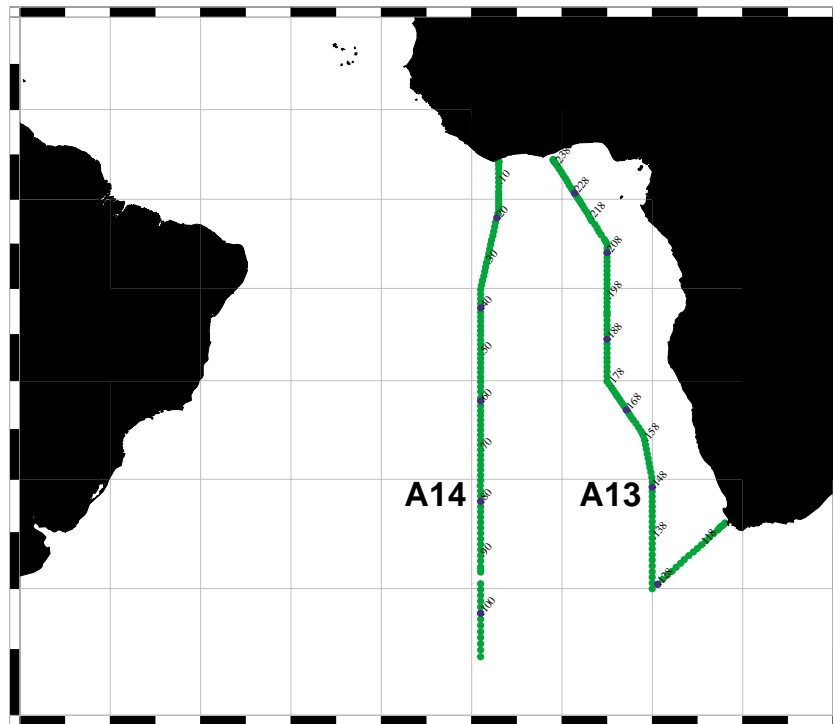


## A. CRUISE NARRATIVE (A13 and A14)

### A.1. Highlights



### WHP Cruise Summary Information

WOCE section designation	<b>A14</b>	<b>A13</b>
Expedition designation (ExpoCode)	<b>35A3CITHER3_1</b>	<b>35A3CITHER3_2</b>
Chief Scientists/affiliations	<b>MERCIER/CNRS-LPO*</b>	<b>ARHAN/IFREMER-LPO**</b>
Dates	1995.JAN.12 - 1995.FEB.15	1995.FEB.18 - 1995.MAR.02
Ship	<i>L'ATALANTE</i>	
Ports of call	Dakar to Cape Town	Cape Town to Dakar
Number of CTD stations	107	135
Geographic boundaries	4°27.41'N 0°58.37'W 18°03.50'E 40°00.47'S	4°21.97'N 9°01.69'W 6°59.35'W 45°32.04'S
Floats and drifters deployed	0	0
Moorings deployed or recovered	0	0

Contributing Authors: A. Billant, P. Branellec, C. Lagadec

#### \*Dr. Herlé Mercier

Centre National de la Recherche Scientifique • Laboratoire de Physique des Océans  
IFREMER/Centre de Brest • UMR 6523 CNRS/IFREMER/UBO • BP 70 • 29280 Plouzané FRANCE  
Phone: 33-2-98-22-42-86 • Fax: 33-2-98-22-44-96 • Email: herle.mercier@ifremer.fr

#### \*\*Dr. Michel Arhan

Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer • Centre de Brest  
UM Laboratoire de Physique des Océans • BP 70 • 29280 Plouzané FRANCE  
Phone: 33-2-98-22-42-85 • Fax: 33-2-98-22-44-96 • Email: marhan@ifremer.fr

## WHP Cruise and Data Information

Instructions: Click on headings below to locate primary reference or use navigation tools above. (Shaded headings were not available when this report was assembled)

<b>Cruise Summary Information</b>	<b>Hydrographic Measurements</b>
Description of scientific program	<b>CTD Data</b>
Geographic boundaries of the survey	CTD - general
Cruise track ( <a href="#">figure: PI WHPO-SIO</a> )	CTD - pressure
Description of stations	CTD - temperature
Description of parameters sampled	CTD - conductivity/salinity
Bottle depth distributions ( <a href="#">figure</a> )	CTD - dissolved oxygen
Floats and drifters deployed	<b>Bottle Data</b>
Moorings deployed or recovered	Salinity
Principal Investigators for all measurements	Oxygen
Cruise Participants <a href="#">Leg 1</a> <a href="#">Leg 2</a>	Nutrients
Problems and goals not achieved	CFCs
Other incidents of note	Helium
<b>Underway Data Information</b>	Tritium
Navigation	Radiocarbon
Bathymetry	CO2 system parameters
Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP)	Other parameters
Thermosalinograph and related measurements	<b>DQE Reports</b>
XBT and/or XCTD	CTD: A13 A14
Meteorological observations	S/O2/nutrients: A13 A14
Atmospheric chemistry data	CFCs
	14C
<b>Acknowledgments</b>	<b>References</b>
	<i>Nutrients - Analysis</i>
	<i>Nutrients - Measurements</i>
	<i>CFCs</i>
	<i>Dissolved Oxygen</i>
	<i>Carbon System</i>
	<i>pH, Alkalinity Measurements</i>
	<i>CO2 System Internal Consistency</i>
	<i>Surface pCO2</i>
	<i>Total Organic Carbon</i>
	<b>Data Processing Notes</b>

**Table des matières (CITHER Report Vol. 2; Vol. 3 Follows; Vol. 1 was not produced)**

Résumé (Summary)

I Le Groupe CITHER 3

II Contributions à l'acquisition des données d'hydrologie et à la rédaction de ce recueil.

III Calibration des mesures CTD-O<sub>2</sub>

1 Acquisition des données CTD-O<sub>2</sub>

2 Echantillonnage en mer

3 Analyse des échantillons de salinité et d'oxygène dissous

3.1 Salinité

3.2 Oxygène dissous

4 Etalonnage de la mesure de pression sur les profils CTD

4.1 Etalonnage du capteur dans les conditions du laboratoire à 20°C

4.2 Influence de la température. Effet statique

4.3 Influence de la température. Effet dynamique

4.4 Correction de la mesure de pression sur les profils CTD et au niveau des prélèvements.

4.5 Vérifications de la mesure de pression CTD après correction

5 Etalonnage de la température sur les profils CTD

5.1 Mode opératoire

5.2 Vérification de la mesure de température CTD après correction

6 Calibration de la conductivité sur les profils CTD

6.1 Mode opératoire

6.2 Stratégie de regroupement des stations de la campagne CITHER 3

6.3 Bilan de la calibration des profils

6.4 Vérification des résultats

7 Calibration des profils d'oxygène dissous

7.1 Mode opératoire

7.2 Unités d'oxygène dissous

7.3 Stratégie de regroupement des stations

7.4 Bilan de la calibration des profils

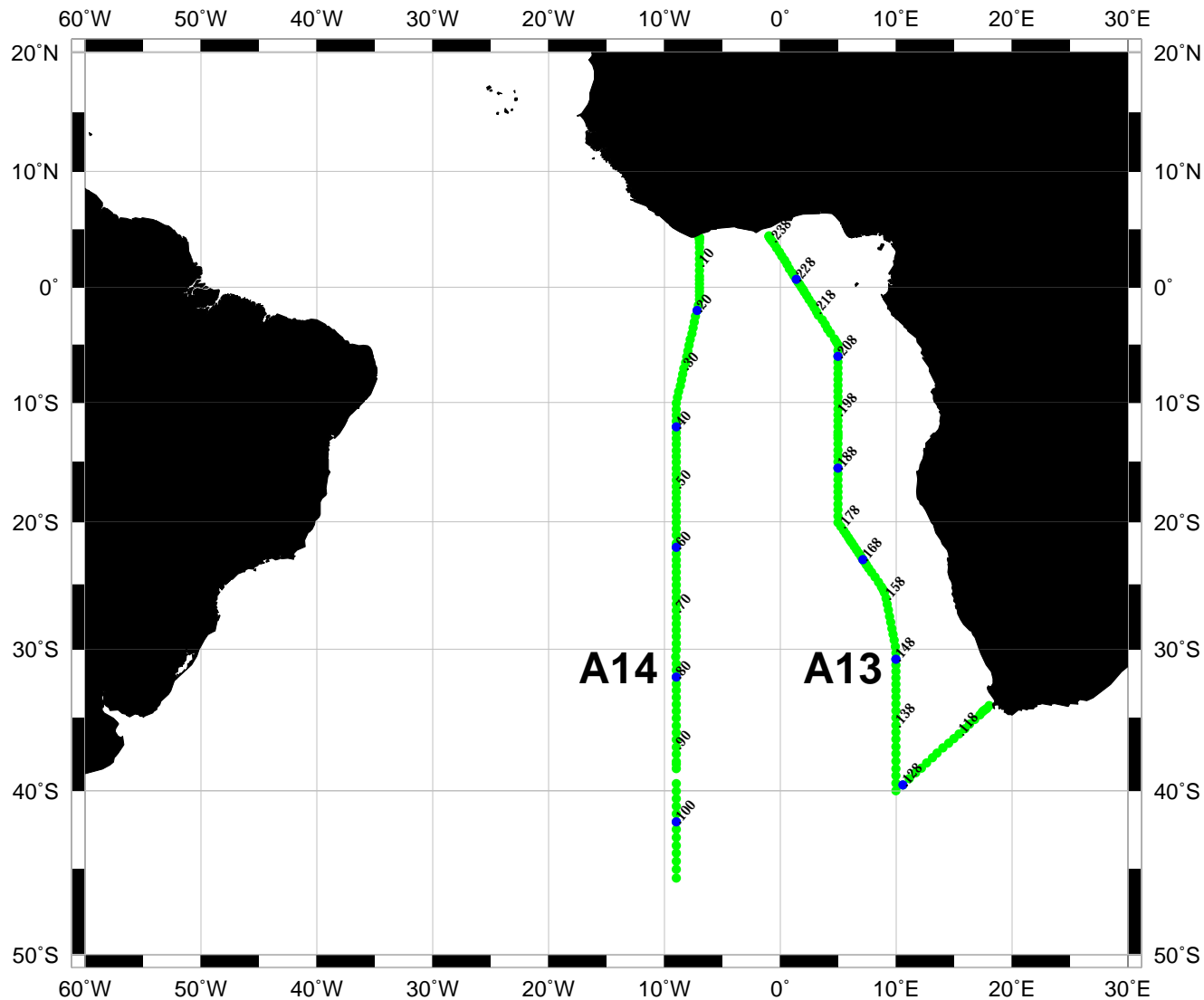
7.5 Vérification des résultats

8 Bibliographie

IV Listings et figures des paramètres 'bathysonde'

Les Figures

# Station locations for A13 (Arhan) and A14 (Mercier) • 1995



## A13/A14

### Résumé

De mi-janvier à début avril 1995 s'est déroulée la campagne CITHER 3 du programme WOCE-France, dans le but d'étudier les écoulements aux frontières méridiennes du bassin Atlantique Sud-Est, à l'ouest les échanges avec les Bassins d'Argentine et du Brésil, et à l'est les écoulements le long du talus continental Africain. Les paramètres hydrologiques et géochimiques requis par le Programme Hydrologique de WOCE (WHP) ont été mesurés de la surface au fond à 242 stations situées le long de deux radiales, l'une à 9°W entre le talus continental Ivoirien et la latitude 45°S, l'autre de Cape Town à la position 40°S-10°E. puis au talus continental Ghanéen. Ce rapport, qui est le deuxième volume de la série des recueils de données CITHER 3, présente les mesures des paramètres de la bathysonde (pression, température, salinité et oxygène dissous). Les mesures des autres paramètres (paramètres 'en route' et paramètres géochimiques) seront trouvées dans les deux autres volumes. Le volume 1 décrit également les objectifs du programme CITHER et de ses trois campagnes.

### Summary

From mid-January to the beginning of April 1995 the cruise CITHER 3 from the WOCE-France programme took place with the purpose of studying the flows at the meridional boundaries of the Southeastern Atlantic Basin, in the west the exchanges with the Argentine and Brazil Basins, and in the east the flows along the African continental slope. The hydrologic and geochemical parameters of the WOCE Hydrographic Programme (WHP) were measured at 242 surface to bottom stations along two lines, one at 9°W from the continental slope of the Ivory Coast to latitude 45°S, the other one from Cape Town to the location 40°S-10°E, then northward to the Ghanaian continental slope. This report, which constitutes volume 2 of the CITHER 3 data reports, presents the CTD-O<sub>2</sub> measurements. The other parameters (underway and geo-chemical parameters) may be found in the two other volumes. Volume 1 also describes the general objectives of the CITHER programme and its three cruises.

**Note:** *Volume 1 was never produced*

## I Le Groupe CITHER 3

Le programme CITHER\* est l'une des contributions Françaises du programme international WOCE (World Ocean Circulation Experiment). Son objectif est de réaliser cinq radiales d'hydrologie/géochimie légère du réseau WHP (WOCE Hydrographic Programme) dans l'Atlantique Sud, et d'en analyser les résultats, indépendamment, puis en association avec les données recueillies par d'autres pays.

L'objet de la campagne CITHER 3 ([figure I-1](#)) était de réaliser les radiales A13 et A14 du WHP, deux lignes méridiennes dans le Bassin Atlantique Sud-Est, l'une à la longitude nominale 9°W, l'autre le long du continent Africain à une distance du talus continental voisine de 600 km. Une radiale transverse reliant l'extrémité sud de A13 au talus continental au large de Cape Town a également été réalisée. Cette campagne, qui s'est déroulée sur le Navire Océanographique L'ATALANTE, a bénéficié d'une coopération étroite entre plusieurs laboratoires. La coordination en a été assurée par Michel Arhan (IFREMER/LPO), également Chef de Mission de la deuxième partie de la campagne (ligne A13), Herlé Mercier (CNRS/LPO) étant Chef de Mission de la première partie (ligne A14). Les mesures des divers paramètres étaient sous la responsabilité scientifique des chercheurs dont les noms sont indiqués dans le tableau I-1 ci-dessous.

	1ère partie (A14)	2ème partie (A13)
Mesures d'hydrologie (bathsonde et prélèvements)	Herlé Mercier (CNRS/LPO)	Michel Arhan (IFREMER/LPO)
Analyses des sels nutritifs	Xosé Alvarez Salgado (IIM/Vigo)	Pascal Morin (LOC/UBO)
Analyses des chlorofluorométhanés	Laurent Mémery (CNRS/LODYC)	Laurent Mémery (CNRS/LODYC)
Prélèvements Hélium 3/Tritium	Wolfgang Roether (Univ. Brême)	Wolfgang Roether (Univ. Brême)
CO <sub>2</sub> total	Linda Bingler (BPNL/Sequim)	Linda Bingler (BPNL/Sequim)
pH, Alcalinité	Aida Fernández Ríos (IIM/Vigo)	Melchor Gonzalez (Univ. Las Palmas)

**Tableau I-1:** Chercheurs du groupe CITHER 3 responsables des divers types de mesures.

La campagne CITHER 3 a été financée par l'IFREMER et le CNRS à travers le Programme national d'Etudes de la Dynamique du Climat (PNEDC). L'IIM/Vigo, l'Université de Bretagne Occidentale, l'Université de Brême, l'Université de Las Palmas, et le BPNL/Sequim y ont également contribué. Nous remercions le Commandant Gourmelon et l'équipage de l'ATALANTE pour leur concours précieux au cours de cette campagne.

# CAMPAGNE CITHER 3 – Janvier/Mars 1995

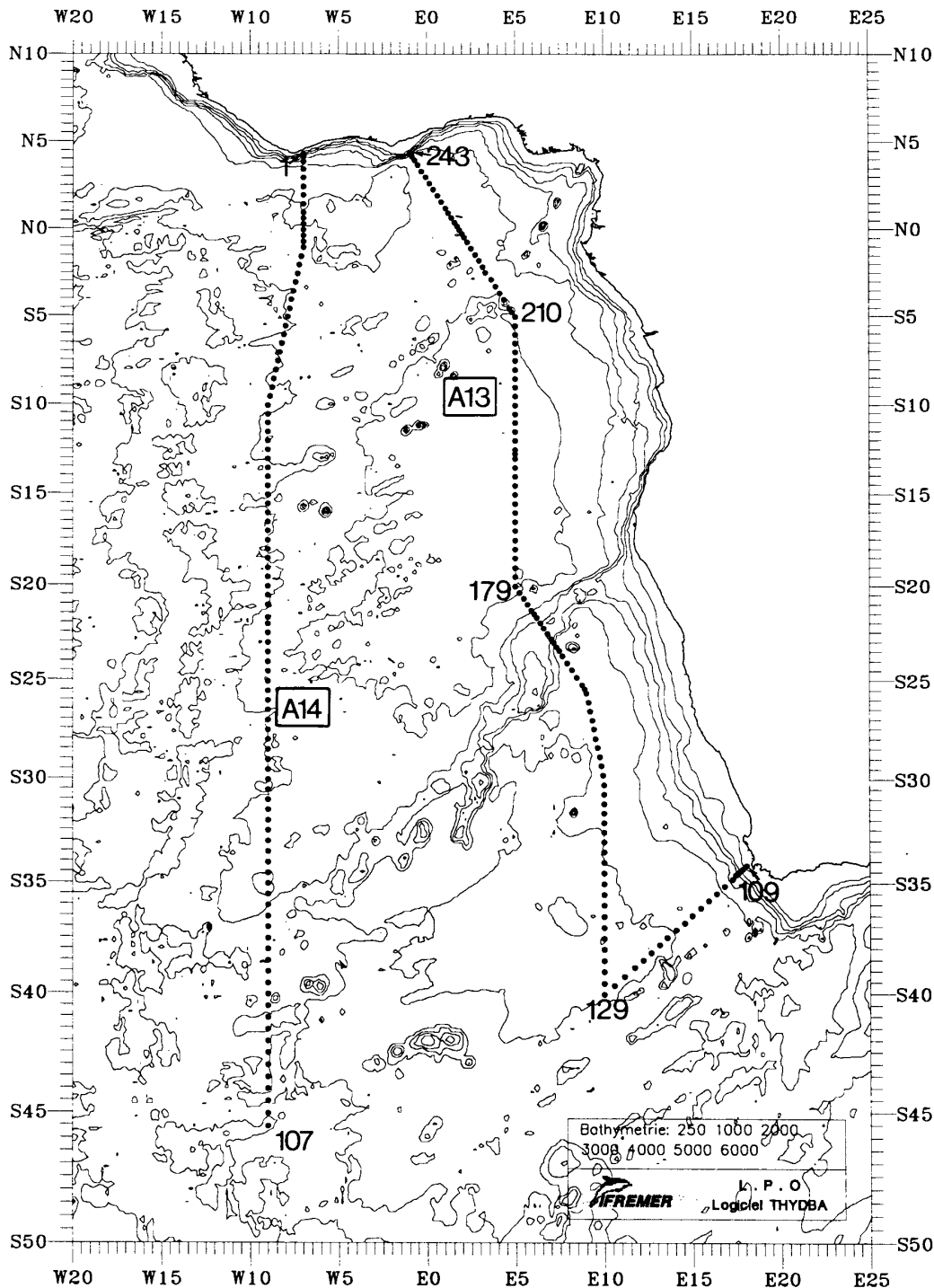


Figure I-1 Carte des stations d'hydrologie/géochimie légère réalisées pendant la campagne CITHER 3.

## II Contributions à l'acquisition des données d'hydrologie et à la rédaction de ce recueil.

Ce rapport de données consacré aux mesures de la sonde CTD-O<sub>2</sub> de la campagne CITHER 3 est le deuxième des trois volumes consacrés à cette campagne. Le premier volume contient une présentation d'ensemble de la campagne et les résultats des mesures 'en route' des paramètres météorologiques, de la bathymétrie, et du courant par courantométrie Doppler de coque.

Le troisième volume présente les mesures des paramètres chimiques de base du programme WOCE, effectuées sur prélèvements d'eau: salinité, oxygène dissous, sels nutritifs, et fréons. Il contient également les résultats des paramètres du système carbonique.

Les noms et affiliations de l'ensemble du personnel scientifique embarquant ayant contribué au cours de la campagne à l'acquisition des données de bathysonde ou aux analyses de salinité et d'oxygène dissous en vue de leur calibration, sont listés dans le tableau II-1 ci-dessous.

La préparation technique de l'équipement d'hydrologie (bathysondes, rosettes de prélèvement) et d'analyses de salinité et d'oxygène dissous avait été assurée avant la campagne par le groupe technique du Laboratoire de Physiques des Océans (A. Billant, P. Branellec, J.P. Gouillou, assistés d'autres collègues). Les étalonnages pré- et post-campagne des bathysondes et des thermomètres et pressiomètres à renversement ont été réalisés au Laboratoire de Métrologie du Centre de Brest d'IFREMER par M. Cambon. Après la campagne, la calibration des données a été assurée par A. Billant et P. Branellec. Ce rapport a été préparé au Laboratoire de Physique des Océans par A. Billant et P. Branellec (partie III), et C. Lagadec (partie IV). J. Le Gall et P. Le Bot ont assuré la frappe du texte et la préparation des figures.

PRENOM	NOM	CONTRIBUTION	LABORATOIRE	PARTIE DE LA CAMPAGNE
André	BILLANT	S,O <sub>2</sub>	IFREMER/LPO	1
François	BAURAND	O <sub>2</sub>	ORSTOM/Cayenne	1
Laurence	CROSNIER	CTD	UBO/LPO	1
Pierre	FLORENCHIE	CTD	IMG/Grenoble	1
Valérie	GARNIER	CTD	UBO/LPO	1
Robert	GIORDMAINA	CTD	IFREMER/SISMER	1
Jean-Pierre	GOUILLOU	CTD/Electronique	IFREMER/LPO	1
Catherine	HEMON	CTD	IFREMER/LPO	1
Fofié	KOFFI	CTD,S	CRO/Abidjan	1
Stéphane	LEIZOUR	CTD	IFREMER/LPO	1
Muriel	LUX	S	IFREMER/LPO	1
Herlé	MERCIER	ChefdeMission,CTD	CNRS/LPO	1
Stéphanie	McNALLY	CTD	MIT/WHOI	1



PRENOM	NOM	CONTRIBUTION	LABORATOIRE	PARTIE DE LA CAMPAGNE
Michel	ARHAN	Chef de Mission, CTD	IFREMER/LPO	2
Pierre	BRANELLEC	S, O <sub>2</sub>	IFREMER/LPO	2
Murielle	DECK	O <sub>2</sub>	CNRS/LPO	2
Michel	GAVART	CTD, S	CNRM/Toulouse	2
Jean-Pierre	GIRARDOT	CTD/Electronique	UBO/LPO	2
Catherine	LAGADEC	CTD	IFREMER/LPO	2
Philippe	LE BOT	CTD	IFREMER/LPO	2
Pascal	LE GRAND	CTD	IFREMER/LPO	2
Jérôme	PAILLET	CTD	SHOM/LPO	2
Olivier	PEDEN	CTD	IFREMER/LPO	2
Jean-Pierre	REGNAULT	CTD	IFREMER/LPO	2
Thierry	REYNAUD	S	UBO/LPO	2
Sarah	SEARSON	CTD	CNRS/LPO	2

**Tableau II-1:** Liste du personnel scientifique ayant contribué à l'acquisition des données de bathysonde (CTD) ou aux analyses de salinité (S) et d'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) au cours de la campagne CITHER 3.

**Les significations des acronymes utilisés dans le tableau II-1 et dans le texte sont les suivantes:**

CITHER: Circulation THERmohaline  
 ORSTOM: Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération  
 IFREMER: Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer  
 CNRS: Centre National de la Recherche Scientifique  
 PNEDC: Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat  
 SISMER: Service d'Information Scientifique pour la Mer  
 LPO: Laboratoire de Physique des Océans  
 LODYC: Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie  
 UBO: Université de Bretagne Occidentale  
 IIM/Vigo: Instituto de Investigaciones Marinas/ Vigo (Espagne)  
 BPNL/Sequim: Battelle Pacific Northwest Laboratories/ Sequim (USA)  
 CNRM: Centre National de la Recherche en Météorologie

Des copies de ce rapport ainsi que des volumes 1 et 3 peuvent être obtenues auprès de:

André Billant  
 Laboratoire de Physiques des Océans  
 IFREMER/Centre de Brest  
 B.P. 70  
 29280 Plouzané  
 France  
 e-mail: andre.Billant@ifremer.fr

### III Calibration des mesures CTD-O<sub>2</sub>

(A. Billant et P. Branellec, Laboratoire de Physique des Océans)

#### 1 Acquisition des données CTD-O<sub>2</sub>

242 stations ont été réalisées au cours de la campagne CITHER 3 avec une sonde de type Neil-Brown Mark IIIB (numéro de série 2782). La campagne, composée de deux parties, a été effectuée à bord du N/O L'ATALANTE :

- A14: stations 1 à 107 entre Dakar et Cape Town,
- escale de 4 jours à Cape Town,
- A13: stations 109 à 243 entre Cape Town et Dakar.

La **figure III-1** représente la position géographique des stations.

En début de campagne, un ADCP (Acoustic Doppler Currentmeter Profiler) était monté dans le châssis bathysonde pour obtenir un profil de courant parallèlement au profil CTD O<sub>2</sub> : cet instrument limite à 30 le nombre de bouteilles de prélèvement. La première radiale a été effectuée dans ces conditions bien que l'ADCP soit devenu inopérant après la station 17 : ceci constitue l'incident majeur de cette première partie de campagne.

Au cours de l'escale de Cape Town un ADCP de rechange a été livré. Il était décidé de ne pas l'utiliser avant d'atteindre le voisinage de l'équateur (station 216 et suivantes) ce qui permettait de monter 32 bouteilles pour le début de la deuxième partie (stations 109 à 215). Des incidents plus nombreux sont à signaler dans cette partie :

- 'coques' dans le câble électroporteur, ce qui nous a obligé à couper l'extrémité du câble à plusieurs reprises entre les stations 137 et 161,
- mauvais fonctionnement du déclencheur de bouteilles à la station 120,
- déroutage du navire vers Walvis Bay après la station 162 pour débarquer un blessé avant de poursuivre la radiale.

Certaines stations étaient destinées à réaliser des 'blancs' pour traceurs ou étudier la répétabilité des analyses chimiques : c'est le cas des stations 45, 160 et 211. La station 194 a été rajoutée au réseau initial pour multiplier le nombre d'échantillons entre la surface et la profondeur de 1000 mètres dans la région du minimum d'oxygène subéquatorial.

Les signaux de la sonde CTD-O<sub>2</sub> sont transmis au système d'acquisition d'hydrologie du Laboratoire de Physique des Océans (L.P.O.). Ce système, conçu autour d'une station de travail UNIX, permet en temps réel de visualiser les différents paramètres mesurés et calculés sur les profils tout en contrôlant la qualité du signal transmis par la sonde. L'ensemble des données transmises par la sonde à la cadence de 32 cycles par seconde est sauvegardé sur disque. Après chaque station, un programme de traitement permet d'obtenir un profil de données réduites et validées tous les décibars selon une procédure décrite dans

Billant (1985). La validation consiste à comparer chaque paramètre d'un cycle à sa valeur au cycle précédent : le cycle est éliminé si la nouvelle valeur diffère de la précédente de :

- 0.5 dbar en pression (P),
- 0.032 °C pour  $0 < P < 1500$  ou 0.005 à  $P > 1500$  en température,
- 0.032 mmho/cm pour  $0 < P < 1500$  ou 0.005 à  $P > 1500$  en conductivité,
- 0.010  $\mu$  A en courant oxygène,
- 0.3 °C en température oxygène.

Une moyenne arithmétique est calculée pour chaque paramètre aux niveaux entiers de pression à condition d'avoir validé 25% du nombre théorique de mesures dans l'intervalle de 1 dbar (32 pour un profil réalisé à un mètre par seconde). De cette manière, le nombre de niveaux réduits obtenu sur chaque profil de la campagne CITHER 3 est toujours supérieur à 99,75% du nombre théorique. Le profil montée de la sonde étant perturbé, tant par les arrêts de la sonde pour fermer les bouteilles que par le sillage du châssis, seul le profil descente est exploité.

## 2 Echantillonnage en mer

La rosette de prélèvement PASH 6000 utilisée a été conçue au L.P.O. Initialement développée en 1984, pour supporter 16 bouteilles, elle a été équipée d'un deuxième étage de prélèvement en prévision des campagnes WOCE portant ainsi sa capacité à 32 bouteilles de 8 litres : lorsque le châssis est équipé de l'ADCP, le nombre de bouteilles est limité à 30.

Les bouteilles sont fermées au cours de la remontée de la sonde après arrêt aux niveaux de prélèvement. Ces niveaux sont répartis entre le fond et la surface de manière à échantillonner toutes les masses d'eau. L'écart entre deux échantillons est au maximum de 300 mètres : la [figure III-2](#) montre l'échantillonnage effectué pendant la campagne CITHER 3.

Dès la remontée en surface, les échantillons sont recueillis dans chaque bouteille. Ils serviront pour les différentes analyses effectuées à bord. L'ordre de prélèvement des types d'échantillons est celui préconisé par les instructions de WOCE. L'échantillonnage se fait successivement dans les bouteilles de 1 à 32.

Au cours de la campagne 7007 mesures de salinité et 7033 mesures d'oxygène dissous ont été effectuées à bord.

Pour estimer l'erreur sur les méthodes analytiques, on a effectué un (ou plusieurs) 'double' à chaque station en déclenchant la fermeture de deux bouteilles au même niveau de prélèvement. Le niveau des doublets était décalé à chaque station. Nous disposons de 308 doublets en salinité et 331 doublets en oxygène.

Trois thermomètres à renversement, de type SIS, sont placés sur les bouteilles déclenchées au fond pour contrôler la mesure de température CTD : les trois instruments ont été détériorés avant la fin de la campagne. Un pressiomètre de même type était monté sur la bouteille 17 (première bouteille du deuxième étage) pour vérifier le niveau de sa fermeture.

### 3 Analyse des échantillons de salinité et d'oxygène dissous

#### 3.1 Salinité

Les échantillons sont recueillis après trois rinçages successifs dans des flacons de 125 ml dont l'étanchéité est assurée par un joint en caoutchouc. Dès la fin des prélèvements, les échantillons sont placés dans le conteneur d'analyses dont la température, contrôlée est fixée à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les échantillons sont analysés 20 à 30 heures après le prélèvement pour leur permettre d'atteindre un équilibre thermique.

La salinité des échantillons est déterminée d'après l'équation PSS 78 (UNESCO, 1981). Le salinomètre est standardisé en utilisant des ampoules d'eau normale du lot P 125 ( $K15=0.99982$ ) fabriqués à WORMLEY le 1er août 1993 : pendant toute la campagne, la température du bain thermostaté est fixée à  $21^\circ\text{C}$ .

Tous les jours, avant chaque série d'analyses, la standardisation de l'appareil est vérifiée puis ajustée si nécessaire. Après l'analyse des échantillons d'une station, la standardisation est vérifiée par une nouvelle ampoule d'eau normale puis consignée sur la fiche d'analyses. Pour chaque échantillon, trois rinçages successifs de la cellule sont effectués avant de faire deux ou trois lectures séparées à chaque fois par un rinçage.

Tous les échantillons de la campagne ont été analysés avec le même salinomètre de type PORTASAL. La stabilité de l'appareil a été remarquable pendant la durée de la campagne : au cours de chacune des deux parties il a été rarement nécessaire d'ajuster sa standardisation. La salinité de l'eau normale a varié au maximum de 0.0009 après une journée d'analyses soit environ 130 échantillons : les mesures de salinité ont été corrigées en admettant que la dérive est linéaire.

La répétabilité des prélèvements et analyses a été vérifiée à quelques stations en cours de campagne en fermant un grand nombre de bouteilles au même niveau. Le tableau suivant regroupe les résultats :

STATION	45	160	211
Niveau de fermeture des bouteilles	3000	3200	3000
Nombre de bouteilles	30	16	15
Valeur moyenne de la salinité	34.8898	34.8695	34.9087
Ecart maximum à la moyenne	0.004	0.004	0.004
Ecart-type	0.0015	0.0016	0.0016

Toutes les valeurs de salinité se trouvent à  $\pm 0.004$  de la valeur moyenne et l'écart-type obtenu pour chacune de ces séries permet de déduire que la répétabilité des mesures de salinité de la campagne est systématiquement inférieure à 0.0020 dans le cas de prélèvements dans une masse d'eau homogène.

La **figure III-3** montre les écarts de salinité obtenus sur les doublets de la campagne : ils ont été réalisés de manière continue, du début à la fin, à tous les niveaux de prélèvement.

Les écarts des deux mesures de salinité ont été étudiés pour 308 doublets et la **figure III-4** en présente l'histogramme. On observe que dans 52% des cas l'écart de salinité mesurée sur les deux bouteilles est inférieur à 0.001 et dans 88% des cas inférieur à 0.003 et l'écart-type est de 0.00199. Ces résultats sont obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés entre le fond et la surface et sont peu améliorés en ne considérant que ceux prélevés à grande profondeur pour lesquels l'écart-type est de 0.00192.

### 3.2 Oxygène dissous

Les échantillons pour analyse d'oxygène dissous sont recueillis, après les échantillons pour dosage du fréon et de l'hélium, dans des flacons à bouchon plongeur de 120 ml. Après remplissage du flacon, la température de l'échantillon est notée avant de laisser déborder trois fois l'équivalent de volume du flacon. Après addition successive des deux réactifs et bouchage, une agitation est pratiquée pendant 30 secondes. Dès que les prélèvements sont effectués, les flacons sont retournés un à un pour remettre en suspension le précipité. Les échantillons sont entreposés dans le conteneur laboratoire à la température de 20 ( $\pm 1$ )°C puis analysés dans un délai de 4 à 24 heures.

Les conditions opératoires et la méthode d'analyse sont conformes aux recommandations de WOCE (WOCE Operations Manual, 1991). Après acidification dans le flacon de prélèvement, l'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium dont la normalité est de l'ordre de 0.02N. Celle-ci est préparée en quantité suffisante pour analyser une centaine de stations : sa normalité est déterminée tous les jours, avant le début des séries d'analyses, comparativement à une solution d'iodate de potassium dont la normalité, obtenue par pesée, est 0.020002.

Le dosage est piloté par un titroprocesseur associé à une électrode de platine qui mesure le potentiel de la réaction et contrôle la burette de thiosulfate de sodium. Le volume de thiosulfate nécessaire à la réduction de l'iode est déduit de la détermination automatique du point d'inflexion sur la courbe de potentiel à l'équivalence.

Les résultats de dosages effectués sur les prélèvements aux stations 'tests' (bouteilles fermées à la même profondeur) sont regroupés dans le tableau suivant :

STATION	45	160	211
Niveau de fermeture des bouteilles	3000	3200	3000
Nombre de bouteilles prélevées	30	16	15
Valeur moyenne d'oxygène (ml/l)	5.518	5.354	5.430
Ecart maximum à la moyenne	0.008	0.014	0.015
Ecart-type	0.004	0.006	0.007

On observe que toutes les mesures d'oxygène sont à  $\pm 0.015$  ml/l de la valeur moyenne. L'écart-type obtenu à chacune de ces stations permet de considérer que les mesures d'oxygène de la campagne sont reproductibles à 0.010 ml/l près dans le cas de prélèvement dans une masse d'eau homogène.

La **figure III-5** montre les écarts obtenus entre les mesures effectuées lors des 331 doublets : la **figure III-6** en présente des histogrammes. Pour l'ensemble des doublets entre le fond et la surface, 52% des écarts sont inférieurs à 0.005 ml/l et 86% sont inférieurs à 0.015 ml/l pour un écart-type de 0.014 ml/l. En éliminant les niveaux compris entre la surface et 980 dbar, où la variabilité en oxygène est plus importante, les écarts sont légèrement améliorés car 56% sont inférieurs à 0.005 ml/l et 90% inférieurs à 0.015 ml/l pour un écart-type de 0.012 ml/l.

#### **4 Etalonnage de la mesure de pression sur les profils CTD**

La sonde utilisée est équipée d'un capteur de pression de type Paine dont la résolution est de 0.1 dbar et, d'après le constructeur, la précision de  $\pm 6.5$  dbars. Ce capteur a déjà été utilisé pour la campagne CITHER 1. Des améliorations ont été apportées à l'issue de cette campagne de manière à réduire l'amplitude et la durée de l'effet dû aux chocs thermiques.

De manière habituelle, les capteurs sont étalonnés avant et après la campagne au laboratoire de métrologie de l'IFREMER habilité par le Bureau National de Métrologie (B.N.M.). Le capteur est branché sur un banc balance Desgranges et Huot qui délivre une pression référence avec une erreur maximale de  $\pm 0.75$  dbar au niveau 6000 dbars.

##### **4.1 Etalonnage du capteur dans les conditions du laboratoire à 20°C**

Plusieurs cycles de montée et descente en pression, par paliers successifs de 400 dbar, de 0 à 6000 dbars, sont réalisés à la température du laboratoire soit  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus pour le capteur utilisé pendant la campagne CITHER 3 sont présentés sur la **figure III-7** sous forme d'écarts entre la pression référence délivrée par le banc balance et la pression équivalente indiquée par le capteur sur les cycles montée en pression (profil descente de la sonde) et descente en pression (profil montée). La répartition des points résultant des étalonnages pré- et post- campagne peut être corrigée par un polynôme de degré 3 : ces résultats mettent en évidence une excellente stabilité du capteur pendant la campagne.

##### **4.2 Influence de la température. Effet statique**

La réponse du capteur est influencée par sa température interne. La température océanique présente des écarts supérieurs à  $20^\circ\text{C}$  entre la surface et le fond. Il est donc nécessaire de connaître la température interne du capteur en cours de profil. Celle-ci est mesurée comme paramètre annexe et transmise dans les cycles de mesure de la sonde.

L'influence statique de température interne du capteur est étudiée au laboratoire en immergeant la sonde dans un bain d'eau à différentes températures. Après stabilisation de la température interne du capteur, on effectue un cycle de montée puis de descente en pression en relevant l'indication du capteur de pression à des paliers séparés de 1000 dbar. Cette opération est répétée en cinq différents points de température compris entre 0 et 30°C. La série d'essais montre que l'influence de la température interne est du même ordre de grandeur que celle qui s'appliquait à la campagne CITHER 1 : une différence de température interne de 30°C provoque un décalage de l'indication de pression de 5 dbar à toutes les pressions expérimentales.

La température interne à un niveau de pression donné (profil descente et montée) est déterminée pour l'ensemble des stations de la campagne CITHER 3 en utilisant un profil moyen. La correction de température statique est ainsi obtenue à chaque niveau de pression. L'erreur maximum d'une telle correction est obtenue entre 0 et 1000 dbar car c'est à ces profondeurs que la différence entre les conditions au sud de la radiale et celles à l'équateur est la plus importante ; cependant l'erreur y reste inférieure à 1.0 dbar. L'erreur est inférieure à 0.4 dbar lorsque la pression est supérieure à 2000 dbar.

La correction de température statique appliquée à la mesure de pression obtenue sur les profils CTD reste inférieure à 3 dbar.

#### **4.3 Influence de la température. Effet dynamique**

Le passage de la thermocline, à la descente et à la montée, provoque une variation brutale de température. Ce choc thermique, appelé influence de température dynamique, est simulé en laboratoire afin d'étudier le comportement du capteur qui dépend essentiellement de la qualité de son isolation.

Le capteur a été soumis à une série de chocs thermiques en immergeant brutalement la sonde après un séjour à une température donnée dans un bain plus chaud ou plus froid suivant le cas. Les paramètres transmis par la sonde (pression, température in-situ et température interne du capteur de pression) sont enregistrés pendant un temps suffisamment long pour étudier le comportement du capteur après ce phénomène.

Ces expériences permettent de constater que le capteur subit, dans les conditions de son utilisation pendant la campagne CITHER 3, un décalage de 2.0 dbar 27 minutes après un choc thermique de 15°C : ce décalage reste constant pendant une durée de 4 heures. Lors de la campagne CITHER 1 le décalage était de 5, 4 dbars : les améliorations apportées ont donc nettement atténué la réponse dynamique à un choc de température.

La correction de ce type de choc a été appliquée à la pression enregistrée sur les profils de la campagne en admettant que :

- le passage de la thermocline provoque un choc thermique de 15°C et donc un décalage en pression de 2.0 dbar sur le profil descente puis de sens inverse en fin de montée,
- le profil descente est exécuté à la vitesse de 1 mètre par seconde,
- l'arrêt à chaque palier pour fermer la bouteille dure 1 minute.

#### **4.4 Correction de la mesure de pression sur les profils CTD et au niveau des prélèvements.**

A la correction de l'indication du capteur de pression à la température de 20°C (polynôme de degré 3), on ajoute les corrections associées à l'effet statique et à l'effet dynamique de la température. Sur la **figure III-8**, le polynôme de degré 5 visualisé permet de minimiser les écarts aux points expérimentaux, distants de 400 dbar, et d'interpoler la correction aux autres niveaux de pression.

#### **4.5 Vérifications de la mesure de pression CTD après correction**

Pendant la campagne, l'indication du capteur était relevée en surface, au début du profil descente et en fin de montée. L'indication du capteur, après correction par le polynôme de degré 5, est tout à fait compatible avec l'immersion réelle du capteur au début de la descente et à la fin de la montée.

L'ATALANTE est un navire qui tient bien sa position en station et le câble est filé en général en suivant une ligne quasiment verticale. Il est donc possible de comparer cette longueur filée à chaque station avec la profondeur déduite de l'indication du capteur de pression (après recalage) au fond. La **figure III-9** représente les écarts obtenus à chaque station entre ces deux informations. Il convient de négliger les 3 points qui correspondent aux stations où la poulie compteuse n'était pas remise à zéro en début de station. La distribution des points tangente la ligne de base qui correspond à un câble rigoureusement vertical quelle que soit la longueur filée. Cette figure montre que la pression recalée est correcte dans toute la gamme de mesure.

On peut donc considérer, comme pour les deux campagnes précédentes CITHER 1 et CITHER 2, étant donné l'excellente stabilité du capteur affecté d'une correction globale faible, que l'erreur maximale de la mesure de pression sur les profils de CITHER 3 est de 2 dbar.



## 5 Etalonnage de la température sur les profils CTD

La mesure de température résulte de la combinaison d'un thermomètre à résistance de platine de type Rosemount avec une thermistance de type Fenwall, tels que fournis en version standard. La résolution de la mesure est de  $0.0005^{\circ}\text{C}$  et la précision annoncée par le constructeur est de  $0.005^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1 Mode opératoire

Les sondes du LPO sont régulièrement étalonnées au laboratoire de métrologie de l'IFREMER avant et après chaque campagne. La sonde est totalement immergée dans un bain d'eau thermostaté dont la stabilité en température est strictement contrôlée. La température référence du bain est fournie par un thermomètre à résistance de platine de type Rosemount placé à proximité immédiate du capteur CTD. Ce thermomètre est périodiquement contrôlé et l'agrément fourni par le Bureau National de Métrologie (B.N.M.). La température mesurée est exprimée dans l'échelle EIT 90. Plusieurs points de mesure sont ainsi contrôlés en relevant l'indication de température CTD pour la comparer à la température référence du bain en plusieurs points compris entre 0 et  $30^{\circ}\text{C}$ .

La sonde mise en oeuvre pendant la campagne CITHER 3 a été utilisée sur de nombreuses campagnes depuis 1982 : les étalonnages successifs ont montré que l'indication de température n'a pas varié de plus de  $0.010^{\circ}\text{C}$  pendant ce temps. Les étalonnages effectués avant et après CITHER 3 sont présentés sur la [figure III-10](#) sous forme d'cartes entre la température de référence et la température indiquée par le capteur Neil-Brown. L'étalonnage qui a précédé la campagne confirmait la stabilité observée précédemment. Au retour, on observe un décalage croissant de 0 à  $0.006^{\circ}\text{C}$  pour une température comprise entre 0 et  $15^{\circ}\text{C}$  et un décalage constant de l'ordre de  $0.010^{\circ}\text{C}$  pour une température comprise entre 20 et  $30^{\circ}\text{C}$ .

Les mesures de température obtenues sur les profils de la campagne CITHER 3 sont corrigées en appliquant un polynôme de degré 2, dont la courbe est présentée sur la [figure III-10](#). Cette courbe minimise les écarts obtenus avant et après la campagne : l'erreur maximale est de  $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$  pour une température inférieure à  $15^{\circ}\text{C}$  et de  $\pm 0.005^{\circ}\text{C}$  si elle est supérieure.

### 5.2 Vérification de la mesure de température CTD après correction

Pendant la campagne, la température indiquée par le capteur est comparée à celle lue sur les trois thermomètres SIS au niveau de leur déclenchement à chaque station. Ceux-ci étaient déclenchés à grande profondeur et mesurent en général une température inférieure à  $3^{\circ}\text{C}$ . Il est donc difficile de vérifier si l'écart faible observé entre les deux étalonnages (de l'ordre de  $0.003^{\circ}\text{C}$ ) correspond à une dérive lente du capteur pendant la campagne ou à un saut brutal de la réponse. Cette difficulté est renforcée par le fait qu'aucun des trois thermomètres n'a fonctionné jusqu'à la fin de campagne. Les écarts obtenus, au niveau de

chaque thermomètre, sont présentés sur la [figure III-11](#). Le thermomètre 499 qui a fonctionné jusqu'à la station 150 permet de supposer qu'il n'y a pas de dérive au cours des deux premiers tiers de la campagne.

Des comparaisons effectuées avec les mesures de température obtenues au cours d'autres campagnes à des stations effectuées à une position géographique proche n'ont pas permis de lever le doute pour le dernier tiers de la campagne. Il faut donc admettre que les valeurs de température sur les profils CTD de la campagne CITHER 3 sont affectées d'une erreur maximale de 0.003°C pour une température inférieure à 15°C et peut atteindre 0.005°C si elle est supérieure.

## 6 Calibration de la conductivité sur les profils CTD

### 6.1 Mode opératoire

La procédure de calibration, décrite dans Billant (1985), consiste à comparer la conductivité  $CO_S$  indiquée par la sonde au niveau du prélèvement à la conductivité in-situ  $CO_H$  déterminée sur les échantillons. La conductivité  $CO_S$  est obtenue en calculant une moyenne sur les valeurs transmises par la sonde au niveau de fermeture de la bouteille et en appliquant à cette moyenne la correction de l'effet de pression et de température sur la cellule. La salinité de l'échantillon est transformée en conductivité in-situ  $CO_H$  en utilisant les valeurs de pression et de température corrigées de la sonde au niveau du prélèvement.

Les valeurs de conductivité d'un profil sont corrigées en déterminant les coefficients  $C_1$  et  $C_0$  d'un polynôme de degré 1 pour une station, ou un groupe de stations, qui minimisent les écarts  $\Delta C = CO_H - CO_S$ . Le polynôme est de la forme :

$$CO_R = C_1 * CO_S + C_0$$

Les coefficients retenus résultent d'itérations successives sur le groupe d'échantillons considéré. Le processus est stoppé lorsque, pour le sous-groupe d'échantillons considérés pour le calcul des coefficients, tous les écarts  $\Delta C$  sont inférieurs à la valeur  $\Delta C_{max} = 2.8 * \text{écart-type}$ .

Un premier calcul est ainsi effectué sur l'ensemble des échantillons de la campagne. La [figure III-12](#) présente les écarts qui subsistent, au niveau de chaque prélèvement, station par station et en fonction de la pression.

### 6.2 Stratégie de regroupement des stations de la campagne CITHER 3

Une observation détaillée de la distribution de ces écarts sur la [figure III-12](#) montre qu'un découpage par groupe ou par stations individuelles doit mieux centrer leur répartition. Ce découpage s'appuie sur les événements intervenus pendant la campagne (escale, interruption d'alimentation électrique de la sonde pour refaire l'extrémité du câble électroporteur, ...). Après ce découpage, l'homogénéité des mesures est vérifiée en comparant, aux stations limites du découpage, les diagrammes  $\theta$ -S de fond.

### 6.3 Bilan de la calibration des profils

Le **tableau III-1** regroupe l'ensemble des coefficients  $C_1$  et  $C_0$  utilisés pour corriger les valeurs de conductivité sur les profils de la campagne. Le tableau indique également pour chaque station ou groupe le nombre d'échantillons considérés pour le calcul, le nombre de ceux retenus par le processus ainsi que la déviation standard qui en résulte pour le groupe considéré.

Pendant la campagne, la salinité a été déterminée sur 7007 échantillons. Le processus de calcul en a validé 6187 soit 88.3% d'entre eux ce qui revient à dire que au niveau de ces échantillons l'écart entre la conductivité de l'échantillon et la conductivité corrigée sur le profil  $\Delta C_R$  est inférieur à 2.8 fois l'écart-type pour la série considérée.

La **figure III-13** représente les écarts obtenus, après recalage des profils de la campagne, au niveau de chaque échantillon validé : ces écarts sont acceptables à toutes les stations et à tous les niveaux de prélèvement. L'écart maximum observé est de 0.006 mmho/cm et concerne le groupe de stations 40 à 107.

Les histogrammes de la **figure III-14** confirment que pour l'ensemble des niveaux de prélèvement la distribution des écarts est correctement centrée. On remarque que dans 44% des cas l'écart est inférieur à 0.001 mmho/cm tandis que pour 88% il est inférieur à 0.003.

Le bilan d'ensemble peut être établi comme suit : **les valeurs de conductivité 'bathysonde' corrigée, comparées à la conductivité des 6187 échantillons validés indiquent un écart quadratique moyen pour l'ensemble de la campagne de 0.0019 mmho.cm.** La valeur obtenue pour l'ensemble de la campagne est conforme à l'objectif fixé par le programme WOCE (0.002 mmho/cm).

Pour faciliter la comparaison avec les résultats obtenus sur les doublets, les histogrammes d'écarts en salinité sont présentés à la **figure III-15** : l'écart-type en salinité est de 0.0021. Cette valeur montre qu'on ne pouvait espérer mieux de la calibration des profils CTD car elle est équivalente à celle obtenue sur les doublets (0.0020).

**Tableau III-1** : Bilan de la calibration des profils de conductivité de la campagne CITHER 3.

Station ou Groupe	Nombre d'échantillons considérés	Nombre d'échantillons retenus par le calcul	Déviation standard (0-5700)	Coefficients	
				C1	C0
0→39	1083	944	0.00209	0.998867	0.0188
40→107	2015	1846	0.00217	0.998700	0.0218
109→120	264	245	0.00216	0.999327	0.0050
121→137	540	483	0.00144	0.999268	0.0055
138	32	31	0.00140	0.999248	0.0055
139→146	256	238	0.00120	0.999149	0.0062
147→149	96	90	0.00196	0.999217	0.0051
150→152	94	88	0.00213	0.999319	0.0067
153→170	519	452	0.00162	0.999349	0.0017
171→177	177	152	0.00131	0.999389	0.0016
178→189	384	329	0.00145	0.999247	0.0052
190→193	127	109	0.00140	0.999250	0.0073
194→243	1420	1180	0.00195	0.999228	0.0059

*N.B.:* Le profil 8 est interrompu à 280 mètres du fond. Le profil 194 est limité à 1000 mètres.

