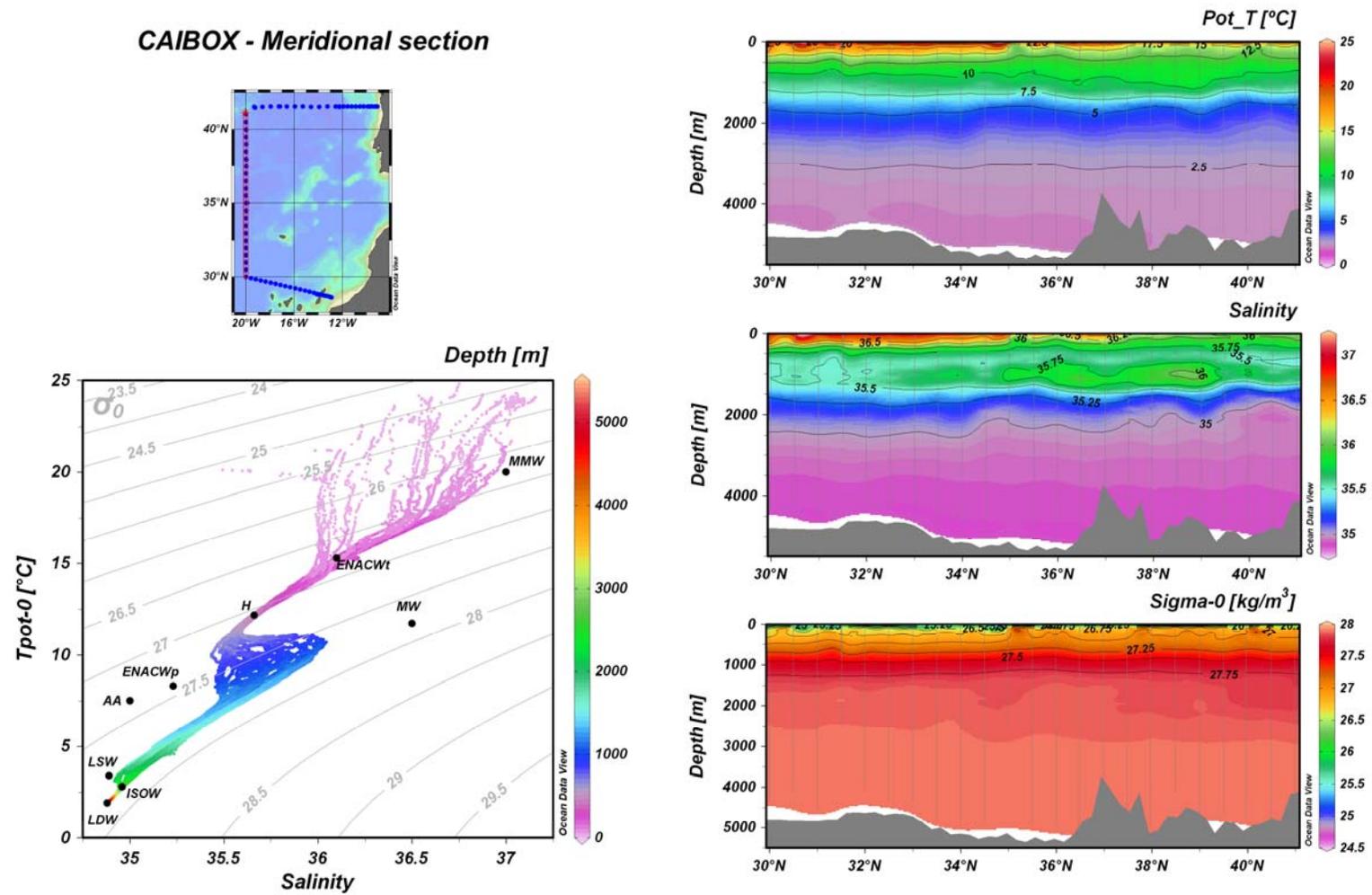


Figura 9. Datos termohalinos (temperatura potencial, salinidad y densidad potencial) representados en mapas de contorno y en diagrama TS para las estaciones de la sección meridional.