#### 6.4 Vérification des résultats

Les stations 25 et 212 de la campagne CITHER 3 ont été effectuées à la même position géographique que des stations de la campagne CITHER 1. La **figure III-16** présente les diagrammes  $\theta$ -S de fond obtenus à chacune de ces stations. Dans le premier cas, les deux diagrammes de CITHER 1 ne sont pas exactement superposés ce qui indique que ces stations ont été effectuées dans une zone géographique où les caractéristiques de la masse d'eau de fond sont évolutives. Le diagramme  $\theta$ -S obtenu dans cette zone au cours de CITHER 3 présente un décalage compatible avec la variabilité observée à CITHER 1. Dans le deuxième cas, les diagrammes  $\theta$ -S de CITHER 1 et CITHER 3 sont rigoureusement superposés : ceci montre que le jeu de données recueilli sur les deux campagnes est homogène.

Les **figures III-17** et **III-18** montrent la comparaison de diagrammes  $\theta$ -S extraits des campagnes CITHER 3 et SAVE. Les stations choisies ont été effectuées à des positions géographiques proches et sont réparties le long de chacune des deux radiales de CITHER 3. Dans les deux premiers cas, les diagrammes se superposent. Dans les deux autres, on peut admettre que le décalage observé est compatible avec une variabilité des caractéristiques des masses d'eau.

La **figure III-19** présente deux cas de comparaison entre les diagrammes  $\theta$ -S obtenus sur trois campagnes à une même position géographique. Ces positions sont choisies dans une zone géographique dans laquelle la masse d'eau de fond est peu évolutive. Dans les deux cas, la superposition des diagrammes est correcte.

Ces figures révèlent un très bon accord entre les mesures de la campagne CITHER 3 et celles des campagnes CITHER 1, SAVE 2 et OCEANUS 133.

## 7 Calibration des profils d'oxygène dissous

### 7.1 Mode opératoire

La teneur en oxygène dissous OXYC, exprimée en ml/l, est calculée à partir des informations OC et OT transmises par le capteur en utilisant la formule préconisée par Millard (1982).

$$OXYC = soc * OC * OXSAT * e^{oxtc (oxc1 * T + oxc2 (OT - T) + oxpc * P)}$$

OC : courant oxygène	} capteur Beckman	}
OT : température de l'électrolyte		
P: mesure pression corrigée		} transmis par la sonde Neil-Brown
T: température corrigée		

soc, oxpc, oxtc, oxc1, oxc2 : caractéristiques du capteur Beckman

OXSAT : oxygène à saturation calculé par la méthode Benson et Krause (1984)

La méthode utilisée, décrite dans Billant (1985), consiste à ajuster les valeurs d'oxygène dissous (OXYC), calculées par la méthode précédente sur le profil descente, sur la valeur d'oxygène déterminée par voie chimique sur les échantillons (OH) prélevés au cours de la montée. Les mesures de la sonde en cours de descente sont moyennées dans une tranche d'eau de 15 dbars centrée sur la valeur de pression au niveau du prélèvement.

Les coefficients, caractéristiques du capteur Beckman, sont déterminés, pour un ensemble d'échantillons, en utilisant des itérations successives basées sur un principe similaire à celui de la conductivité. Les caractéristiques du capteur sont ainsi déterminées pour une station ou un groupe de stations.

### 7.2 Unités d'oxygène dissous

L'unité utilisée dans la procédure de calibration et dans les représentations graphiques de ce rapport est exprimée en millilitres par litre (ml/l).

La température des échantillons lors de leur fixation en mer a été relevée. On en déduit la densité de l'échantillon, et la teneur en oxygène dissous peut être convertie en micromoles par kilogramme ( $\mu\text{mol/kg}$ ). Les profils de la campagne sont également recalés dans cette unité en utilisant le même découpage par station ou groupe de stations.

Les données d'oxygène dissous du capteur 'bathsonde' sont donc produites dans les deux unités.

### 7.3 Stratégie de regroupement des stations

Une première détermination des 'caractéristiques' du capteur sur l'ensemble des échantillons de la campagne permet d'observer les différentes phases de son comportement. La **figure III-20** présente les résultats de cette calibration globale sous forme d'écart de la valeur d'oxygène mesuré analytiquement sur les échantillons (OH) et la valeur obtenue sur le profil descente de la sonde (OXYC). La distribution des écarts sur cette figure permet de constater que les escales provoquent une modification importante de la réponse du capteur d'oxygène.

Chacune de ces phases doit donc être considérée séparément et des découpages dans chacune d'elles permettent d'obtenir pour chacune des stations de la campagne un profil d'oxygène dissous bien recalé sur les valeurs d'oxygène dissous obtenues par analyse chimique.

### 7.4 Bilan de la calibration des profils

Le **tableau III-2** regroupe l'ensemble des valeurs caractéristiques des coefficients utilisées pour recalibrer les profils de la campagne. Ces tableaux indiquent, pour chaque station ou groupe de stations, le nombre d'échantillons considérés, le nombre de ceux qui sont validés ainsi que la déviation standard dans trois intervalles de pression.

La **figure III-21** montre les écarts finaux, après recalage des profils, entre les valeurs d'oxygène fournies par les échantillons et par la sonde sur le profil descente au niveau du prélèvement. La distribution de ces écarts est bien centrée et acceptable pour chacune des stations de la campagne.

Cette répartition en fonction de la pression montre qu'elle est correcte à tous les niveaux de prélèvements.

**Tableau III-2:** Bilan de la calibration des profils d'oxygène dissous de la campagne CITHER 3

Station ou Groupe	Nombre d'échantillons considérés	Nombre d'échantillons retenus par le calcul	Déviation standard			Coefficients			
			kk	0-1000	1000-5700	SOC	OXPC	OXTC	OXC2
1→6	105	91	0.051	0.057	0.039	0.0524	0.000129	-0.0346	0.339
7	30	28	0.024	0.027	0.024	0.0492	0.000141	-0.0264	0.742
8→10	90	84	0.032	0.037	0.030	0.0483	0.000150	-0.0265	0.765
11→13	90	77	0.025	0.033	0.023	0.0493	0.000147	-0.0277	0.605
14→16	90	81	0.030	0.050	0.025	0.0498	0.000147	-0.0278	0.556
17-18	60	52	0.027	0.034	0.025	0.0502	0.000146	-0.0282	0.690
19→21	90	80	0.033	0.050	0.028	0.0494	0.000147	-0.0261	0.825
22→27	179	155	0.033	0.046	0.028	0.0500	0.000148	-0.0280	0.633
28→39	357	301	0.032	0.046	0.024	0.0506	0.000144	-0.0281	0.676
40	30	28	0.019	0.021	0.018	0.0500	0.000145	-0.0278	0.917
41	30	27	0.052	0.076	0.033	0.0496	0.000151	-0.0272	0.696
42	29	26	0.020	0.023	0.019	0.0502	0.000146	-0.0269	0.793
43→100	1721	1573	0.039	0.053	0.029	0.0511	0.000144	-0.0291	0.781
101	30	28	0.032	0.043	0.025	0.0533	0.000150	-0.0311	0.653
102→107	178	163	0.040	0.048	0.035	0.0557	0.000142	-0.0329	0.695
109	32	28	0.026	0.040	0.021	0.0557	0.000154	-0.0275	0.642
110→120	233	200	0.043	0.060	0.031	0.0567	0.000138	-0.0298	0.767
121→153	989	892	0.031	0.044	0.026	0.0558	0.000141	-0.0302	0.811
138	32	31	0.037	0.069	0.023	0.0541	0.000145	-0.0291	0.957
147	32	32	0.029	0.054	0.015	0.0545	0.000144	-0.0306	0.744
154→162	272	248	0.035	0.050	0.029	0.0545	0.000142	-0.0298	0.709
163→170	214	186	0.035	0.051	0.028	0.0588	0.000131	-0.0299	0.849
171→215	1374	1224	0.032	0.044	0.028	0.0579	0.000133	-0.0286	0.676
216→230	429	370	0.029	0.037	0.026	0.0559	0.000138	-0.0276	0.779
231→243	317	285	0.040	0.049	0.035	0.0569	0.000135	-0.0279	0.673

*N.B.: Le profil 8 est interrompu à 280 mètres du fond. Le profil 194 est limité à 1000 mètres.*

Les histogrammes de la [figure III-22](#) confirment que la distribution est correctement centrée pour l'ensemble des niveaux de prélèvement et plus particulièrement aux pressions supérieures à 1000 dbars.

Pour l'ensemble de la campagne CITHER 3, 6290 échantillons parmi les 7033 analysés, soit 89.4%, ont été utilisés et validés pour recalibrer les profils 'bathysonde' d'oxygène dissous. Les écarts en oxygène sont inférieurs à 0.025 ml/l dans 60.2% des cas et inférieurs à 0.075 ml/l pour 95.5%, ceci donne une déviation standard de 0.035 ml/l.

En ne considérant que la partie de profil d'oxygène supérieure à 980 dbars, soit 4644 échantillons, les écarts sont inférieurs à 0.025 ml/l pour 68.5% et inférieurs à 0.075 ml/l pour 98.2%. L'écart quadratique moyen est réduit à 0.028 ml/l.

L'histogramme des écarts finaux exprimés en micromole/kg est présenté sur la [figure III-23](#). Dans cette unité, la déviation standard est de 1.5µmole/kg pour la totalité du profil, elle est réduite à 1.2 µmole/kg pour la partie supérieure à 980 dbars.

## 7.5 Vérification des résultats

Les comparaisons en oxygène dissous sont effectuées aux mêmes stations et campagnes que celles utilisées au chapitre précédent (paragraphe 6.4).

La [figure III-24](#) présente une comparaison des profils de CITHER 1 et CITHER 3. Dans les deux cas, on peut faire les constatations suivantes :

- les profils de CITHER 3 sont bien calés sur les valeurs d'oxygène mesurées sur les échantillons,
- un décalage de l'ordre de 0.1 ml/l, à pression supérieure à 2000 dbars, est observé entre les profils des deux campagnes.

Dans les [figures](#) suivantes [III-25](#), [III-26](#) et [III-27](#), les profils et les mesures d'oxygène dissous de la campagne CITHER 3 sont comparés aux valeurs d'oxygène dissous mesurées sur les échantillons et extraites des différentes campagnes SAVE. Ces figures confirment que les profils de CITHER 3 sont bien calés sur les mesures chimie de la campagne et que les valeurs de celles-ci sont très proches des valeurs mesurées lors des différentes campagnes SAVE.

En conclusion, on peut supposer que les décalages observés sur la [figure III-24](#), entre CITHER 1 et CITHER 3, correspondent à une réalité. Les trois figures suivantes prouvent que dans différentes autres zones géographiques les mesures d'oxygène dissous de la campagne CITHER 3 ('bathysonde' et 'bouteilles') sont en très bon accord avec les mesures des campagnes SAVE.



## 8 Bibliographie

- Benson, B.B. and D. Krause, Jr., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29(3), 620-632.
- Billant, A., 1985. Calibration des mesures d'une sonde CTD-O<sub>2</sub> Neil-Brown. Rapport Scientifique et Technique de l'IFREMER, n°1.
- Billant, A., 1990. Evaluation des thermomètres et pressiomètres SIS. Rapport interne de l'IFREMER, DRO-90.01/EO/BREST.
- Groupe CITHER 1, 1994. Campagne CITHER 1. N/O L'Atalante (2 janvier – 19 mars 1993). Recueil de données. Volume 2 : CTD-O<sub>2</sub>. Rapport Interne LPO 94-04.
- Groupe CITHER 2, 1995. Campagne CITHER 2. N/O Maurice Ewing (4 janvier – 21 mars 1994). Recueil de données. Volume 2 : CTD-O<sub>2</sub>. Rapport Interne LPO 95-04.
- Millard, R.C., 1982. CTD calibration and data processing techniques at WHOI using the 1978 practical salinity scale. International STD Conference and Workshop, San Diego (8-11 February 1982).
- South Atlantic Ventilation Experiment (SAVE). Chemical, Physical and CTD Data Report. Scripps Institution of Oceanography, SIO Reference 92-2 and 92-10. April 1992.
- UNESCO, 1981. Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale, 1978. UNESCO Technical Papers in Marine Science, n°37, 144 p.
- WOCE Operations Manual – Volume 3 : The Observational Programme Section 3.1 WOCE Hydrographic Programme – Part 3.1.3 : WHP Operations and Methods. WOCE Report n°68/91 – July 1991.

**IV Listings et figures des paramètres 'bathysonde'**  
(voir l'état)

**Remarque :**

- 1/Les mesures d'oxygène dissous ont été lissées verticalement sur 11 dbar pour éliminer l'effet de la houle.
- 2/Les mesures de salinité et d'oxygène dissous déduites des analyses des échantillons d'eau de mer seront trouvées dans le volume 3 du recueil de données CITHER 3.

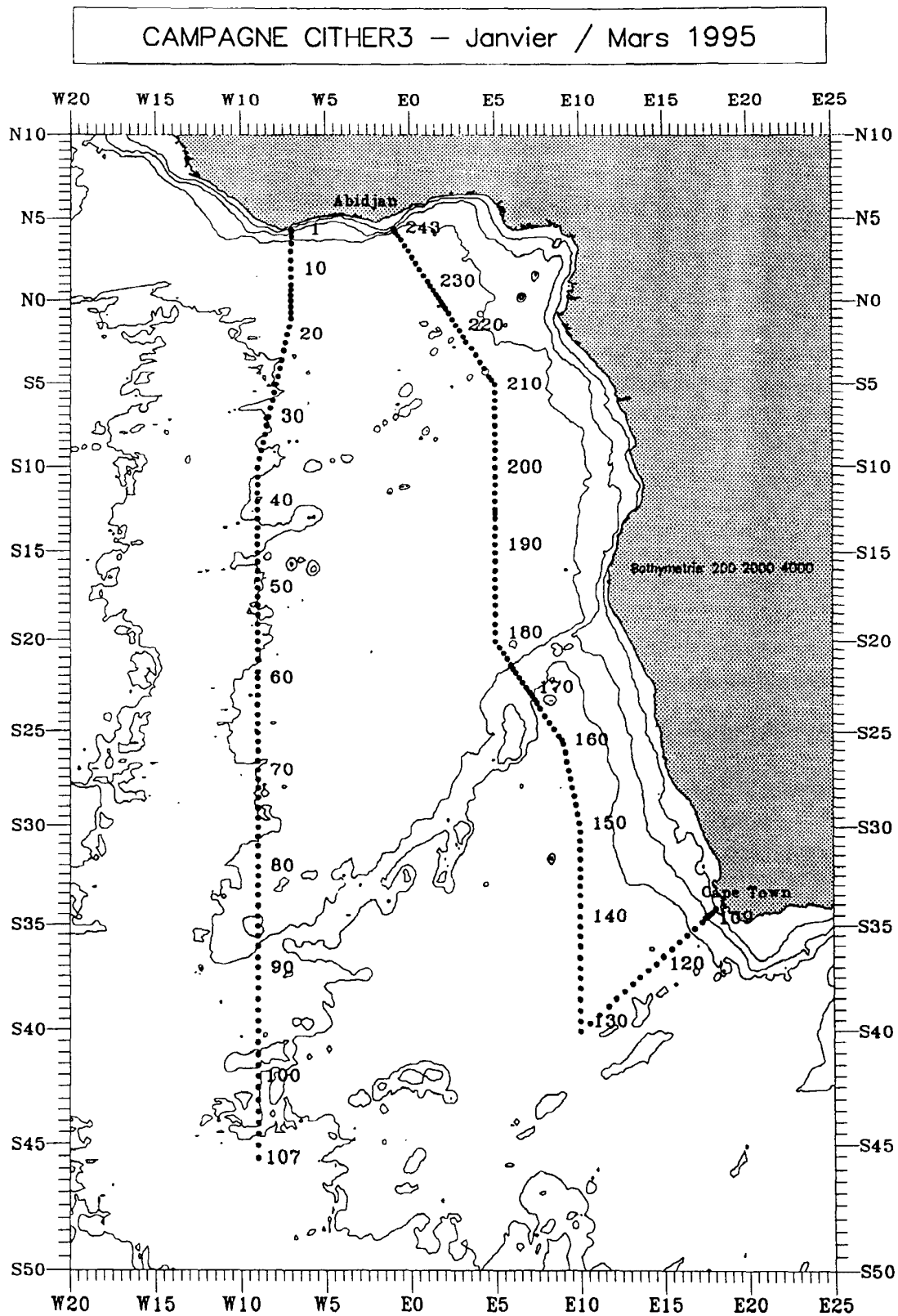


Figure III-1: Position géographique des 242 stations de la campagne CITHER 3.

## Campagne CITHER 3

Répartition des prélèvements

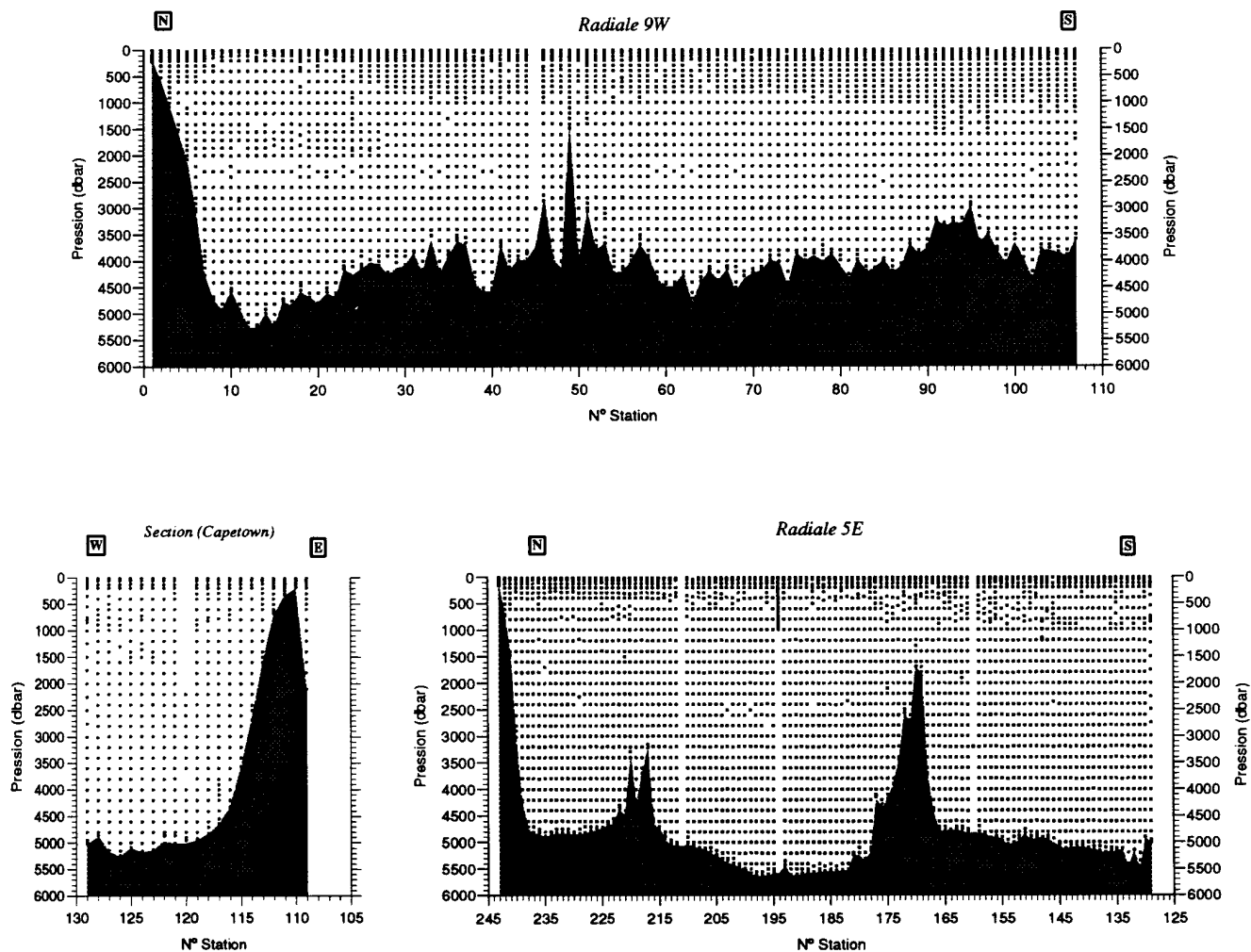


Figure III-2: Coupes synoptiques indiquant le niveau des prélèvements à chaque station de la campagne CITHER 3.

*Campagne CITHER 3*

Répartition des écarts entre les doublets pour la Salinité

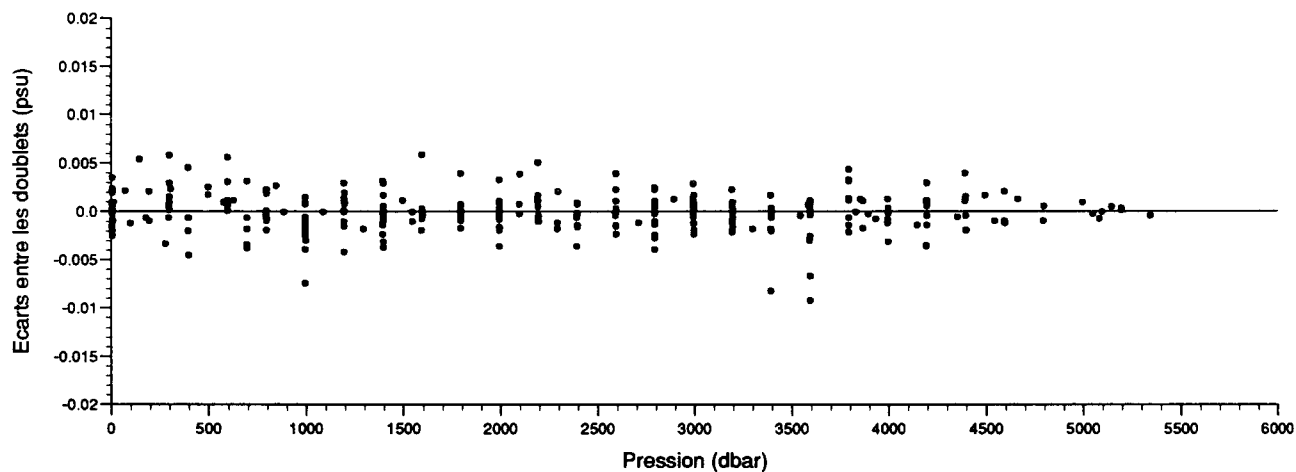
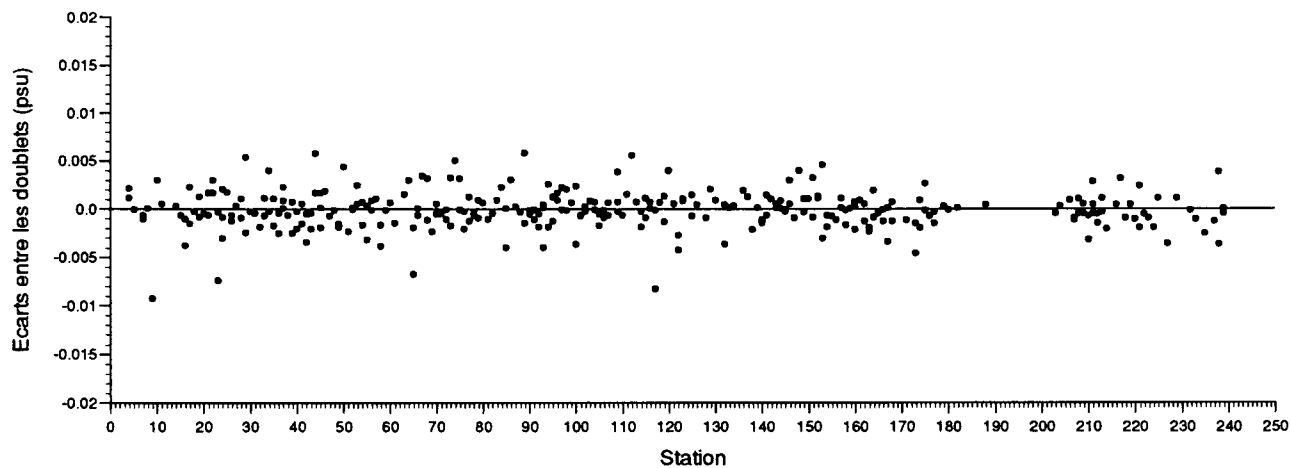


Figure III-3: Ecart de salinité entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
a) en fonction du numéro de station à laquelle a été réalisé le doublet,  
b) en fonction de la pression à laquelle a été réalisé le doublet.

### Campagne CITHER 3

#### Répartition des doublets en Salinité

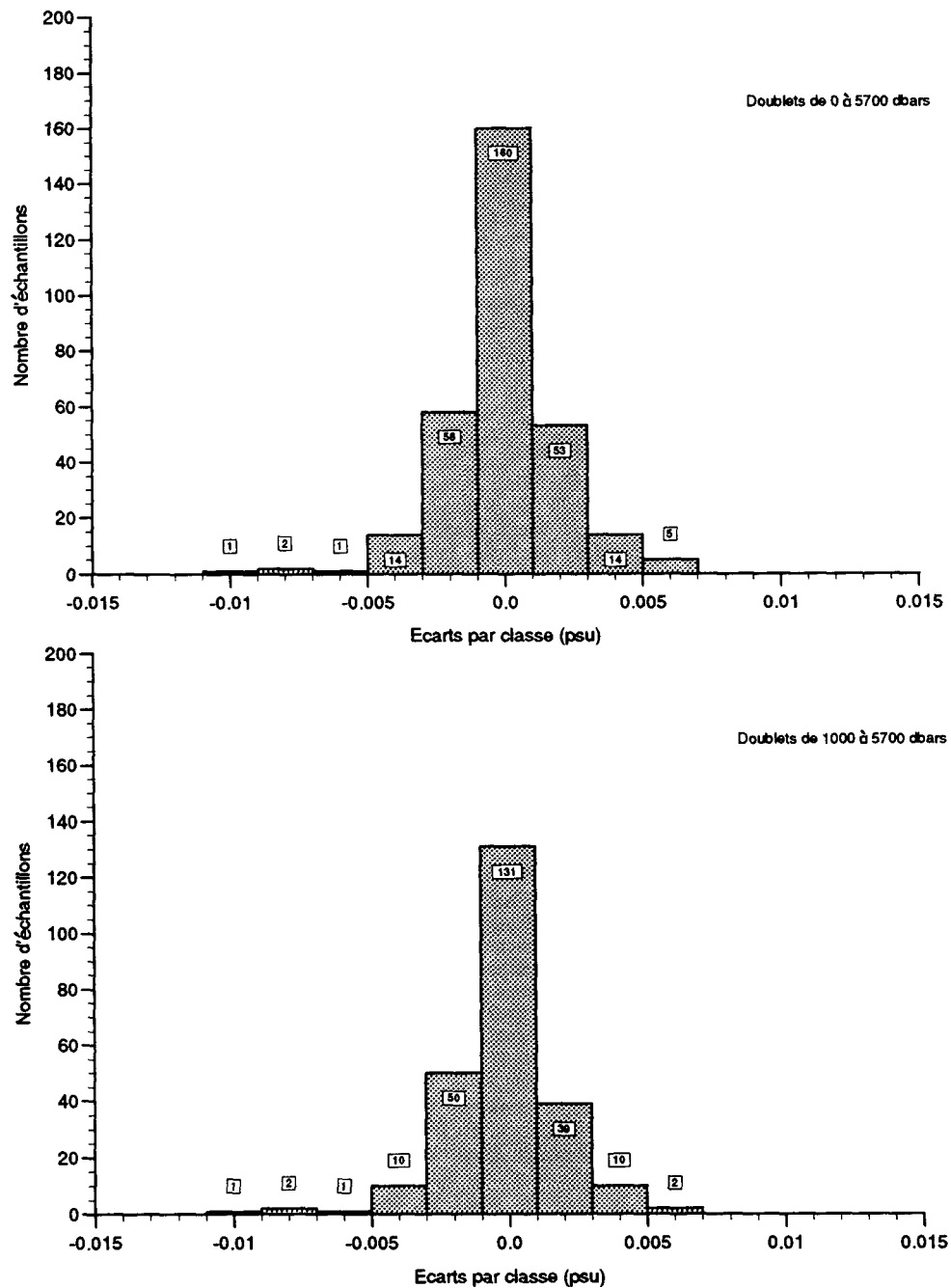


Figure III-4: Histogramme des écarts de salinité:  
 a) pour les 308 doublets de la campagne,  
 b) pour les 246 doublets réalisés à pression supérieure à 980 dbars.

## Campagne CITHER 3

Répartition des écarts entre les doublets pour l'Oxygène

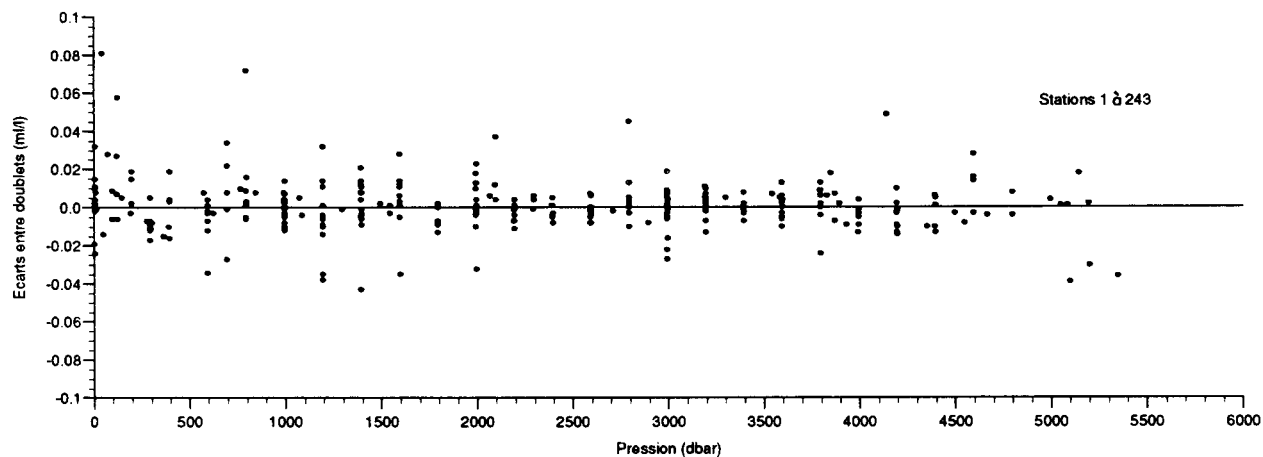
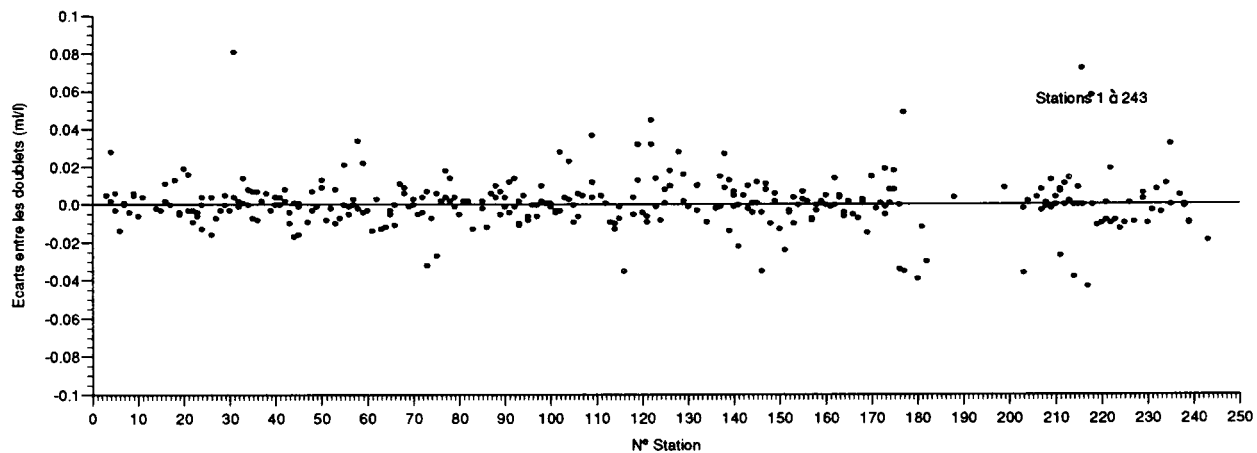


Figure III-5: Écarts en oxygène entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
a) en fonction du numéro de station à laquelle a été réalisé le doublet,  
b) en fonction de la pression à laquelle a été réalisé le doublet.

## Campagne CITHER 3

### Répartition des doublets en Oxygène

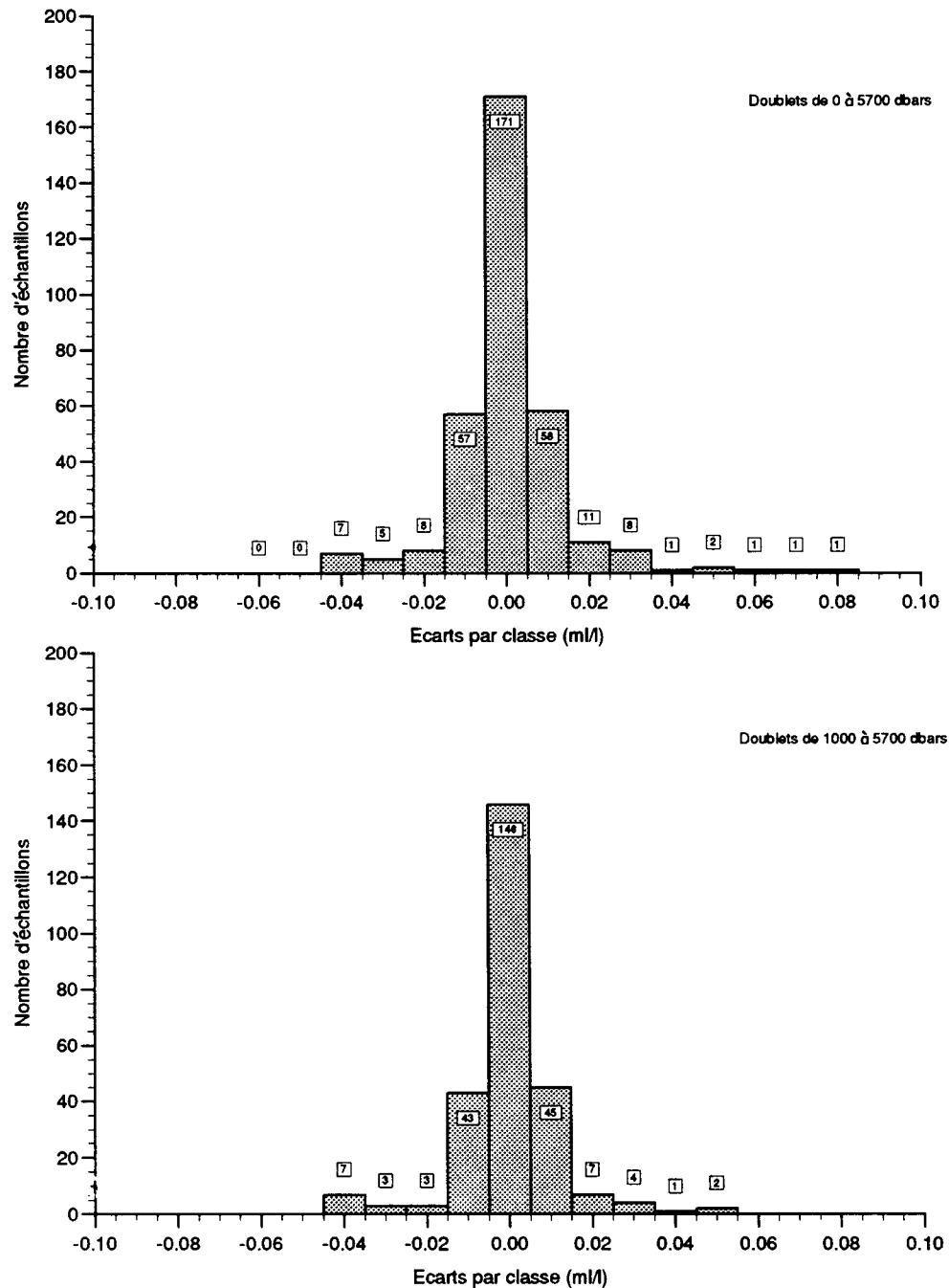


Figure III-6: Histogramme des écarts en oxygène:  
 a) pour les 331 doublets de la campagne,  
 b) pour les 261 doublets réalisés à pression supérieure à 980 dbars.



## Campagne CITHER 3

Etalonnage du capteur de pression à 20° C

Sonde NEIL-BROWN 2782

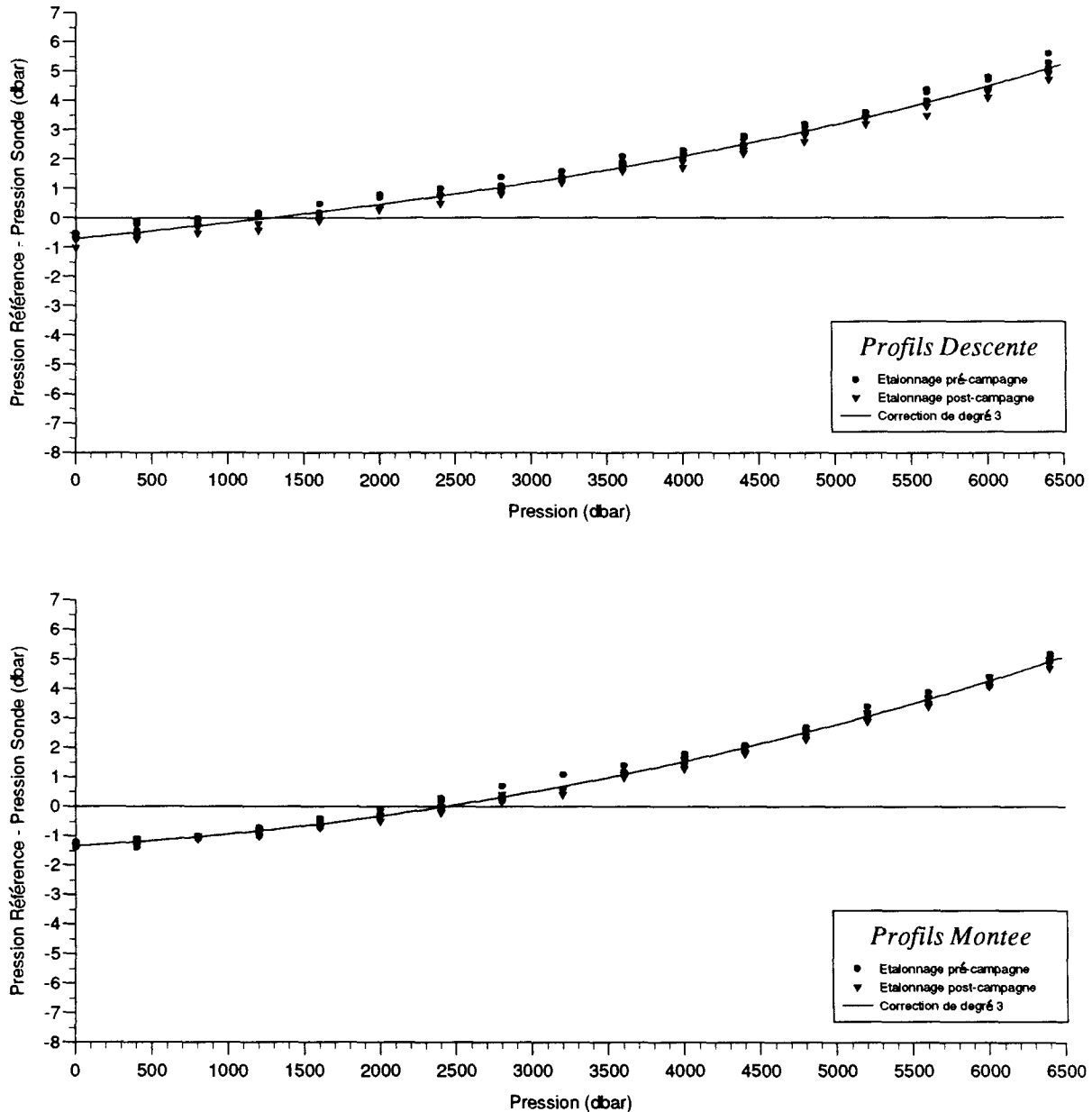


Figure III-7: Répartition des écarts, tous les 400 dbars, entre la pression de référence et la pression indiquée par le capteur Neil-Brown (sonde 2782) lors de l'étalonnage pré- et post- campagne à la température de 20°C:

- cycles montée en pression (profil descente),
- cycles descente en pression (profil montée).

La courbe de degré 3 qui réduit ces écarts est représentée.

## Campagne CITHER 3

Correction de l'indication du capteur de pression

Sonde NEIL-BROWN 2782

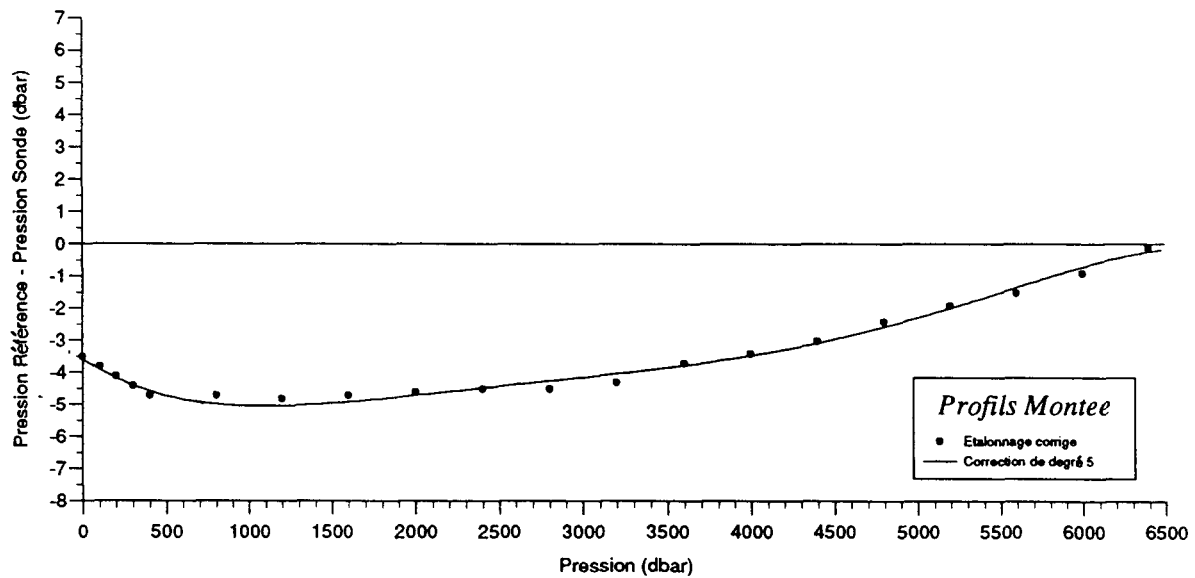
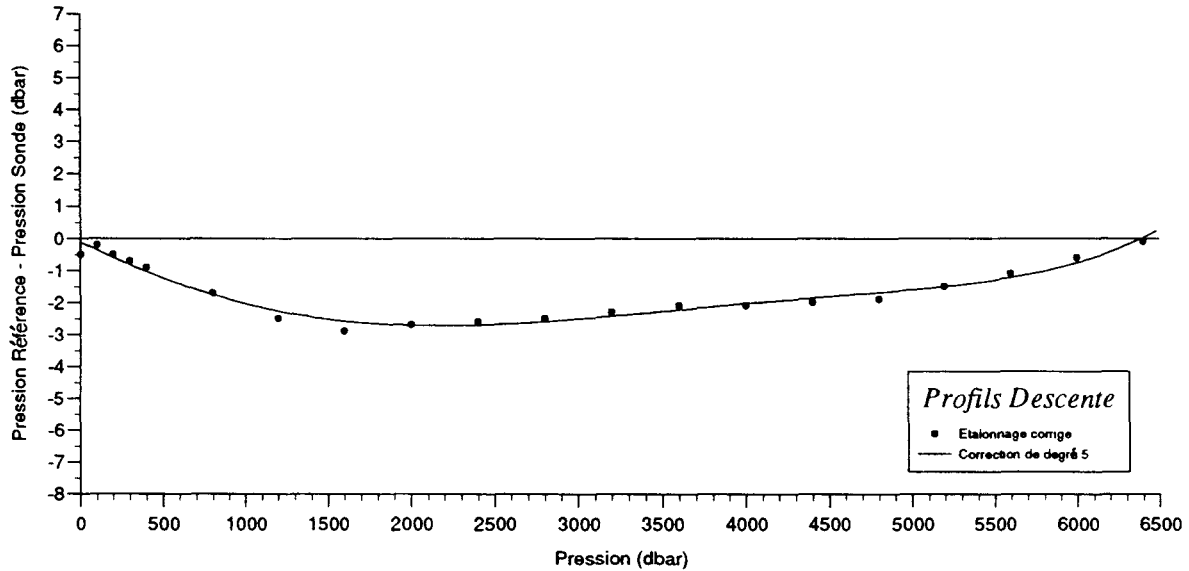


Figure III-8: Ecart, tous les 400 dbars, entre la pression de référence et la pression indiquée par le capteur Neil-Brown (sonde 2782) après correction de la linéarité du capteur à 20° (figure III-7), de l'influence de température statique et de l'effet dynamique de température.

a) montée en pression (profil descente),

b) descente en pression (profil montée).

La courbe de degré 5 qui corrige la pression sur les profils est représentée.

## Campagne CITHER 3

Ecarts entre longueur de câble filé et  
profondeur déduite du capteur de pression Neil-Brown

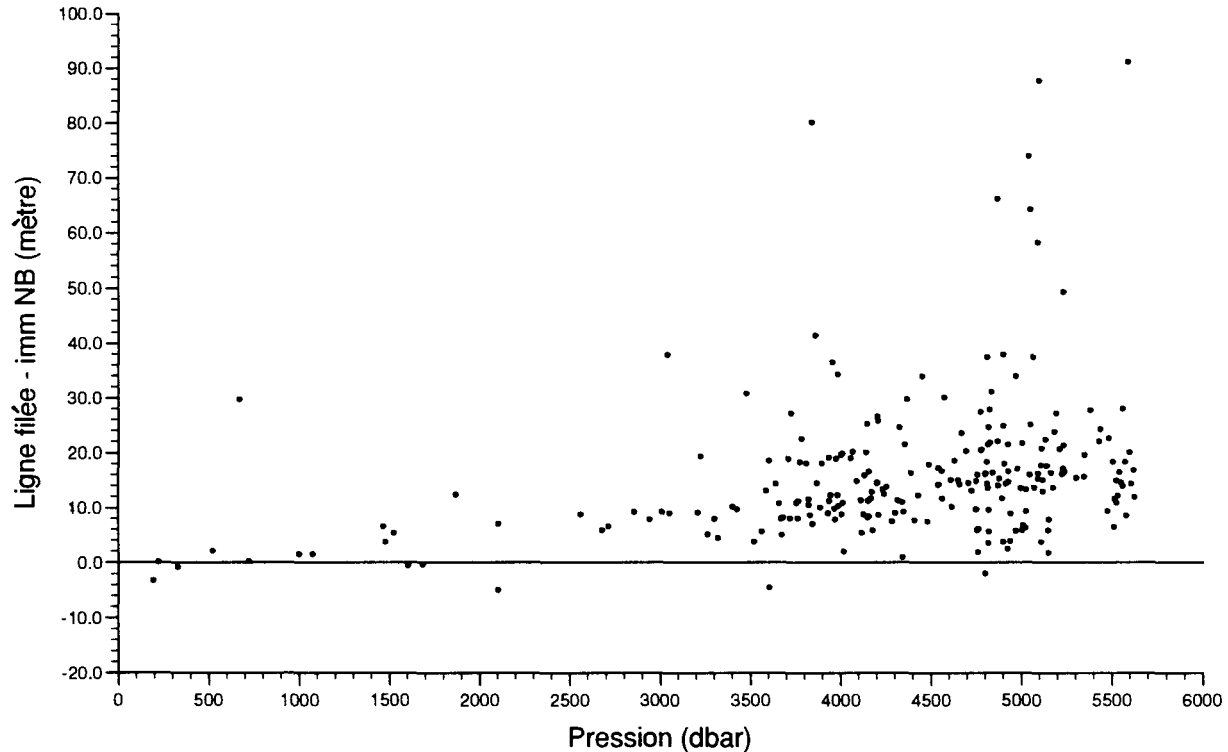


Figure III-9: Ecarts, en mètres, à chaque station, entre la longueur de câble filé et l'immersion du capteur de pression Neil-Brown (après corrections) en fin de profil descente. Quelle que soit la profondeur, lorsque le câble est rigoureusement vertical, les deux valeurs sont égales.

*Campagne CITHER 3*

Etalonnage du capteur de température pour la sonde Sonde NEIL-BROWN 2782

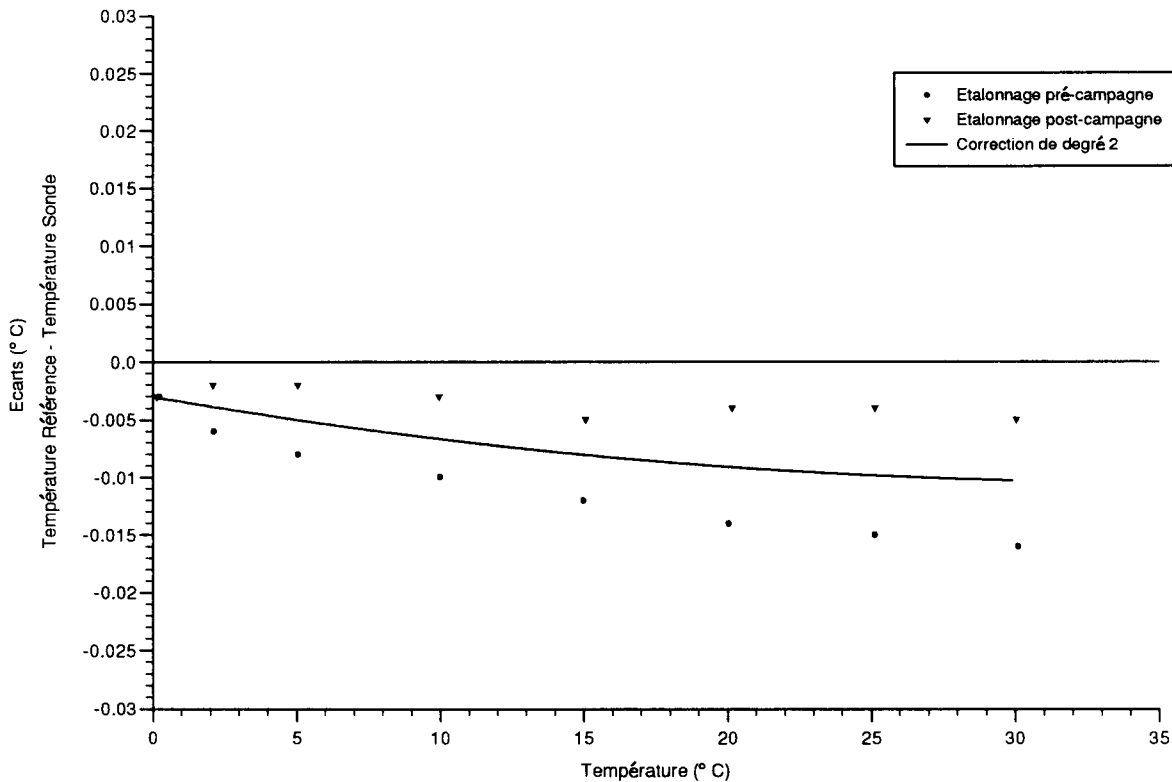


Figure III-10: Ecart entre la température de référence et la température indiquée par le capteur Neil-Brown lors de l'étalonnage pré- et post- campagne.  
La courbe de degré 2 qui corrige la température sur les profils est représentée.

## Campagne CITHER 3

Ecarts entre la lecture des thermomètres SIS  
et l'indication du capteur de température Neil-Brown

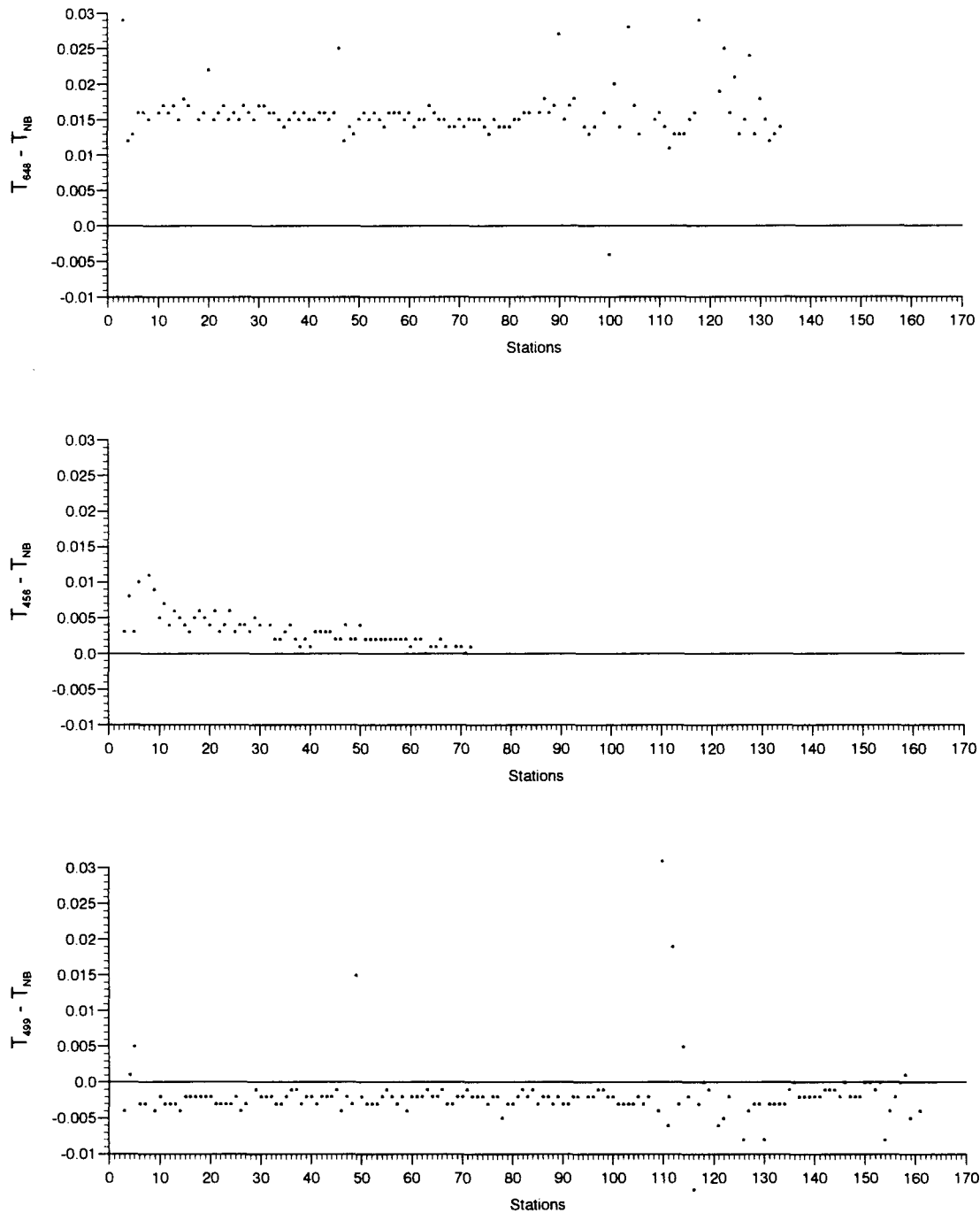


Figure III-11: Ecarts obtenus, à chaque station, entre la lecture des 3 thermomètres SIS, et la température indiquée par la sonde Neil-Brown: la température est inférieure à 3°C. Pendant la durée de fonctionnement, les écarts restent constants à chaque niveau d'observation.

*Campagne CITHER 3*

Répartition des écarts en Conductivité  
avant recalage des profils CTD

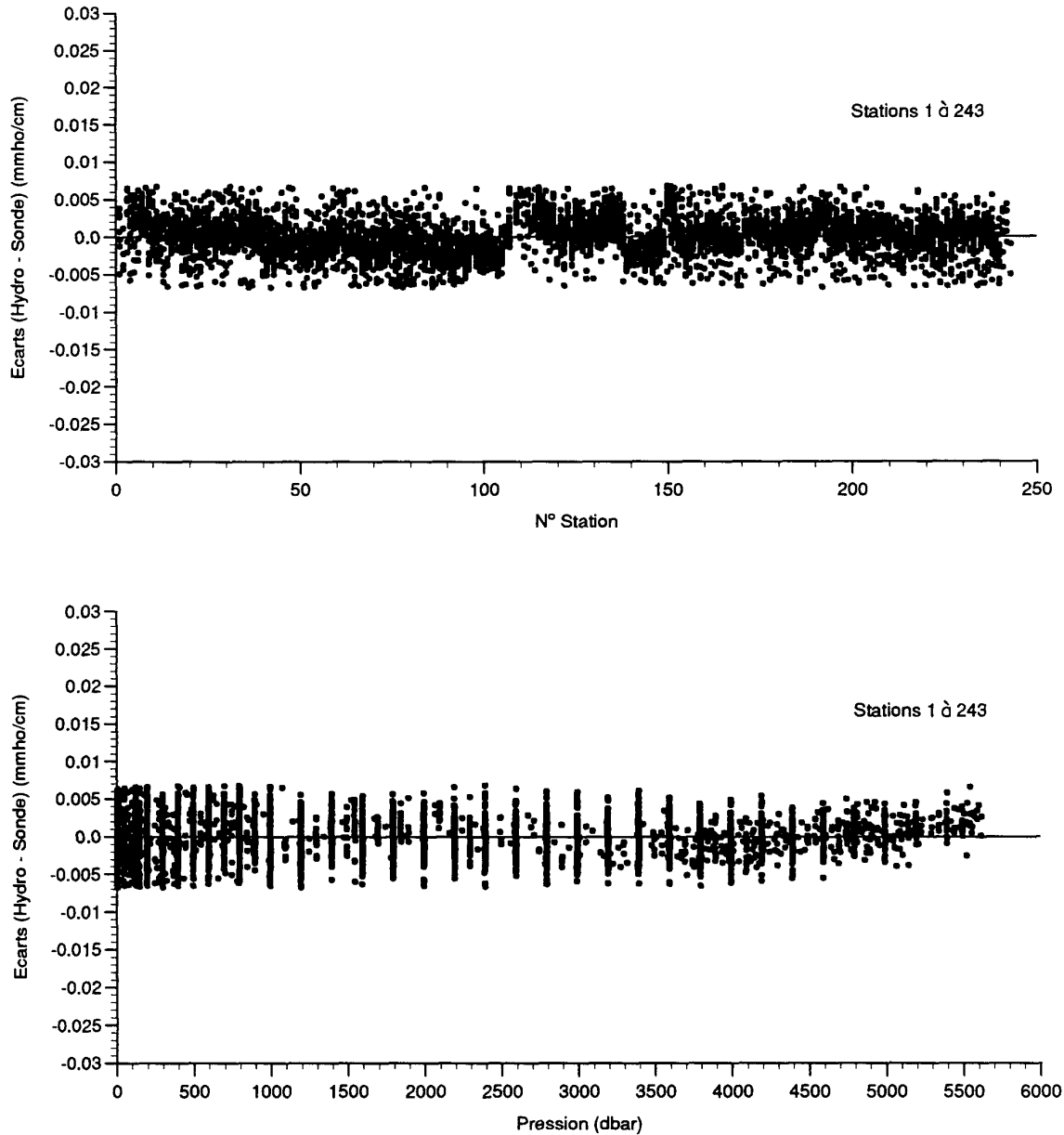


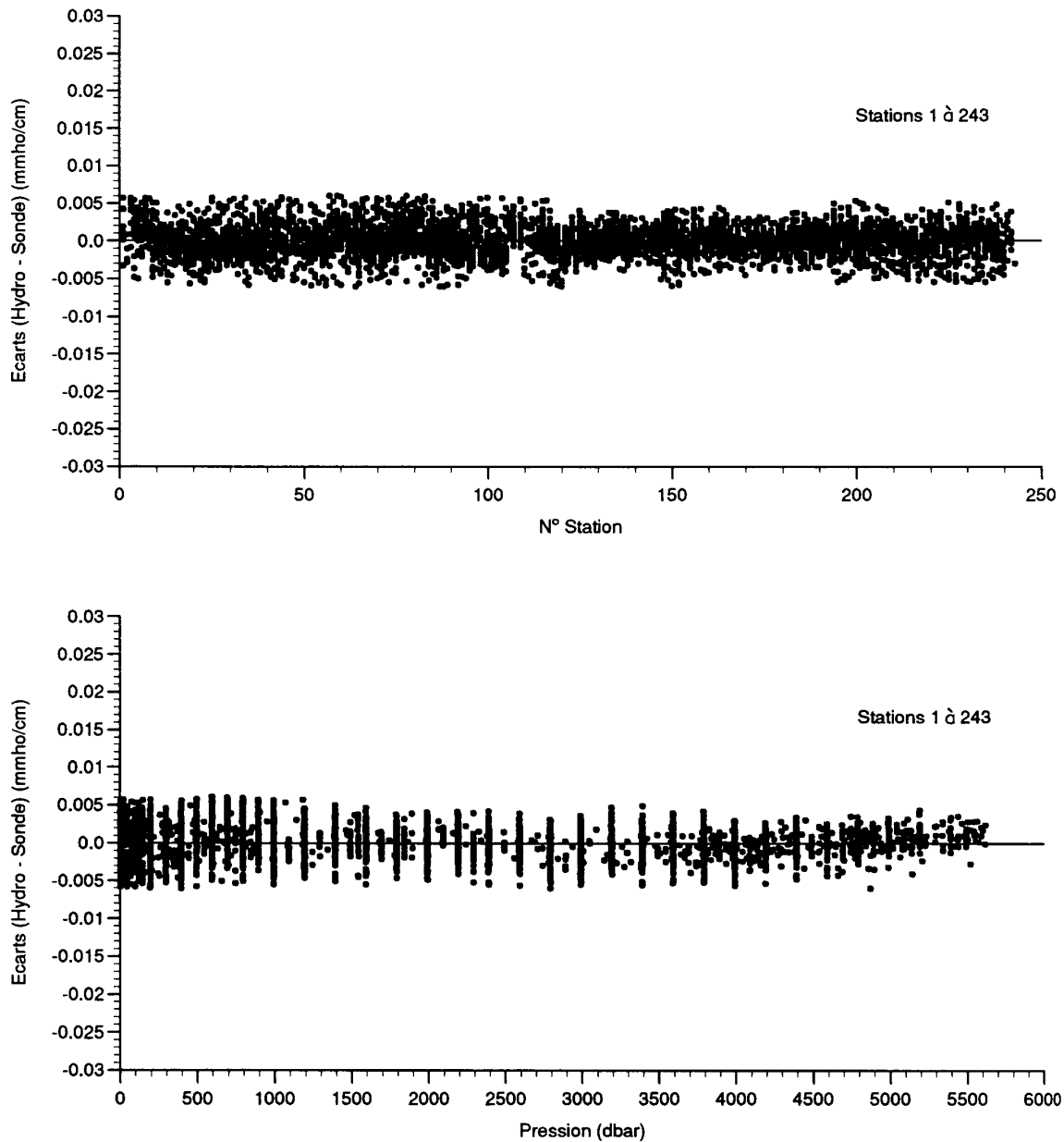
Figure III-12: Ecart entre la conductivité des échantillons et la conductivité 'bathysonde', au niveau du prélèvement:

- en fonction du numéro de la station concernée,
- en fonction de la pression au niveau du prélèvement.

Ces écarts sont le résultat d'une calibration effectuée sur l'ensemble des échantillons de la campagne.

*Campagne CITHER 3*

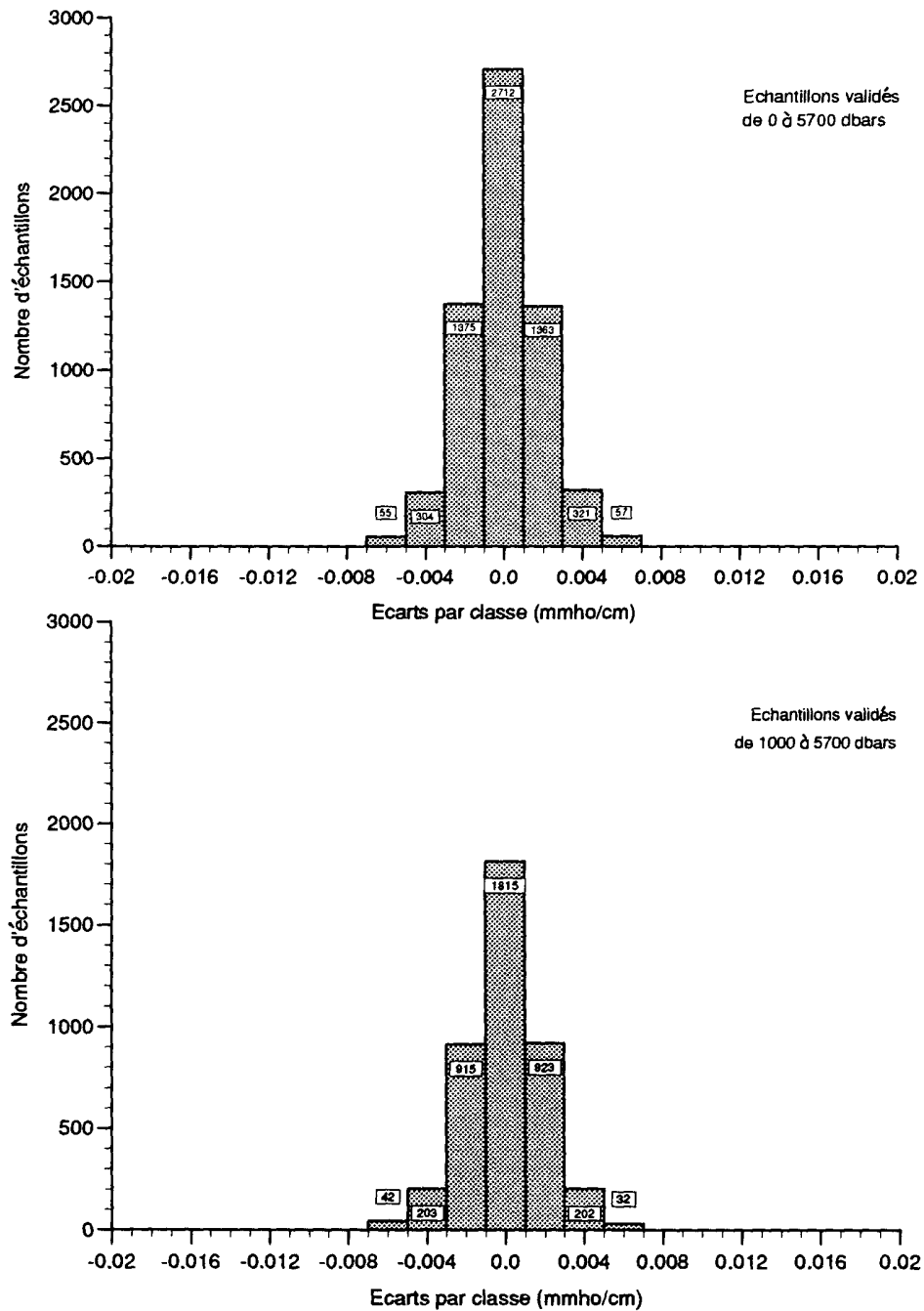
Répartition des écarts en Conductivité  
après recalage des profils CTD



**Figure III-13:** Ecarts entre la conductivité des 6187 échantillons validés et la conductivité 'bathysonde', au niveau du prélèvement, après recalage par station ou groupe de stations:  
a) en fonction du numéro de la station concernée,  
b) en fonction de la pression au niveau du prélèvement.

## Campagne CITHER 3

Répartition des écarts en Conductivité (Hydro - Sonde)



**Figure III-14:** Histogrammes des écarts entre la conductivité des échantillons et la conductivité 'bathysonde', au niveau du prélèvement, après recalage:  
 a) pour la totalité des 6187 échantillons validés sur la campagne,  
 b) pour les 4132 échantillons validés et prélevés à pression supérieure à 980 dbars.



## Campagne CITHER 3

Répartition des écarts en Salinité (Hydro - Sonde)

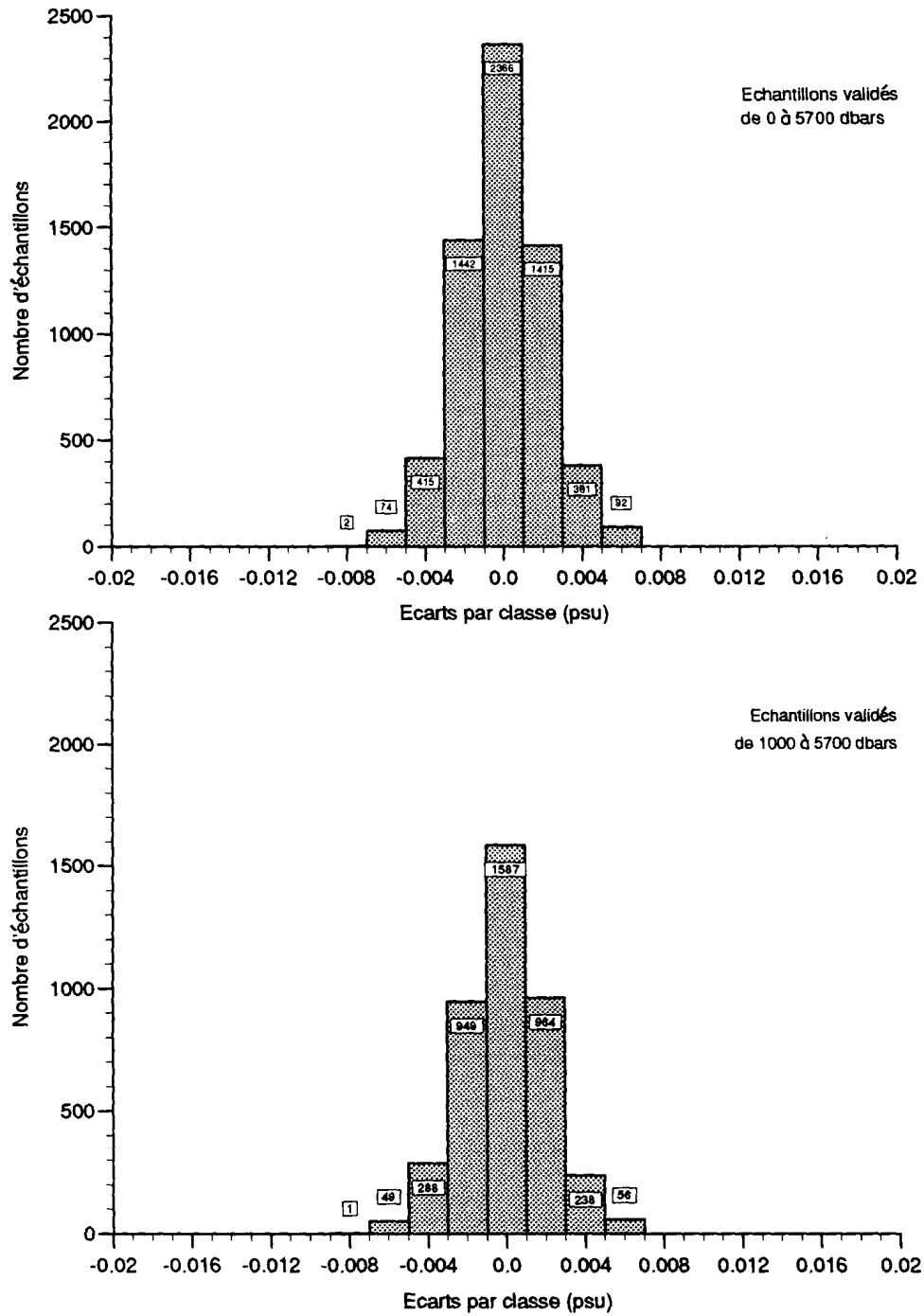
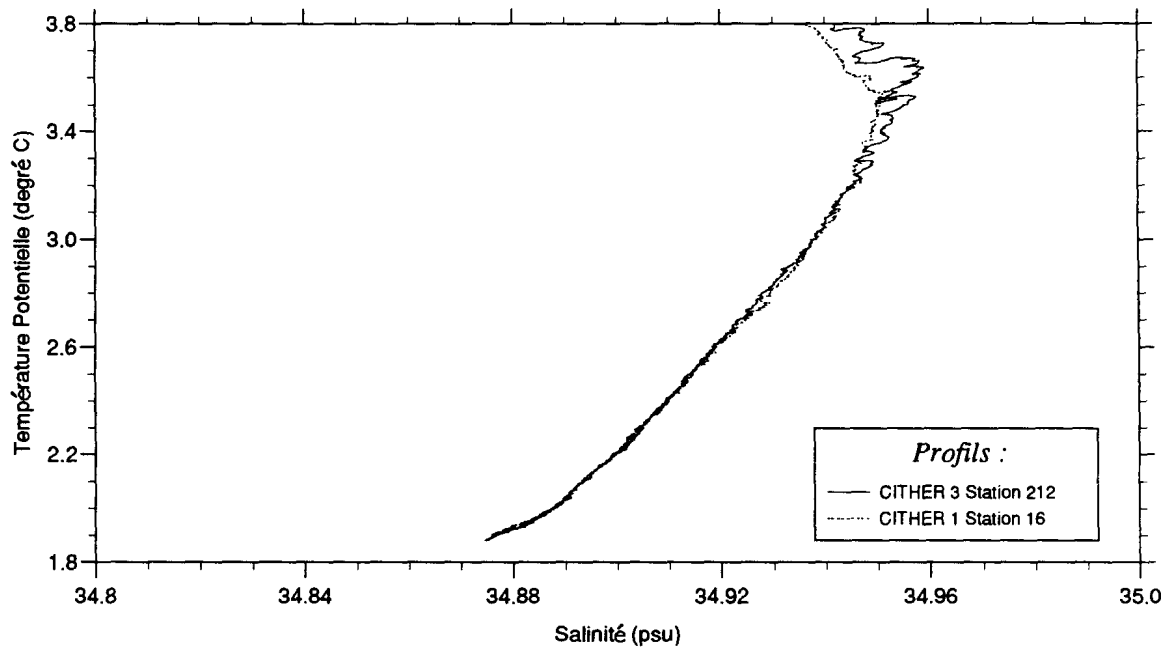
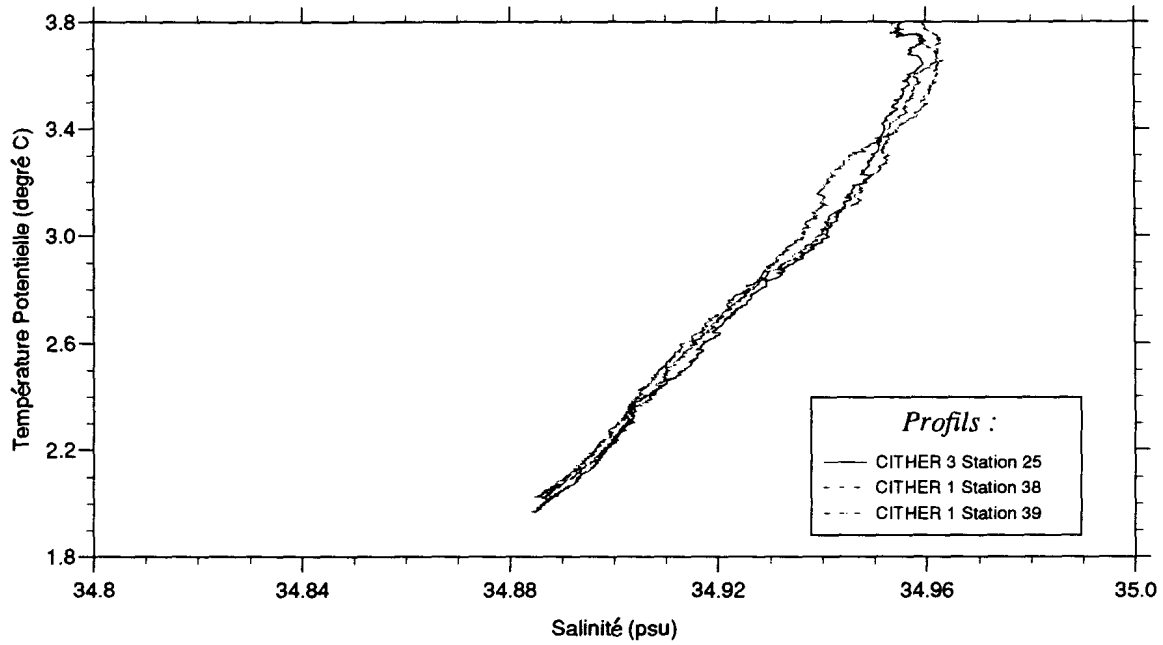


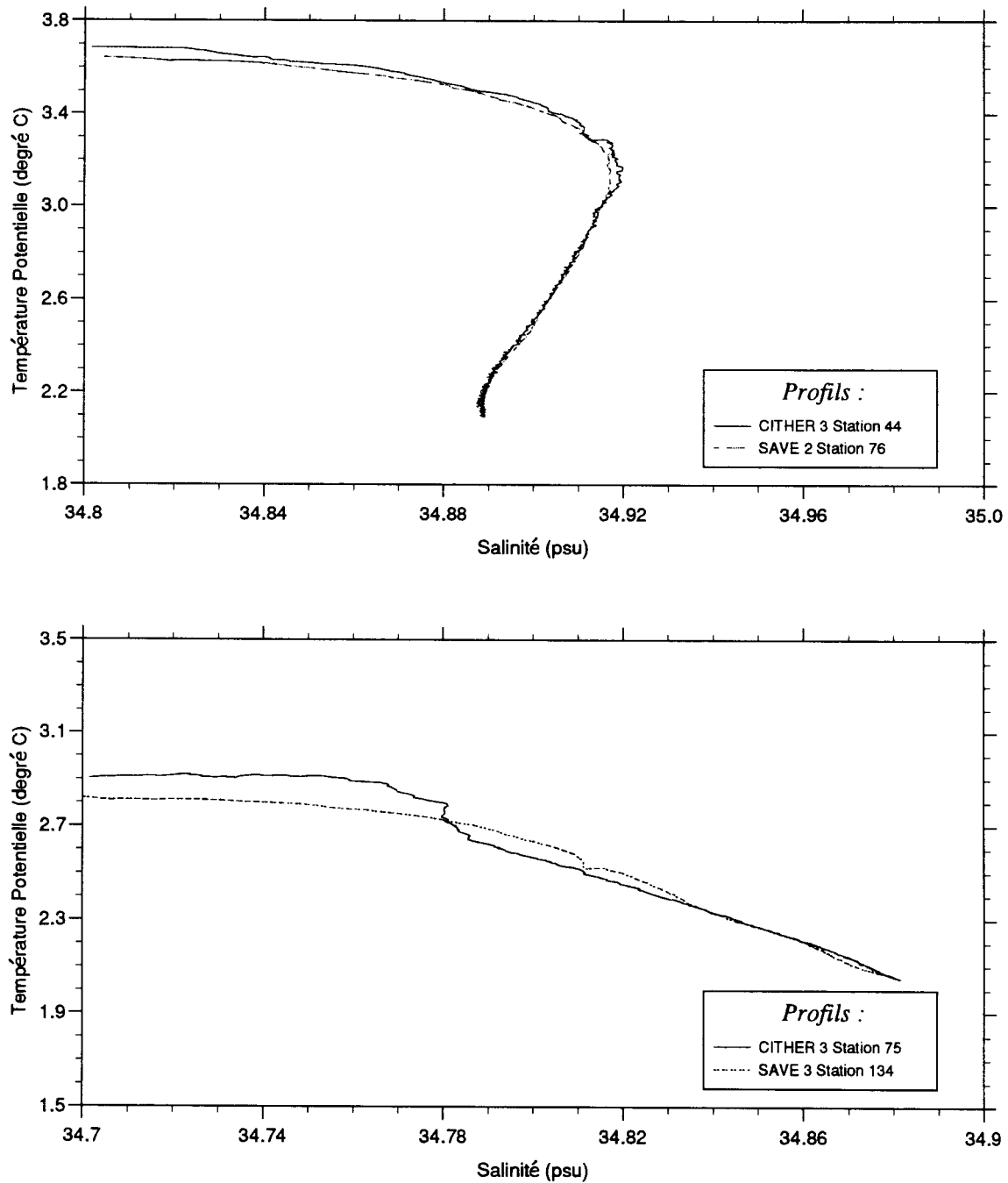
Figure III-15: Même légende que figure III-14 pour les écarts en salinité.

## Diagrammes $\theta$ -S



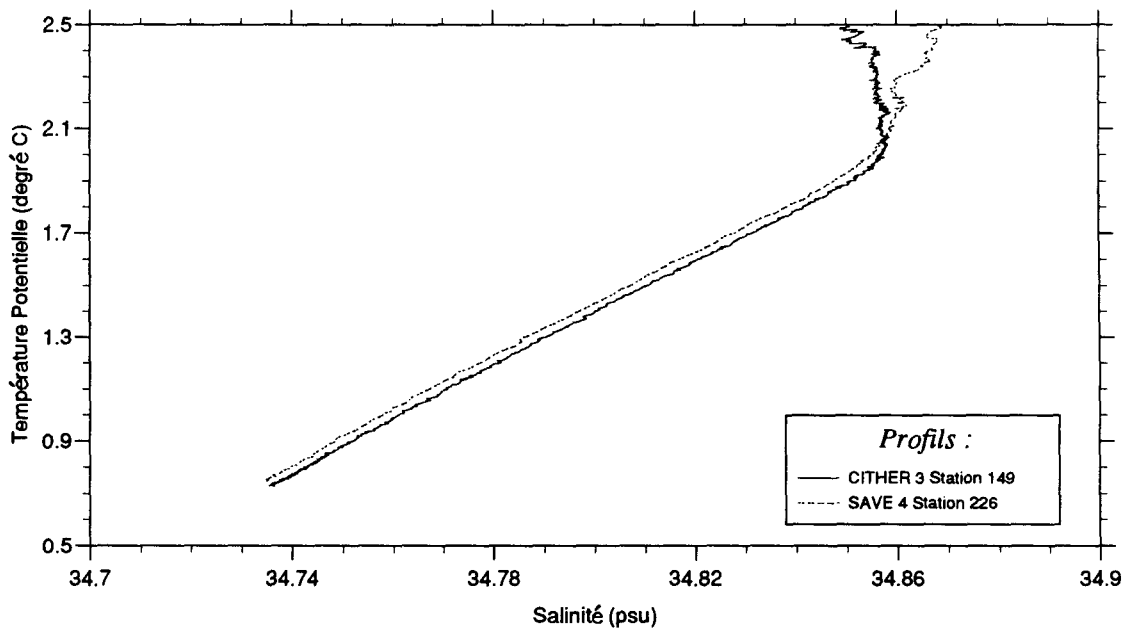
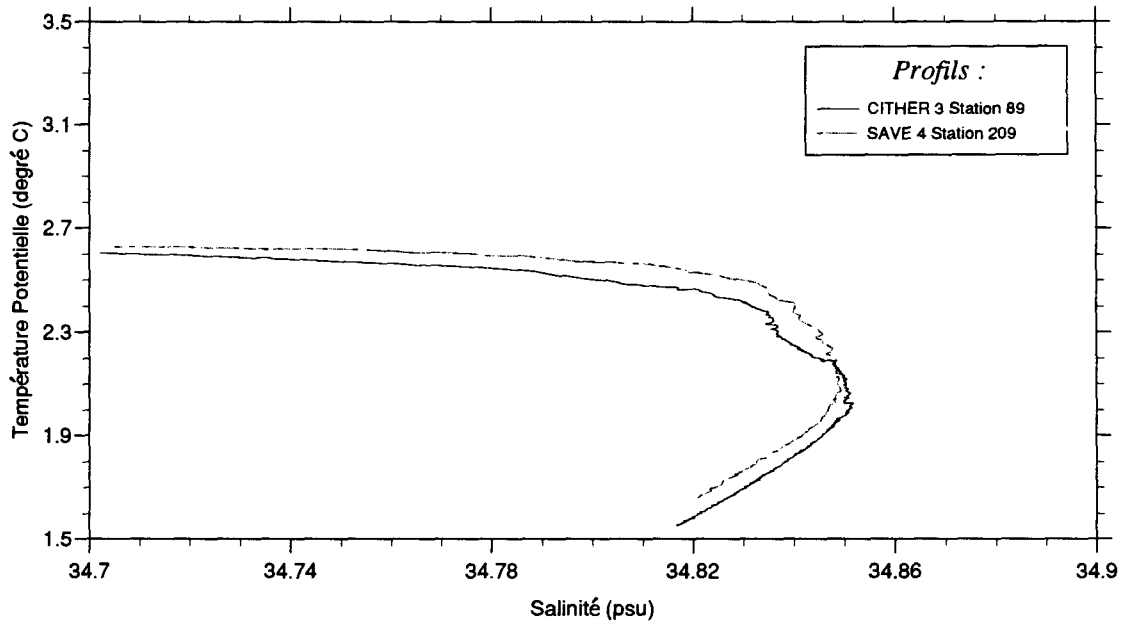
**Figure III-16:** Comparaison de diagrammes theta-S tracés d'après les données de la campagne CITHER 3 et CITHER 1. Dans les deux cas, les stations ont été réalisées à la même position géographique.

## Diagrammes $\theta$ -S



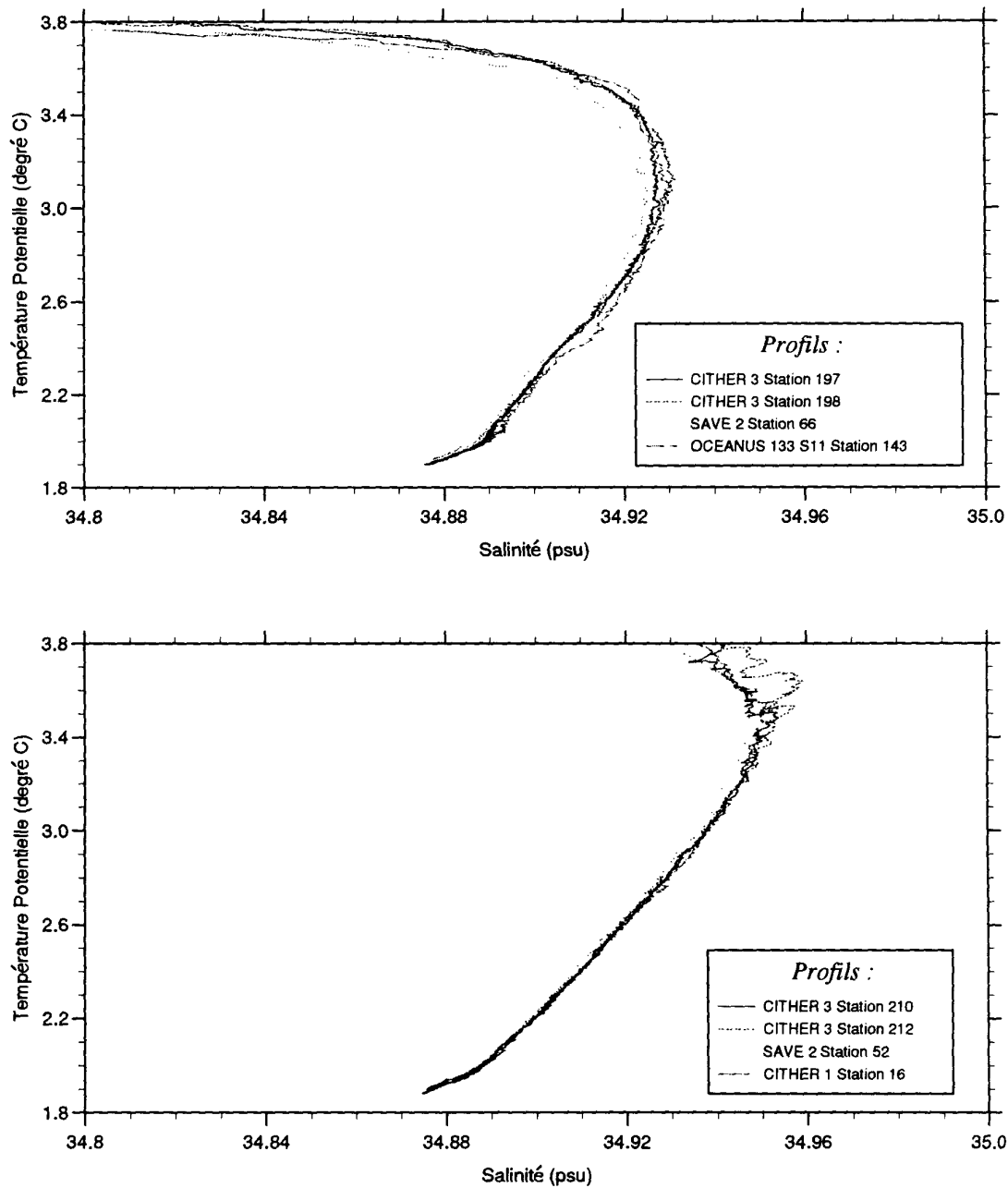
**Figure III-17:** Comparaison de diagrammes theta-S de la campagne CITHER 3 avec les données des campagnes SAVE obtenues à une position géographique proche:  
 a) station 44 de CITHER 3 et station 76 de SAVE 2 (profil CTD),  
 b) station 75 de CITHER 3 et station 134 de SAVE 3 (profil CTD).

## Diagrammes $\theta$ -S



**Figure III-18:** Comparaison de diagrammes theta-S de la campagne CITHER 3 avec les données des campagnes SAVE obtenues à une position géographique proche:  
 a) station 89 de CITHER 3 et station 209 de SAVE 4 (profil CTD),  
 b) station 149 de CITHER 3 et station 226 de SAVE 4 (profil CTD).

## Diagrammes $\theta$ -S

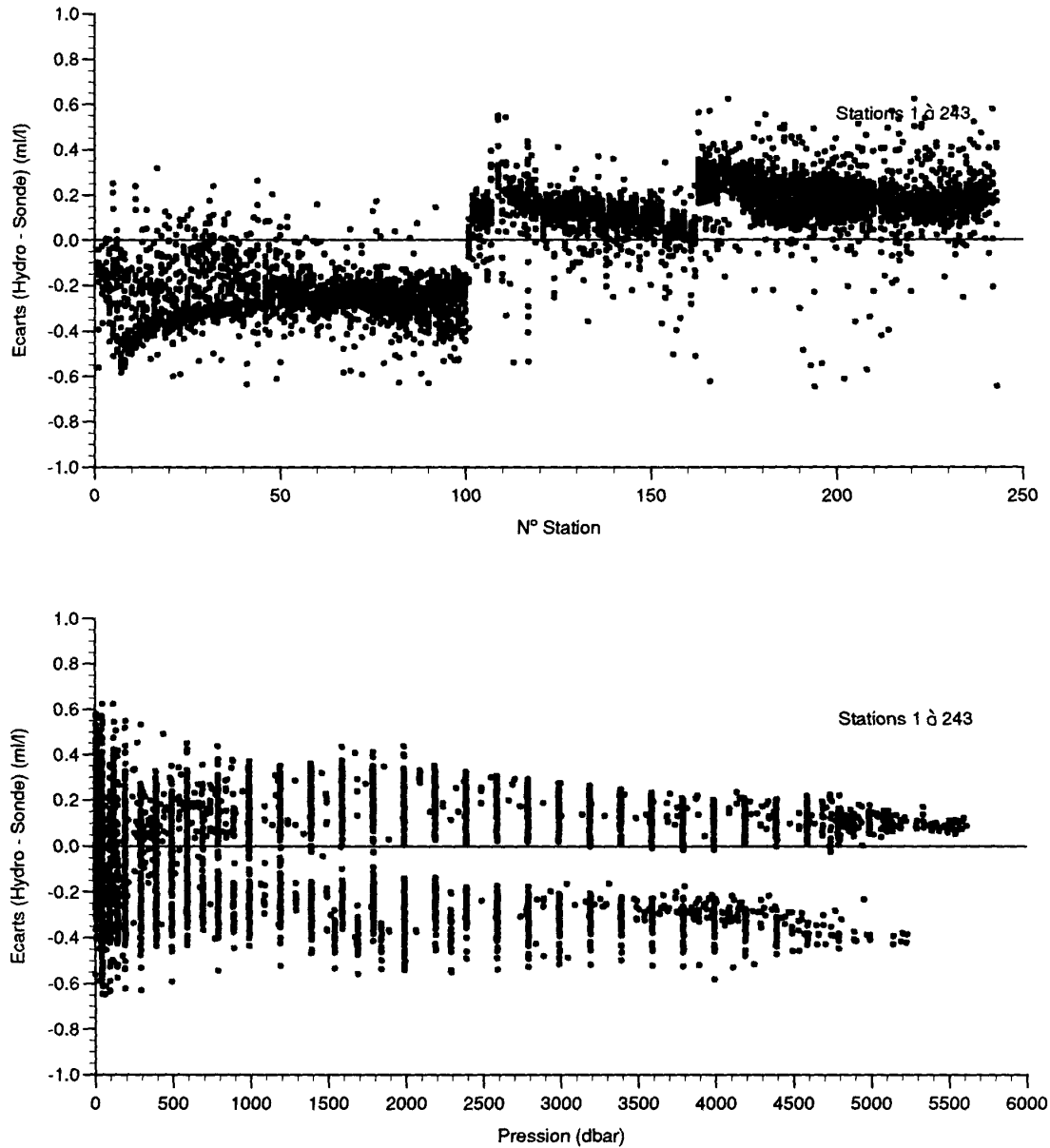


**Figure III-19:** Comparaison de diagrammes theta-S de la campagne CITHER 3 avec les données d'autres campagnes obtenues à une position géographique proche:

- a) stations 197 et 198 de CITHER 3, station 66 de SAVE 2 et station 143 de OCEANUS 133,
- b) stations 210 et 212 de CITHER 3, station 52 de SAVE 2 et station 16 de CITHER 1.

*Campagne CITHER 3*

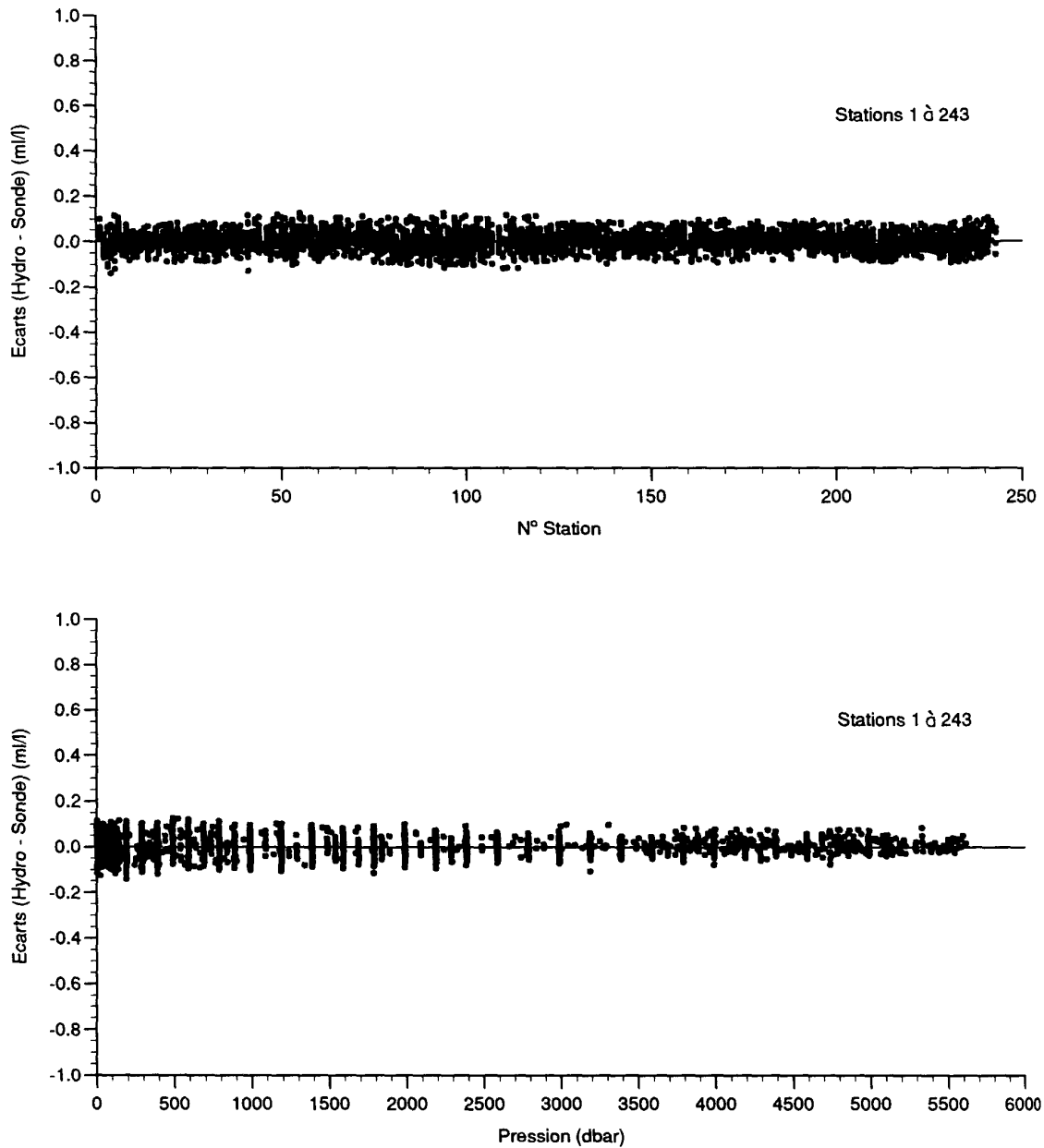
Répartition des écarts en Oxygène  
avant recalage des profils CTD



**Figure III-20:** Ecarts entre la valeur d'oxygène mesurée sur les échantillons et celle du profil descente 'bathysonde' à la pression du prélèvement:  
a) en fonction du numéro de la station concernée,  
b) en fonction de la pression au niveau du prélèvement. Ces écarts sont le résultat d'un calcul effectué sur l'ensemble des échantillons de la campagne.

*Campagne CITHER 3*

Répartition des écarts en Oxygène  
après recalage des profils CTD

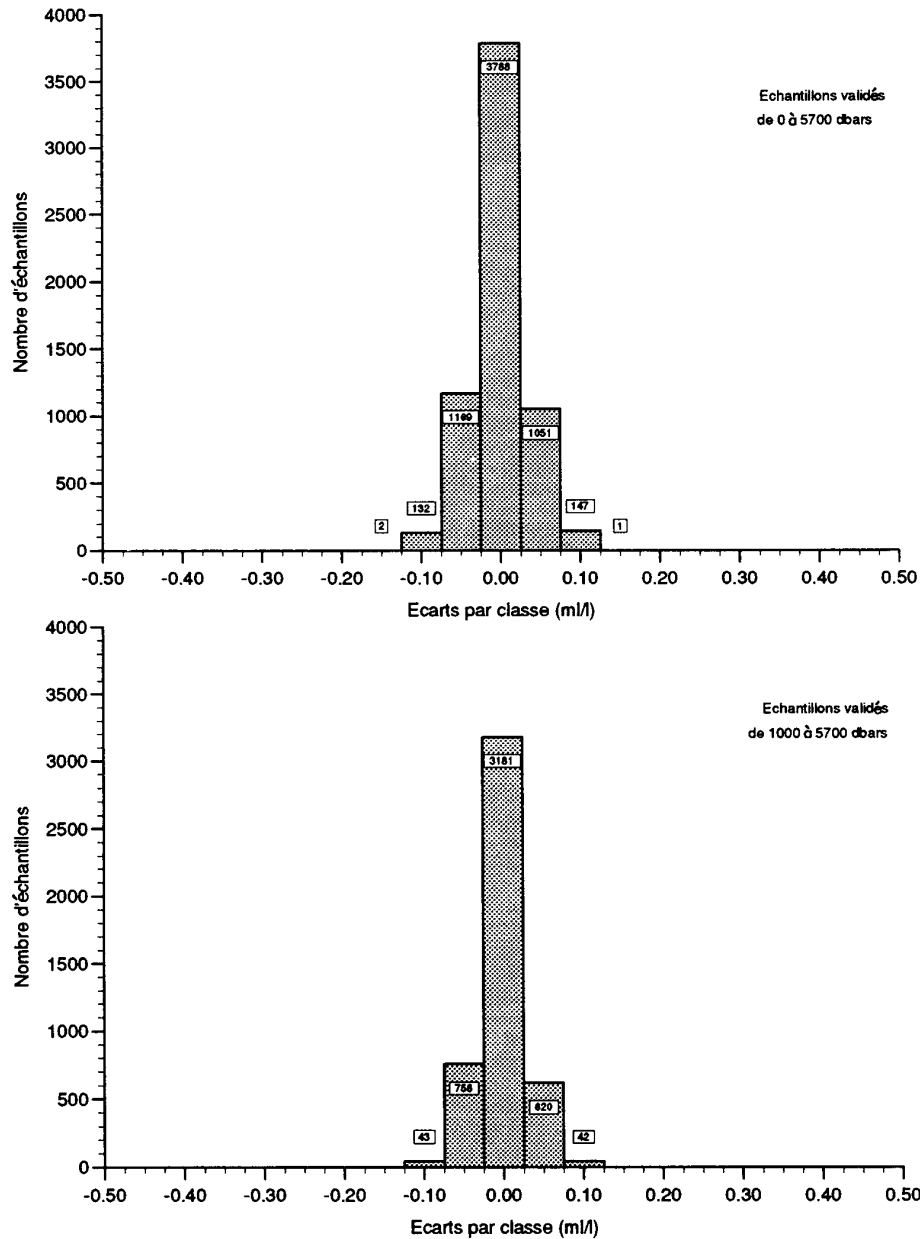


**Figure III-21:** Ecart entre la valeur d'oxygène mesurée sur les 6290 échantillons validés et celle du profil descente 'bathysonde' à la pression du prélèvement, après recalage par station ou groupe de stations:

- en fonction du numéro de la station concernée,
- en fonction de la pression au niveau du prélèvement.