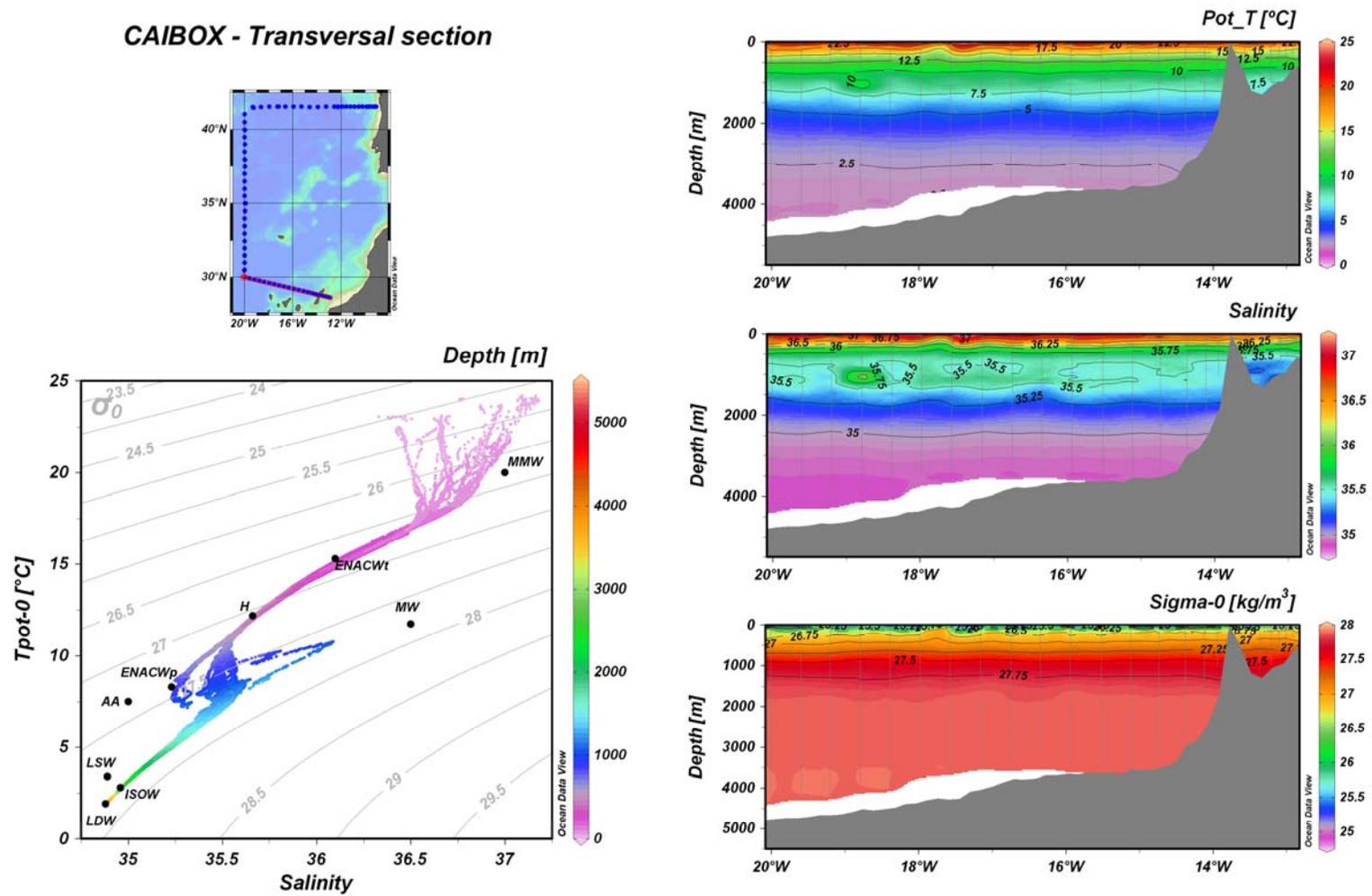


Figura 10. Datos termohalinos (temperatura potencial, salinidad y densidad potencial) representados en mapas de contorno y en diagrama TS para las estaciones de la sección transversal/diagonal.

Agradecimientos

Dadas las numerosas incidencias que surgieron a lo largo de la campaña y el magnífico comportamiento que ante ellas mostraron tanto la tripulación del *B/O Sarmiento de Gamboa* como el equipo de técnicos de la UTM nos gustaría agradecer su apoyo incondicional a la campaña, que en numerosas ocasiones estuvo más allá de su deber estrictamente profesional.

Así mismo, yo, M. Gilcoto, como Jefe Científico de la campaña me gustaría agradecer el compañerismo mostrado por todos los miembros de la expedición, sobre todo cuando acuciados por el tiempo y los problemas algunos miembros tuvieron que ser generosos y ceder parte de sus objetivos científicos para acomodarse a las circunstancias.

Referencias

Clayton & Byrne, Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results, *Deep-Sea Research* 1, Vol. 40, No. 10, pp. 2115-2129, 1993

Byrne & Yao, Procedures for measurement of carbonate ion concentrations in seawater by direct spectrophotometric observations of Pb(II) complexation, *Marine Chemistry*; 11, 128-135, 2008

Pérez, F.F., A.F. Ríos, T. Rellán, M. Alvarez, Improvements in a fast potentiometric seawater alkalinity determination. *Ciencias Marinas*; 26, 463-478, 2000