### Campagne CITHER 3

Répartition des écarts en Oxygène (Hydro - Sonde)  
pour les profils descente



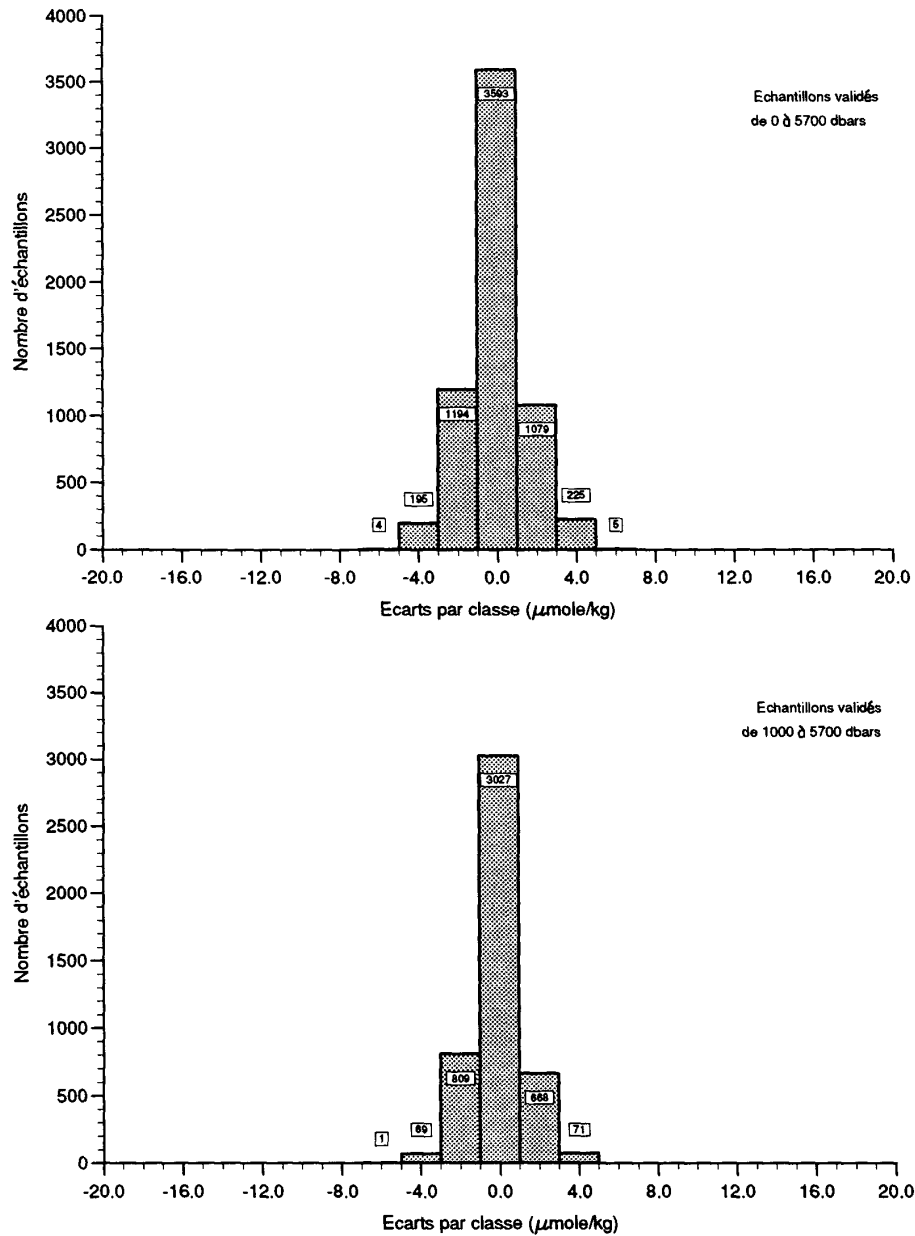
**Figure III-22:** Histogramme des écarts en oxygène (en ml/l) entre la valeur mesurée sur les échantillons validés et celle du profil descente 'bathysonde' à la pression du prélèvement, après recalage:

- pour la totalité des 6290 échantillons validés sur la campagne,
- pour les 4644 échantillons validés et prélevés à pression supérieure à 980 dbars.



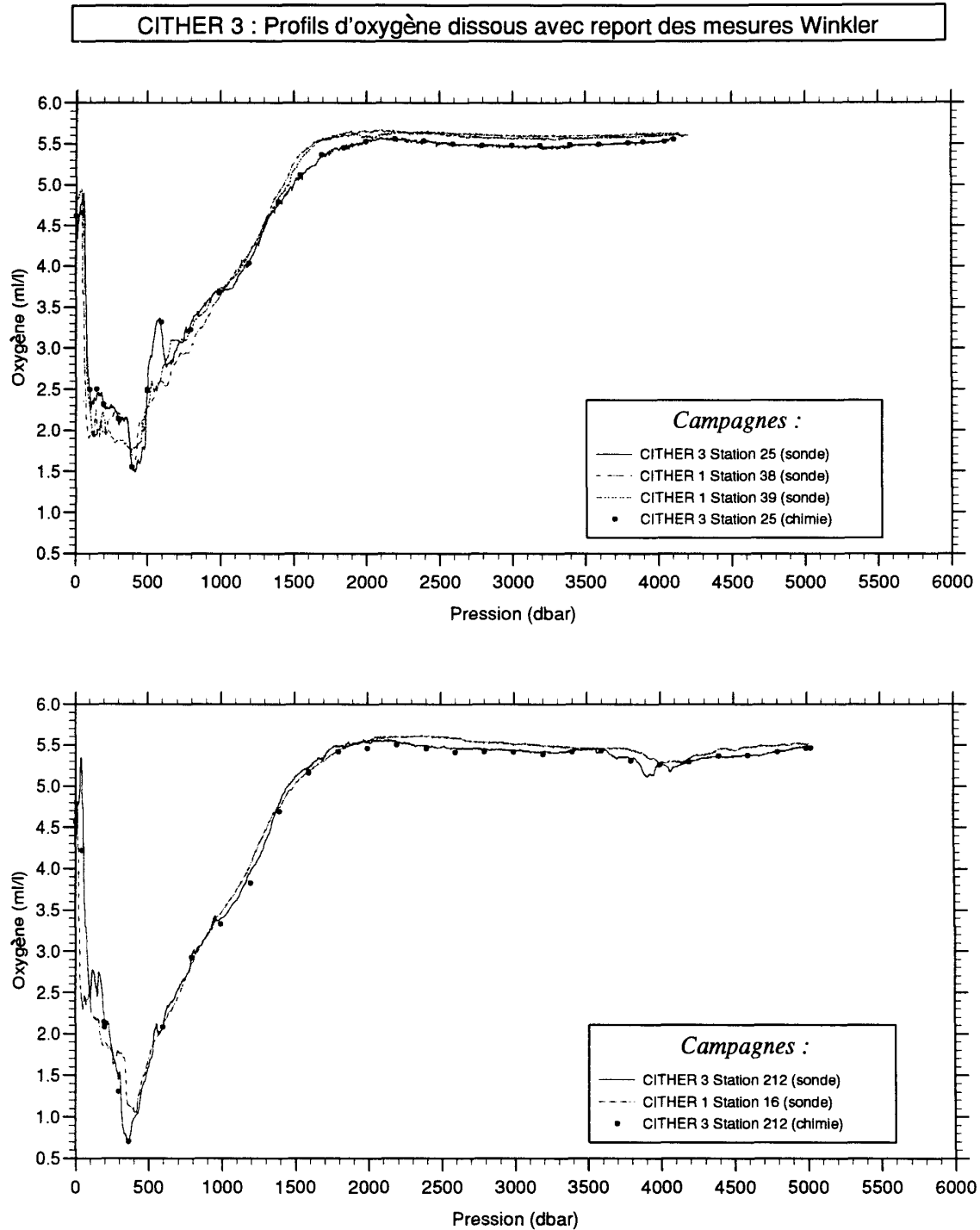
### Campagne CITHER 3

Répartition des écarts en Oxygène (Hydro - Sonde)  
pour les profils descente

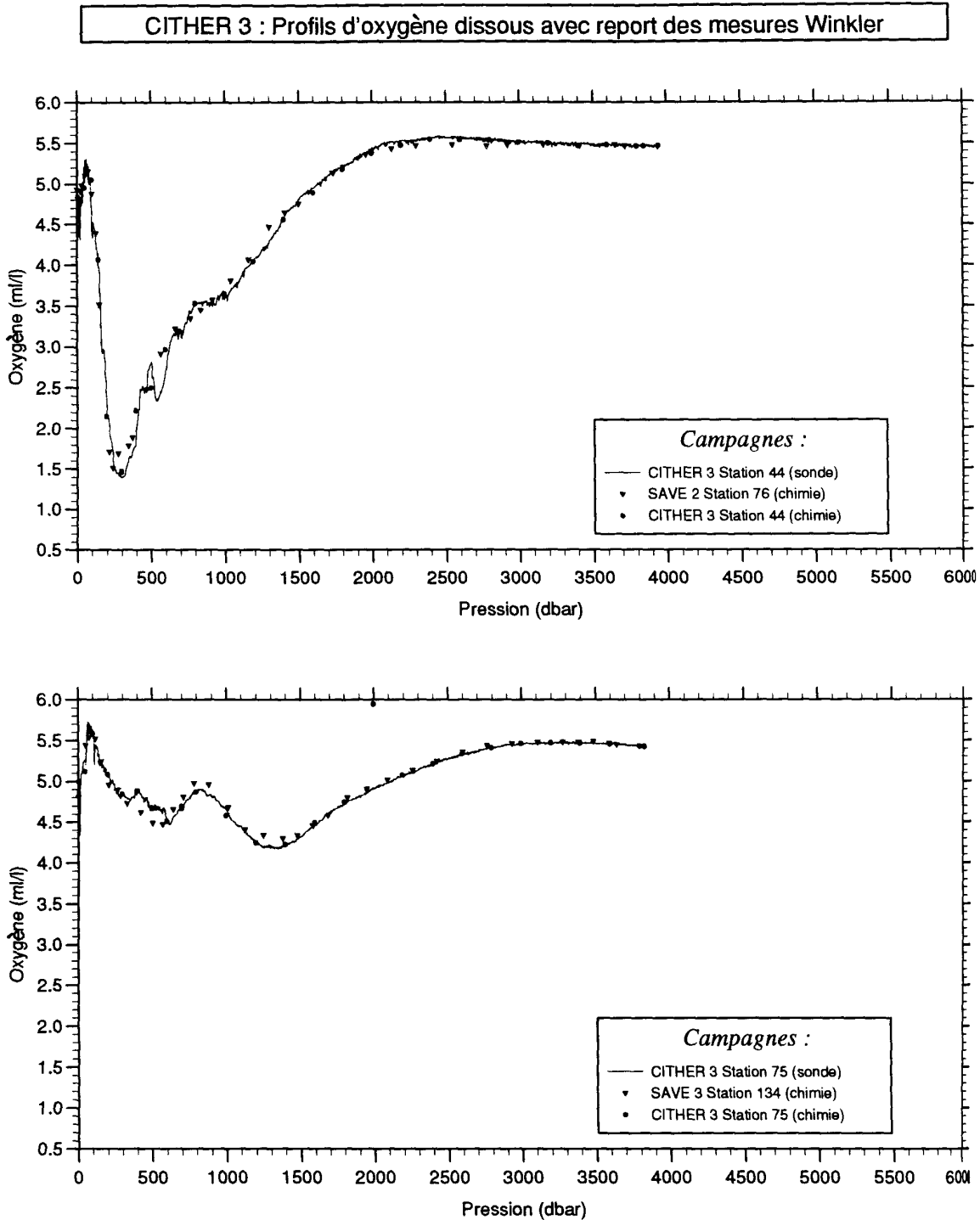


**Figure III-23:** Histogramme des écarts en oxygène (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) entre la valeur mesurée sur les échantillons validés et celle du profil descente 'bathysonde' à la pression du prélèvement, après recalage:

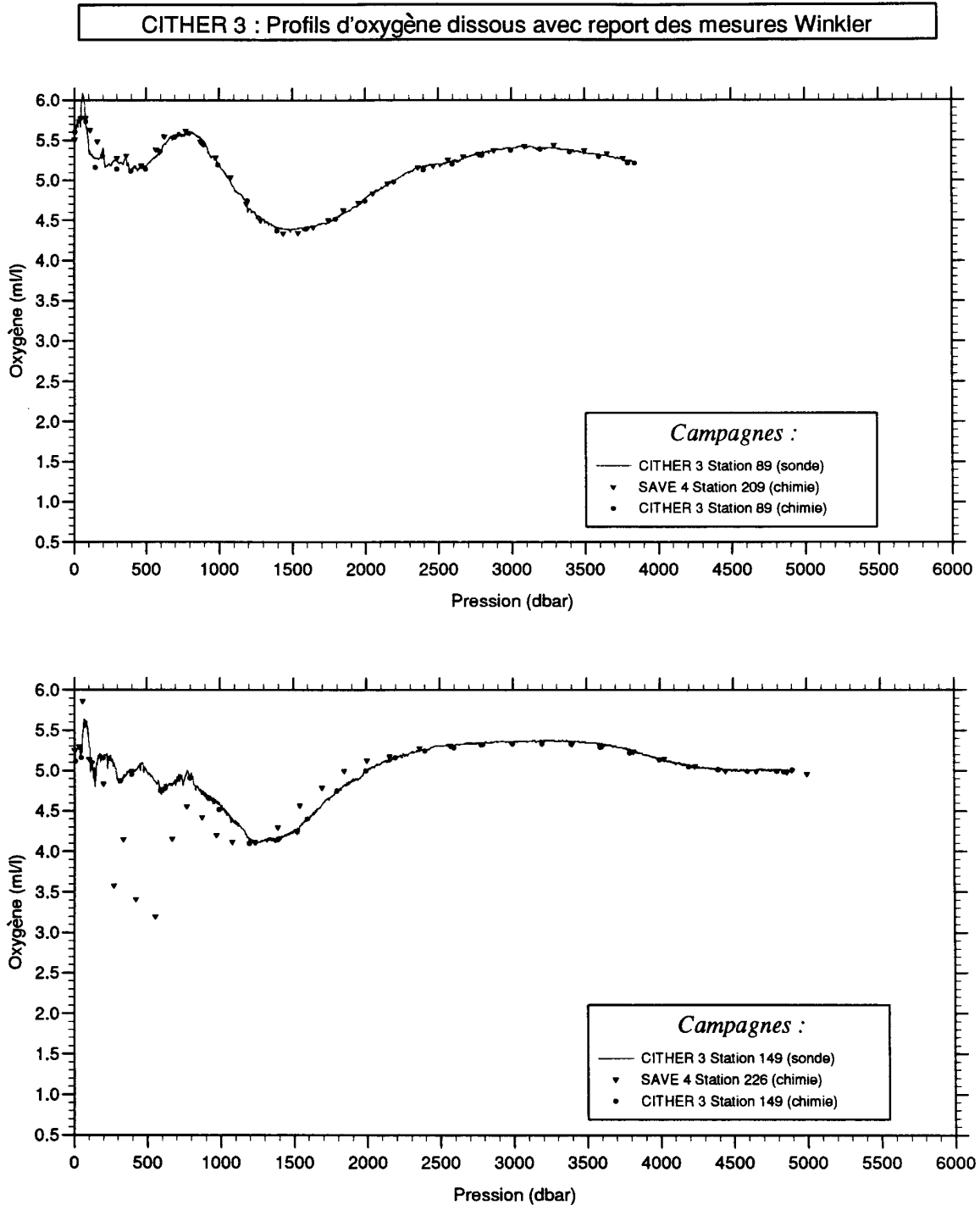
- pour la totalité des 6290 échantillons validés sur la campagne,
- pour les 4644 échantillons validés et prélevés à pression supérieure à 980 dbars.



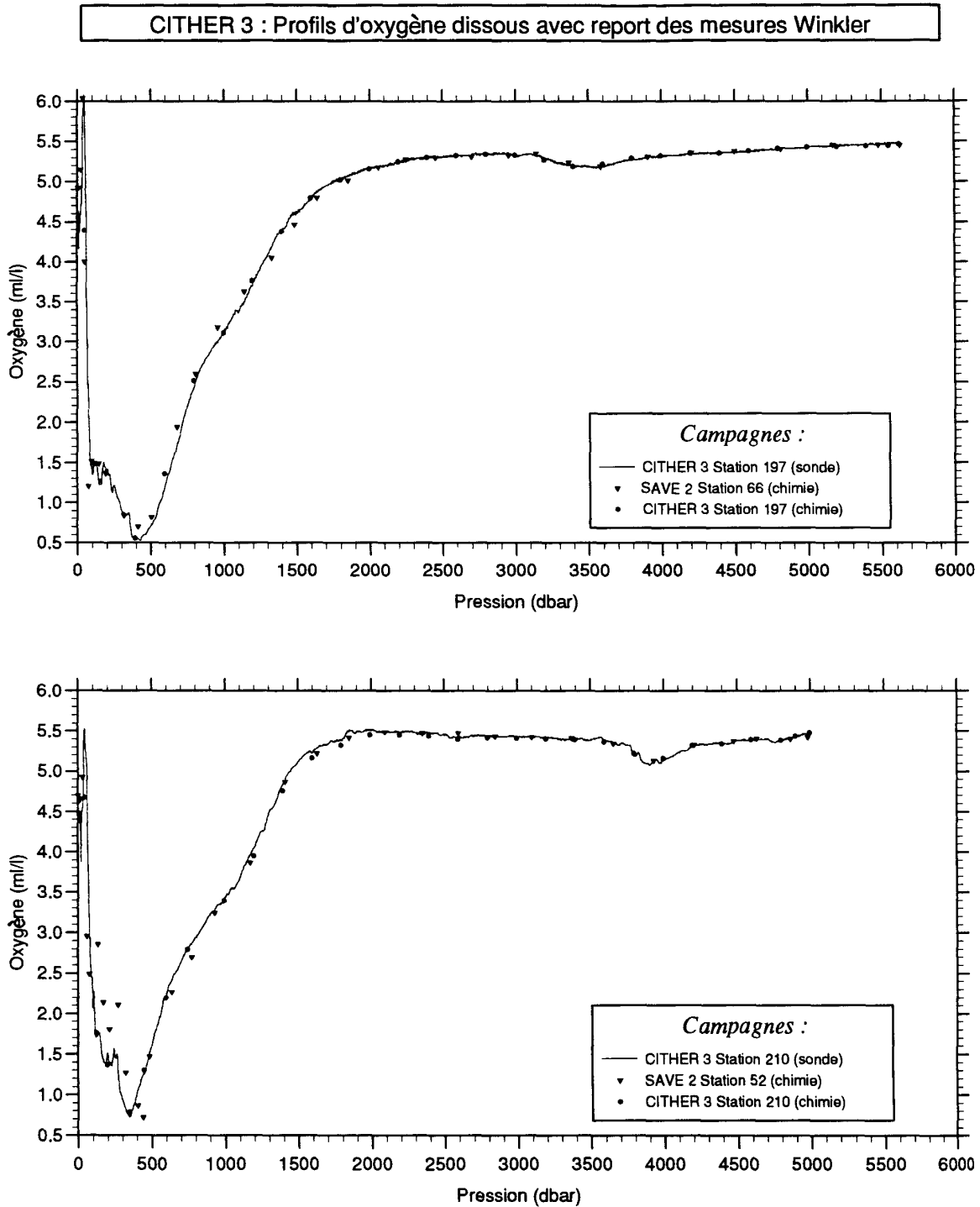
**Figure III-24:** Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 25 et 212 de CITHER 3. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées. Pour comparaison, les profils d'oxygène des stations 38, 39 et 16, réalisées à une position géographique proche, au cours de la campagne CITHER 1, sont portées sur ces figures.



**Figure III-25:** Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 44 et 75 de CITHER 3. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées. Pour comparaison, les mesures d'oxygène 'rosette' extraites des stations 209 et 226, réalisées à une position géographique proche, au cours des campagnes SAVE sont portées sur ces figures.



**Figure III-26:** Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 89 et 149 de CITHER 3. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées. Pour comparaison, les mesures d'oxygène 'rosette' extraites des stations 209 et 226, réalisées à une position géographique proche, au cours des campagnes SAVE sont portées sur ces figures.



**Figure III-27:** Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 197 et 210 de CITHER 3. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées. Pour comparaison, les mesures d'oxygène 'rosette' extraites des stations 66 et 52, réalisées à une position géographique proche, au cours des campagnes SAVE sont portées sur ces figures.

## **Table Des Matieres**

- I** Le Groupe CITHER-3
- II** Contributions à l'acquisition des données géochimiques et a la rédaction de ce rapport
- III** Mesures de salinité et oxygène dissous
- IV** Analyse des éléments nutritifs sur la radiale  
A13: silicates, phosphates, nitrates, nitrites
- V** Nutrients measurements. Section WOCE A14
- VI** Mesures de chlorofluorométhanes F11 et F12
- VII** Carbon system

## I Le Groupe CITHER-3

Le programme CITHER\* est l'une des contributions Françaises du programme international WOCE (World Ocean Circulation Experiment). Son objectif est de réaliser cinq radiales d'hydrologie/géochimie légère du réseau WHP (WOCE Hydrographic Programme) dans l'Atlantique Sud, et d'en analyser les résultats, indépendamment, puis en association avec les données recueillies par d'autres pays.

L'objet de la campagne CITHER-3 (figure I-1) était de réaliser les radiales A13 et A14 du WHP, deux lignes méridiennes dans le Bassin Atlantique Sud-Est, l'une à la longitude nominale 9°W, l'autre le long du continent Africain à une distance du talus continental voisine de 600 km. Une radiale transverse reliant l'extrémité sud de A13 au talus continental au large de Cape Town a également été réalisée. Cette campagne, qui s'est déroulée sur le Navire Océanographique L'ATALANTE, a bénéficié d'une coopération étroite entre plusieurs laboratoires. La coordination en a été assurée par Michel Arhan (IFREMER/LPO), également Chef de Mission de la deuxième partie de la campagne (ligne A13), Herlé Mercier (CNRS/LPO) étant Chef de Mission de la première partie (ligne A14). Les mesures des divers paramètres étaient sous la responsabilité scientifique des chercheurs dont les noms sont indiqués dans le tableau I-1 ci-dessous.

**Tableau I-1:** Chercheurs du groupe CITHER-3 responsables des divers types de mesures.

	<b>1ère partie (A14)</b>	<b>2ème partie (A13)</b>
<b>Mesures d'hydrologie</b> (bathysonde et prélèvements)	Herlé Mercier (CNRS/LPO)	Michel Arhan (IFREMER/LPO)
<b>Analyses des sels nutritifs</b>	Xosé Alvarez Salgado (IIM/Vigo)	Pascal Morin (LOC/UBO)
<b>Analyses des CFCs</b> (chlorofluorométhanes)	Laurent Mémery (CNRS/LODYC)	Laurent Mémery (CNRSALODYC)
<b>Prélèvements Hélium 3/Tritium</b>	Wolfgang Rocher (Univ. Brême)	Wolfgang Roether (Univ. Brême)
<b>CO<sub>2</sub> total</b>	Linda Bingler (BPNL/Sequim)	Linda Bingler (BPNL/Sequim)
<b>pH, Alcalinité</b>	Aida Femàndez Rfos (IIM/Vigo)	Melchor Gonzalez (Univ. Las Palmas)

La campagne CITHER-3 a été financée par ELFREMER et le CNRS à travers le Programme National d'Etudes de la Dynamique du Climat (PNEDC). L'IIM/Vigo, l'Université de Bretagne Occidentale, l'Université de Brême, l'Université de Las Palmas, et le BPNL/Sequim y ont également contribué. Nous remercions le Commandant Gourmelon et l'équipage de l'ATALANTE pour leur concours précieux au cours de cette campagne.

## CAMPAGNE CITHER-3 - Janvier/Mars 1995

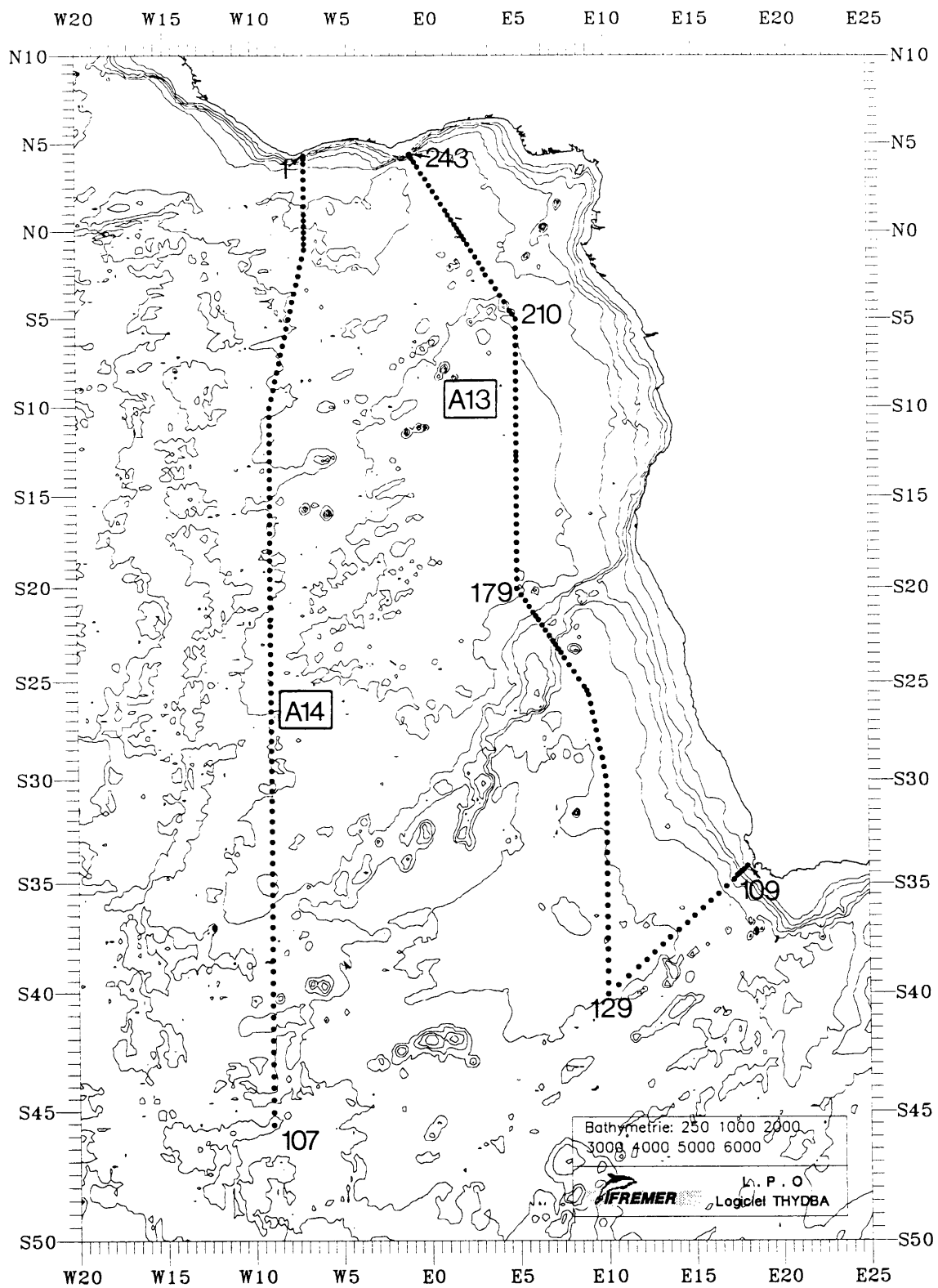


Figure I-1: Carte des stations d'hydrologie/géochimie, légère réalisées pendant la campagne CITHER-3.



## II Contributions a l'acquisition des données géochimiques et a la rédaction de ce rapport

Ce troisième volume du recueil de données de CITHER-3 est consacré aux paramètres hydrologiques (salinité et oxygène) et aux traceurs géochimiques (sels nutritifs, chlorofluorométhane, paramètres du système carbonique) mesurés sur les prélèvements à la rosette. Le premier volume contient une présentation d'ensemble de la campagne et les résultats des mesures « en route » des paramètres météorologiques, de la bathymétrie, et du courant par courantométrie Doppler de coque. Le deuxième volume présente les mesures de la sonde CTD-O<sub>2</sub>.

Les noms et affiliations des scientifiques embarqués ayant contribué à l'acquisition des données du volume 3 au cours de la campagne ou à leur traitement (calibration, validation) à terre à l'issue de la campagne, sont listés dans le tableau II-1 ci-dessous.

**Tableau II - 1**

NOM	PRENOM	CONTRIBUTION	LABORATOIRE	A13	A14
GOUILLOU	Jean-Pierre	Electr. Rosette	IFREMER/LPO	X	
BAURAND	François	Oxygène	ORSTOM/Cayenne	X	
LUX	Muriel	Salinité	IFREMER/LPO	X	
BILLANT	André	Salinité et Oxygène	IFREMER/LPO	X	
AILVAREZ SALGADO	Xose Anton	Sels Nutritifs	IIM/Vigo	X	
PAZO FERNANDEZ	Maria Jose	Sels Nutritifs	IIM/Vigo		X
RIOS	Aida	Alcalinité/pH	IIM/Vigo		X
RELLAN	Trinidad	Alcalinité/pH	IIM/Vigo		X
MEMERY	Laurent	Fréons	LODYC/CNRS		X
MESSIAS	Marie-José	Fréons	LODYC/CNRS	X	X
LAIME	Ann	Fréons	LODYC/CNRS		X
GUILYARDI	Eric	Fréons	CERFACS/Toulouse		X
WEYLAND	Joachim	Helium, Tritium	Univ. Brême	X	
BINGLER	Linda	TCO <sub>2</sub>	BPNL/Sequim	X	X
ARISTEGUI	Javier	TCO <sub>2</sub>	Univ. Las Palmas		X
DECK	Muriel	Oxygène	LPO/CNRS	X	
REYNAUD	Thierry	Salinité	UBO/LPO	X	
BRANELLEC	Pierre	Salinité et Oxygène	IFREMER/LPO	X	
MORIN	Pascal	Sels nutritifs	LOC/UBO	X	
WAFAR	Mohideen	Sels nutritifs	LOCIUBO	X	
MASSON	Annick	Sels nutritifs	LOCIUBO	X	
SARAGONI	Gilles	Fréons	LODYC/CNRS	X	
TAILLEUX	Rémi	Fréons	LODYC/CNRS	X	
GARRIC	Gilles	Fréons	CERFACS/Toulouse	X	
LAUE	Hendrick	Helium, Tritium	Univ. Breme	X	
GONZALEZ	Melchor	TCO <sub>2</sub>	Univ. Las Palmas	X	

Les significations des acronymes utilisés dans le tableau et dans le texte sont indiquées cidessous:

CITHER:	Circulation THERmohaline
ORSTOM:	Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération
IFREMER:	Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer
CNRS:	Centre National de la Recherche Scientifique
PNEDC:	Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat
LPO:	Laboratoire de Physique des Océans
LODYC:	Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie
UBO:	Université de Bretagne Occidentale
IIM/Vigo:	Instituto de Investigaciones Marinas/Vigo (Espagne)
BPNL/Sequim:	Battelle Pacific Northwest Laboratories/Sequim (USA)

Des copies de ce rapport ainsi que des volumes 1 et 2 peuvent être obtenues auprès de:

**André Billant**

Laboratoire de Physique des Océans • IFREMER/Centre de Brest  
B.P. 70 29280 • Plouzané France • e-mail: [andre.Billant@iffemer.fr](mailto:andre.Billant@iffemer.fr)

### III Mesures de Salinite et Oxygene Dissous

(André Billant et Pierre Branellec, IFREMER-Brest)

De manière générale, à chaque station, les 30 ou 32 bouteilles de la rosette de prélèvement sont fermées au cours de la remontée de la sonde après arrêt au niveau du prélèvement. Ces niveaux sont choisis de manière à être séparés au maximum de 300 mètres. Dans la mesure du possible, à chaque station, deux bouteilles étaient fermées à un ou plusieurs niveaux. La [figure III-1](#) présente une vue synoptique des niveaux prélevés pendant la campagne CITHER-3.

## 1 Salinite

### 1.1 Précautions de prélèvement

Us échantillons sont recueillis dans des flacons de 125 ml dont létanchéité est assurée par un joint de caoutchouc. Trois rinçages des flacons sont effectués. Des que toutes les bouteilles de la station sont prélevées, le col des flacons est rincé à l'eau douce pour éviter la formation de cristaux de sel sur l'extérieur du joint après évaporation pendant la durée du stockage. Les échantillons sont entreposés dans le conteneur-laboratoire dont la température est contrôlée et fixée à  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$  puis analyses dans un délai de 20 à 30 heures après leur prélèvement.

### 1.2 Analyse des échantillons

La salinité des échantillons est déterminée d'après l'équation PSS 78 (UNESCO, 1981). Le salinomètre, de type Guildline, est standardisé comparativement à des ampoules d'eau normale du lot P125 ( $K_{15}=0.99982$ ) fabriquées à Wormley le 1er août 1994. Les 7007 échantillons de la campagne ont été analysés par un salinomètre PORTASAL. La température du bain thermostaté est fixée à une température supérieure à celle du laboratoire afin d'avoir les meilleures conditions pour l'analyse des échantillons. Cette température était fixée à  $21^{\circ}\text{C}$  pendant toute la durée de la campagne. Le salinomètre est équipé d'une pompe péristaltique pour accélérer le passage de l'eau des échantillons dans la cellule de mesure.

#### 1.2.1 Mode opératoire pour la standardisation du salinomètre

Initialement le salinomètre est standardisé en utilisant au moins deux ampoules d'eau normale. Ensuite, tous les jours, avant de commencer la série d'analyses, la standardisation est vérifiée puis ajustée si la valeur de la salinité de l'ampoule d'eau standard affichée, s'écarte de plus de 0.0010 de celle de la veille. Deux ampoules, au moins, sont utilisées dans le cas où il est nécessaire de refaire la standardisation.

Au cours de la journée, après l'analyse des échantillons de chaque station, la stabilité du salinomètre est contrôlée en vérifiant la standardisation avec une nouvelle ampoule d'eau normale. La nouvelle valeur lue est notée sur la fiche d'analyse de la station. En cas de dérive du salinomètre, les valeurs de salinité notées lors de l'analyse des échantillons sont corrigées en admettant une dérive linéaire.

### 1.2.2 Mode opératoire pour l'analyse des échantillons

L'opération de remplissage de la cellule de mesure du salinomètre avec l'eau de l'échantillon, puis vidage, est répétée trois fois avant de faire une première lecture. Après une nouvelle évacuation et remplissage de la cellule, une deuxième lecture est effectuée. Si l'écart de salinité entre ces deux lectures est supérieur à 0.0003, une troisième lecture est nécessaire.

La mesure retenue est la moyenne de ces deux ou trois lectures.

Après l'analyse de tous les échantillons de la station et contrôle de la stabilité du salinomètre, cette mesure est corrigée de la dérive si nécessaire pour donner la salinité de l'échantillon.

### 1.2.3 Déroulement des séries d'analyse pendant la campagne

Le même salinomètre PORTASAL a été utilisé pendant toute la campagne. La stabilité a été remarquable: il a été rarement nécessaire & ajuster la standardisation. La dérive maximum observée après une journée d'analyses était de 0.0009 en salinité. Le plus souvent, le contrôle de standardisation du matin montrait que l'appareil avait retrouvé son niveau de la veille avant la série d'analyses journalières.

### 1.3 Répétabilité des mesures

La répétabilité des prélèvements et analyses a été vérifiée à trois stations en cours de campagne en fermant un grand nombre de bouteilles au même niveau. Les mesures de salinité faites sur les échantillons prélevés dans chacune des bouteilles donnent les résultats suivants:

STATION	45	160	211
Niveau de fermeture des bouteilles	3000	3200	3000
Nombre de bouteilles	30	16	15
Valeur moyenne de la salinité	34.8898	34.8695	34.9087
Ecart maximum à la moyenne	0.004	0.004	0.004
Ecart-type	0.0015	0.0016	0.0015

On peut en déduire que la répétabilité, des mesures de salinité est systématiquement inférieure à 0.002.

Des doublets ont été réalisés pendant toute la campagne en fermant deux bouteilles au même niveau. Les écarts obtenus à chacun de ces doublets sont présentés sur la **figure III-2**, ils ont été réalisés à une grande majorité de stations et à tous les niveaux de prélèvement entre le fond et la surface: l'écart maximum observé est de 0.0090. La **figure III-3** représente l'histogramme des écarts pour les 308 doublets considérés. Le pourcentage par classe est identique en considérant, d'une part, la totalité des doublets et, d'autre part, ceux réalisés à une pression supérieure à 980 dbars: 52% des écarts sont inférieurs à 0.0010 et 88% inférieurs à 0.0030. **L'écart-type obtenu pour ces 308 doublets est de 0.00199** (il est de 0.00192 pour ceux prélevés à pression supérieure à 980 dbars).

## **2 Oxygene Dissous**

### **2.1 Technique d'échantillonnage**

Les échantillons sont recueillis dans des flacons à bouchon plongeur de 120 ml. Après remplissage du flacon, une prise de température est effectuée avant de laisser déborder 3 fois l'équivalent de volume.

Après addition successive de 1 ml de chaque réactif de fixation, puis bouchage, l'agitation est pratiquée pendant 30 secondes. Lorsque toutes les bouteilles ont été prélevées, les flacons sont retournés un à un pour remise en suspension du précipité, puis entreposés dans le conteneur laboratoire à la température de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les analyses sont effectuées dans un délai de 4 à 24 heures.

### **2.2 Analyse des échantillons**

#### **2.2.1 Mode opératoire**

Les conditions opératoires et la méthode d'analyse mise au point au L.P.O. (Laboratoire de Physique des Océans) sont conformes aux recommandations WOCE (Operations Manual, 1991).

Les 7033 échantillons prélevés pendant la campagne ont été analysés dans le conteneur laboratoire dont la température est contrôlée et fixée à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

La totalité de l'échantillon est acidifiée dans le flacon de prélèvement et l'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium dont la normalité est de l'ordre de 0.02 N. Une burette à piston délivre le thiosulfate. Elle est pilotée par un titroprocesseur Methrom associé à une électrode de platine qui contrôle le potentiel de la réaction chimique. La vitesse d'injection du thiosulfate est maximale jusqu'à détection du début de saut de potentiel, puis ralentie et se fait par pas de  $0.002 \text{ cm}^3$  autour de l'équivalence. La stabilisation du potentiel, après dépassement de l'équivalence, provoque l'arrêt d'injection du thiosulfate et le titroprocesseur détermine automatiquement le point d'inflexion sur la courbe de potentiel et le volume de thiosulfate associé. La valeur d'oxygène est calculée, et automatiquement imprimée, à partir des informations mémorisées dans le titroprocesseur et du volume du flacon introduit avant de démarrer le dosage.

La méthode de dosage présente une très bonne répétabilité des résultats car entièrement automatisée. La qualité des mesures en valeur absolue est néanmoins aussi dépendante des précautions dans le prélèvement des échantillons que des vérifications de volumétrie et de concentration des réactifs. Le paragraphe suivant précise les contrôles et vérifications qui ont entouré les mesures d'oxygène effectuées lors de la campagne.

#### **2.2.2 Précautions particulières**

##### **2.2.2.1 Volumétrie**

La verrerie utilisée (flacons de prélèvement, dispensettes pour les réactifs, pipette automatique, ... .) est calibrée suivant le principe de la double pesée et les indications de la balance vérifiées puis corrigées par comparaison avec deux séries de poids

étalons. Toutes les corrections recommandées par WOCE (température, poussée de l'air, ... ). ont été appliquées aux pesées.

- 1 Le volume des flacons de prélèvements est déterminé à  $\pm 0.003 \text{ cm}^3$  en répétant trois fois l'opération de double pesée. Le volume moyen des flacons utilisés est de  $120 \pm 2 \text{ cm}^3$ .
- 2 Le volume des 2 dispensettes (introduction des réactifs de fixation dans les prélèvements) est déterminé à  $1.000 \pm 0.003 \text{ cm}^3$  et  $0.997 \pm 0.003 \text{ cm}^3$ .
- 3 Le volume de la pipette automatique (prise d'essai d'iodate de potassium pour détermination de la normalité du thiosulfate de sodium) est:  $5.0087 \pm 0.0004 \text{ cm}^3$ .
- 4 L'indication de volume de la burette à piston qui délivre le thiosulfate de sodium pour le dosage a été vérifiée en 3 points dans la gamme utile comprise entre 2 et  $8 \text{ cm}^3$ . L'indication de la burette sous-estime le volume réel de  $0.004 \pm 0.0005 \text{ cm}^3$ . La résolution de l'affichage étant de  $0.001 \text{ cm}^3$ , la correction de volume de thiosulfate est prise en compte dans les calculs.

#### **2.2.2.2 Concentration des réactifs**

- La concentration des réactifs de fixation de l'oxygène est celle indiquée par Carpenter (1965). Ils sont préparés avec des produits de pureté garantie "pour analyse".
- La solution d'iodate de potassium qui sert de référence pour les mesures est préparée à partir d'une pesée de cristaux dont le degré de pureté (99.983%) est garanti par un certificat d'analyse du fournisseur. La dissolution de 3.56768g de  $\text{KI03}$  dans une fiole jaugée de  $5000 \text{ cm}^3$  fournit la solution référence de la campagne CITHER-3: sa normalité est de  $0.020002 \pm 0.000005 \text{ N}$ . L'incertitude admise dans la valeur de la normalité provient, d'une part, de la correction de pesée (décalage de 0.02 mg d'après les poids étalons) et, d'autre part, de l'incertitude sur le volume de la fiole jaugée indiquée par le fournisseur ( $1.2 \text{ cm}^3$ ). Cette solution référence, divisée en 5 parties, est conservée en flacons étanches en attente d'utilisation pendant la campagne.

#### **2.2.2.3. Contrôles des réactifs pendant la campagne**

##### **a) Détermination du blanc d'analyse**

Quotidiennement, avant la série d'analyses des échantillons et à chaque changement de réactifs, trois dosages successifs permettent de déterminer le blanc des réactifs en mélangeant  $1 \text{ cm}^3$  de chacun des trois réactifs à  $100 \text{ cm}^3$  d'eau distillée. La valeur moyenne du blanc est de 0.017 ml pendant la première partie de la campagne et de 0.019 ml pendant la seconde partie: il a été tenu compte de la "valeur journalière" dans le calcul du taux d'oxygène.

##### **b) Détermination de la normalité du thiosulfate**

Deux solutions de 25 litres de thiosulfate ont été préparées au début de chacune des deux parties de la campagne: la préparation donne une normalité de l'ordre de 0.02 N. Un litre de cette solution mère est extrait quotidiennement pour les analyses du jour. La normalité du thiosulfate est obtenue par dosage de cinq prises d'essai ( $5.0087 \text{ cm}^3$ ) d'iodate de potassium référence. La moyenne de ces cinq dosages permet de déterminer la "valeur journalière" de la normalité si l'écart-type est jugé acceptable. Dans le cas contraire, une nouvelle série est

effectuée. Le suivi quotidien de l'évolution de la normalité du thiosulfate permet de détecter toute anomalie et de procéder à toutes les vérifications avant d'admettre cette valeur comme applicable aux analyses du jour.

Le contrôle journalier a permis de constater que la normalité a varié entre 0.020010 N et 0.019938 N pour la première préparation puis entre 0.020044 et 0.019910 N pour la seconde. Ceci indique que la normalité du thiosulfate a évolué en 34 jours de 0.36% de sa valeur pendant la première partie de la campagne et de 0.66% en 30 jours au cours de la seconde partie.

### 2.2.3 Détermination du taux d'oxygène dans les échantillons

Les dosages sont effectués à la température de 20°C ce qui permet de s'affranchir de la correction de température sur la volumétrie des réactifs iodate et thiosulfate. La totalité du volume prélevé étant dosée directement dans le flacon, la concentration d'oxygène est obtenue en utilisant la formule recommandée dans le document WOCE Operations Manual (1991).

$$O_2 \text{ (ml/l)} = \frac{(V_x - V_{\text{blk,dw}}) \cdot V_{\text{IO}_3} \cdot N_{\text{IO}_3} \cdot 5598}{(V_{\text{std}} - V_{\text{blk,dw}})} \cdot \frac{-1000 \cdot \text{DO}_{\text{reg}}}{(V_{\text{bot}} - V_{\text{reg}})}$$

- avec:  $V_x$  = volume de thiosulfate pour dosage de l'échantillon (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{\text{blk,dw}}$  = volume de thiosulfate pour le blanc avec eau distillée (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{\text{std}}$  = volume de thiosulfate pour détermination de la normalité (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{\text{bot}}$  = volume du flacon de prélèvement (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{\text{reg}}$  = volume des réactifs introduits dans l'échantillon (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{\text{IO}_3}$  = volume de la prise d'essai d'iodate référence (cm<sup>3</sup>)  
 $N_{\text{IO}_3}$  = normalité de l'iodate  
 $\text{DO}_{\text{reg}}$  = 0.0017

Dans le cas de CITHER-3, nous avons les valeurs suivantes

- $V_{\text{blk,dw}}$  = "valeur journalière"  
 $V_{\text{std}}$  = "valeur journalière"  
 $V_{\text{reg}}$  = 2.000  
 $V_{\text{IO}_3}$  = 5.0087  
 $N_{\text{IO}_3}$  = 0.020002

### 2.3 Unités d'expression de l'oxygène

Le résultat des analyses est exprimé en millilitres par litre (ml/l): tous les contrôles sont effectués dans cette unité.

La température des échantillons étant prise au prélèvement, la densité au moment de la fixation de l'oxygène est connue. Un calcul a permis de transformer toutes les valeurs pour les passer dans l'unité micromoles par kilogramme ( $\mu\text{mol/kg}$ ) en utilisant la formule

$$O_2(\mu\text{mol/kg}) = \frac{44.660 \times O_2 \text{ (ml/l)}}{sw}$$

dans laquelle  $sw$  = densité de l'échantillon à la température du prélèvement (Millero and Poisson, 1981).

### 2.4 Répétabilité des mesures

La répétabilité des prélèvements et analyses a été vérifiée au cours de la campagne, à trois stations "test", en fermant plusieurs bouteilles au même niveau. Les résultats obtenus à ces trois stations sont regroupés dans le tableau suivant:

STATION	45	160	211
Niveau de fermeture des bouteilles	3000	3200	3000
Nombre de bouteilles prélevées	30	16	15
Valeur moyenne d'oxygène	5.518	5.354	5.430
Ecart maximum à la moyenne	0.008	0.014	0.015
Ecart-type	0.004	0.006	0.0071

Ces résultats permettent de considérer que les mesures de la campagne sont reproductibles à 0.010 ml/l près.

La **figure III-4** montre les écarts obtenus sur les deux bouteilles fermées au même niveau: ces niveaux étaient répartis entre le fond et la surface et échantillonnaient toute la gamme de mesure: l'écart maximum observé est de 0.08 ml/l. La **figure III-5** présente les histogrammes d'écarts obtenus pour les 331 doublets considérés.

Pour l'ensemble des 331 doublets, 52% des écarts sont inférieurs à 0.005 ml/l et 86% sont inférieurs à 0.015 ml/l: **l'écart-type est de 0.014 ml/l**. En ne considérant que les doublets effectués à une pression supérieure à 980 dbar, le pourcentage dans chaque classe est amélioré: 56% sont inférieurs à 0.005 ml/l et 90% inférieurs à 0.015 ml/l. Pour ceux-ci l'écart-type est de 0.012 ml/l.



## 2.5 Contrôle de la normalité de la solution $\text{KIO}_3$ référence

Avant la campagne CITHER-3, une intercomparaison a été effectuée au Laboratoire entre les trois préparations d'iodate de potassium utilisées comme référence à chacune des trois campagnes CITHER. La valeur de normalité, obtenue par pesée des cristaux, et adoptée pour chacune des préparations, était:

1. préparation CITHER-1: normalité = 0.020001
2. préparation CITHER-2: normalité = 0.019993
3. préparation CITHER-3: normalité = 0.020002

Une solution de thiosulfate est dosée successivement par une série de 10 prises d'essai sur chacune de ces solutions d'iodate. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles appliquées en mer pendant les campagnes. De cette manière, la série de 10 dosages permet de déduire une valeur moyenne pour la normalité du thiosulfate:

préparation CITHER-1	normalité du thiosulfate = 0.019761
préparation CITHER-2	normalité du thiosulfate = 0.019795
préparation CITHER-3	normalité du thiosulfate = 0.019792

En admettant que les préparations de CITHER-1 et CITHER-2 sont restées stables et que donc leur normalité n'a pas évolué dans le temps, ce qui est probablement le cas, on constate une erreur de 0.15% entre la référence de CITHER-1 et celle de CITHER-3.

Cette erreur conduit à une différence maximale de 0.008 ml/l dans la détermination du taux d'oxygène dissous sur les échantillons à un niveau de 5.8 ml/l.

## 3 Des Resultats

La **figure III-6** présente la carte avec la position géographique des stations effectuées pendant la campagne CITHER-3. Quelques stations extraites des campagnes CITHER-1 et SAVE y sont indiquées afin de comparer les résultats obtenus à des positions géographiques proches. Ces stations de comparaison sont choisies dans des zones géographiques réparties le long des deux radiales de la campagne dans des masses d'eau dont les caractéristiques ne sont pas nécessairement conservatives.

### 3.1 Mesures de salinité

Les mesures de salinité sont comparées à l'aide des diagrammes  $\sigma_t$ -S des couches d'eau profonde dont la température potentielle est déduite de la température mesurée par la sonde CTD  $O_2$  au niveau des prélèvements.

Des exemples sont présentés sur les **figures III-7 à III-10**: il s'agit de diagrammes, aux allures différentes, dans une gamme de salinité comprise entre 34.71 et 34.96. On observe que, dans chaque cas, la superposition des diagrammes est tout à fait satisfaisante et ne montre pas de décalage systématique entre les séries de mesures. Il en résulte que les valeurs de salinité de la campagne CITHER-3 sont

d'une qualité comparable à celles de la campagne CITHER-1 effectuées par notre Laboratoire et à celles des campagnes SAVE organisées par un autre Laboratoire (Scripps Institution of Oceanography).

### 3.2 Mesures d'oxygène dissous

Les mesures d'oxygène de la campagne CITHER-3 sont comparées aux mesures de CITHER-1 (figure III-11) et à celles de SAVE (figures III-12 à III-14) aux mêmes stations que pour le contrôle de la salinité.

La figure III-11 met en évidence un décalage de l'ordre de 0.1 ml/l entre les valeurs de CITHER-1 et celles de CITHER-3 dans les deux cas considérés. Ce décalage ne peut être attribué à des erreurs analytiques (estimées au maximum à 0.0087 MIA au paragraphe 2.5) mais plutôt à la variabilité de l'oxygène dans le bassin équatorial. En effet, dans ce bassin, les mesures de CITHER-1 mettaient en évidence une variabilité est-ouest de 0.6 ml/l et nord-sud de 0.20 ml/l sur une distance de 360 milles. Les mesures de CITHER-3 confirment une variabilité nord-sud de 0.20 ml/l. Il n'est donc pas surprenant d'observer un décalage de l'ordre de 0.1 ml/l, à la même position géographique, entre deux campagnes séparées dans le temps par deux années.

Us figures III-12 à III-14, montrent que, dans d'autres zones géographiques, les mesures d'oxygène de CITHER-3 sont proches de celles de SAVE. Il faut rappeler que les mesures de CITHER-1 comparées à celles de SAVE montraient également un très bon accord entre les deux séries.

Ces comparaisons prouvent que les valeurs & oxygène obtenues au cours des différentes campagnes CITHER et SAVE sont de qualité comparables et fournissent des ensembles de données homogènes: les écarts observés correspondent à des modifications de la masse d'eau.

## 4 References

- Carpenter, J.H., 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 141-143.
- Le Groupe CITHER-1, 1994. Campagne CITHER-1 (2 janvier - 19 mars 1993). Recueil de données, volume 3/4, documents scientifiques du Centre ORSTOM de Cayenne, O.P. 15, pp. 7-30.
- Le Groupe CITHER-2, 1996. Campagne CITHER-2 (4 janvier - 21 mars 1994). Recueil de données, volume 3, Rapport Interne L.P.O. 96-02, pp. 5-27.
- Millero, F.J., and A. Poisson, 1981. "International one-atmosphere equation of state of Sea Water." *Deep Sea Res.*, 28, 625-629.
- UNESCO, 1981. Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale, 1978. *UNESCO Technical Papers in Marine Science*, n° 37, 144.
- WOCE Operations Manual, 1991. Volume 3: The Observational Program Section 3.1 WOCE Hydrographic Program Part 3.1.3: *WHP Operations and Methods*. WOCE Report No. 68/91. July 1991.

*Campagne CITHER 3*  
Répartition des prélèvements

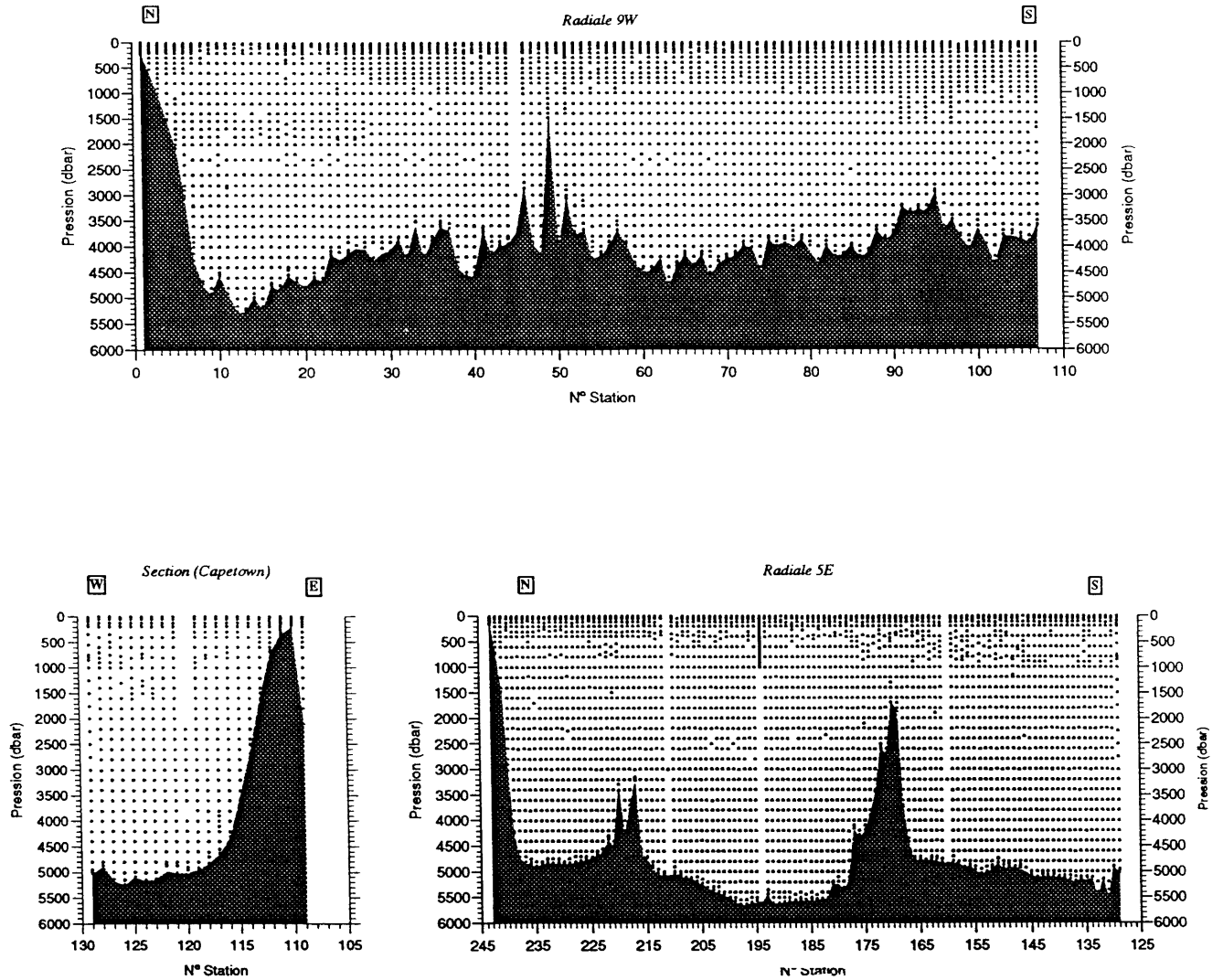


Figure III-1: Coupes synoptiques indiquant le niveau des prélèvements à chaque station de la campagne CITHER-3.

*Campagne CITHER 3*  
Répartition des écarts entre les doublets pour la Salinité

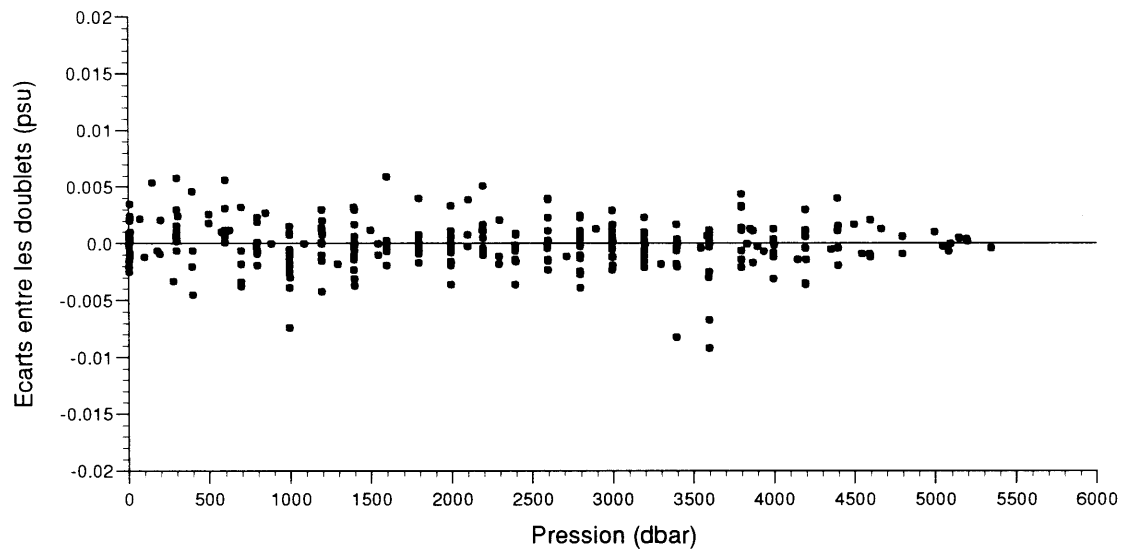
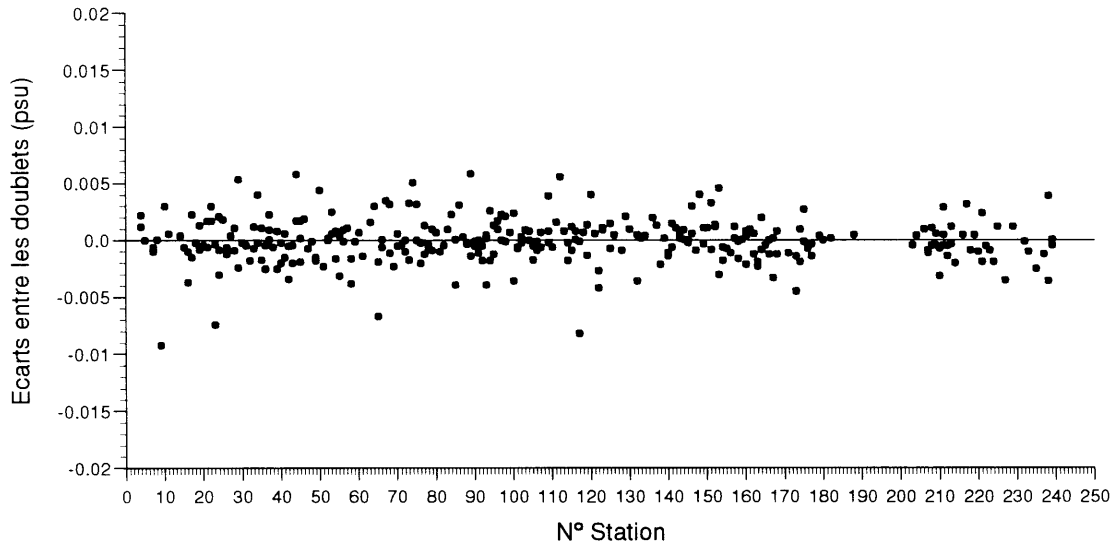


Figure III-2: Ecart de salinité entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
a) en fonction du numéro de station à laquelle est réalisé le doublet,  
b) en fonction de la pression à laquelle est réalisé le doublet.

*Campagne CITHER 3*  
Répartition des doublets en Salinité

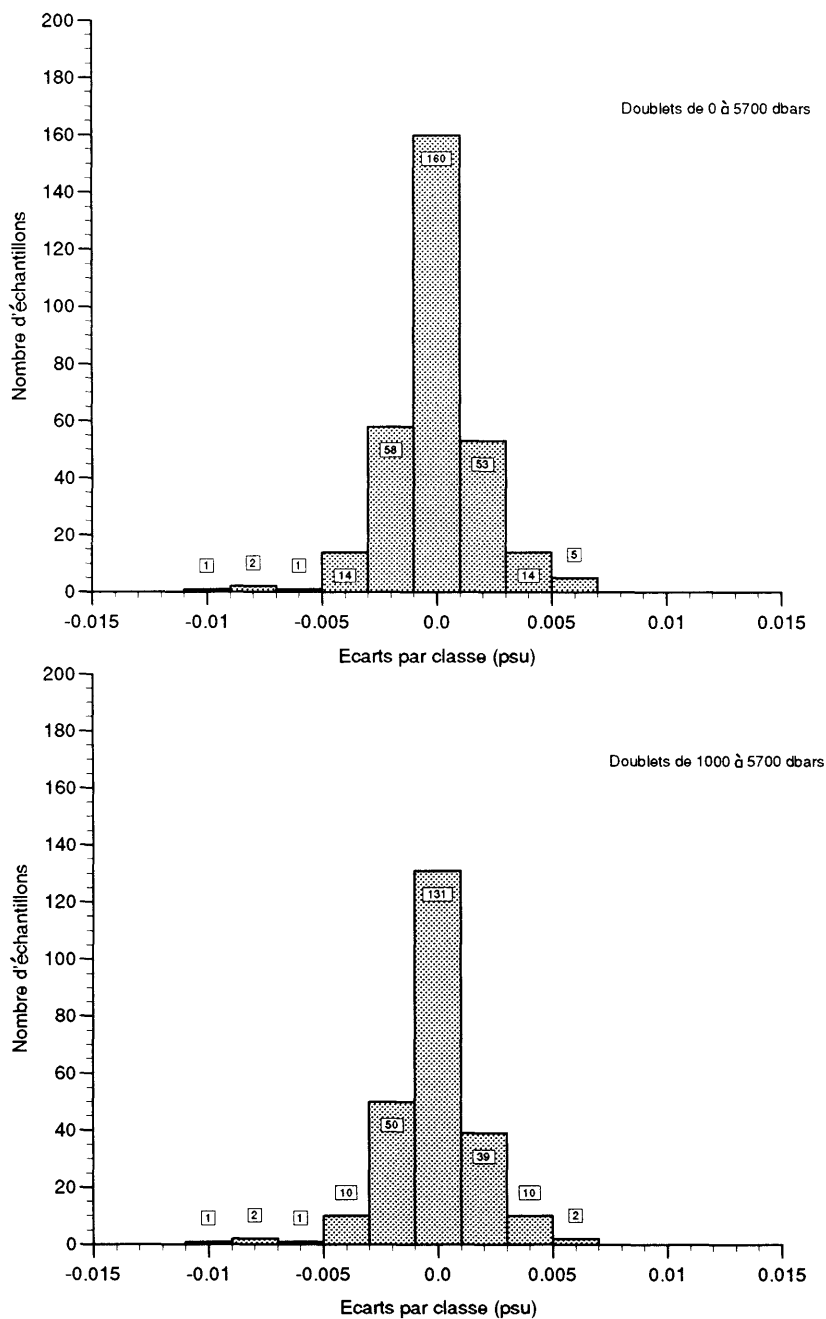


Figure III- 3: Histogramme de salinité entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
a) pour l'ensemble des 308 doublets de la campagne,  
b) pour les 246 doublets réalisés à pression supérieure à 980 dbars.

*Campagne CITHER 3*  
Répartition des écarts entre les doublets pour l'Oxygène

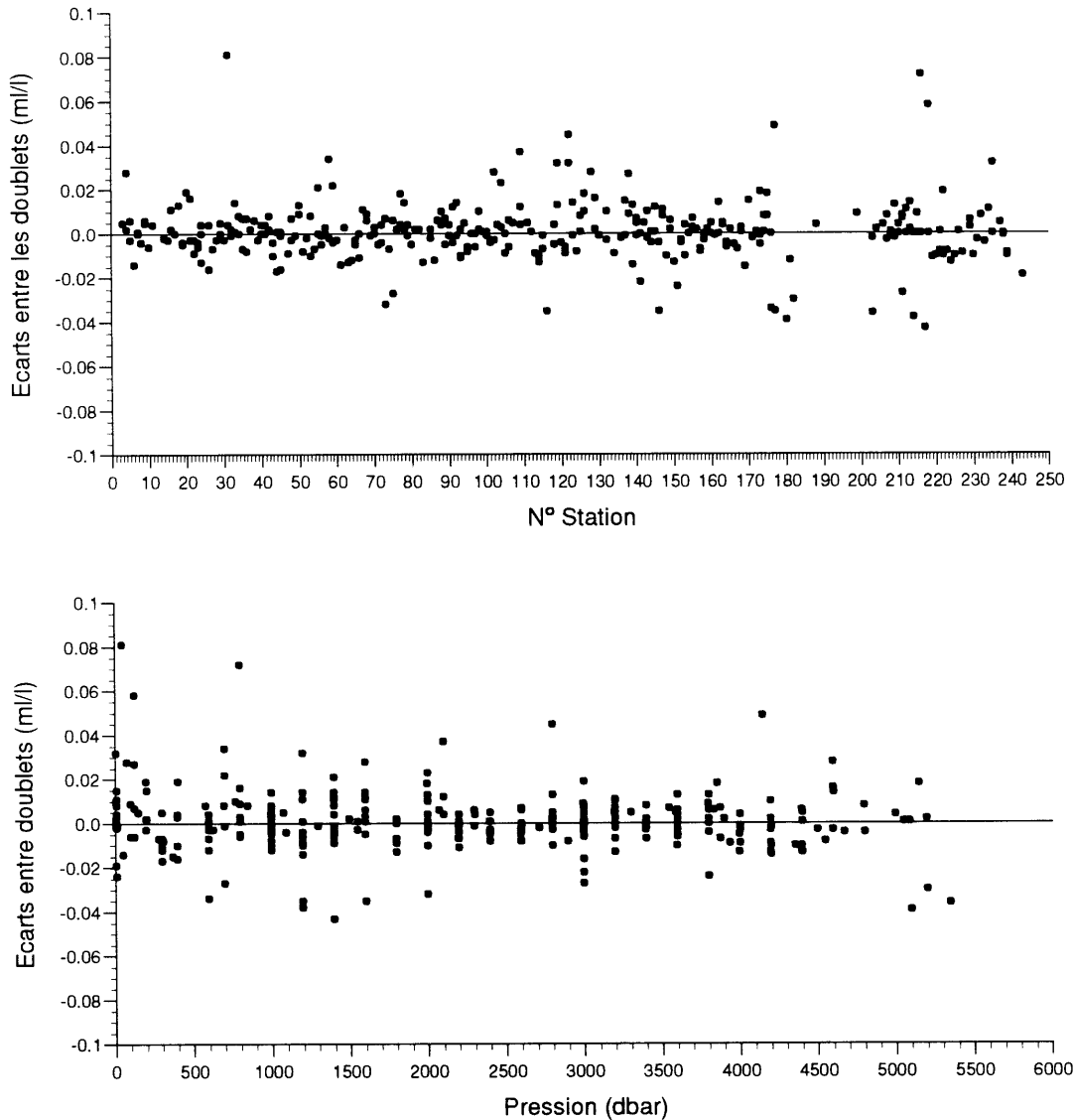


Figure III-4: Ecart en oxygène entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
a) en fonction du numéro de station à laquelle est réalisé le doublet,  
b) en fonction de la pression à laquelle est réalisé le doublet.

*Campagne CITHER 3*  
Répartition des doublets en Oxygène

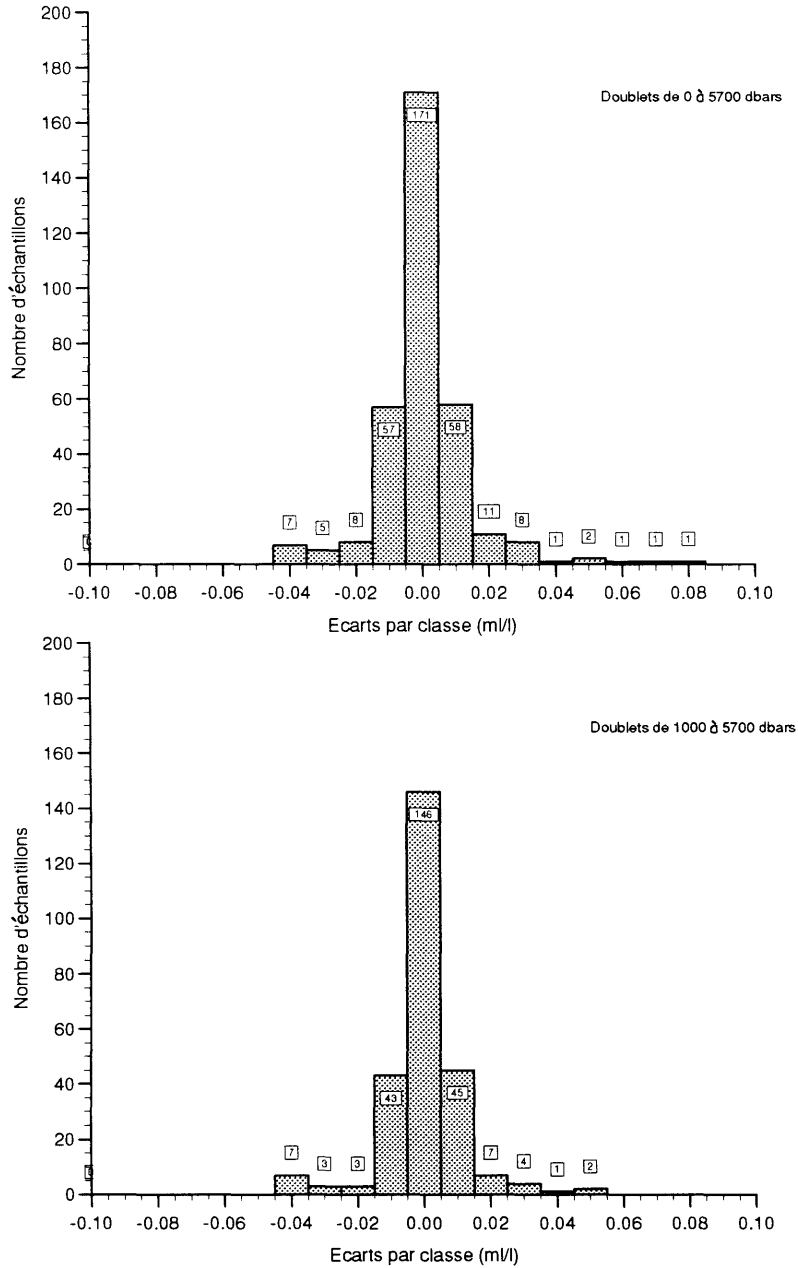


Figure III-5: Histogramme des écarts en oxygène entre deux bouteilles fermées au même niveau  
 a) pour les 331 doublets de la campagne,  
 b) pour les 261 doublets réalisés à pression supérieure à 980 dbars.

## CAMPAGNE CITHER-3 - Janvier / Mars 1995

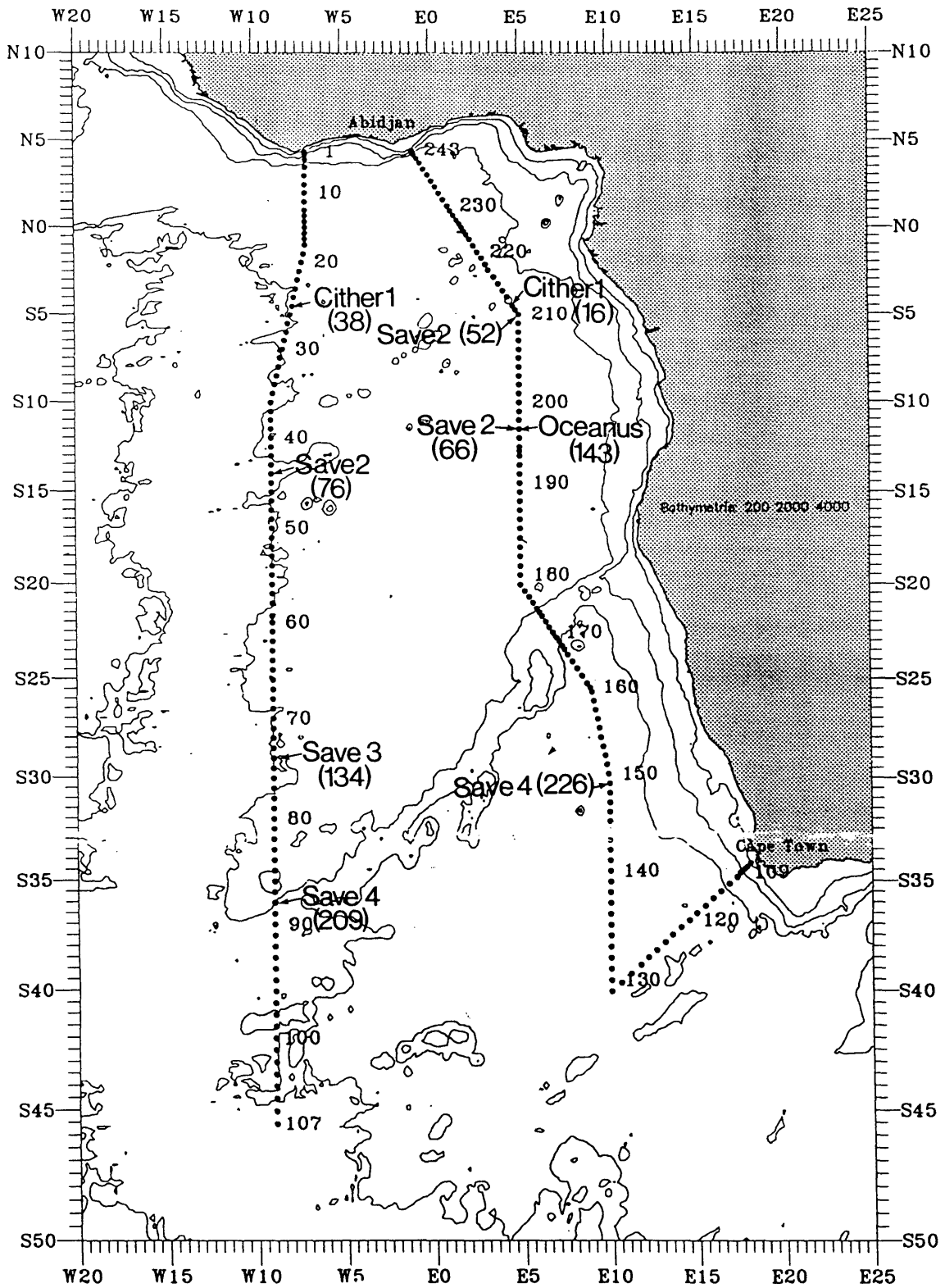


Figure III-6: Position géographique des 242 stations de la campagne CITHER-3. La position des stations CITHER-1 et SAVE utilisées pour comparaison est indiquée.



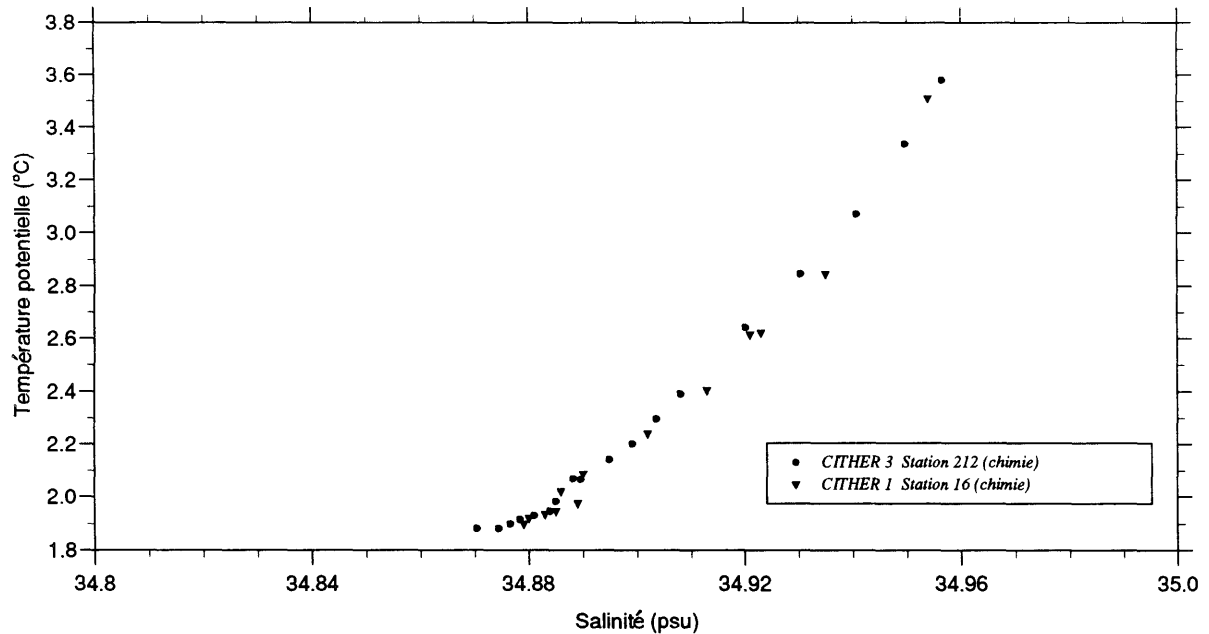
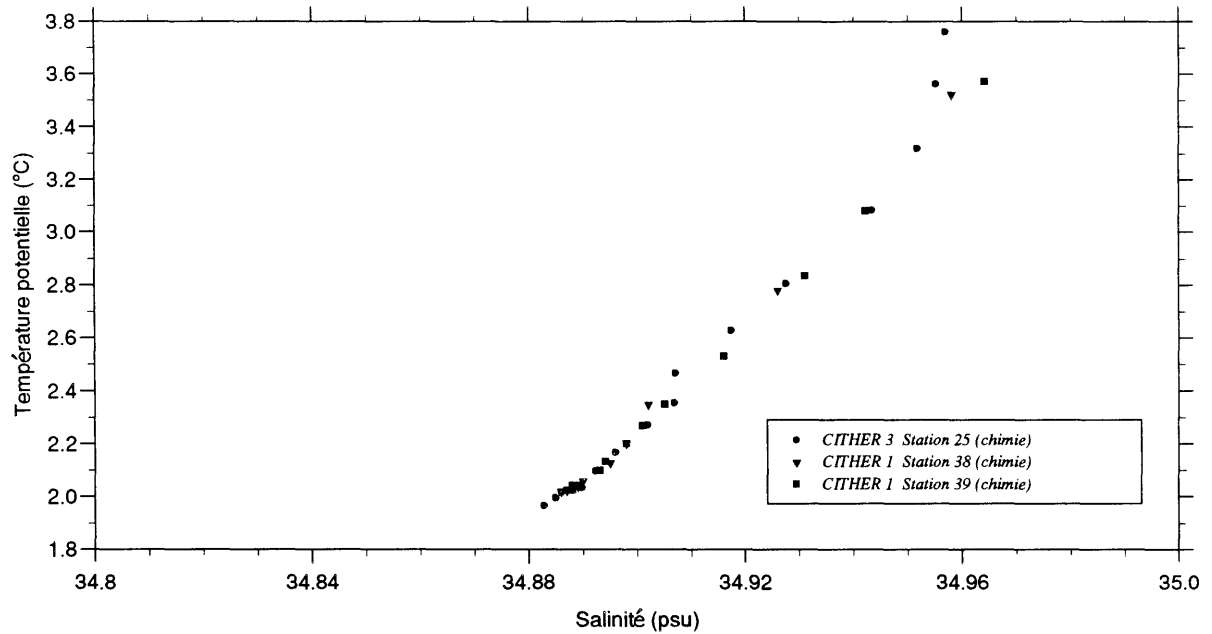
Diagrammes  $\theta$ -S

Figure III-7: Comparaison des diagrammes  $\theta$ -S à deux stations de CITHER-3 avec ceux obtenus à CITHER-1 à la même position géographique.

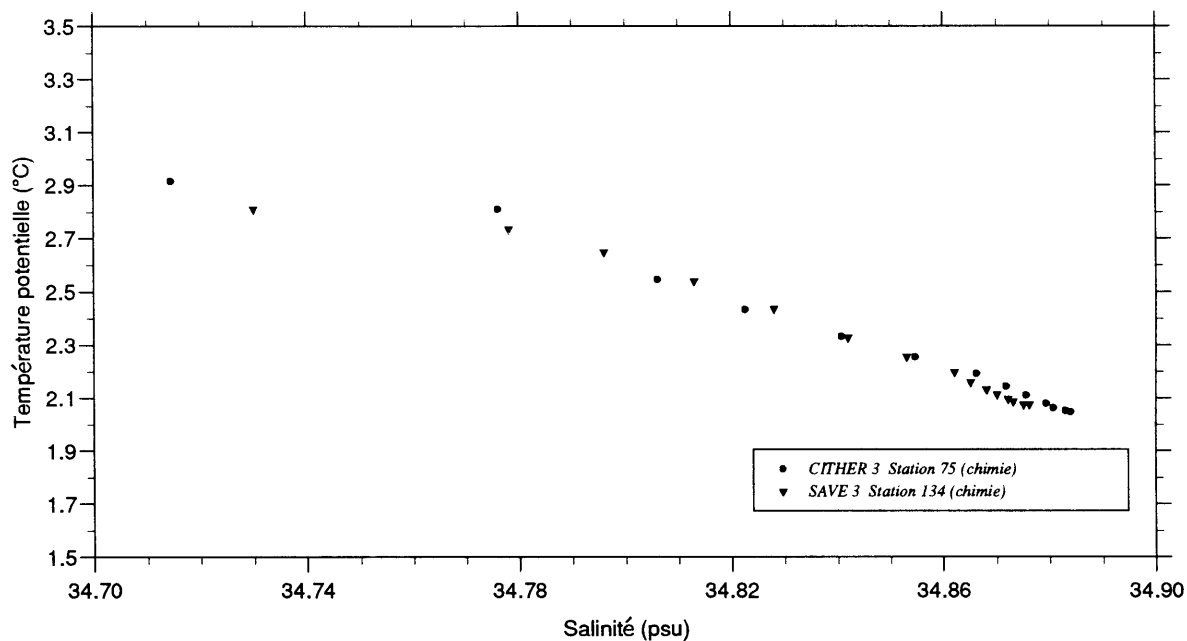
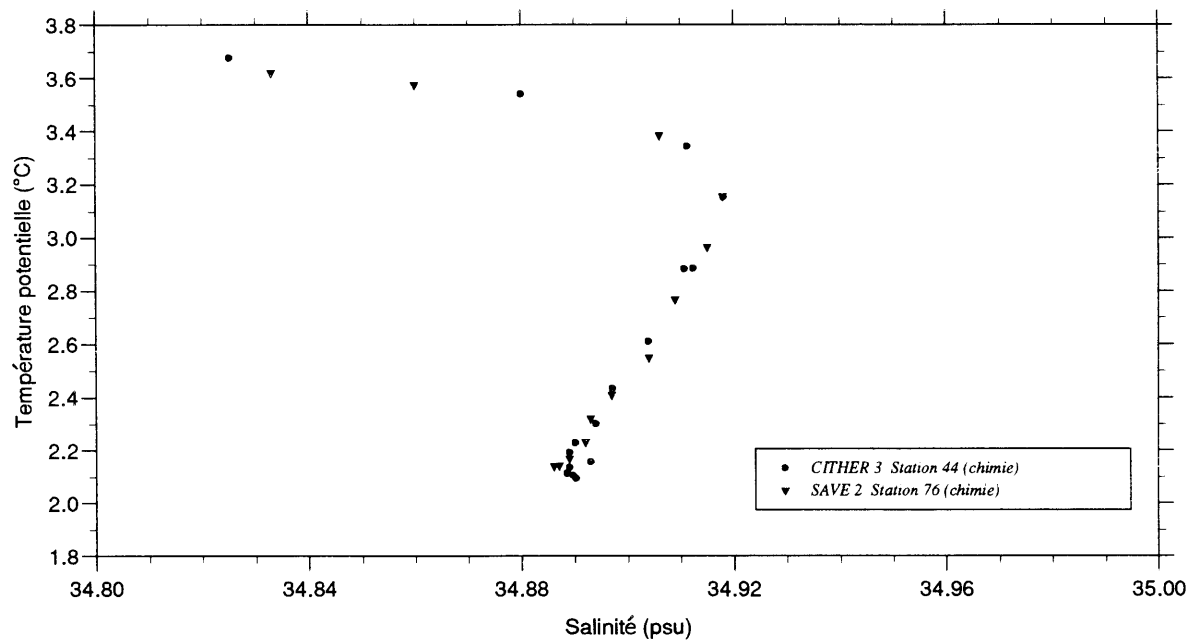
Diagrammes  $\theta$ - $S$ 

Figure III-8: Comparaison des diagrammes  $\theta$ - $S$  à deux stations de CITHER-3 avec ceux obtenus à SAVE à la même position géographique.



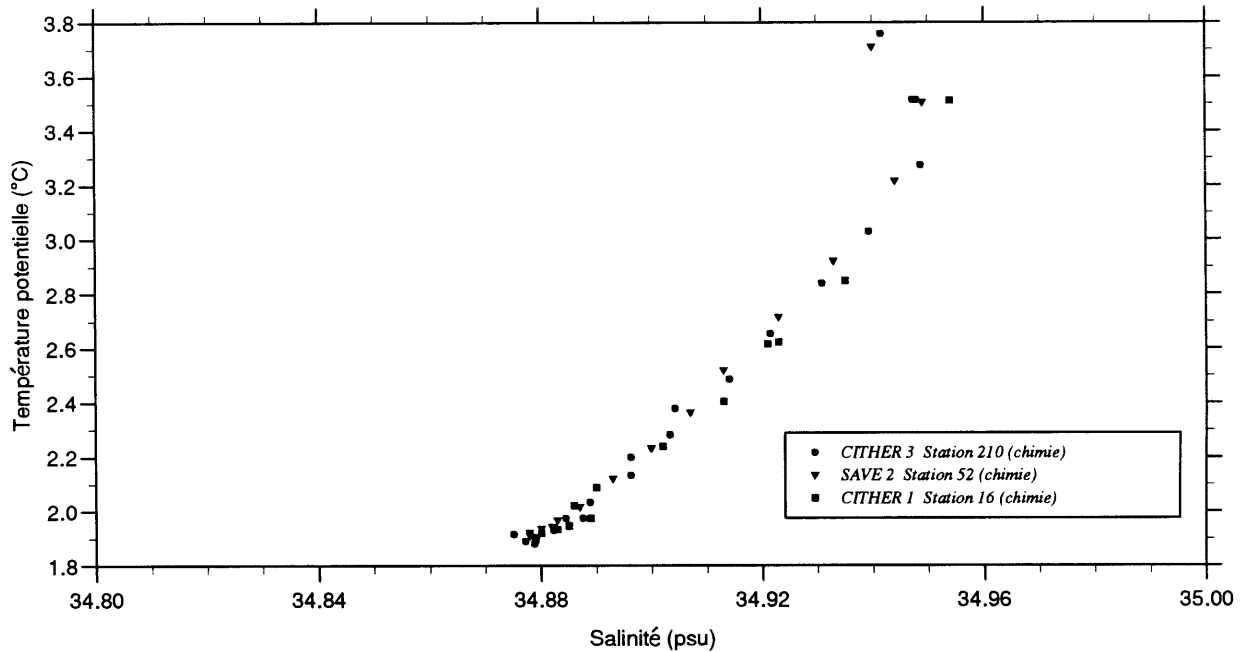
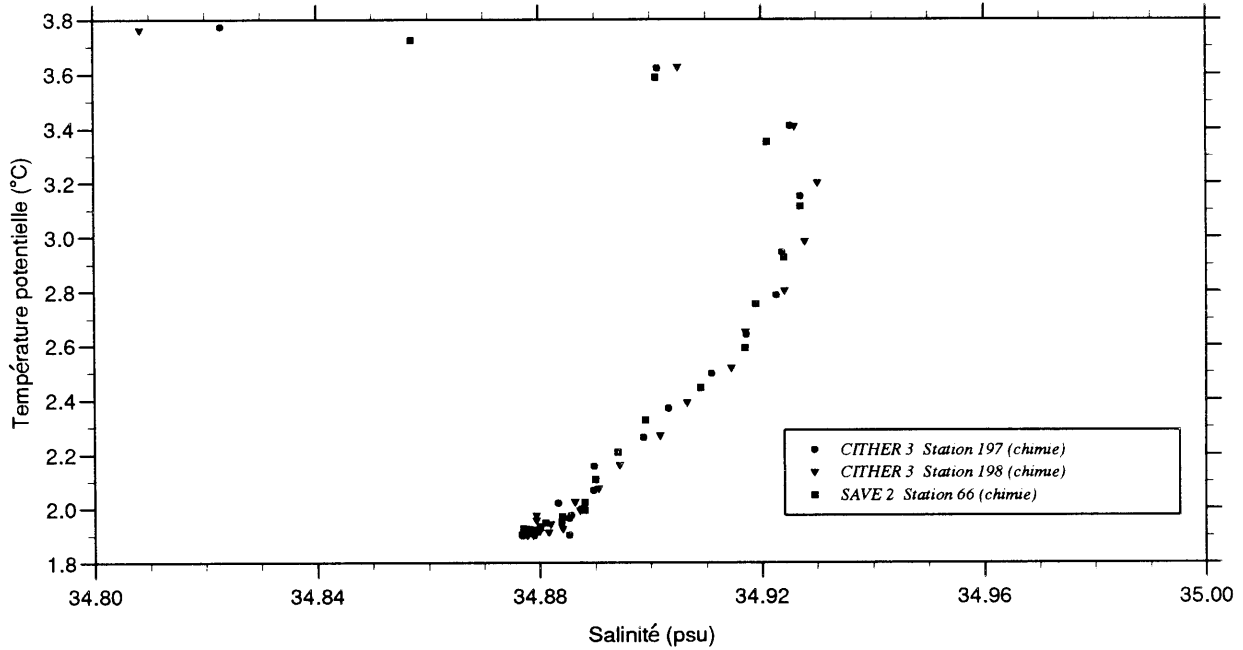
Diagrammes  $\theta$ -S

Figure III-10: Comparaison des diagrammes  $\theta$ -S à des stations de CITHER-3 avec ceux obtenus à SAVE et CITHER-1 à des positions géographiques proches.

## Profils d'oxygene dissous

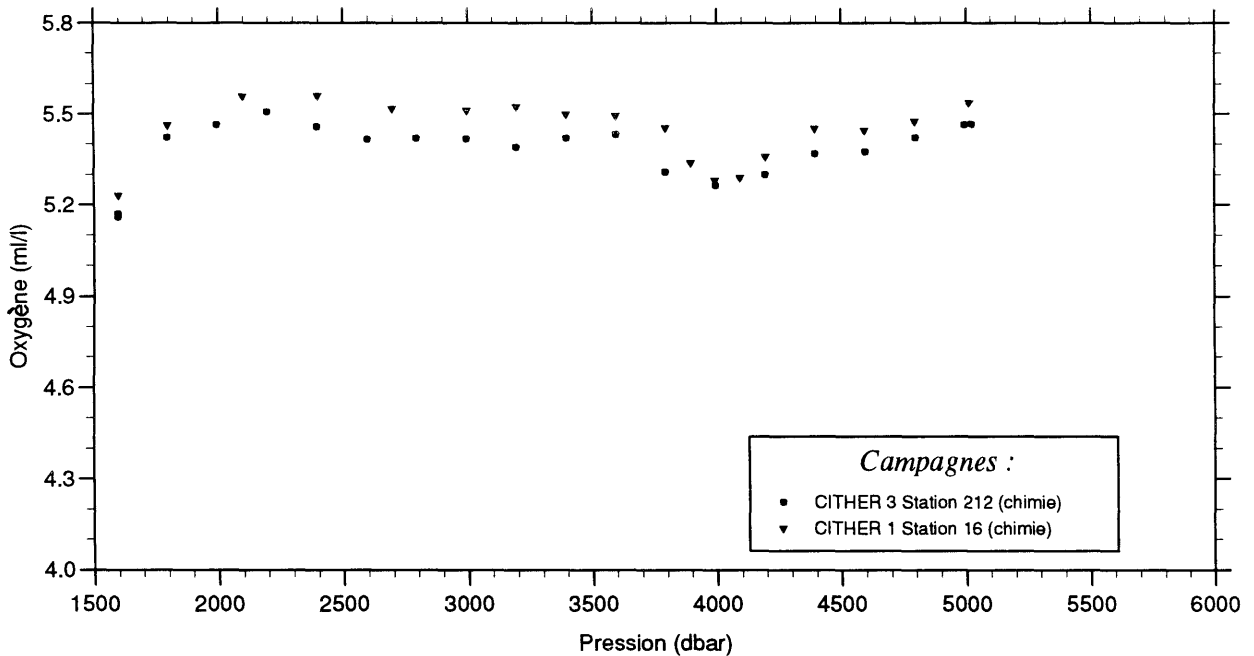
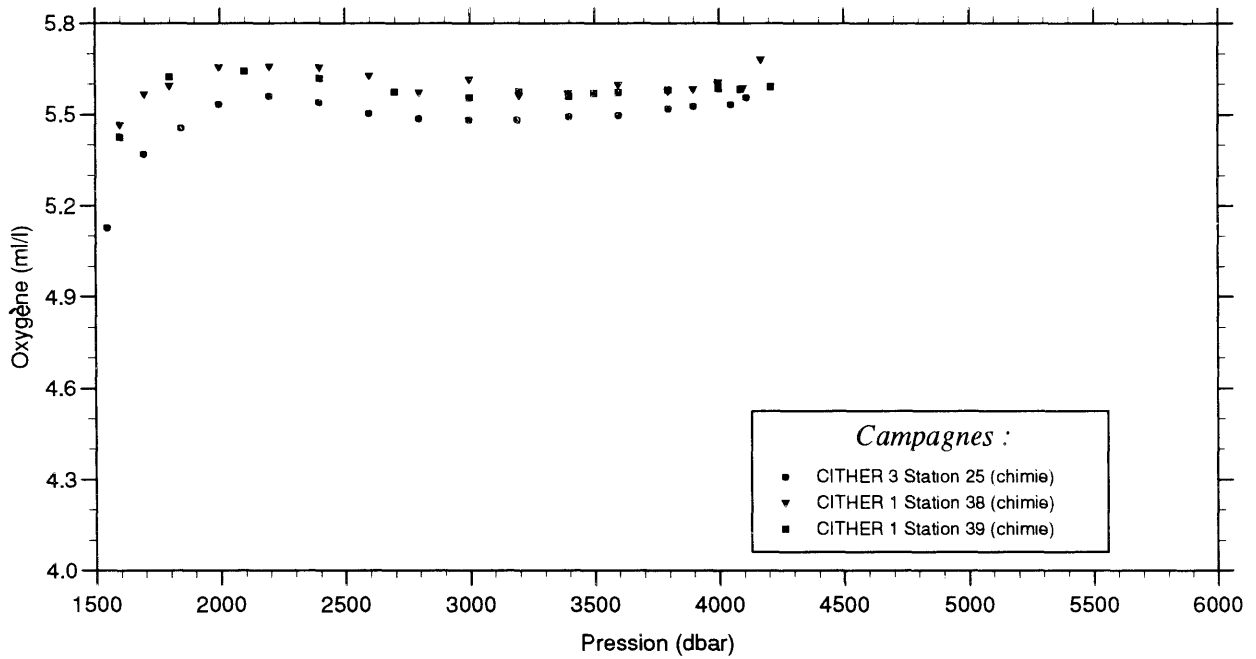


Figure III-11: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à deux stations de CITHER-3 avec celles de CITHER-1 à la même position géographique.

## Profils d'oxygene dissous

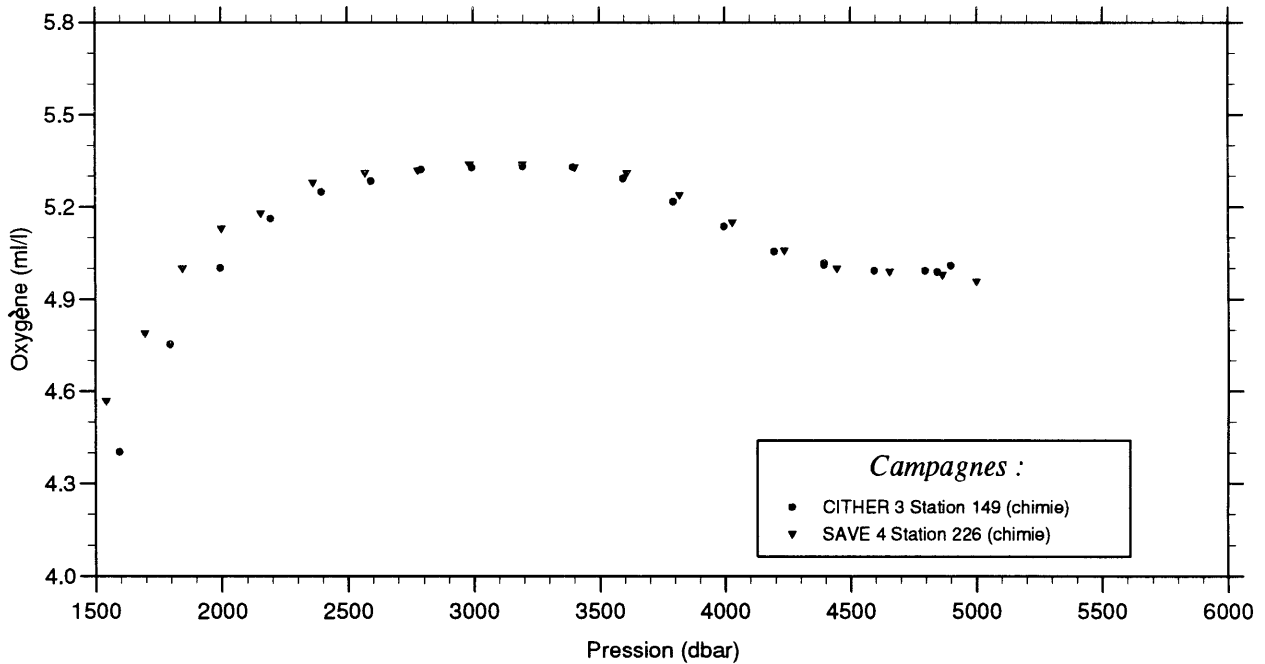
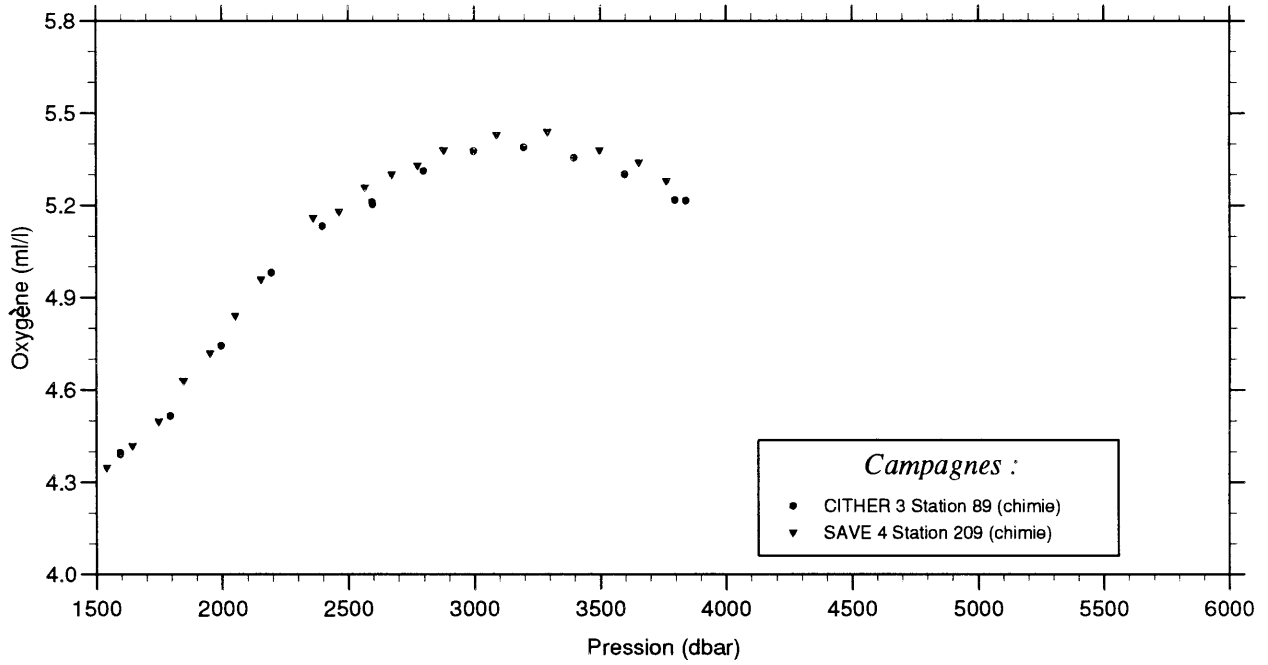


Figure III-12: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à deux stations de CITHER-3 avec celles de SAVE à la même position géographique.

## Profils d'oxygene dissous

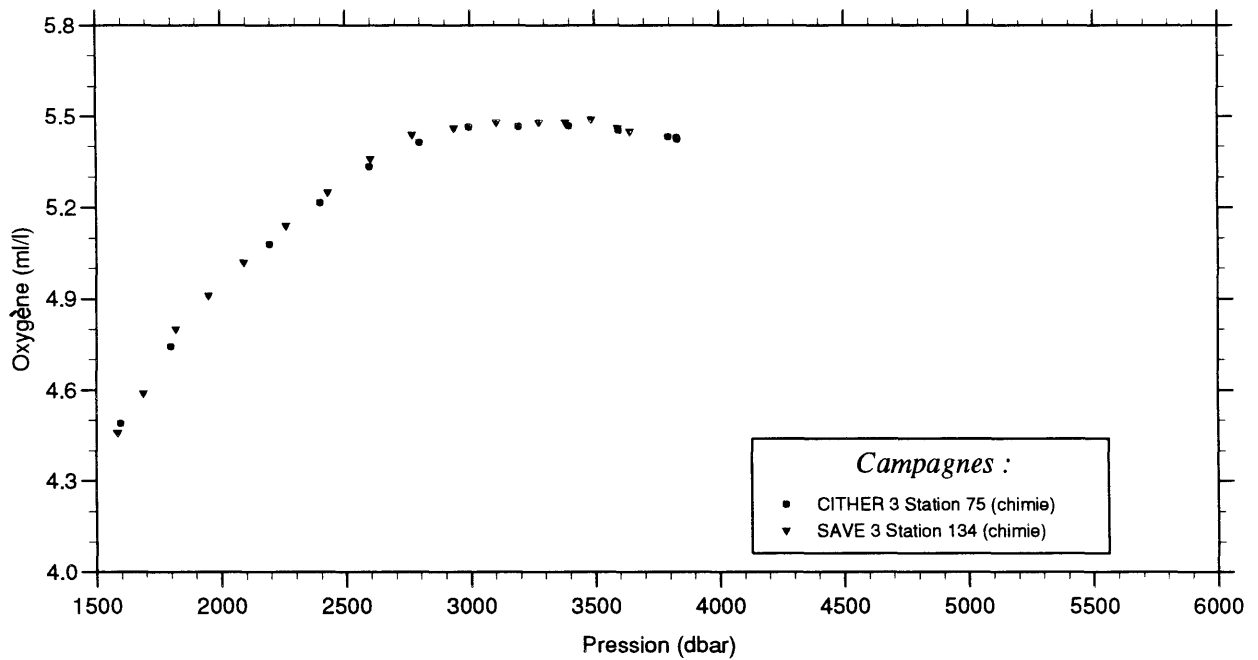
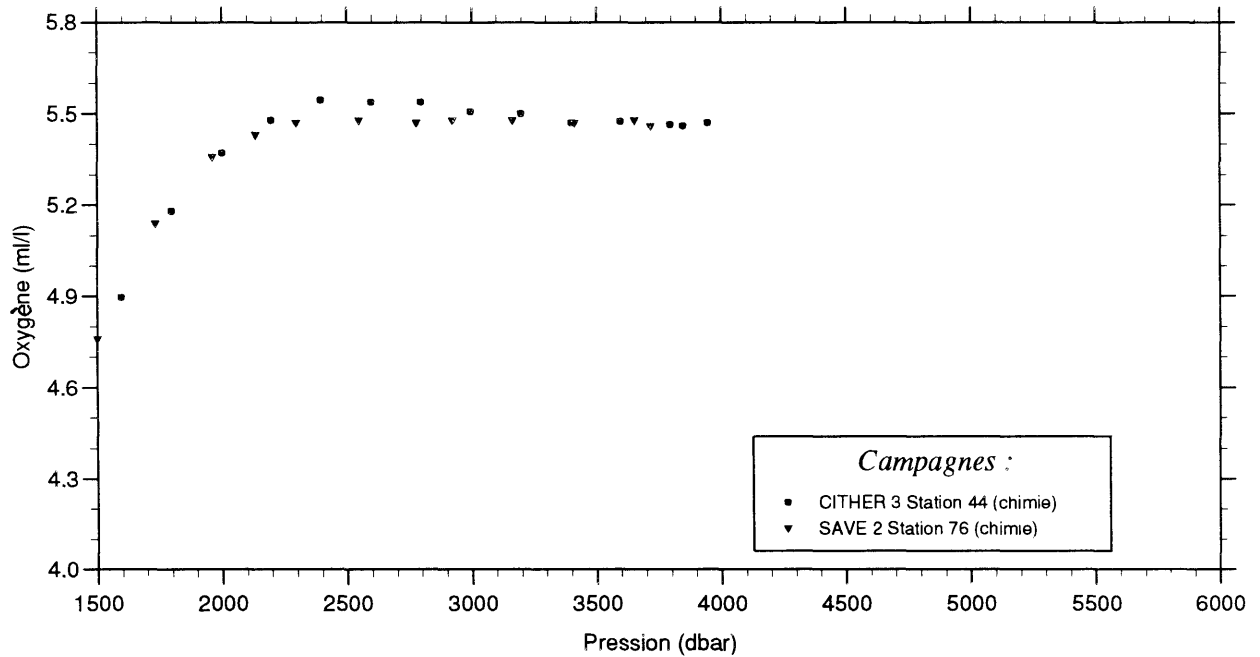


Figure III-13: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à deux stations de CITHER-3 avec celles de SAVE à la même position géographique.

## Profils d'oxygene dissous

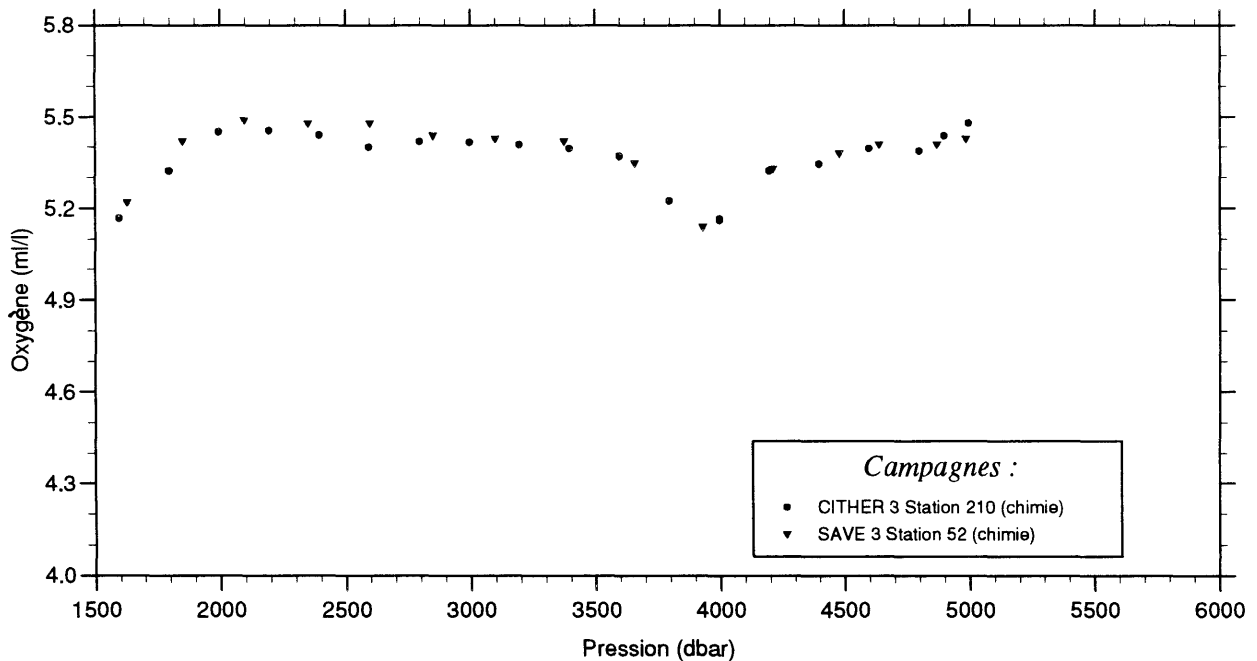
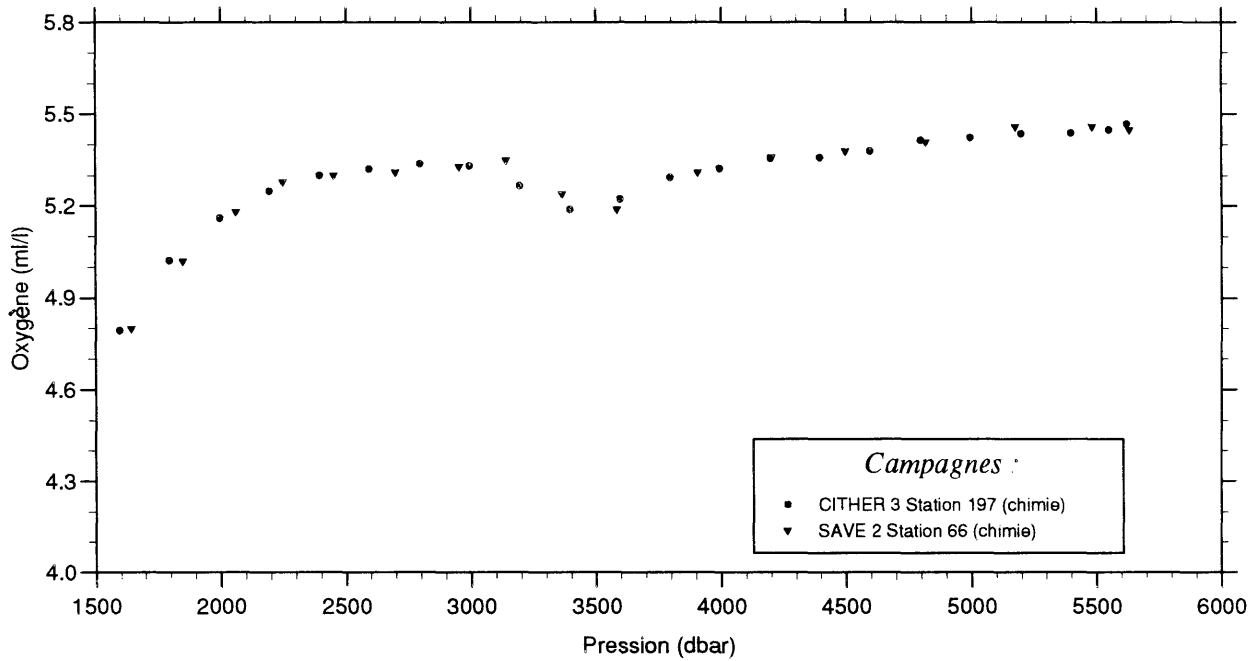


Figure III-14: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à deux stations de CITHER-3 avec celles de SAVE à la même position géographique.



## IV Analyse des Éléments Nutritifs Sur La Radiale A13:

### Silicates, Phosphates, Nitrates, Nitrites

(Pascal Morin et Mohideen Wafar)

*Laboratoire d'Océanographie Chimique, Université de Bretagne Occidentale et UPR CNRS 9042 Roscoff.*

#### **Participants:**

Les analyses d'éléments nutritifs (silicates, phosphates, nitrates, nitrites) sur la radiale A13 durant la campagne CITHER-3 ont été réalisées par l'équipe du Laboratoire d'Océanographie Chimique (Annick Masson, Pascal Morin et Mohideen Wafar).

#### **1. Équipement et techniques d'analyse:**

Les mesures des quatre sels nutritifs ont été réalisées simultanément sur deux chaînes double-voies d'analyse en flux continu de type AutoAnalyser II Technicon (Bran et Luebbe) suivant les procédures analytiques standards décrites dans le Manuel d'Analyse de Tréguer et Le Corre (1975):

#### **Silicates $\text{Si}(\text{OH})_4$**

Le silicium minéral est dissous dans l'eau de mer essentiellement (95%) sous forme de molécules d'acide orthosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (5% se trouve sous forme ionisée  $\text{SiO}(\text{OH})^{3-}$ ). Dans la zone euphotique, il est consommé par le phytoplancton (essentiellement les diatomées) et peut être un important facteur limitant de sa croissance. Sa régénération dans l'eau de mer provient de la dégradation du silicium organique particulaire mais également de la dissolution des sels minéraux, tels que les alumino-silicates, dans les zones côtières ou proches du fond. Par analogie avec les autres sels nutritifs (nitrates, phosphates), le terme de "silicates" dissous continue à être utilisé improprement.

La méthode qui sert de référence est celle de Mullin & Riley (1955), modifiée par Fanning & Pilson (1973). Les "silicates" dissous dans l'eau de mer sous forme d'acide orthosilicique monomère ou dimère réagissent en milieu acide ( $1 < \text{pH} < 2$ ) avec les ions molybdates pour former un hétéropolyacide, l'acide silicomolybdique. Ce complexe jaune est réduit par un mélange de "métol" (sulfate de méthyl-amino-4-phénol) et de sulfite de sodium pour former un "bleu de molybdène". L'interférence avec les phospho- et arsèniomolybdates est évitée en opérant à pH convenable et en ajoutant de l'acide oxalique. La réaction est accélérée en chauffant le complexe dans un bain marie à 37°C. La densité optique du complexe formé est mesurée à 660 nm dans des cuves de 5 cm<sup>3</sup>. Pour les échantillons les plus concentrés en silicates dont les concentrations sont supérieures à 60  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  (les concentrations dépassent 110  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  dans le bassin du Cap), une dilution des échantillons a été effectuée en insérant dans le manifold un circuit de dilution de l'échantillon avec de l'eau déionisée. Selon cette procédure, la loi de Beer-Lambert est vérifiée jusqu'à 140  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ . La limite de détection est de 0.1  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ .

### **Phosphates $PO_4^{3-}$**

Le phosphore minéral dissous dans l'eau de mer est essentiellement présent sous forme d'ions orthophosphates (surtout sous forme  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ ). La méthode utilisée pour le dosage des orthophosphates a été mise au point par Murphy & Riley (1962). Les ions orthophosphates sont susceptibles de réagir avec le molybdate d'ammonium en milieu acide pour former un complexe jaune, le phosphomolybdate d'ammonium. Par réduction de ce complexe, on obtient une coloration bleue. L'utilisation de l'acide ascorbique comme agent réducteur donne les résultats les plus reproductibles et il a l'avantage de pouvoir être utilisé dans un réactif unique: molybdate d'ammonium, acide ascorbique, acide sulfurique et antimonyl tartrate de potassium. L'antimoine fourni par Fantimonyl réduit le temps de développement de la coloration de 24 heures à quelques minutes. L'utilisation d'un bain marie à 37°C accélère le développement de la coloration. L'intensité de la coloration est mesurée à 880 nm. La méthode permet de mesurer les concentrations en phosphates dans la gamme des concentrations présentes dans l'eau de mer (entre 0 et 3  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) et la limite de détection est de 0.02  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  (elle correspond à une absorbance de 0.005 en cuves de 10  $\text{cm}^3$  de trajet optique).

### **Nitrates $NO_3^-$ et Nitrites $NO_2^-$**

Lors du dosage, les nitrates dissous dans l'eau de mer sont réduits presque totalement (> 95%) en nitrites par passage sur une colonne de cadmium traité au cuivre (Wood *et al*, 1967). La colonne réductrice a été préparée en utilisant du cadmium en grains tamisés entre 0,25 et 0,315 mm. La méthode a été légèrement modifiée par rapport à la méthode d'origine: le chlorure d'ammonium ajusté à pH = 8.5 est utilisé au lieu de FEDTA (Grasshof, 1964) conformément aux meilleurs résultats de réduction obtenus (Strickland et Parsons, 1972). Les nitrites sont ensuite dosés selon la méthode basée sur la réaction de Griess appliquée à l'eau de mer par Bendschneider & Robinson (1952). Us nitrites forment un diazoïque avec la sulfanilamide en milieu acide (pH < 2). Le diazoïque est ensuite copulé avec le chlorhydrate de N-naphtyl éthylènediamine pour fournir un colorant azoïque. La mesure de l'absorption s'effectue à 550 nm. La méthode permet de mesurer les concentrations en nitrites dans une gamme de concentrations comprise entre 0 et 20  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  et la limite de détection est de 0.01  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ . Pour les nitrates, un étage de dilution (rapport 1/2.5) a été utilisé permettant les analyses dans une gamme de concentrations comprise entre 0 et 45  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ . La limite de détection est de 0.1  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ .

### **Prélèvement des échantillons**

Les échantillons destinés à l'analyse des sels nutritifs ont été prélevés dans des flacons en polyéthylène de 125 ml immédiatement après la remontée de la bathysonde sur le navire. 32 échantillons ont été prélevés à chacune des stations occupées (sauf dans le cas des stations de faible profondeur). Les échantillons ont été ensuite analysés immédiatement sur les chaînes à flux continu. Pendant la campagne, la cadence d'échantillonnage a été de 20 échantillons par heure avec des temps de prélèvement et de rinçage de 2 et 1 mn respectivement pour les nitrates et silicates et de 1 et 2 mn respectivement pour les phosphates et nitrites.

## 2. Calibrations:

La calibration des méthodes d'analyse est réalisée à chaque station en début et fin de passage des échantillons avec une gamme de solutions étalons couvrant la gamme de concentrations mesurées. Deux solutions mixtes (nitrates et silicates d'une part, nitrites et phosphates, d'autre part) ont été préparées chaque jour (les solutions étalons préparées quotidiennement ont permis ainsi de calibrer 3 à 4 stations selon les journées). Les concentrations des étalons utilisés sont données dans le tableau 4-1.

**Tableau 4-1:** Gammes étalons utilisées durant la campagne CITHER-3 pour les calibrations des teneurs en sels nutritifs.

Gamme Étalons (Concentrations en $\mu\text{mol/l}^{-1}$ )								
N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Silicates	0	10	20	40	60	80	100	120
Nitrates	0	10	20	30	40			
Phosphates	0	0.5	1.0	1.5	2.0			
Nitrites	0	0.5	1.0					

Les étalons de sels nutritifs ont été préparés à partir de sels (produits Merck p.a.) séchés à l'étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 3 heures. Les pesées de sels sont faites en tenant compte de la correction de flottabilité de l'air et les volumes de fioles et pipettes ont été contrôlés par pesée (WOCE, 1991). La température dans le conteneur laboratoire est restée proche de  $20^{\circ}\text{C}$  pendant la campagne et aucune correction de volume n'a été appliquée.

## 3. Calculs:

Du fait de l'utilisation d'eau déionisée comme référence pour les mesures, la densité optique mesurée à partir des colorimètres doit être corrigée. En effet, lorsque l'eau de mer circule dans la cuve de mesure, une absorption parfois importante par rapport à l'eau déionisée peut être observée. Cette absorption dépend:

- de la turbidité propre à l'eau de mer qui est due aux matières organiques dissoutes et particulaires, dissoutes ou minérales ;
- de la géométrie de la cuve de mesure et du réglage optique du colorimètre
- des réactifs tels que les tensio-actifs qui peuvent donner une légère absorbance lors du mélange avec l'eau de mer.

Une correction de ces différents effets définis comme correction de <turbidité> a été appliquée à chaque résultat. Une correction constante a été appliquée pendant la campagne et la valeur de cette correction a été vérifiée à intervalles réguliers durant la campagne. Elle est égale à  $0.06 \mu\text{mol/kg}^{-1}$  pour les phosphates et de  $0.05 \mu\text{mol/kg}^{-1}$  pour les nitrites. Elle est nulle pour les nitrates et silicates en raison principalement des dilutions appliquées sur ces deux montages.

#### 4 Précision des mesures

La précision des mesures a été appréciée comme la répétabilité des résultats obtenue sur des séries d'échantillons prélevés à un même niveau au cours de 3 stations « test ». Les résultats sont donnés dans le **tableau 4-2**. L'incertitude sur les mesures de silicates est inférieure ou égale à  $0.4 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  (soit 0.3% pour les concentrations mesurées les plus élevées), celle sur les mesures de phosphates est inférieure ou égale à  $0.02 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  (soit 0.7% pour les concentrations mesurées les plus élevées) et celle sur les mesures de nitrates est inférieure ou égale à  $0.5 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  (soit 1.1% pour les concentrations mesurées les plus élevées). Us résultats de la répétabilité en phosphates obtenus à la station 160 n'ont pas été pris en compte du fait de problèmes rencontrés sur le montage phosphates à cette station. Rapportées à la pleine échelle définie par le WHP (1991), les précisions (**Tableau 4-2**: C.V. (%) P.E. WHP) sont proches des normes retenues par le WHP: 0.2% pour les silicates, 0.4% pour les phosphates et 0.9% pour les nitrates.

D'autre part, la précision des mesures est contrôlée, en moyenne à chacune des stations et à toutes profondeurs, à partir de l'analyse de doublets obtenus en fermant deux bouteilles au même niveau. La distribution des écarts entre les doublets est représentée en fonction du numéro de station, de la pression et sous forme d'histogramme de fréquence pour chacun des trois sels nutritifs (**figures 4-1, 4-2, 4-3**). L'écart est généralement indépendant de la station et de la profondeur indiquant que la répétabilité est restée identique aux trois stations « test ». L'analyse des histogrammes montre que 77% des écarts entre doublets sont inférieurs à  $0.3 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les silicates, 77% sont inférieurs à  $0.3 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les nitrates et 75% sont inférieurs à  $0.02 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les phosphates. La répétabilité des mesures, estimée par l'écart-type sur les différences entre les mesures sur chaque doublet est de  $0.3 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les silicates,  $0.3 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les nitrates et de  $0.03 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les phosphates.

La précision des mesures a été également contrôlée régulièrement (à 23 reprises pendant la seconde partie de la campagne) sur des séries de 6 échantillons prélevés dans une même bouteille. Les résultats sont montrés dans le **tableau 4-3**. L'incertitude sur les mesures de silicates (pris comme l'écart-type moyen sur la durée de la campagne) est de  $0.3 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ , pour les nitrates de  $0.2 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  et de  $0.02 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  pour les phosphates. Rapportées à la pleine échelle définie par le WHP (1991), les précisions sont de 0.12% pour les silicates, de 0.34% pour les nitrates et de 0.31% pour les phosphates.

**Tableau 4-2:** Précision des résultats de sels nutritifs par l'analyse d'échantillons prélevés à un même niveau aux stations « test ». Le coefficient de variation est indiqué par rapport à la pleine échelle (P.E.) définie par le WHP (1991).

<b>SILICATES</b>			
Numéro Station	109	160	211
Profondeur (m)			
Nombre d'échantillons	17	32	32
Concentration moyenne ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	49.16	52.83	42.98
Écart-type ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	0.40	0.22	0.31
C.V. (%)	0.82	0.41	0.71
C.V. (%) P.E. WHP ( $250 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	0.16	0.09	0.12
<b>NITRATES</b>			
Numéro Station	109	160	211
Profondeur (m)			
Nombre d'échantillons	17	32	32
Concentration moyenne ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	24.59	23.99	21.86
Écart-type ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	0.08	0.42	0.46
C.V. (%)	0.31	1.75	2.12
C.V. (%) P.E. WHP ( $250 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	0.16	0.89	0.99
<b>PHOSPHATES</b>			
Numéro Station	109	160	211
Profondeur (m)			
Nombre d'échantillons	17	32	32
Concentration moyenne ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	1.65	1.45	1.45
Écart-type ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	0.01	0.12	0.02
C.V. (%)	0.65	8.21	0.71
C.V. (%) P.E. MW ( $250 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	0.22	2.37	0.37

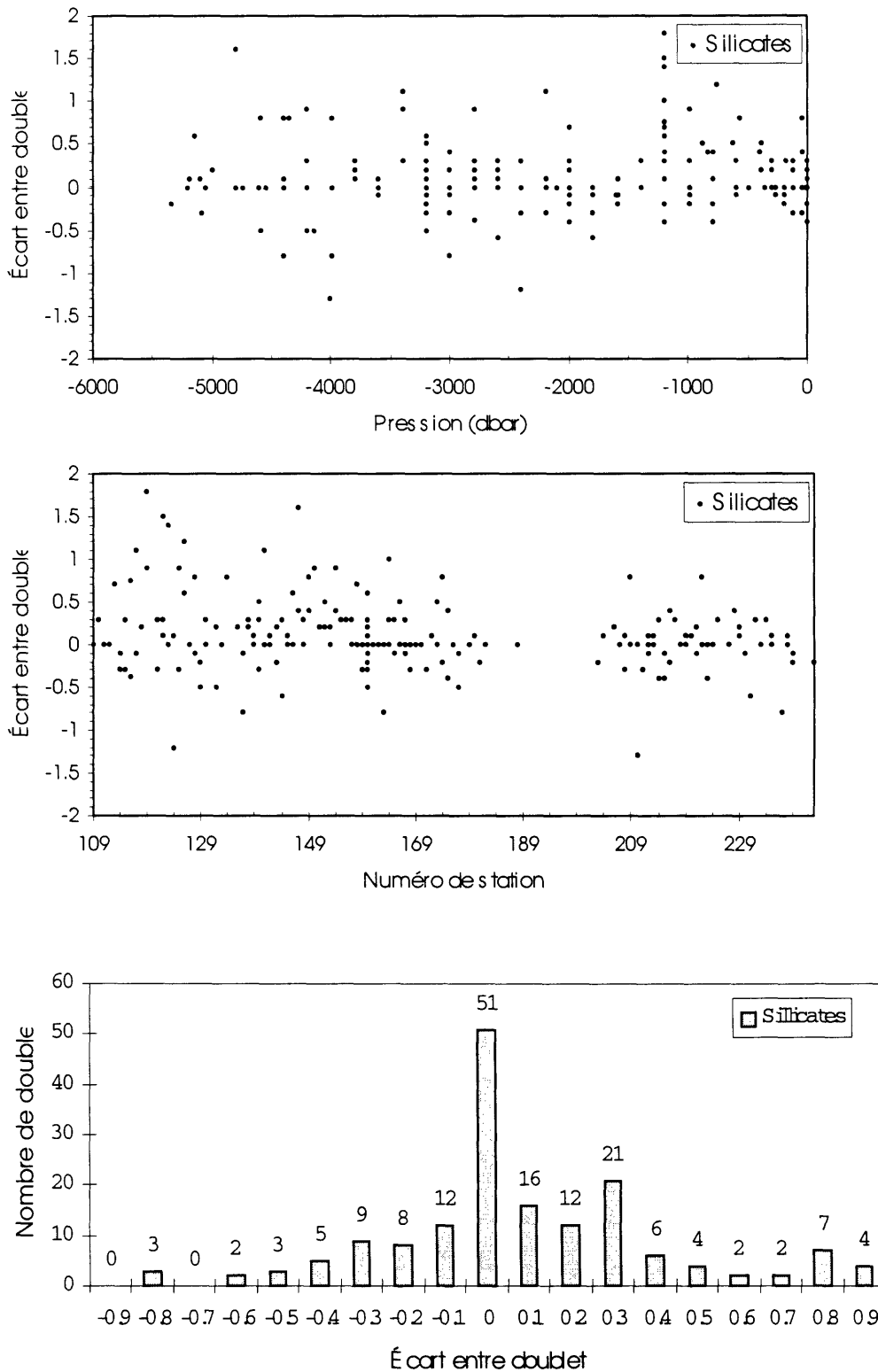


Figure 4-1: Ecarts entre les concentrations de silicates mesurées sur deux bouteilles fermées au même niveau: en fonction du numéro de station, en fonction de la pression de fermeture des bouteilles, nombre de doublets par classe d'écart.

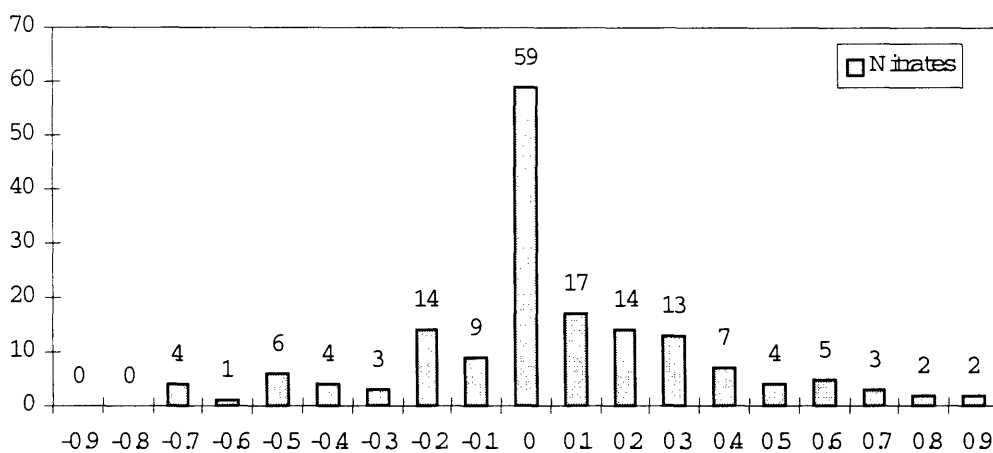
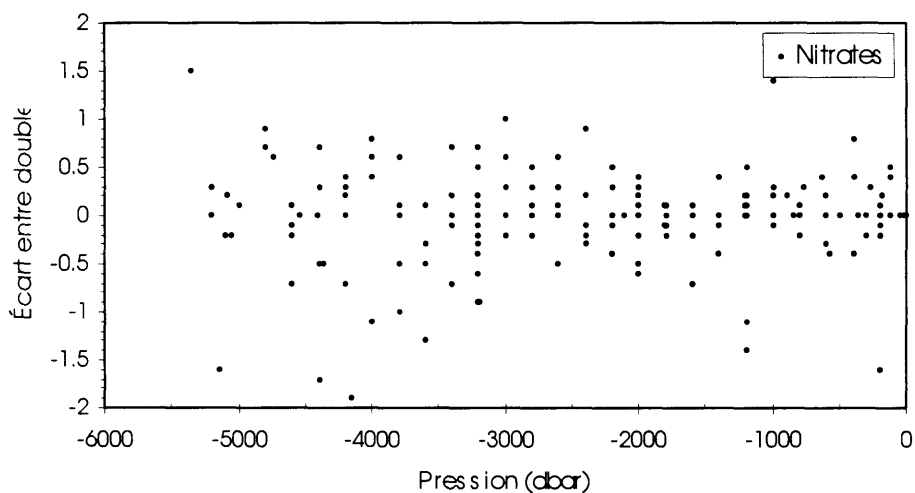
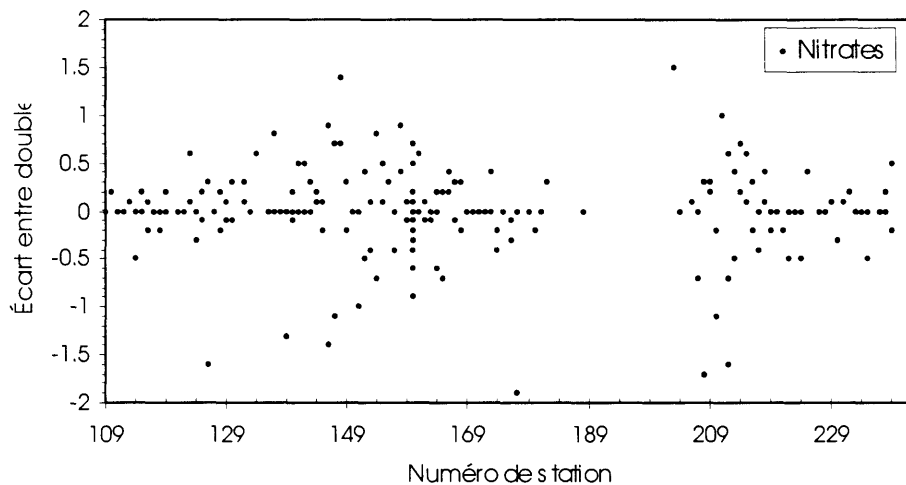


Figure 4-2: Écarts entre les concentrations de nitrates mesurées sur deux bouteilles fermées au même niveau: en fonction du numéro de station, en fonction de la pression de fermeture des bouteilles, nombre de doublets par classe d'écart.

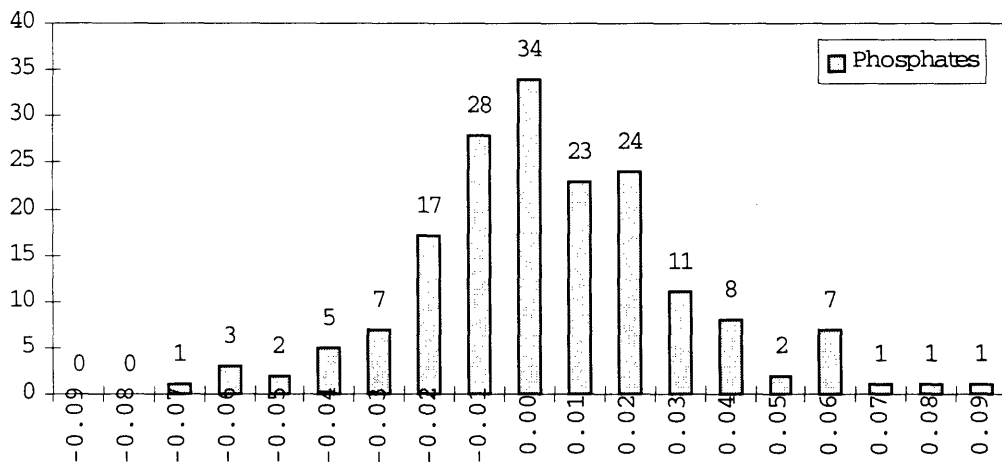
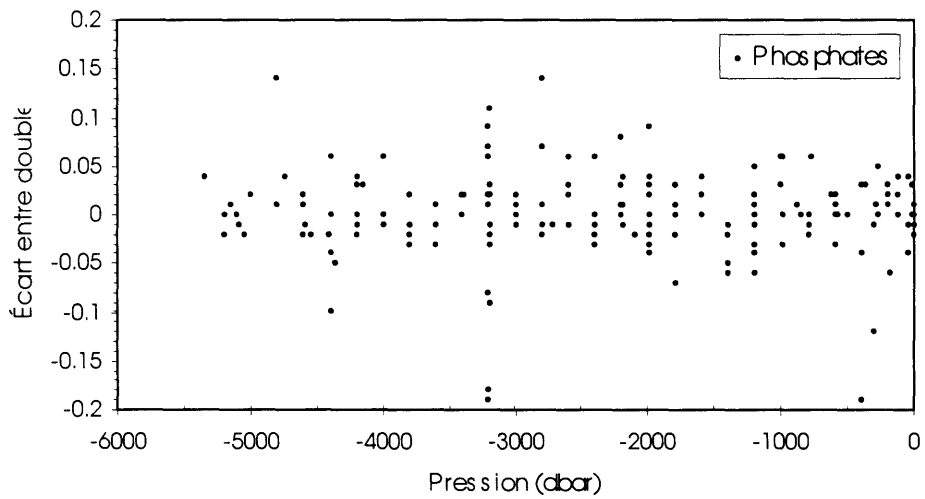
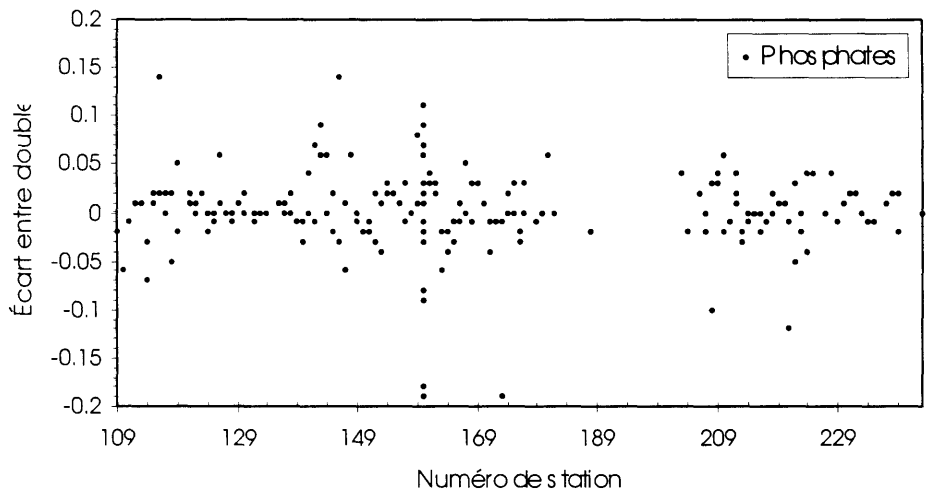


Figure 4-3: Écarts entre les concentrations de phosphates mesurées sur deux bouteilles fermées au même niveau: en fonction du numéro de station, en fonction de la pression de fermeture des bouteilles, nombre de doublets par classe d'écart.



<b>NITRATES</b>																								
Numéro Station	123	126	130	136	141	146	150	154	158	165	176	181	184	188	191	197	200	204	207	220	225	230	233	237
Date	25/02	26/02	27/02	01/03	02/03	03/03	04/03	05/03	06/03	11/03	12/03	13/03	14/03	15/03	16/03	17/03	18/03	19/03	20/03	23/03	24/03	25/03	26/03	27/03
Quart	0-4	4-8	0-4	0-4		0-4	0-4		0-4	0-4	0-4	0-4	8-12	0-4	8-12			4-8	8-12	8-12	8-12	0-4		8-12
Bouteille	14	20	27	21		1	1		1	2	15	6	7	27	8			11	12	19	18	17		16
Concentration moyenne (µmol/Kg)	25.7		12.4	33.8	24.5		29.6	25.1	30.1	31.3	23.7		24.0	35.0	23.1	23.7	39.3	23.8	22.9	34.7	20.4	20.9	21.7	21.4
Ecart-type (µmol/Kg)	0.08		0.04	0.22	0.10		0.26	0.17	0.27	0.13	0.17		0.10	0.25	0.29	0.06	0.24	0.07	0.12	0.09	0.10	0.26	0.28	0.09
C.V. (%)	0.32		0.33	0.66	0.42		0.87	0.66	0.91	0.41	0.70		0.42	0.73	1.26	0.26	0.61	0.29	0.54	0.24	0.47	1.23	1.29	0.41
C.V.P.E. WHP (47 µmol/Kg)	0.18		0.09	0.48	0.22		0.55	0.35	0.58	0.27	0.35		0.21	0.54	0.62	0.13	0.51	0.15	0.26	0.18	0.20	0.55	0.59	0.19
<b>SILICATES</b>																								
Numéro Station	123	126	130	136	141	146	150	154	158	165	176	181	184	188	191	197	200	204	207	220	225	230	233	237
Date	25/02	26/02	27/02	01/03	02/03	03/03	04/03	05/03	06/03	11/03	12/03	13/03	14/03	15/03	16/03	17/03	18/03	19/03	20/03	23/03	24/03	25/03	26/03	27/03
Quart	0-4	4-8	0-4	0-4		0-4	0-4		0-4	0-4	0-4	0-4	8-12	0-4	8-12			4-8	8-12	8-12	8-12	0-4		8-12
Bouteille	14	20	27	21		1	1		1	2	15	6	7	27	8			11	12	19	18	17		16
Concentration moyenne (µmol/Kg)	53.2		4.8	63.2	51.3	110.4	108.5	59.0	110.6	110.3	34.2	54.3	54.0	15.5	54.1	53.8	20.1	54.4	49.9	28.2	23.7	33.2	31.9	33.7
Ecart-type (µmol/Kg)	0.27		0.00	0.34	0.37	0.75	1.00	0.00	0.32	0.28	0.20	0.11	0.23	0.08	0.07	0.11	0.23	1.17	0.49	0.13	0.13	0.21	0.20	0.09
C.V. (%)	0.51		0.00	0.54	0.73	0.67	0.92	0.00	0.29	0.25	0.58	0.20	0.43	0.52	0.13	0.20	1.14	2.15	0.98	0.46	0.55	0.63	0.63	0.27
C.V.P.E. WHP (250 µmol/Kg)	0.11		0.00	0.14	0.15	0.30	0.40	0.00	0.13	0.11	0.08	0.04	0.09	0.03	0.03	0.04	0.09	0.47	0.20	0.05	0.05	0.08	0.08	0.04
<b>PHOSPHATES</b>																								
Numéro Station	123	126	130	136	141	146	150	154	158	165	176	181	184	188	191	197	200	204	207	220	225	230	233	237
Date	25/02	26/02	27/02	01/03	02/03	03/03	04/03	05/03	06/03	11/03	12/03	13/03	14/03	15/03	16/03	17/03	18/03	19/03	20/03	23/03	24/03	25/03	26/03	
Quart	0-4	4-8	0-4	0-4		0-4	0-4		0-4	0-4	0-4	0-4	8-12	0-4	8-12			4-8	8-12	8-12	8-12	0-4		8-12
Bouteille	14	20	27	21		1	1		1	2	15	6	7	27	8			11	12	19	18	17		16
Concentration moyenne (µmol/Kg)	1.67	2.35	0.90	2.30	1.63	2.20	2.14	1.73	2.12	2.14	1.55	1.58	1.57	2.23	1.56	1.54		1.54	1.49	2.38	1.33	1.38	1.41	1.39
Ecart-type (µmol/Kg)	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02		0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C.V. (%)	1.20	0.43	1.11	0.87	0.61	0.91	0.93	0.58	1.89	0.47	1.94	1.27	0.64	0.45	0.64	1.30		1.30	1.34	0.42	0.75	0.72	0.71	0.72
C.V.P.E. WHP (5 µmol/Kg)	0.40	0.20	0.20	0.40	0.20	0.40	0.40	0.20	0.80	0.20	0.60	0.40	0.20	0.20	0.20	0.40		0.40	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

**Tableau 4-3:** Précision des résultats de sels nutritifs par Fanalyse d'échantillons prélevés sur une même bouteille durant la campagne. Le coefficient de variation est indiqué par rapport à la pleine échelle (P.E.) définie par le WHP (1991).

## Références Bibliographiques

- Bendschneider K. & N.J. Robinson, (1952) "A new spectrophotometric determination of nitrite in sea water." *J. mar. Res.*, 11, 87-96.
- Fanning K.A. & M.E.Q. Pilson, (1973) "On the spectrophotometric determination of dissolved silica in natural waters." *Analyt. Chem.*, 45, 136-140.
- Mullin J.B. & J.P. Riley, (1955) "The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to sea water." *Anal. chim. Acta*, 12, 162-170.
- Murphy J. & J.P. Riley, (1962) "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters." *Anal. chim. Acta*, 27, 31-36.
- Strickland J.D.H. & T.R. Parsons, (1972) "A practical handbook of sea water analysis." *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, 167, 310 p.
- Tréguer P. & P. Le Corre, (1975) *Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer (Utilisation de l'Autoanalyser II - Technicon)*. Université de Bretagne Occidentale, Brest, 2ème édition.
- WOCE Operations Manual, (1991) Volume 3: The Observational Program Section 3.1 WOCE Hydrographic Program Part 3.1.3.: *WHP Operations and Methods*. WOCE Report No 68/91, July 1991.
- Wood E.D., F.A.J. Armstrong & F.A. Richards, (1967) "Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite." *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 47, 23-31.

## **V Nutrient Measurements - WOCE A14**

(Alvarez-Salgado, X.A. and Pazó Fernandez, M.J.)  
Instituto de Investigaci3n Marifias (C.S.I.C.)  
Eduardo Cabello 6, Vigo (SPAIN)

### **Table of Contents**

#### **V.1. Sampling procedure**

#### **V.2. Equipment and methods**

V.2.1. Methods

V.2.2. Calibration

V.2.3. Data acquisition

#### **V.3. Precision**

V.3.1. Analytical error. Duplicate analyses

V.3.2. Sampling error. Duplicate samples

V.3.3. Consistency of measurements. Quality control

#### **V.4. Comparison with historical data**

#### **V.5. References**

#### **V.1. Sampling Procedure**

Nutrients were sampled after trace gases, dissolved oxygen, total inorganic carbon, alkalinity and pH. Samples were drawn into 60 ml solid-polyethylene containers. These were rinsed twice before filling. Samples were analysed as soon as possible after collection. They were preserved in the dark at 40°C when analyses started more than 1 hour after collection. In any case, no more than 12 h elapsed before analysing.

#### **V.2. Equipment and Methods**

Nutrient analyses were performed by segmented flow analysis (SFA) with an autoanalyzer TECHNICON AAlI". Nitrate+nitrite, phosphate and silicate were determined simultaneously. Samples were transferred into 20 ml Pyrex tubes thoroughly rinsed and set into a Gilson® automatic sampler, provided with a stainless steel needle. A pumping cycle of 3.4 minutes sucking the sample, and 0.6 minutes rinsing in a milli-Q® water reservoir, was used. An analysis spent ~14.6 ml of sample, which allow us to do replicates when required.

##### **V.2.1. Methods**

Determination of nitrate, phosphate and silicate was carried out following the methods described by Hansen and Grasshoff (1983), with some modifications. Thus, to avoid possible contamination problems when ammonium is determined simultaneously (ie., in lab routine analysis), reagents as ammonium salts were

replaced by the corresponding sodium salts. The most significant change regards to the buffer solution used in the determination of nitrate+nitrite (see below).

#### **Silicate:**

Silicate, in the orthosilicate form, was reacted with sodium molybdate to produce -1:12 silicomolybdic acid. Since the -1:12 silicomolybdic acid is unstable and has a low molar absorbance, it is subsequently reduced to a blue heteropoly acid with a much higher molar absorbance at 660 nm. Ascorbic acid was used as reductant. Oxalic acid was introduced to avoid any interference due to the formation of similar 1:12 heteropoly acids with phosphate and arsenate. Oxalic acid decomposes the phosphomolybdic and arsenomolybdic acids eventually formed. The reaction was performed at constant temperature (37°C), to reduce the dramatic effect of changing temperature, because of the short time allowed to produce the -1:12 silicomolybdic acid. A 15 mm pathlength flowcell was used.

#### **Phosphate:**

Determination of phosphate was based on the reaction of the ions ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ ) with an acidified molybdate reagent. A phosphomolybdate complex forms under acid conditions, which is subsequently reduced to a phosphomolybdenum blue complex, detectable at 880 nm. The reaction occurs at 37°C. Ascorbic acid was used as reducing agent. A solution of dodecyl sulfate (sodium salt) was used as surfactant, instead of Levor IV. The latter is not recommended nowadays (Kirkwood et al, 1991), because of precipitation problems in samples of high salinity, which lead to absorbances higher than with manual methods (Loder and Gilbert, 1977; Hansen and Grasshoff, 1983; Alvarez-Salgado et al, 1992). The colorimeter was fitted with a 50 mm pathlength flowcell.

#### **Nitrate+nitrite:**

Nitrate was first reduced to nitrite, and nitrate+nitrite was subsequently measured as an azodye at 543 nm. A column of 5.4 cm<sup>3</sup>, filled with copperize cadmium granules, is used for nitrate reduction. Peak shape is strongly affected by column packing, compromising the accuracy of the measurements. Contrary to CITHER-2 (RIV Maurice Ewing), column packing was not affected by shipengines vibrations during CITHER-3 (NIO l'Atalante). Reduction efficiency was checked by comparing the signals yield by both a nitrate and a nitrite standards of similar concentration (~38  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ). The Cu/Cd column was reactivated three times along the cruise, when the efficiency was less than 90%. A mixture of citric acid/sodium citrate is used as buffer solution (Mouriho and Fraga, 1985), instead of ammonium chloride. Reduction takes place at pH 5.3-5.7 when using this buffer solution.

### **V.2.2. Calibration**

*Primary standards* for nitrate+nitrite, phosphate and silicate were prepared from nutrient salt materials ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NaSiF}_6$ , respectively) dried 24 h over silica gel water. Primary solutions were made up with milli-Q<sup>®</sup> in calibrated volumetric flasks. A *stock standard* solution was prepared by mixing the three primary standards. No chemical preservatives were added; they were preserved in the dark at 4°C. Finally, *working standard* solutions to simultaneously calibrate the three SFA systems

were produced dissolving different volumes of the *stock standard* solution in low nutrient seawater (LNSW), filtered to 0.45  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  (see Table V-1). The *working standard* solutions were made up every two days and preserved in the dark at 4°C.

**Table V-1:** Set of working standard solutions prepared in LNSW from one of the three stock standard solutions available

Standard	Volume (ml)		Concentration ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )			
	Stock	Final Volume	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SiO}_2$
1	5	500	25.081		1.992	40.923
2	15	1000	37.622		2.981	61.385
3	20	1000				81.846*
4	5	500		23.938	1.992	

\*Exception: A stock standard solution with 122.77  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  of silicate (15ml stock / 500ml LNSW) was prepared the last working day, when high-silicate AABW was sampled.

Three sets of *primary standards* were prepared to regularly intercalibrate them and check their stability along the cruise. The coherence between the three sets of *primary standards* was generally good, except when minor problems of contamination during preparation of *working standard* solutions arose.

In addition, *primary standard* solutions of nitrite were also prepared by dissolving  $\text{NaNO}_2$  in milli-Q<sup>®</sup> water.  $\text{NaOH}$  ( $0.2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) was added to keep alkaline the standard solution, avoiding decomposition. *Stock standards* were also made up by mixing of nitrite and phosphate *primary standards*. Working standards in LNSW were produced to check the efficiency of the Cu/Cd column daily.

#### **Linearity:**

Phosphate signal was linear over the working range ( $0\text{-}3 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ). However, deviations from linearity were found for nitrate (concentration  $>25 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) and silicate (concentration  $>40 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ). Calibration curves performed in the laboratory proved that the analytical system for nitrate can be accurately calibrated (within WOCE requirements) by considering two segments ( $0\text{-}25$  and  $25\text{-}40 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ). If a linear response all over the working range ( $0\text{-}40 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) were assumed, errors as high as 4.3% would be done. Three segments ( $0\text{-}40$ ,  $40\text{-}60$  and  $60\text{-}120 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) were considered for silicate. Maximum errors of 2.3% would be obtained if a simple 2-point calibration curve were performed. This procedure has been preferred than sample dilution with LNSW.

#### **Blank:**

Systematic greater absorbances obtained with SFA systems regarding to manual methods are due to variations in the refractive index. When blown glass flowcells are used, changes in the refractive index from milli-Q<sup>®</sup> to sea water provoke light scattering, with the concomitant change of the optical signal (Froelich and Pilon, 1978). To solve this problem, a system blank (zero nutrient seawater) with about the same refractive index as LNSW was made up dissolving 35 g of sodium chloride

(calcined at 600°C) in 11 of milli-Q<sup>®</sup> water. During calcination, nitrate and ammonium are totally eliminated and silicate is converted into non-reactive forms. However, high contents of phosphate are still present in the calcined sodium chloride. Therefore, for phosphate we use the physical method described by Alvarez-Salgado et al (1992) to correct the refractive index effect.

### V.2.3. Data acquisition

Analogic signals from the three colorimeters were acquired by means of penrecorders connected to the colorimeter outputs. Signal height was manually measured on the graphic records, and compared with the *working standards* height.

## V.3. Precision

The WOCE requirements for precision (Joyce et al, 1991) are silicate 0.2% full scale (110  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  during CITHER-3, section A14); nitrate 0.2% full scale (38  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) and phosphate 0.4% full scale (2.5  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ).

### V.3.1. Analytical error. Duplicate analyses

Duplicate analyses of the same 60 ml sample container were done regularly along the cruise. In addition, analyses were repeated when abnormal peak shape compromised the accuracy of any nutrient measurement. A total of 156 duplicate analyses of nitrate, 218 of phosphate and 170 of silicate were recorded. Table V-2 summarised the absolute difference between duplicate analyses, and the absolute difference relative to full scale (CV fs%). CV fs% satisfied the WOCE requirements for nitrate, phosphate and silicate.

**Table V-2:** Average absolute difference (in  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) between duplicate analyses of the same sample container.

	Nitrate	Phosphate	Silicate
Absolute Difference	0.04	0.006	0.12
Number of Duplicates	156	218	170
C.V.FS (%)	0.11	0.24	0.11
WOCE Requirements	0.2	0.4	0.2

### V.3.2. Sampling error. Duplicate samples

A couple of bottles were regularly fired at the same depth in each station during CITHER-3, section A14. Such a depth changed randomly from station to station. **Table V-3** shows the average absolute differences between samples from pairs of bottles fired at the same depth. CV fs% numbers were lower than required by WOCE.

**Table V-3:** Average absolute differences (in  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ ) between samples from bottles fired at the same depth.

	Nitrate	Phosphate	Silicate
Absolute Difference	0.05	0.004	0.09
Number of Duplicates	173	172	174
C.V.FS (%)	0.13	0.16	0.08
WOCE Requirements	0.2	0.4	0.2

Distributions of absolute differences versus station number (Figs V-1a, V-2a and V-3a) and depth (Figs V-1b, V-2b, and V-3b) are shown. No trend are observed for nitrate, phosphate and silicate. Four out-layers (white circles) has been identified and removed from the frequency analyses of nitrate. Two of them (station 5 at 1551 db and station 98 at 51 db) were also observed in phosphate and pH, suggesting a problem with firing depth or bottle hermetism.

Frequency distributions (%) of absolute differences (Figs V-1c, V-2c and V-3c) follows the expected normal distribution with -80% of duplicate samples below  $0.1 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  for nitrate,  $0.01 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  for phosphate and  $0.2 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  for silicate.

### V.3.3. Consistence of measurements. Quality control

The whole set of bottles (thirty) were fired at 3000 db in stations 0 and 45. Results are shown in Table V-4. Standard deviation (std) for nitrate was lower than  $0.07 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ . Standard deviation for phosphate was  $0.01 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  at the first test station but, it was subsequently improved. It was as low as  $0.004 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  at stn 45, about the middle of the cruise. Finally, standard deviation for silicate was lower than  $0.25 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ . The CV fs% was within the WOCE requirements in both stations for the three nutrient salts.

**Table V-4:** Summary of average concentration and standard deviation of nutrient masurements at the quality control stations during CITHER-3, Section A14.

	STATION	AVERAGE ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	STD ( $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ )	C.V. (%)	C.V. FS (%)
<b>NITRATE:</b>					
	0	22.14	0.04	0.20	0.11
	45	22.92	0.07	0.29	0.18
<b>PHOSPHATE:</b>					
	0	1.449	0.011	0.77	0.44
	45	1.511	0.004	0.28	0.16
<b>SILICATE:</b>					
	0	37.87	0.10	0.25	0.09
	45	45.48	0.27	0.60	0.25

## V.5. Comparison with Historical Data

CITHER-3 stations 44, 75 and 89 have been compared with stations 77 (SAVE 2), 134 (SAVE 3) and 209 (SAVE 4), respectively. SAVE ("South Atlantic Ventilation Experiment") was an American program performed between 1987 and 1988. Compared stations are geographically very close.

Nitrate plots of the current data overlay the historical data in the three stations compared (Figs V-4a, b and c). Differences are no significant within the WOCE requirements. Figs V-5a, b and c shows the comparison between CITHER-3 and SAVE profiles of phosphate. Agreement with the historical data is good, except for station 44 (Fig. V-5a). Station 77 during SAVE 2 shows higher phosphate values than station 44 during CITHER-3 all over the water column, suggesting a discrepancy in the estimation of the system blank. The difference is  $0.04 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  for samples deeper than 2000 db. For silicate (Figs. V-6a, b and c) CITHER-3 data do not show any significant deviation from the historical data. In all cases the consistency between the two data sets is maintained in the whole water column. Finally, the relationships between nitrate and phosphate, and silicate and nitrate for all samples along CITHER-3, section A14, are depicted in Figs V-7a and b, respectively. Regression of nitrate versus phosphate illustrate the consistency among nutrients:

$$\text{NO}_3^- = -2.0 (\pm 0.8) + 16.05 (\pm 0.02) \cdot \text{HPO}_4^{2-}, r^2 = 0.992, n = 3121.$$

The slope of the linear regression coincides with the classical Redfield's N/P ratio.

## V.6. References

- Alvarez-Salgado X.A., F. Fraga and F.F. Pérez, (1992) "Determination of nutrient salts by automatic methods both in seawater and brackish water: the phosphate blank." *Marine Chemistry*, 39, 311-319
- Froelich, P.N. and M.E.Q. Pilson, (1978) "Systematic absorbance errors with Technicon AutoAnalyzer 11 colorimeters." *Water Research*, 12, 599-603
- Hansen, H.P. and K. Grasshoff, (1983) *Automated chemical analysis, in Methods of seawater analysis, 2nd Edition*. edited by K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling, pp. 347-395, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- Joyce T. and C. Corry, (1994) Editors, *Requirements for WOCE hydrographic programme data reporting, WHPO 90-1, rev. 2*, 144 pp
- Joyce T., C. Corry and M. Stalcup, (1991) Editors, *Requirements for WOCE hydrographic programme data reporting, WHPO 90 -1*, 71 pp
- Kirkwood D., A. Aminot and M. Perttild, (1991) "Fourth intercomparison exercise for nutrients in seawater." *Co-operative Research Report No. 174*. ICES, Copenhagen, 83 pp
- Loder T.C. and P.M. Gilbert, (1977) "Blank and salinity corrections for automated nutrients analysis of estuarine and seawaters." UNH Sea Grant UNH-5G-JR-101 and WHOI Contribution 3897, 29 pp



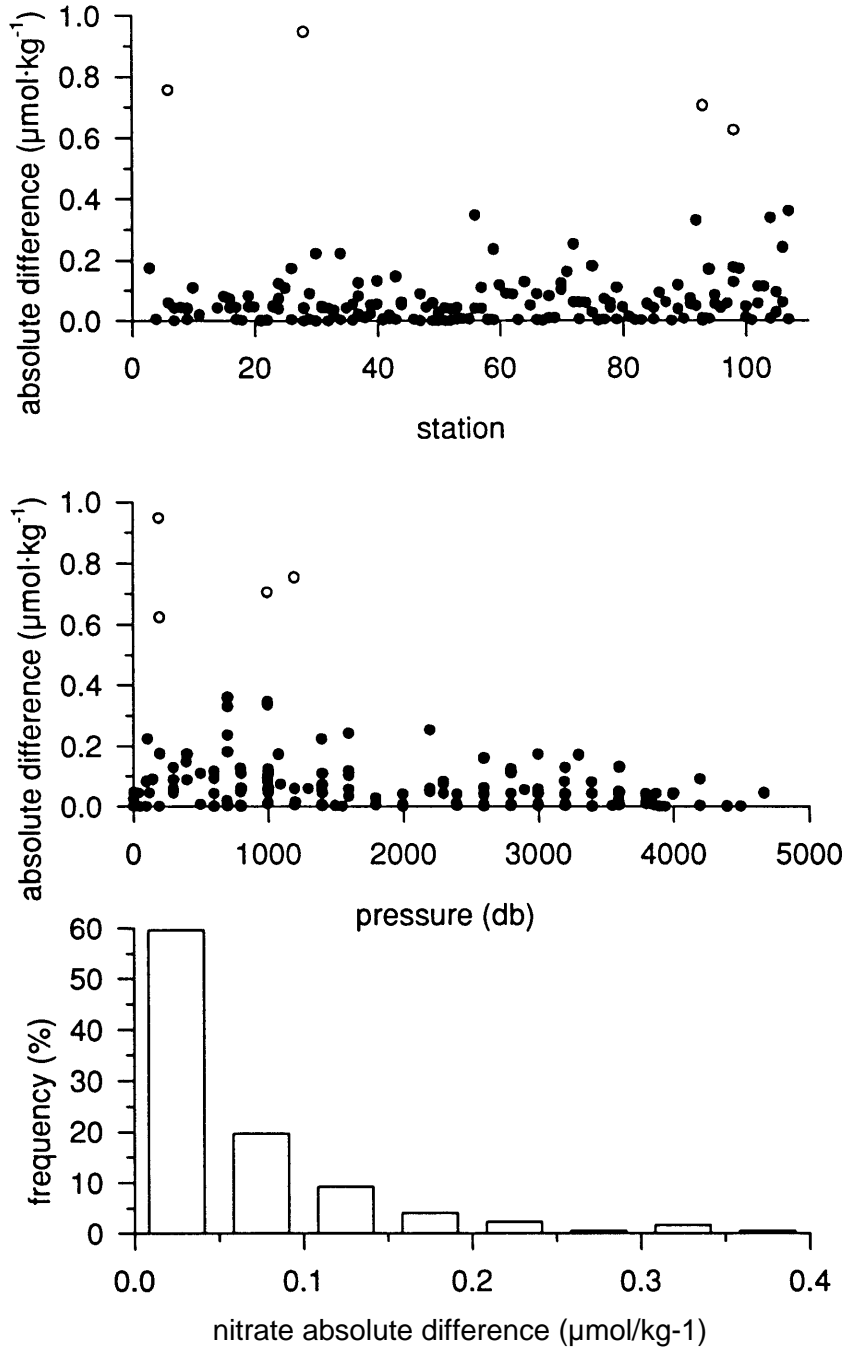


Figure V-1: Nitrate absolute difference for duplicate samples fired at the same depth versus station number (a), and pressure (b). Frequency distribution (%) of the absolute differences. White circles are outlayers.

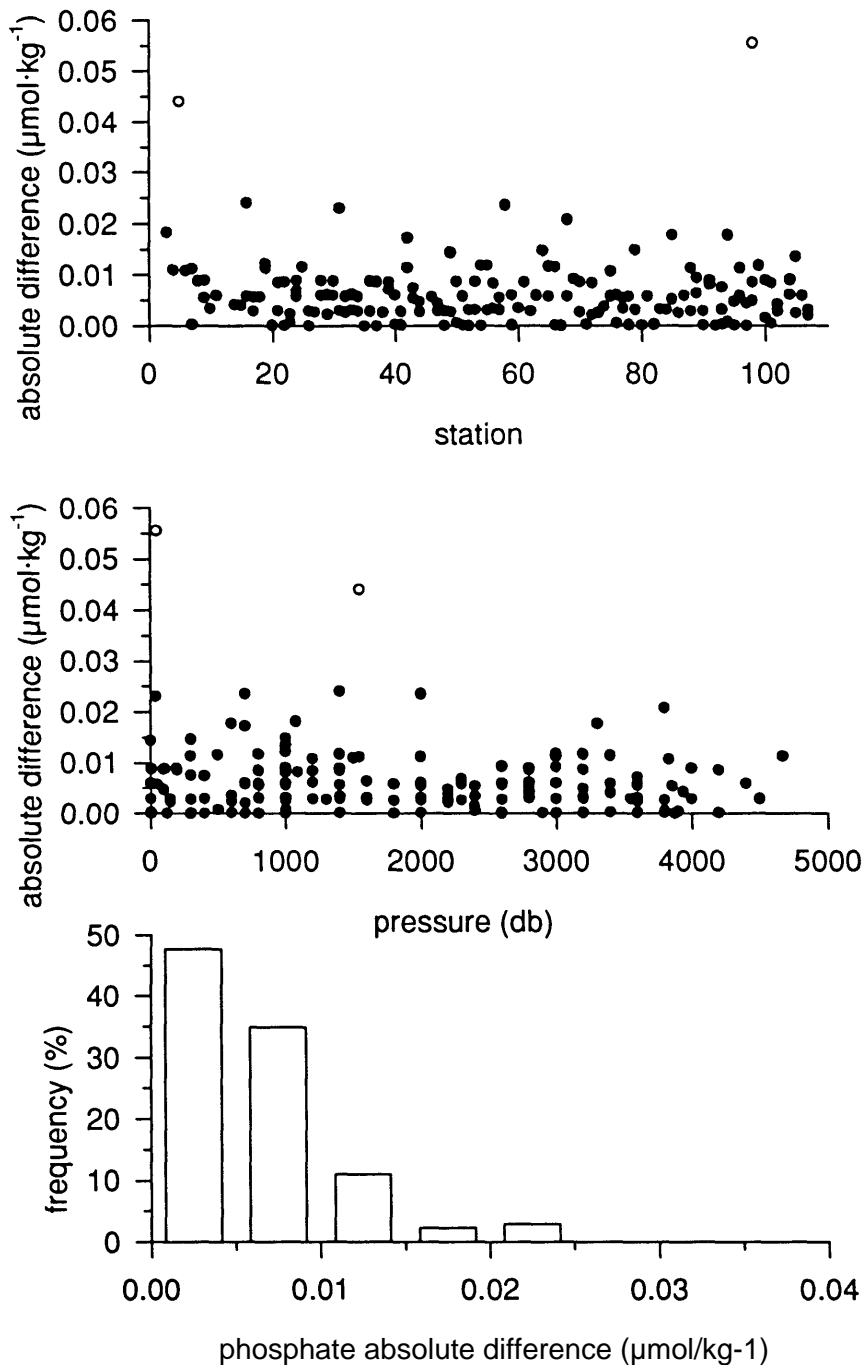


Figure V-2: Phosphate absolute difference for duplicate samples fired at the same depth versus station number (a), and pressure (b). Frequency distribution (%) of the absolute differences. White circles are outlayers.

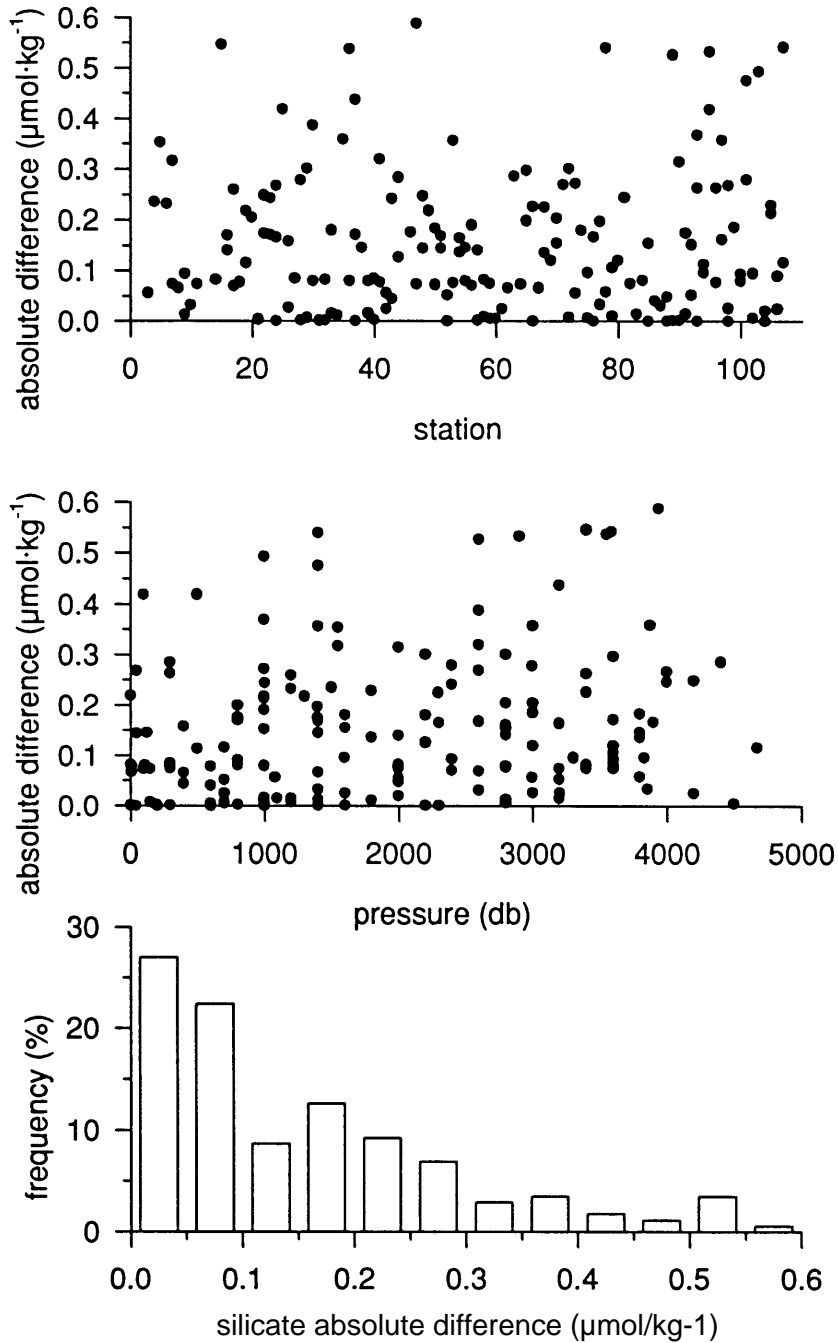


Figure V-3: Silicate absolute difference for duplicate samples fired at the same depth versus station number (a), and pressure (b). Frequency distribution (%) of the absolute differences.

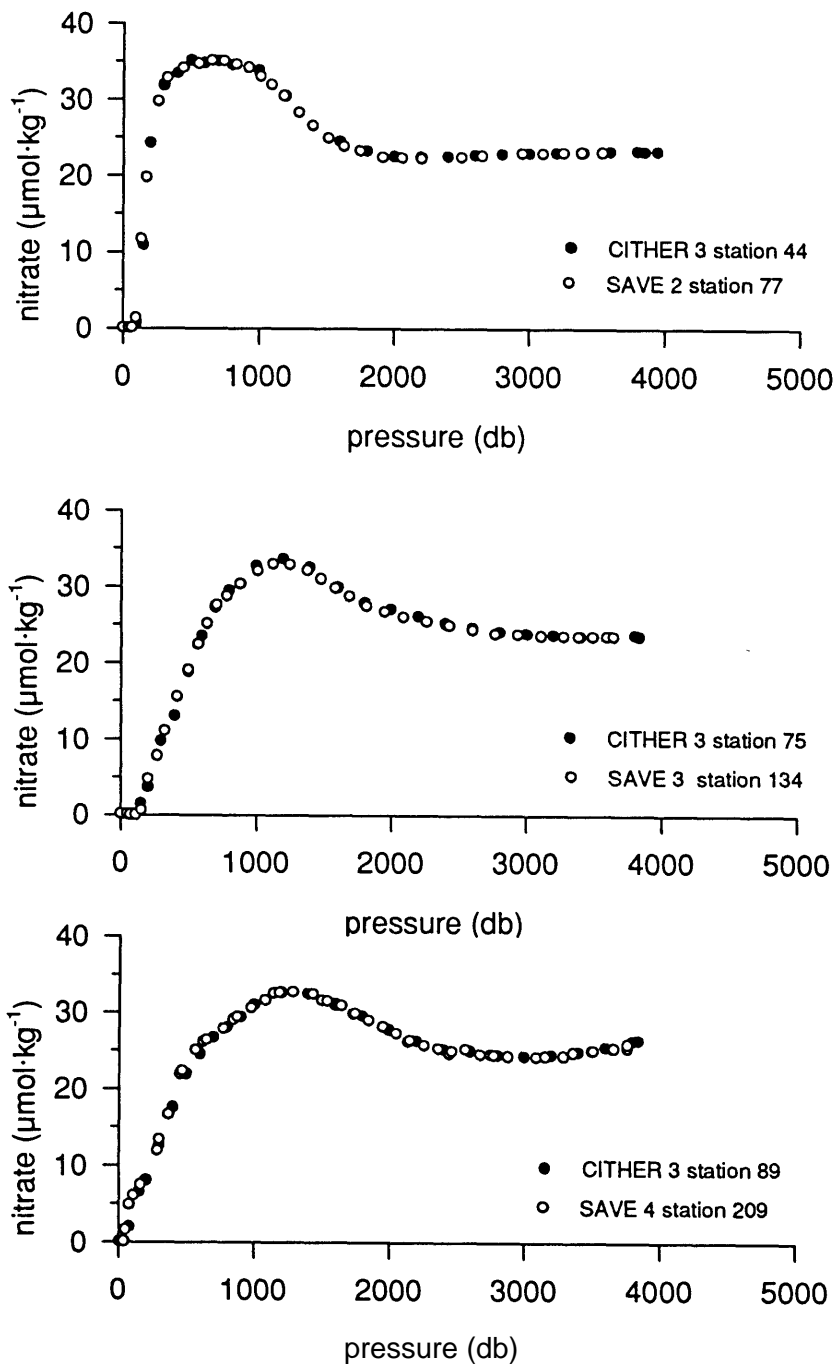


Figure V-4: Comparison of nitrate profiles for stations occupied at about the same geographical position during CITHER-3 and SAVE cruises

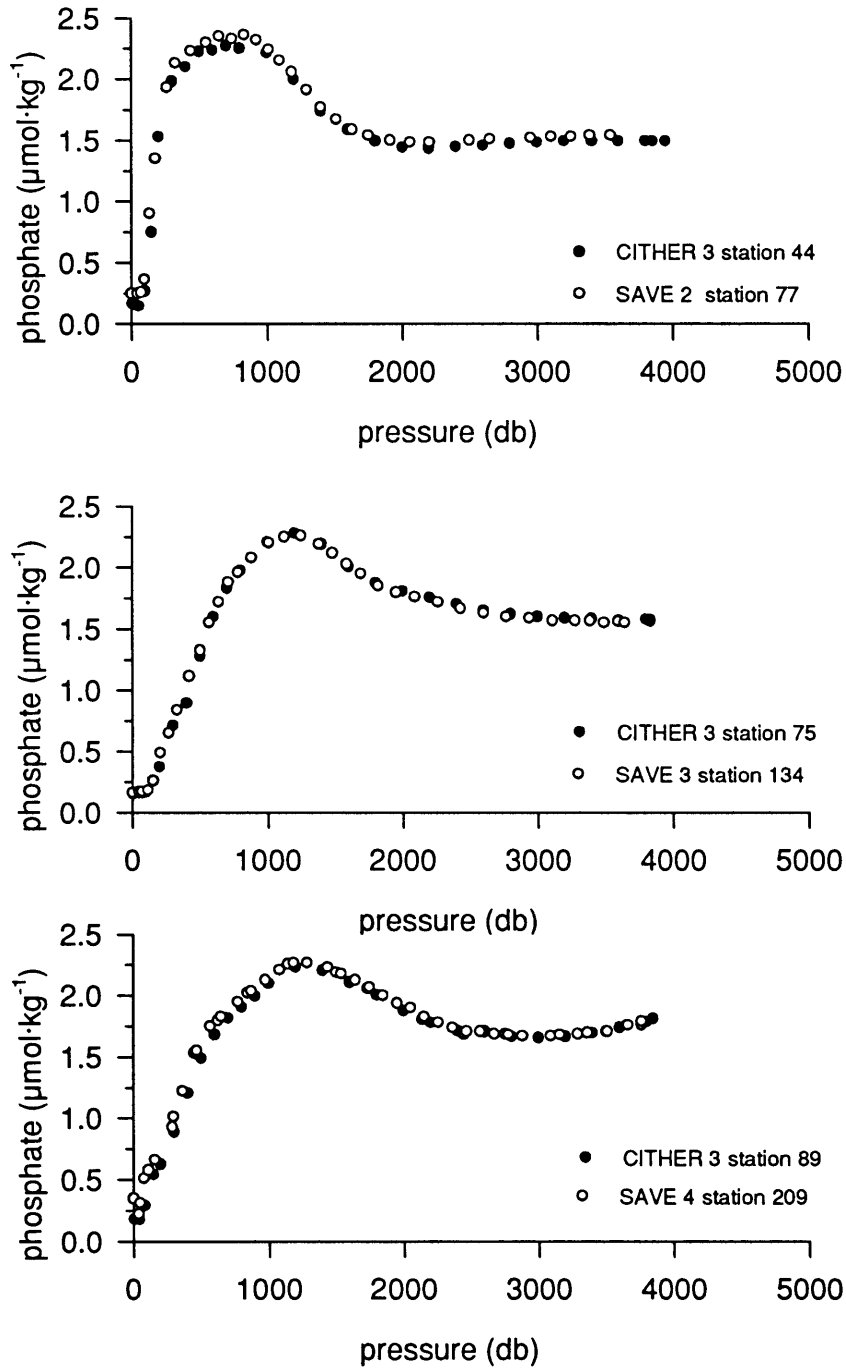


Figure V-5: Comparison of phosphate profiles for stations occupied at about the same geographical position during CITHER-3 and SAVE cruises

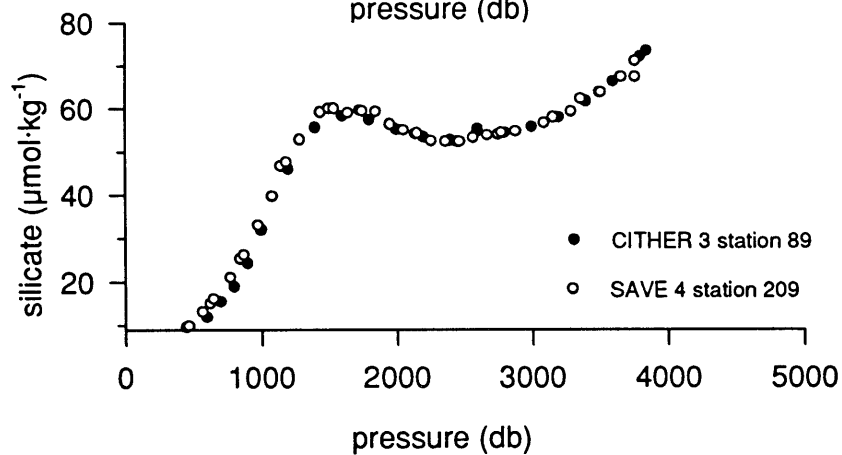
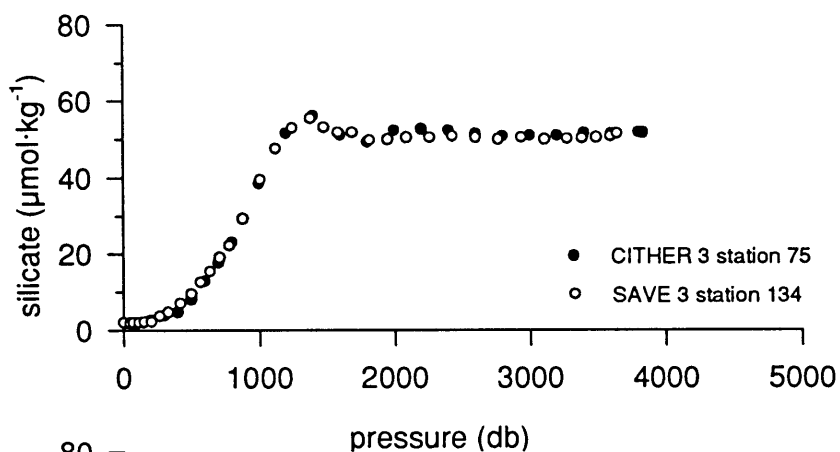
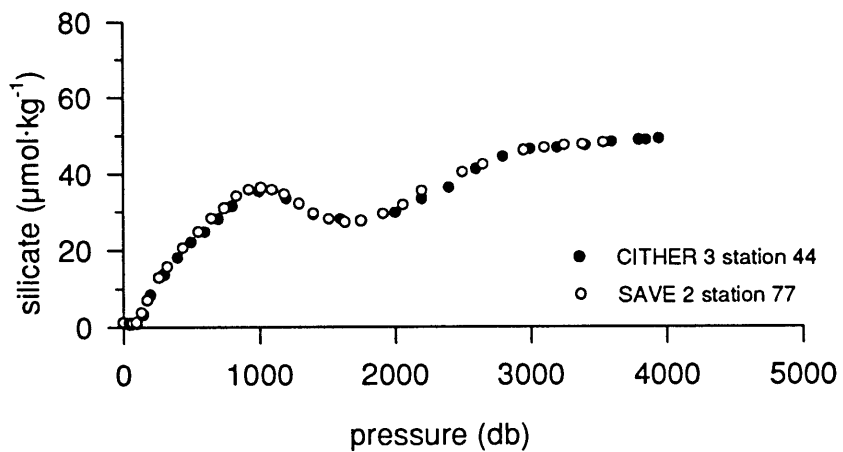


Figure V-6: Comparison of silicate profiles for stations occupied at about the same geographical position during CITHER-3 and SAVE cruises

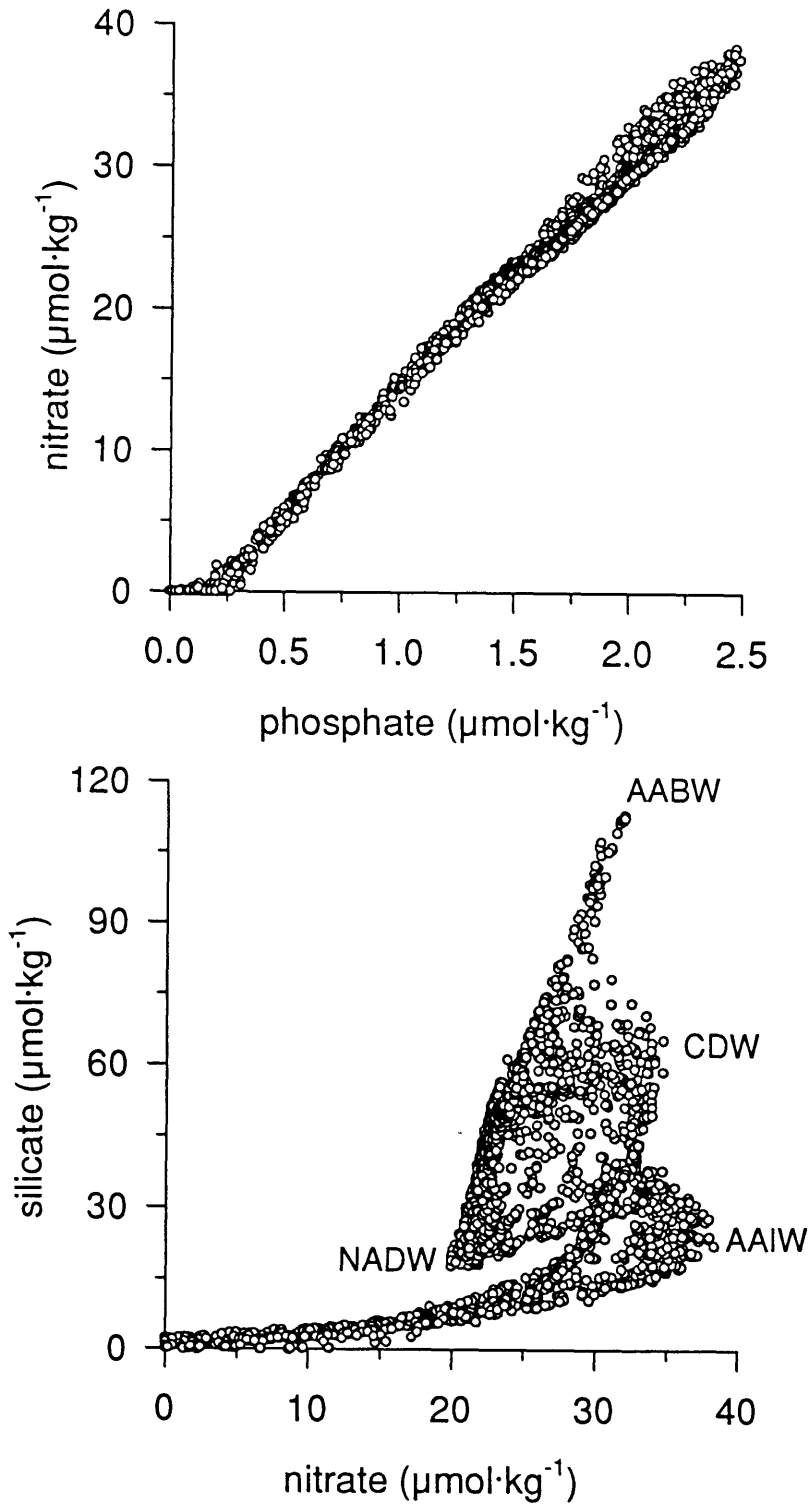


Figure V-7: Nutrient relationships for all samples along CITHER-3, section A14. Nitrate vs. phosphate (a); silicate vs. nitrate (b)

## VI Mesures des Chloronuorométhanés F11 et F12

(Marie-José Messias et Laurent Mernery)

*Laboratoire D'Océanographie Dynamique et de Climatologie (LODYC-Paris)*

### VI.1 Technique de mesure et 'échantillonnage:

Les mesures des fréons ou chlorofluorométhanés F11 (trichlorofluorométhane:  $\text{CFCl}_3$ ) et F12 (dichlorofluorométhane:  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) dissous dans l'eau de mer ont été réalisées à bord par chromatographie en phase gazeuse avec la même chaîne d'analyse (LODYC) et selon la même méthode que lors des campagnes ROMANCHE-1 (Août 1991) et CITHER-2 (Janvier/Mars 1995). Les échantillons ont été prélevés dans des seringues étanches en verre de 100 ml à robinet en métal puis stockés dans des bains à circulation d'eau de mer en attendant l'analyse. La technique de mesure des F11 et F12 dissous dans l'eau de mer qui a été suivie, est celle de Bullister and Weiss (1988). Les gaz dissous dans les échantillons d'eau de nier (aliquote calibrée d'environ 30 ml) sont dégazés par bullage de gaz vecteur (95% Argon/5%  $\text{CH}_4$ ). Les fréons contenus dans les échantillons sont ensuite piégés sélectivement à  $-40^\circ\text{C}$  pendant 4 minutes sur une colonne porasil C-porapak T. Après un dépiégeage à  $+100^\circ\text{C}$ , le F12 et le F11 sont séparés et quantifiés au niveau du chromatographe à détecteur à capture d'électrons (GC 8A - Shimadzu).

Les prélèvements et le travail en continu (24h/24) pour les analyses ont été assurés sur la base d'un travail organisé par quart par une équipe de 4 personnes:

<b>Leg 1</b>	Marie-josé Messias	<b>Leg 2</b>	Marie-josé Messias
	Laurent Memery		Gilles Garric
	Eric Guilyardi		Gilles Saragoni
	Ann Laimé		Remi Tailleux

Toutes les 243 stations qui ont été occupées ont été échantillonnées en fréons, cependant une pollution en F12 et une panne du système de refroidissement (probablement liés, cf partie VI.2) a entraîné une interruption totale ou partielle des analyses pour une demidouzaine de stations (stations 13, 14, 15, 17, 163, 164, 176). Au total, 6835 échantillons d'eau de mer ont été analysés dont 311 doublons (2 échantillons d'eau de mer provenant de 2 différentes bouteilles hydrographiques mais prélevées à la même profondeur lors d'une même station) et 4 stations tests (toutes les bouteilles hydrographiques sont prélevées à la même profondeur). Les mesures des concentrations atmosphériques en F11 et F12 effectuées quotidiennement, comptabilisent par ailleurs 202 échantillons d'air atmosphériques.

### VI.2 Calibration des données:

La concentration en F11 et F12 est mesurée par étalonnage externe. Le gaz standard utilisé pendant la campagne est un standard atmosphérique secondaire (bouteille d'air comprimé fournie par AIR LIQUIDE en 1992) déjà utilisé pour la campagne CITHER-2. Selon les recommandations WOCE, au moins deux calibrations de ce standard secondaire par rapport à un standard primaire fourni par la Scripps Institution of Oceanography (échelle de calibration SIO) ont été réalisées avant et



après la campagne. Les résultats sont reportés sur le tableau VI.1.a. Les écarts pré-post campagne des teneurs en F11 et F12 du standard secondaire ne sont pas significatifs et montrent une excellente stabilité de ce standard secondaire. Nous avons retenu comme teneur du standard 599 ppt en F12 et 328 ppt en F11 pour toute la campagne CITHER-3.

**Tableau VI.1.a:** Suivi de l'évolution des concentrations en fréons du standard AL92.

Date	Mesures	F12 ppt	±	F11 ppt	±
nov. 1994	10	600.2	0.4%	327.0	0.3%
avril 1995	10	598.1	0.3%	329.2	0.3%

Lors de la campagne, la répétabilité obtenue sur plusieurs séries d'analyses de gaz standard (volume injecté = 2.95 ml) a été meilleure que  $\pm 0.4\%$  pour le F12 et  $\pm 0.45\%$  pour le F11 (tableau VI. 1.b)

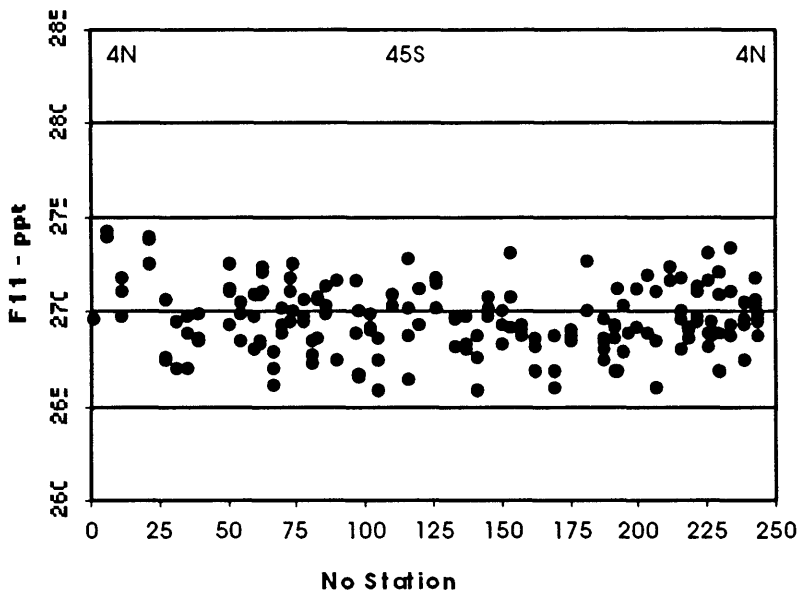
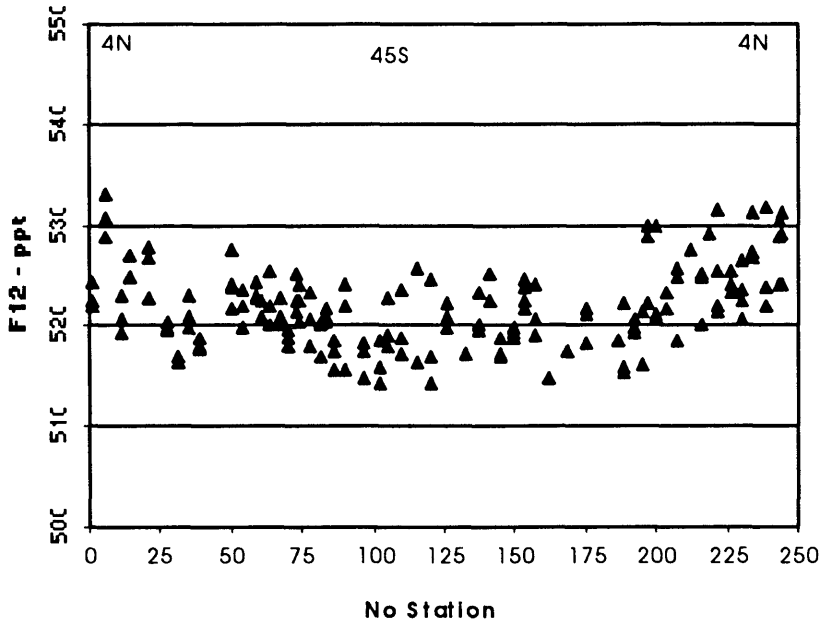
**Tableau VI.1.b:** Teneurs moyennes en F12 et F11 (aires) pour plusieurs séries d'injections de 3 ml de standard

Date	F12	±	F11	±	Nombre de mesures
15/01/95	53721	0.31%	121807	0.34%	13
22/01/95	55842	0.21%	120849	0.44%	5
22/02/95	63801	0.35%	120393	0.39%	10
28/03/95	64458	0.20%	112077	0.36%	14

Des courbes de calibration à 6 ou 5 niveaux ont été réalisées au moins toutes les 2 stations par des injections de différents volumes de standard. Les concentrations en F12 et F11 ont été calculées par un ajustement de ces courbes respectivement par un polynôme du second degré et du troisième degré. Les concentrations en  $\mu\text{mol/l}$  ont été converties en  $\text{pmol/kg}$  en utilisant la salinité de l'échantillon et la température du bain de stockage des échantillons.

### VI.3 Suivi des concentrations atmosphériques

Des prélèvements d'air ont été réalisés quotidiennement pour assurer un suivi des teneurs atmosphériques (figures VI.3a et b) et une estimation ultérieure des écarts à la solubilité théorique des concentrations en fréons mesurés en surface. Les concentrations en F11 et F12 mesurées pendant CITHER-3 par rapport à celles obtenues durant CITHER-2 (le groupe CITHER-2, 1996) montrent respectivement une stabilisation des concentrations en F11 et une faible augmentation en F12. Par ailleurs, le gradient équatorial (lié à des émissions industrielles en fréons plus fortes dans l'hémisphère nord) des concentrations atmosphériques en F12 et surtout en F11 tend aussi à s'atténuer. Ces tendances déjà observées pendant CITHER-2 sont en accord avec les mesures récentes des stations de mesures atmosphériques ALE/GAGE (R. Weiss, 1995, communication personnelle) et sont consécutives à la diminution des émissions industrielles en fréons notamment dans l'hémisphère nord ces dernières années suite au Protocole de Montréal (accord de 1975 et 1988).



Figures VI.3a & b: Teneur atmosphérique en F12 et F11 pendant CITHER-3.

## VI.4 Qualité' des mesures:

### VI.4.1 Evaluation de la part de contamination ou blancs

Un point critique de l'analyse des fréons est le contrôle et l'estimation des teneurs en fréons attribuables à de la contamination ou «blanc» qui est retranché aux valeurs brutes mesurées.

#### **Blanc de la chaîne d'analyse**

La contamination au niveau de la chaîne d'analyse est estimée par l'analyse de l'injection ~3ml de gaz vecteur. Le blanc du système d'analyse généralement nul, a été affecté en F12 à plusieurs reprises pendant la campagne. Pendant le second leg, une cause évidente a été la panne successive des 2 cryoplongeurs (liquide réfrigérant = F12) et leur recharge en F12 le 11/03/95. Ceci a entraîné une importante augmentation en F12 dans le laboratoire (tableau VI.4.1.a) contrôlée par la suite à une concentration raisonnable par un puissant système de ventilation du bord (Super-Cobra le 12/03/95).

**Tableau VI.1.a:** Concentrations en F12 et F11 dans le laboratoire «fréons»

Date	F12 ppt	F11 ppt
17/01/95	546.9	370.3
19/01/95	649.3	350.0
11/03/95	233294.0	381.0
12/03/95	1327.5	345.7
12/03/95	11217.5	569.2
13/03/95	1956.8	351.6
15/03/95	1159.3	348.5
15/03/95	3708.7	358.8
17/03/95	752.4	443.2
18/03/95	778.5	354.9
19/03/95	1933.4	380.2

après recharge du  
cryoplongeur en F12 après  
ventilation par Super-cobra  
teneur de l'air ventilant le labo:  
F12=553.2 F11=277.0

#### **Blanc de l'analyse d'échantillons d'eau de mer et limite de détection**

La teneur en fréons dans les échantillons d'eau de mer due à de la contamination (ou "blanc total" incluant des pollutions possibles des bouteilles hydrographiques, seringues, stockage, chaîne d'analyse, etc) est évaluée par l'analyse d'eau de mer supposée sans fréons (masse d'eau ayant été 'équilibrée avec l'atmosphère avant l'introduction anthropogène des

fréons). Un blanc total a été déterminé par groupe de stations afin de corriger au mieux l'évolution temporelle pendant la campagne de la contamination en particulier en F12. L'évaluation du blanc total moyen et son erreur ont été estimées à partir de stations tests où toutes les bouteilles sont fermées à un même niveau «sans fréons». Les résultats pour les 4 stations de CITHER-3, sont reportés sur les figures ci-dessous et résumés **tableau 4**. Ces stations tests permettent aussi de mettre en évidence les bouteilles ou les seringues polluées (teneur hors gamme).

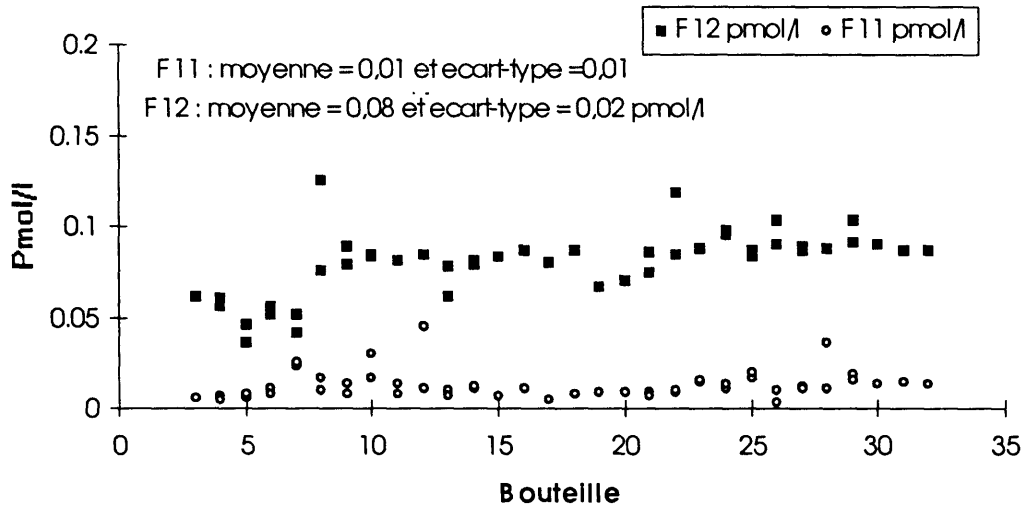


Figure VI.4.1.a : Station 0 à 3000 db de profondeur

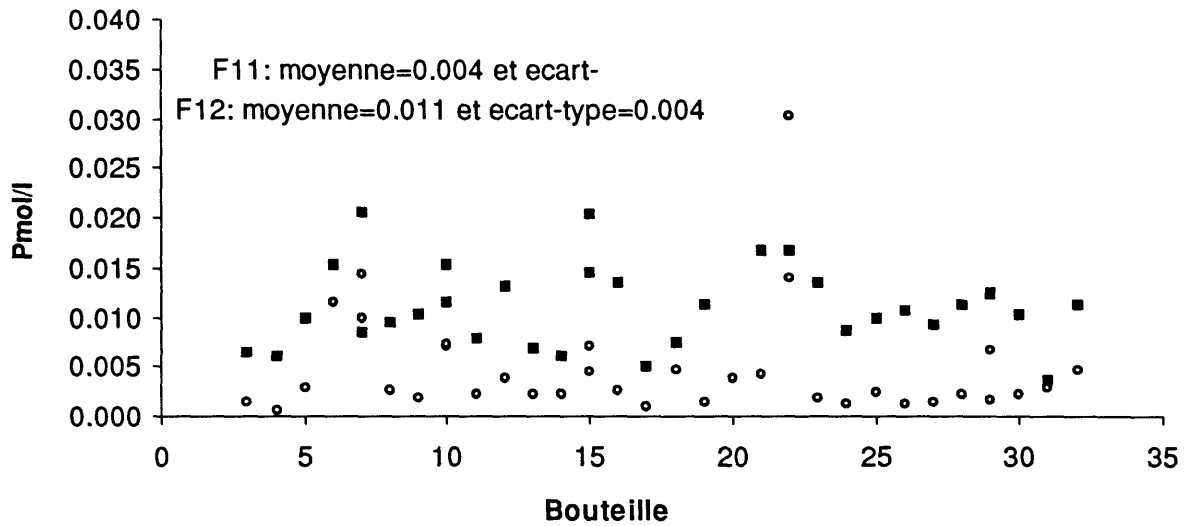


Figure VI.4.1.b: Station 45 à 3698 db de profondeur

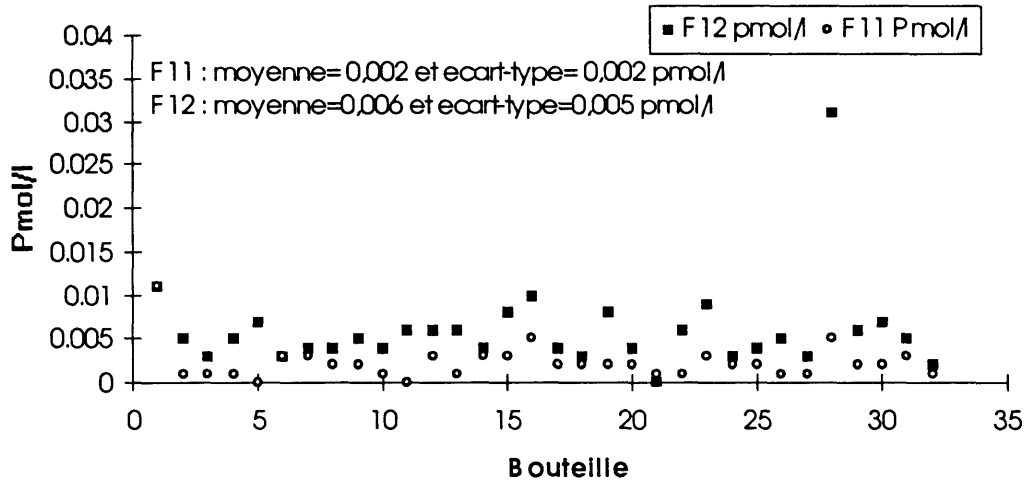


Figure VI.4.1.c: Leg 2 - Station 160 à 3199db de profondeur

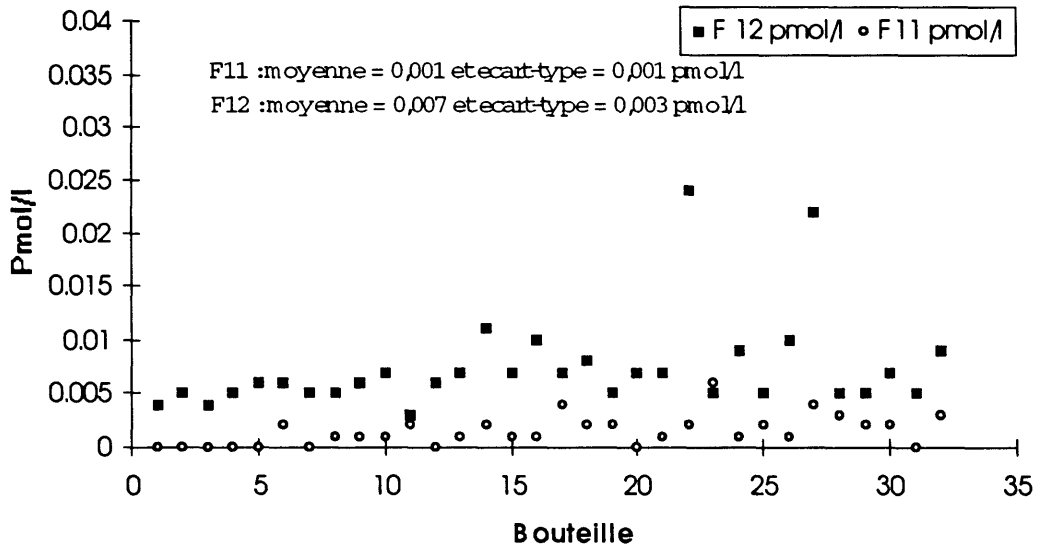


Figure VI.4.1.d: Station 211 à 3000 db de profondeur

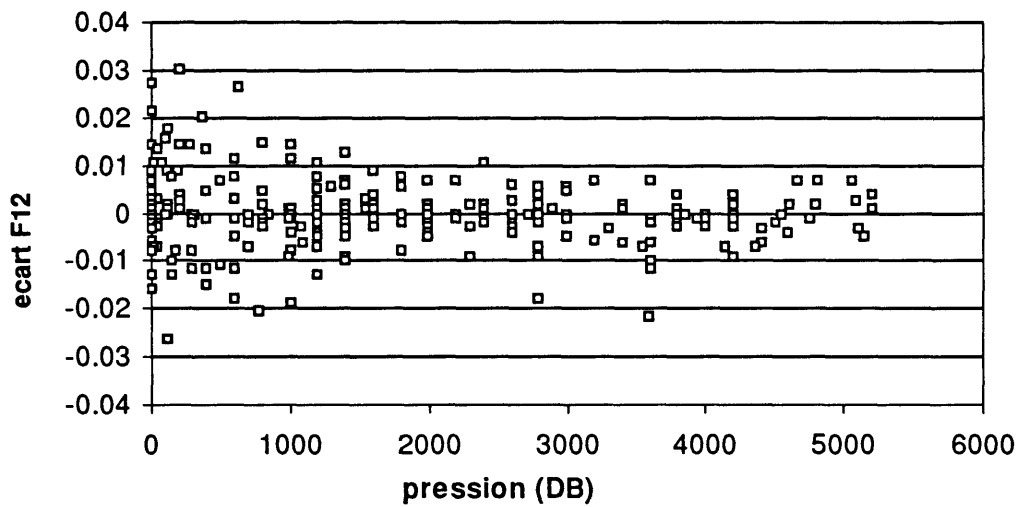
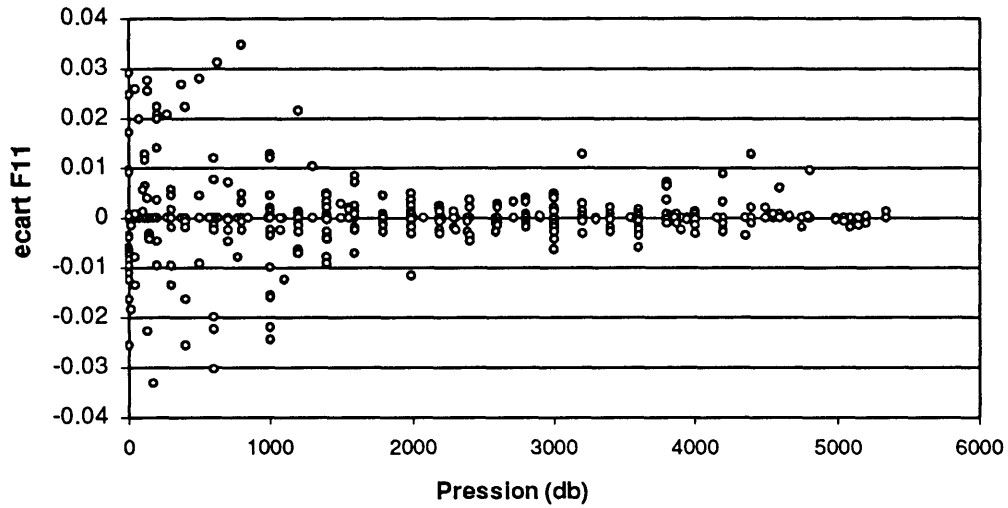
**Tableau VI.4.1.b:** Teneurs moyennes en F12 et F11 (pmol/l) pour différentes séries d'échantillons prélevés dans des eaux "sans fréons".

Stations test et date	Position	Pres. db	Teneurs F12 pmol/l	Teneurs F11 pmol/l	Nombre de mesures
0 (15/01)	N 6 57 - W 14 51	3000	0.08±0.02	0.01±0.01	30
45 (27/01)	S 14 30 - W 9 00	3698	0.011±0.004	0.004±0.003	29
160 (06/03)	S 25 23 - E 8 55	3199	0.006±0.002	0.002±0.002	32
211 (21/03)	S 4 43 - E 4 50	3000	0.007±0.003	0.001±0.001	32

Les plus fortes teneurs de contaminations ont été mesurées à la station 0, ceci étant habituellement le cas en début de campagne. Notons cependant, les teneurs élevées en F12 par rapport au F11 à la station 0 dûes à la pollution en F12 que nous avons eue pendant les premières stations. Les rinçages successifs des bouteilles montrent ensuite une décroissance de la contamination en F12 et F11 vers de très bas niveaux et une bonne reproductibilité dans les normes de WOCE. L'évaluation moyenne de la contamination et son écart-type qui déterminent la limite de détection pour les échantillons d'eaux profondes à faible teneur en fréons sont respectivement de 0.008 pmol/l et  $\pm 0.003$  pmol/l en F12 et 0.002 pmol/l et  $\pm 0.002$  pmol/l en F11 (moyenne des 3 stations tests 45, 161 et 211)

#### VI.4.2 Répétabilité:

Les figures VI.4.2.a et b montrent les écarts obtenus entre les mesures effectuées lors des 331 doublets. Les écarts pour les eaux profondes sont en moyenne inférieurs à  $\pm 0.003$  pmol/kg pour F11 et à  $\pm 0.004$  pmol/kg pour F12. Les écarts pour les eaux de surface et de subsurface riches en fréons sont de l'ordre de  $\pm 1\%$  pour F11 et F12. Les écarts hors gamme ont permis de déceler des contaminations ponctuelles au niveau du matériel d'échantillonnage.



Figures VI.4.2a et b: Ecart obtenu entre les mesures effectuées lors des doublets.



## VI.5 Validation

Les données ont été validées

- par identification de bouteilles ou de seringues polluées à partir de doublets de seringue ou de bouteille,
- par comparaisons individuelles des profils F11 et F12.

D'éventuelles corrections sont à attendre après confrontation aux autres données bouteilles.

## VI.6 Remerciements

Nous tenons tout particulièrement à remercier *Gilles Garric, Eric Guilyardi, Ann Laime, Gilles Saragoni et Rémi Tailleux* pour leur participation aux mesures des chlorofluorométhanés F11 et F12 lors de la campagne CITHER-3. *Eric Guilyardi* a aussi beaucoup aidé au traitement des données. Nous remercions également *Alain Poisson et Bernard Shauer* pour le prêt de matériel de rechange. La campagne CITHER-3 a été financée par l'IFREMER et le CNRS à travers le Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat (PNEDC). Nous remercions aussi les commandants et l'équipage du Navire Océanographique «*L'Atalante*» pour leur concours précieux au cours de cette campagne.

## VI.7 Références

- A. Bullister, J. L. and R.F. Weiss, (1988). Détermination of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in seawater and air. *Deep-Sea research*, 35, 839-853.
- Le groupe CITHER-2, (1996). Campagne CITHER-2 NIO Maurice Ewing (4 Janvier-21 Mars 1994). Rapport Interne LPO (96-02).

## VII Carbon System

Four variables define the carbon system: pH, alkalinity, partial pressure of carbon dioxide ( $p\text{CO}_2$ ) and total inorganic carbon (TIC). Knowledge of two of these variables allows to calculate the other two by means of a set of equations deduced from the thermodynamic equilibria. During the CITHER-3 cruise, TIC was analyzed directly by the coulometric method (Section 1) and pH and alkalinity were measured by potentiometric methods (Section 2). Using the equations of Mehrbach et al (1973) and Weis (1974) TIC and  $p\text{CO}_2$  were calculated. A comparison between measured and calculated TIC is shown in Section 3. Surface  $p\text{CO}_2$  (Section 4) was calculated following the former equations. Total organic carbon was analyzed at six stations (Section 5).

### 1. Total Inorganic Carbon Measurements in the South Atlantic: Woce Sections A14 and A13

(Linda S. Bingle<sup>1</sup>, Javier Aristegui<sup>2</sup>, Melchor González-Dávila<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Pacific Northwest National Laboratory 1529 W. Sequim Bay Rd. Sequim, WA 98382 USA

<sup>2</sup>Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Campus Universitario de Tafira ES 35017 Las Palmas. Spain

#### 1.1. Equipment and Techniques

Water samples were collected using a PASH 6000 rosette (developed at Laboratoire de Physique des Océans, IFREMER, Brest, France) equipped with a NeilBrown Mark-III CTD and 30 eight-liter, plastic (PVC) bottles. Seawater samples were collected along Section A14 at 42 stations to provide full profiles Of  $C_T$  data. Samples were collected from the surface at 11 stations to provide upper water column  $C_T$  data. During Section A13, seawater samples were collected at 39 of 132 stations to provide full profiles Of  $C_T$  data. Samples were collected from the surface at 2 stations to provide upper water column  $C_T$  data.

Seawater samples for  $C_T$  were collected following the procedure described in the *DOE CO<sub>2</sub> Analysis Handbook* in 500 ml ground-glass stoppered bottles. Samples were preserved immediately after collection by adding 100 ml of a saturated mercuric chloride solution to prevent biological production or consumption Of  $\text{CO}_2$ . Samples were filled to overflowing, preservative was added well below the surface and the bottles were immediately stoppered, providing zero headspace. High-vacuum grease was not used to seal the samples. The samples were then stored in covered plastic boxes in a cool, dark place prior to analysis. Most samples were analyzed within 14 hours of collection. The  $C_T$  concentration was measured using a Single Operator Multi-Parameter Metabolic Analyzer (SOMMA) (Johnson et al, 1987, 1993) coupled with coulometric detection (*DOE CO<sub>2</sub> Analysis Handbook*). The seawater sample was drawn into a calibrated pipette and dispensed into a stripping chamber, where it was acidified with 8.5% phosphoric acid. The resultant  $\text{CO}_2$  was carried into a coulometric cell with  $\text{N}_2$  gas (99.95%) where it was absorbed by and reacted with ethanolamine in dimethylsulf oxide. This reaction produced hydroxyethylcarbamic acid, causing a pH

change and resultant color change (from dark blue to colorless) in the thymolphthalein indicator in the solution. Light transmission of the solution was monitored continuously by a photodetector, electronically connected to the coulometer. The color change caused the coulometer to initiate a current that passed through the cell, reacting with water to produce hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) ions. The  $\text{OH}^-$  produced titrated the hydroxyethylcarbamic acid, returning the solution to a dark blue color (i.e. the original pH). The computer program calculated the amount of current passed through the cell and with titration time, as related by the Faraday constant, calculated the number of moles of  $\text{OH}^-$  required to titrate the acid. This number was then used to calculate the number of moles of  $\text{CO}_2$  absorbed to form the acid. Results are expressed as  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ .

## 1.2. Calibration and Corrections

The SOMMA pipette was calibrated weekly while at sea and in the laboratory after the cruise. Calibration of the pipette was accomplished by rinsing the pipette three times, then filling the pipette completely with deionized water. The pipette contents were dispensed into a 10 ml serum bottle, capped with a rubber stopper and sealed with aluminum using a crimper. Calibrations performed at sea were stored in boxes until they could be weighed and recorded in the laboratory. Calibrations performed in the laboratory were weighed and recorded immediately. An average pipette volume of 21.1655 ml was used to calculate  $\text{TCO}_2$  results.

Approximately, every 24 hours, the coulometer cell was removed from the coulometer, the contents were discarded and the cell was cleaned by drawing 20 ml of acetone through the frit from the cathode side to the anode side, followed by an equal amount of deionized water. This procedure was repeated once more in the opposite direction. The cell was dried thoroughly in a drying oven. The anode was scrubbed with steel wool and both the cathode and anode were rinsed with deionized water and dried in a drying oven. Ethanolamine in DIVISO (100 ml) was added to the cathode chamber and 20 ml of potassium iodide in DMSO was added to the anode chamber of a clean, dry cell. A few crystals of potassium iodide were added to the anode chamber to maintain saturation. A cathode and anode were placed in the cell and the cell positioned on the coulometer to achieve maximum transmittance. The current was turned on and the cell was allowed to equilibrate (*DOE CO<sub>2</sub> Analysis Handbook*). Certified reference materials (CRMs) obtained from Dr. Andrew Dickson, were analyzed as calibration check standards at a rate of one CRM every thirty samples. A total of 68 and 114 CRMs were analyzed on Sections A14 and A13 respectively, with a known  $\text{CO}_2$  concentration of 1987.53  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ , an average concentration of 1986.45  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  C obtained for Section A14, with a standard deviation of 2.05 and a mean difference from the known of -1.08  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  C. During Section A13, an average CRM result of 1988.46, a standard deviation of 1.66, and a mean difference from the known of 0.94  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  C were obtained.

The coulometer was calibrated at sea during Section A14 a minimum of every ten samples by dispensing a known mass of  $\text{CO}_2$  gas (99.995%) (Wilke et. al., 1993) from a pair of calibrated gas sample loops (small loop = 1.3069 ml; large loop = 1.8245 ml) according to the procedures described in the *DOE CO<sub>2</sub> Analysis*

*Handbook.* The CO<sub>2</sub> gas was released into an acidified stripper where it was carried to the coulometric cell with N<sub>2</sub> gas (99.95%). The CO<sub>2</sub> was then titrated as described above. The gas loop calibration data (calfactor in counts/mole; equation 1) was averaged for the Section A14, providing a mean calfactor of 1.00349 for calculation of TCO<sub>2</sub> results. An average calfactor was obtained (1.00527) from the CRM results for the Section A13 and used to calculate the TCO<sub>2</sub> results.

(1) Calculation of gas sample loop calibration (DOE CO<sub>2</sub> Analysis Handbook):

$$\text{Calfactor (counts/mole)} = \frac{c - (b * t)}{n(\text{CO}_2)}$$

where:

c =coulometer reading for the gas sample (counts)

b =background level (counts/min)

t =titration time (min)

n(CO<sub>2</sub>) =the amount of CO<sub>2</sub> dispensed from the loop (mol)

### 1.3 Precision

Replicate samples were collected at-sea along Sections A14 and A13 and analyzed by Dr. Peter Guenther at Scripps Institution of Oceanography (SIO). Results (µmol/kg C) appear in Tables VII-1 and VII-2 with relative percent difference (RPD) representing the comparability of the two replicates analyzed at Scripps Institute of Oceanography by manometry. Comparison of at-sea TCO<sub>2</sub> measurements with those made at Scripps were very good with a range of RPD from 0.00% to 0.10% for Section A14 and from 0.01% to 0.15% for Section A13.

**Table VII-1:** Replicate results expressed in µmol/kg<sup>-1</sup>. Section WOCE A14

Stn	Cast	Niskin	Depth (meters)	At-Sea Analysis	SIO Analysis Replicate 1	SIO Analysis Replicate 2	RPD (%)
10	1	32	6	1906.65	1910.04	N/A	
22	1	32	7	2015.61	2018.05	2017.74	0.02
22	1	14	2802	2188.94	2189.30	2190.22	0.04
49	1	22	33	2078.91	2078.50	2079.13	0.03
49	1	4	1400	2199.00	2198.41	2200.56	0.10
55	1	32	8	2077.97	2073.87	2073.60	0.01
55	1	10	2999	2199.18	2197.42	2197.09	0.02
76	1	31	8	2052.56	2056.62	2056.51	0.01
88	1	31	7	2041.59	2043.99	2043.69	0.01
100	1	31	8	2058.85	2060.94	2060.55	0.02

**Table VII-2.** Replicate results expressed in  $\mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ . Section WOCE A13

Stn	Cast	Niskin	Depth (meters)	At-Sea Analysis	SIO Analysis Replicate 1	SIO Analysis Replicate 2	RPD (%)
115	1	24	6	2036.95	2035.78	2037.30	0.07
115	1	4	3000	2208.94	2207.83	2207.75	0.00
142	1	32	7	2036.76	2038.35	2039.76	0.07
142	1	12	3001	2205.23	2207.50	2206.88	0.03
179	1	31	9	2043.88	2046.03	2046.05	0.00
179	1	14	3000	2198.13	2200	N/A	
207	1	31	12	1989.99	1988.79	1988.98	0.01
207	1	13	3000	2197.66	2197.14	2197.81	0.03
235	1	31	8	1925.11	1924.09	1923.12	0.05
235	1	13	2998	2194.18	2193.76	2193.95	0.01

#### 1.4. References

"Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water", Dickson, A.G., and Goyet, C., editors, USDOE SRGP 89-7A, Version 2.0, 1994.

Hansen, H.P. and K. Grasshoff, (1983) *Automated Chemical Analysis in Methods of Seawater Analysis*. K. Grasshof et al eds. *Verlag Chemie* pp. 3347-3395.

Johnson, K.M., P.J. IeB. Williams, L. Brändström, and J. McN. Sieburth, (1987) "Coulometric  $\text{TCO}_2$  analysis for marine studies: Automation and calibration." *Marine Chemistry* 21:117-133.

Wilke, R.J., D.W.R. Wallace, and K.M. Johnson, (1993) "Water-Based, Gravimetric Method for the Determination of Gas Sample Loop Volume." *Analytical Chemistry* 65:2403-2406.

## 2. pH and Alkalinity Measurements - WOCE Section A14

(Aida F. Rios and Trinidad Relldn)

Instituto de Investigaciones Marinas (IIM). Vigo. (CSIC)

### 2.1 Equipment and Techniques

#### 2.1.1 pH

Seawater samples for pH analysis were collected in 50 ml plastic bottles after TIC samples at all station, following the WOCE sequence. Samples were filled to overflowing and immediately stoppered.

A Metrohm 654 pH meter with a Ross (Orion 8104) combination glass electrode was used. pH measurements were standarised daily, according to the following sequence

- 1) to calibrate the combined electrode with the pH 7.413 NBS buffer solution,
- 2) to check the electrode response with a pH 4.008 NBS buffer solution, as described by Pérez and Fraga (1987a),
- 3) to adapt the electrode to the strong ionic strength of sea water by means of a pH 4.4 sea water buffer containing 4.0846 g of  $C_8H_5K_4O_4$  and 1.52568 g of  $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$  (borax) in 1 kg of  $CO_2$ -free seawater.

Temperature at the time of measuring was checked using a platinum resistance Pt-100 probe to correct the effect of temperature on pH (Pérez and Fraga, 1987a). All pH values were referred to a standard temperature of 15°C ( $pH_{15}$ )

#### 2.1.2 Alkalinity

Following the sampling sequence proposed by WOCE, seawater samples for alkalinity were collected after pH samples, in 300 ml plastic bottles. Full water column profiles were analyzed at 39 stations and surface water samples were collected at all stations.

Alkalinity was measured using an automatic potentiometric titrator "Titrino Metrohm", with a Metrohm 6.0233.100 combination glass electrode. Potentiometric titrations were carried out with hydrochloric acid ( $[HCl] = 0.1310$ ) to a final pH of 4.44 (Pérez and Fraga, 1987b). The electrodes were standardized using NBS buffers of pH 7.413 and the nernstian slope checked using a NBS buffer of 4.008. As for pH measurements, a pH 4.4 buffer made up in sea water was used to adapt the electrodes to the strong ionic strength of sea water. Concentrations are given in  $\mu\text{mol/kg}$ .

### 2.2 Calibrations and Corrections

#### 2.2.1 $pH_{15}$

The apparent activity coefficient of hydrogen ions was estimated by ten titration curves with acidified sea water (Culberson, 1981), to determine the systematic errors produced by variations in the residual liquid-junction potential. The curves were linearized and the inverse slope divided by the association constants of fluorhydric and sulphuric acid ( $f_{\text{asso}}$ ) gave the activity coefficient of the hydrogen ion of our electrode ( $f_{\text{Htot}}$ ). The differences ( $\log(f_{\text{Hot}}/f_M)$ ) between the activity coefficients of our

electrode ( $f_{Htot}$ ) and those given by Mehrbach et al (1973) at the same salinity and temperature with their electrode ( $f_M$ ) were used to correct our  $pH_{15}$  determinations by adding these differences (Table VII-3).

At each station, pH of seawater substandard ( $pH_{HSS}$ ) was measured before and after each series of samples. The seawater substandard is a "quasi-steady" filtered seawater stored into a large container (25 liters). From each calibration we get the  $pH_{is}$  (pH isoelectric), that is, the pH recorded at zero potential. This  $pH_{is}$  can vary because of: 1) real variations of the electrode; 2) changes in the buffer; and/or 3) an error during the calibration. The electrode variation is continuous, as shown in [figure VII-1](#). The same figure shows the  $pH_{HSS}$  variation just after each calibration. The same pattern was observed in the two distributions.

In [figure VII-2](#) the variation of  $pH_{HSS}$  for each station is presented. After the calibration the  $pH_{HSS}$  is generally higher and, it decreases along the session of analysis. We assume a daily linear evolution of  $pH_{HSS}$  and the variations along the same day are assumed to be due to the changes in the electrode behaviour. Two regression lines can be drawn with the same slope but different y-intercept. One using all data and the other one using only seawater substandards measured just after the calibration (black points in [fig. VII-2](#)). The anomalies (&SSS) of each  $pH_{HSS}$  from the regression, shown in [figure VII-2](#), were used to correct the  $pH_{15}$  obtained.

In order to check the procedure followed during the pH determinations, samples Of  $CO_2$  reference material (CRM) of batch 24 were analyzed during the cruise. [Figure VII-3](#) shows the distribution of  $pH_{HSS}$  (open squares) and CRM (points) along the cruise analysed at the same station. The standard deviation of CRM samples is 0.009. Once CRM were corrected using the anomalies of SSS and Culberson (diamond), the standard deviation became lower (0.004).

**Table VII-3:** Slope from linearized Culberson curves, and the activity coefficients of our electrode ( $f_{Htot}$ ) and those given by Mehrbach et al (1973) at the same salinity and temperature with their electrode ( $f_M$ ).

Stn	Date	Salinity	T (°C)	Slope	$f_{Htot}$	$f_M$	$\text{Log}(f_{Htot}/f_M)$
1	17-Jan	34.327	24.9	1.034	0.702	0.677	0.016
1	17-Jan	34.327	24.6	1.032	0.704	0.678	0.016
24	22-Jan	34.443	23.4	1.037	0.707	0.685	0.013
24	22-Jan	34.443	25.1	1.033	0.701	0.676	0.016
51	28-Jan	34.821	23.5	1.040	0.703	0.685	0.011
51	28-Jan	34.821	23.5	1.046	0.699	0.685	0.009
81	05-Feb	34.777	20.8	1.025	0.727	0.701	0.016
81	05-Feb	34.777	20.8	1.033	0.721	0.680	0.012
107	12-Feb	34.290	17.8	1.011	0.752	0.716	0.021
107	12-Feb	34.290	17.8	1.015	0.749	0.716	0.020

$f_{Htot} = (1/\text{slope})/f_{aso}$  = activity coefficient of our electrode

$f_M$  = activity coefficient according to Mehrbach et al (1973)

$\text{Log}(f_{Htot}/f_M)$  is the difference between both activity coefficients, used to correct the final pH titrations

## 2.2.2 Alkalinity

A couple of titration curves per week were performed in sea water with hydrochloric acid, according to Culberson (1981), to determine the systematic errors produced by variations of residual liquid-junction potential. The curves were linealized and the inverse slope divided by the association constants of fluorhydric acid and sulphuric acid ( $f_{\text{asso}}$ ) gave the activity coefficient of the hydrogen ion of our electrode ( $f_{\text{Htot}}$ ). The differences ( $\log(f_{\text{Htot}}/f_{\text{M}})$ ) between the activity coefficients of our electrode ( $f_{\text{Htot}}$ ) and those given by Mehrbach et al (1973) at the same salinity and temperature with their electrode ( $f_{\text{M}}$ ) were used to correct the final pH titrations by adding these differences (Table VII-4), allowing comparison with results obtained using Mehrbach equations.

Surface seawater stored in 25 liters plastic containers was used as alkalinity seawater substandard (SSS). These SSS were analyzed, at the beginning and the end of each series of samples. Figure VII-4 represents the variation of SSS alkalinity along the cruise. The anomalies obtained from the equation were used to correct the alkalinity results.

Determinations of CRM alkalinity were made during the cruise to verify the alkalinity analyses. Figure VII-5 shows the CRM alkalinities analyzed and once corrected with Culberson curves and SSS anomalies. The standard deviations were  $5.2 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  CRM,  $2.2 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  when corrected with Culberson curves and  $1.4 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$  once corrected with SSS anomalies besides.

**Table VII-4:** Slope from linearized Culberson curves, and the activity coefficients of our electrode ( $f_{\text{Htot}}$ ) and those given by Mehrbach et al (1973) at the same salinity and temperature with their electrode ( $f_{\text{M}}$ ).

Stn	Date	Salinity	T (°C)	Slope	$f_{\text{Htot}}$	$f_{\text{M}}$	$\text{Log}(f_{\text{Htot}}/f_{\text{M}})$
1	17-Jan	34.327	24.5	1.173	0.621	0.679	-0.039
1	17-Jan	34.327	24.6	1.174	0.619	0.678	-0.039
4	18-Jan	34.327	25.1	1.139	0.636	0.676	-0.026
4	18-Jan	34.327	25.1	1.138	0.637	0.676	-0.026
25	22-Jan	34.443	24.6	1.127	0.645	0.679	-0.022
25	22-Jan	34.443	24.4	1.119	0.651	0.680	-0.019
46	28-Jan	34.821	22.9	1.137	0.646	0.687	-0.028
52	28-Jan	34.821	23.3	1.056	0.694	0.689	0.005
52	28-Jan	34.821	22.9	1.059	0.694	0.689	0.003
76	03-Feb	34.777	22.1	1.032	0.715	0.693	0.014
76	03-Feb	34.777	22.3	1.030	0.716	0.692	0.015
107	11-Feb	34.290	18.5	1.008	0.751	0.712	0.023
107	11-Feb	34.290	18.5	1.013	0.747	0.712	0.021

$f_{\text{Htot}} = (1/\text{slope})/f_{\text{aso}} =$  activity coefficient of our electrode

$f_{\text{M}} =$  activity coefficient according to Mehrbach et al (1973)

$\text{Log}(f_{\text{Htot}}/f_{\text{M}})$  is the difference between both activity coefficients, used to correct the final pH titrations



## 2.3 Precision

### 2.3.1. Analytical error. Duplicate analysis

During the cruise, some replicate analysis of pH and alkalinity from the same Niskin bottle were done. Table VII-5 shows the average of absolute differences between replicate analysis and the relative error (CV%) on pH<sub>15</sub> and alkalinity respectively.

**Table VII-5.** Differences between duplicate analysis coming from the same bottle

	pH <sub>15</sub>	Alkalinity
Absolute differences average	0.004	0.9
STD	0.003	0.7
CV% (STD • 100/Average)	0.034	0.03
Number of sampled bottles replicated	10	36

### 2.3.2 Sampling error. Duplicate samples

Precision of the pH and alkalinity method was estimated using the analyses of 174 and 61 couples of samples respectively, corresponding to couples of oceanographic bottles fired at the same depth at each station. Table VII-6 summarizes the differences.

**Table VII-6.** Differences between samples fired at the same depth

	pH <sub>15</sub>	Alkalinity
Absolute differences average	0.003	1.1
STD	0.002	1.1
CV%	0.025	0.05
Number of sampled bottles replicated	174	61

**Figure VII-6** shows the pH<sub>15</sub> absolute difference versus station number and pressure, and the frequency distribution percentage in function of the difference. The analysis of the histograms shows that 90% of the differences are lower than 0.006 units of pH<sub>15</sub>. The mean absolute difference is 0.003 that in terms of percentage of difference represents 0.038%.

**Figure VII-7** shows the alkalinity absolute difference versus station number and pressure, and the frequency percentage distribution in function of the difference intervals. The frequency histograms of alkalinity show that 90% of the differences are lower than 2 μmol/kg. The mean absolute difference is 1.1 μmol/kg that in terms of percentage of difference represents 0.05%.

### 2.3.3 Error transmission to pCO<sub>2</sub> and TIC

We have calculated the error transmission to pCO<sub>2</sub> and TIC due to the variations of pH<sub>15</sub> and alkalinity. To calculate these transmissions we have used the average values of pH<sub>15</sub>, alkalinity, salinity and temperature of all data obtained during the cruise. In Table VII-7 appears the error transmission of pH<sub>15</sub> and alkalinity to pCO<sub>2</sub> and TIC. A variation of 0.003 -average value of duplicates- in pH<sub>15</sub> transmits 3.5 µatm to pCO<sub>2</sub> (0.79%) and 1.2 µmol/kg to TIC (0.05%). While a variation of 1.1 µmol/kg — average value of duplicates — transmits 0.2 µatm to pCO<sub>2</sub> (0.05%) and 1.1 µmol/kg to TIC (0.05%).

Silicate and phosphate contribute to increase the total alkalinity (Millero, 1995), especially in deep waters when their concentrations are higher. As TIC is calculated using pH<sub>15</sub> and alkalinity, the effect of silicate and phosphate must be subtracted. This effect has been taken into account in the calculation of TIC that appears in the present data base.

**Table VII-7:** Error transmission of pH<sub>15</sub> and alkalinity to pCO<sub>2</sub> and TIC using the equations of Mehrbach et al (1973) and Weiss (1974) and the average values of pH<sub>15</sub>, alkalinity, salinity and temperature.

<b>Error Transmission of pH<sub>15</sub>. &amp; pH<sub>15</sub> = 0.003 (duplicate bottles)</b>		
<b>pH<sub>15</sub></b>	<b>pCO<sub>2</sub></b>	<b>TIC</b>
7.989	444.1	2187.2
7.986	447.6	2188.5
7.992	440.6	2186.0
Transmission	3.5	1.2

(S = 34.915; T = 6.24; Alk = 2335.5)

<b>Error Transmission of Alkalinity. &amp; Alk = 1.1 duplicate bottles)</b>		
<b>Alk</b>	<b>pCO<sub>2</sub></b>	<b>TIC</b>
2335.5	744.1	2187.2
2334.4	443.8	2186.2
2336.6	444.3	2188.3
Transmission	0.2	1.1

(S = 34.915; T = 6.24; pH<sub>15</sub> = 7.989)

### 2.3.4 Quality control. Consistency of measurements.

Quality control was performed two times during the cruise (stations 0 and 45) where the whole set of oceanographic bottles were closed at the same depth (3000 meters). Results are shown in Table VII-8. The standard deviations for pH<sub>15</sub> determinations is the same in both cases. However for alkalinity analysis, the STD value in station 0 is two times the STD in station 45. In both cases the results are into the expected accuracy of the method.

**Table VII-8:** Summary of differences between quality control measurements for pH<sub>15</sub> and alkalinity

Stn	pH <sub>15</sub>			Alkalinity (μmol/kg)		
	Average	STD	CV%	Average	STD	CV%
0	7988	0.002	0.022	2338.8	1.4	0.06
45	7.987	0.002	0.023	2344.6	0.7	0.03

**Table VII-9:** CRM (batch 24) results of pH<sub>15</sub>, alkalinity, pCO<sub>2</sub>, TIC and TIC corrected for phosphate and silicate.

Station	pH <sub>15</sub>	Alk (μmol/kg)	TIC (μmol/kg)	TIC-(&PO <sub>4</sub> +&SiO <sub>4</sub> ) (μmol/kg)	pCO <sub>2</sub> μatm
1	8.211	2219	1987.7	1987.0	345.0
4	8.210	2218	1987.3	1986.6	345.8
10	8.211	2217	1985.4	1984.7	344.6
13	8.208	2218	1988.4	1987.7	348.3
19	8.204	2215	1987.7	1987.0	351.0
25	8.202	2215	1988.6	1988.0	353.5
31	8.205	2217	1988.7	1988.0	350.7
34	8.207	2217	1987.8	1987.2	349.0
45	8.206	2217	1988.0	1987.3	349.9
52	8.206	2219	1989.8	1989.1	349.9
61	8.195	2219	1995.5	1994.9	360.5
64	8.203	2214	1987.3	1986.7	352.4
73	8.200	2217	1991.1	1990.4	355.1
79	8.204	2218	1990.0	1989.3	351.3
85	8.210	2219	1987.9	1987.3	346.3
97	8.211	2217	1986.2	1985.5	344.9
103	8.208	2216	1986.7	1986.0	347.5
Average	8.206	2217.2	1988.5	1987.8	349.7
STD	0.004	1.4	2.2	2.2	4.0

To check the accuracy and consistency of our measurements, a primary standard (CRM) has been used along the cruise. The CRM determinations of pH<sub>15</sub> and alkalinity were corrected following the procedure explained before. The CRM results

for pH<sub>15</sub>, alkalinity, TIC and pCO<sub>2</sub> (Table VII-9), have been averaged for each station. Table VII-10 gathers the results of pH<sub>15</sub>, alkalinity and TIC given by González-Dávila, O'Sullivan and Millero and Dickson (pers. com.). Our results are in very good agreement with the values assigned by these authors to batch 24.

**Table VII-10:** CRM (batch 24) analysis of pH<sub>15</sub>, alkalinity, TIC, phosphate and silicate given by other authors

Author	pH <sub>15</sub>	Alk ( $\mu\text{mol/kg}$ )	TIC ( $\mu\text{mol/kg}$ )	P0 <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Si0 <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol/kg}$ )
González-Dávila	8.203				
O'Sullivan and Millero		2216.0 $\pm$ 1			
Dickson			1987.55		
Dickson				0.53	
Dickson					0.81

#### 2.4 Validation of alkalinity and TIC results. Comparison with SAVE cruises

In order to verify our results, comparison between stations 43, 76 and 88 of CITHER-3 and 75, 135 and 209 of the SAVE programme, located around the same geographical position was done. Figure VII-8 compares the vertical distribution of alkalinity among these three sets of stations. It can be seen a good coherence between the profiles of stations 43 (CITHER-3) and 75 (SAVE). The average difference is  $0.9\pm 7.2$  mol/kg. Alkalinities from SAVE are higher than ours from 0 to 50 db and from 200 db to the bottom, being our data higher between 75 and 200 db. This is the reason of the high standard deviation found. The comparison between station 76 (CITHER-3) and 135 (SAVE) shows that our values are higher than SAVE data up to 800 db. The average difference is  $4.4\pm 4.3$  mol/kg. Stations 88 (CITHER-3) and 209 (SAVE) present the highest difference (average  $7.5\pm 6.1$   $\mu\text{mol/kg}^{-1}$ ).

With regard to the TIC, the comparison between stations 43, 76 and 88 of CITHER-3 and stations 75, 135 and 209 of SAVE (fig. VII-9) shows some differences between the three couples of profiles obtained. In all cases our numbers are lower than SAVE data obtained seven years before, giving average differences of  $5.9\pm 10.5$ ,  $7.0 \pm 10.6$  and  $7.7\pm 5.9$   $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ .

## 2.5 References

- Culberson, C. H., (1981) "Direct potentiometry in marine electrochemistry." *Marine Electrochemistry*. Ed. Whitfield and Jagner. J.Wiley and sons Ltd. 522 pp.
- Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley and R.M. Pytkowicz, (1973) "Measurements of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure." *Limnol. Ocean.*, 18, 897-907.
- Millero, F.J., (1995) "Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 661-677.
- Pérez, F.F. and F. Fraga, (1987) "The pH measurements in seawater on NBS scale." *Mar. Chem.*, 21, 315-327.
- Pérez, F.F. and F. Fraga, (1987) "A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination." *Mar. Chem.*, 21, 169-182.
- Weiss, R.F., (1974) "Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas." *Mar. Chem.*, 2, 203-215.

### 3. Internal Consistency of the Carbon System Measurements

(A.F. Ríos<sup>1</sup>, L.S. Bingler, T. ReIldn<sup>2</sup>, J. Arístegui<sup>3</sup>)

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Marinas. CSIC. Vigo. Spain

<sup>2</sup> Batelle National Laboratory. Washington. USA

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias. Universidad de Las Pasmás de Gran Canaria. Spain

During the first leg (WOCE Section A14) of CITHER-3 cruise, an intercalibration between the total inorganic carbon (TIC) team and alkalinity/pH team was made. Both teams used the same CO<sub>2</sub> certified reference materials (CRMs), batch 24, provided by Dr. Dickson of University of California. Results of the CRM analyses of TIC and alkalinity/pH are given in Sections 1 and 2 respectively.

Figure VI-10 shows the good correlation ( $r^2=0.998$ ) obtained between the TIC directly measured using the coulometric method (Section 1) and the TIC calculated from pH<sub>15</sub> and alkalinity, using the equations of Mehrbach et al (1973). As it has been explained in Section 2, the effect of silicate and phosphate on the total alkalinity has been corrected using the equations given by Millero (1995). The average difference between measured and calculated TIC was  $-0.1 \pm 3.0 \mu\text{mol/kg}^{-1}$  and the slope of the correlation  $1.005 \pm 0.002$ .

An additional comparison was made with replicate samples collected at seven stations during the cruise, and subsequently analysed at the Scripps Institution of Oceanography (SIO). Table VII-11 shows the average values of TIC replicate analysis made by SIO and the measured and calculated TIC performed at sea. The correlations between SIO, measured and calculated TIC were in all cases very good. The average difference was very similar  $0.9 \pm 2.4$  and  $0.9 \pm 2.6 \mu\text{mol/kg}^{-1}$ . There is not only an internal consistency between measured and calculated TIC during the cruise, but also consistency in the external comparison with CRMs and with analysis made by SIO. Consequently, shipboard carbonic data obtained during Section A14 have high accuracy, and became solid for further studies.

**Table VII-11:** Comparison of TIC between the analysis made by SIO with measured and calculated TIC (TIC<sub>m</sub> and TIC<sub>c</sub>). Expressed in  $\mu\text{mol/kg}^{-1}$ .

Stn	Bottle	TIC <sub>m</sub>	TIC <sub>c</sub>	SIO	SIO-TIC <sub>m</sub>	SIO-TIC <sub>c</sub>
10	32	1906.7	1903.7	1910.0	3.4	6.4
22	32	2015.6	2015.6	2017.9	2.3	2.3
22	14	2188.9	2188.4	2189.8	0.8	1.3
49	22	2078.9	2077.1	2078.8	-0.1	1.7
49	4	2199.0	2202.1	2199.5	0.5	-2.6
55	32	2078.0	2075.5	2073.7	-4.2	-1.8
55	10	2199.2	2200.0	2197.3	-1.9	-2.8
76	31	2052.6	2056.0	2056.6	4.0	0.5
88	31	2041.6	2041.9	2043.8	2.3	1.9
100	31	2058.9	2059.0	2060.7	1.9	1.7
Average difference					0.9	0.9
Standard deviation					2.4	2.6

## References

- Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley and R.M. Pytkowicz, (1973) "Measurements of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure." *Limnol. Ocean.*, 18, 897-907.
- Millero, F.J., (1995) "Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 661-677.
- Weiss, R.F., (1974) "Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas." *Mar Chem.*, 2, 203-215.

#### 4. Surface pCO<sub>2</sub> - WOCE Section A14

(Aida F. Rios and Trinidad Reilndn)

Instituto de Investigaciones Marinas (IIM). Vigo. (CSIC)

##### 4.1 Calculation and latitudinal variation of surface pCO<sub>2</sub>

Surface pCO<sub>2</sub> was calculated from alkalinity and pH<sub>15</sub> using published equations for the oceanic carbon system (Mehrbach et al 1973; Weiss, 1974). Values are given in μatm. **Figure VII-11a** shows the relationship between alkalinity and salinity at the surface. Two straight lines can be drawn with very good correlation coefficients, showing different slopes. For a given salinity, alkalinity is higher to the south (32°S - 45°S). **Figure VII-11b** represents the distribution of surface pCO<sub>2</sub> along the track of the first leg of CITHER-3. The average partial pressure of CO<sub>2</sub> in the atmosphere given by Keeling et al (1995) for the year 1995 is 359 μatm which is also represented by a thin line. Stations situated to the north of the Equator and to the south of 32° show surface pCO<sub>2</sub> values lower than atmospheric. Between the Equator and 32°S surface pCO<sub>2</sub> is higher than atmospheric pCO<sub>2</sub>. Two domes can be observed, the highest centered just in the Tropic and the lowest around 5°S. In general, surface pCO<sub>2</sub> values were usually higher than the atmospheric along the section.

**Figure VII-11c** shows the relationship between pCO<sub>2</sub> and temperature at the surface. Three straight lines can be observed:

- i) between stations 67 and 97,
- ii) between 23 and 43, and
- iii) between 8 and 23.

Theoretically, an in situ temperature increase of 12°C causes a pCO<sub>2</sub> increase of about 15 μatm (Rios et al, 1995). Through the straight lines 67-97 and 23-43, a temperature decrease of 12°C produces a pCO<sub>2</sub> decrease around 15 μatm (12 and 16 μatm respectively). The line 8-23 does not follow the same pattern. A temperature decrease of 1°C causes a pCO<sub>2</sub> increase of about 44 μatm. This variation to the general pattern is due to the effect of biological processes which produces a pCO<sub>2</sub> decrease. In this particular case a variation of 0.2 mg/m<sup>3</sup> in chlorophyll produces a pCO<sub>2</sub> decrease of about 28 patm.

##### 4.2 References

- Keeling, C.D., T.P. Whorf, M. Wahlen and J. van der Plicht, (1995) "Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980." *Nature*, 375, 666-670.
- Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley and R.M. Pytkowicz, (1973) "Measurements of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure." *Limnol. Ocean.*, 18, 897-907.
- Rios, A.F., T.R. Anderson and F.F. Pérez, (1995) "The carbonic system distribution and fluxes in the NE Atlantic during Spring 1991." *Prog. Oceanog.*, 35:293-312
- Weiss, R.F., (1974) "Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas." *Mar. Chem.*, 2, 203-215.



## 5. Total Organic Carbon - Section WOCE A14

(Xosé Antón Alvarez Salgado)

Instituto de Investigaciones Marinas (IIM). CSIC. Vigo

### 5.1. Sampling procedure

Selected samples for the determination of Total Organic Carbon (TOC) were taken at 10 depths in 6 stations along section WOCE A14. Pyrex<sup>®</sup> glass bottles (100 ml) were used. The bottles were sequentially washed thoroughly with diluted sodium hypochloride, 0.1N hydrochloric acid and, finally, with milli-Q<sup>®</sup> water. Samples were collected directly, after rinsing the bottles three times. Samples were immediately acidified to pH<sub>2</sub> by adding 0.5 ml of a 2.5N hydrochloric acid solution, covered up with parafilm below the top, and stored in the darkness until analysis in the laboratory. Acidification with HCl and storage in the cold is the most convenient and practical method for DOC preservation for long periods (Chen and Wangersky, 1996). Extremely low particulate organic carbon levels in open ocean waters prevented us to filter the samples, as contamination during filtration is one of the main sources of error in dissolved organic carbon (DOC) measurements.

### 5.2. Equipment and methods

Samples were analysed in the laboratory by High Temperature Catalytic Oxidation (HTCO), with a commercial Shimadzu TOC-5000. The acidified samples were decarbonated by vigorous stirring with synthetic air for ~1/2 h, and injected directly onto a 0.5% platinum over alumina catalyst at 680°C, under an atmosphere of high purity air. Quantitatively produced CO<sub>2</sub> gas is measured using a NonDispersive Infra-Red (NDIR) detector and the resulting area estimated with a peak integrator. Three to 5 replicate injection of 200 ml were performed for each sample. As a typical injection cycle takes ~4 minutes, each sample requires between 12 and 20 minutes for completion.

Potassium Hydrogen Phthalate (KHP) was used for calibrating the system. A 4-point calibration curve prepared in UV irradiated Milli-Q<sup>®</sup> water (range 0-180 μM-C) were performed every day. We spent 4 days to analyse the whole sample set. The corresponding calibration curves are presented in [figure VII-12](#). The correlation coefficient ( $r^2$ ) for the individual calibration curves was >0.9997. A single regression line was used for the whole set of calibration curves, being the slope 197.8 area•μM-C<sup>-1</sup> (C.V., 0.6%) and  $r^2 = 0.9994$ . System blank (= 'instrument blank' + DOC in UV-Milli-Q<sup>®</sup> water) was low and stable, 10.4±0.4 μ M-C (average±SD) for the whole set of blanks analysed. DOC concentration in UV-Milli-Q<sup>®</sup> water can be considered negligible.

DOC concentration in samples ( $\text{DOC}_x$ ) were calculated dividing the average area of the 3-5 replicate injections ( $A_x$ ) by the slope of the average regression line (S) and subtracting the average system blank (BLANK):

$$\text{DOC}_x = \frac{A_x}{S} - \text{BLANK}$$

The average coefficient of variation (C.V.) of the peak area was -1%, ie. the average standard deviation (SD) was  $\pm 0.8 \mu\text{M-C}$ .

### 5.3. TOC distributions

Figure VII-13 show the composite TOC profiles for the 6 stations occupied. TOC below 500 m was quite constant,  $57 \pm 3 \mu\text{M}$ , in spite of the dramatic changes in water masses composition and apparent oxygen utilisation (AOU) along section WOCE A14. A DOC excess in waters of the upper ocean (<500m) was observed, ranging from an average integrated value of 58 M-C (stn 106) in the Sub-Antarctic Zone (SAZ) to 74 M-C (stn 76) in the Subtropical Gyre. Maximum values, >90 M-C, were observed in the upper level (<100 m) of the Subtropical Gyre. Detailed profiles of the upper 1000m are presented in figure VII-14.

This values are in the same range of that obtained by Alvarez-Salgado (1995) in the Western South Atlantic and by Thomas et al (1995) in the Equatorial Atlantic ocean, using the same technique

### 5.4. References

- Alvarez-Salgado, (1996) "Total Organic Carbon Measurements." *Campagne CITHER-2. Recueil de données. Volume 3: Traceurs Géochimiques*, p. 73. Le Groupe CITHER-2. Rapport Interne LPO (96--2). pag. 73
- Thomas C., G. Cauwet and J.-F. Minster, (1995) "Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean." *Mar. Chem*, 49:155-169.
- Chen W. and P.J. Wangersky, (1996) "Rates of microbial degradation of dissolved organic carbon from phytoplankton cultures." *J. Plank. Res.*, 18:1521-1533.

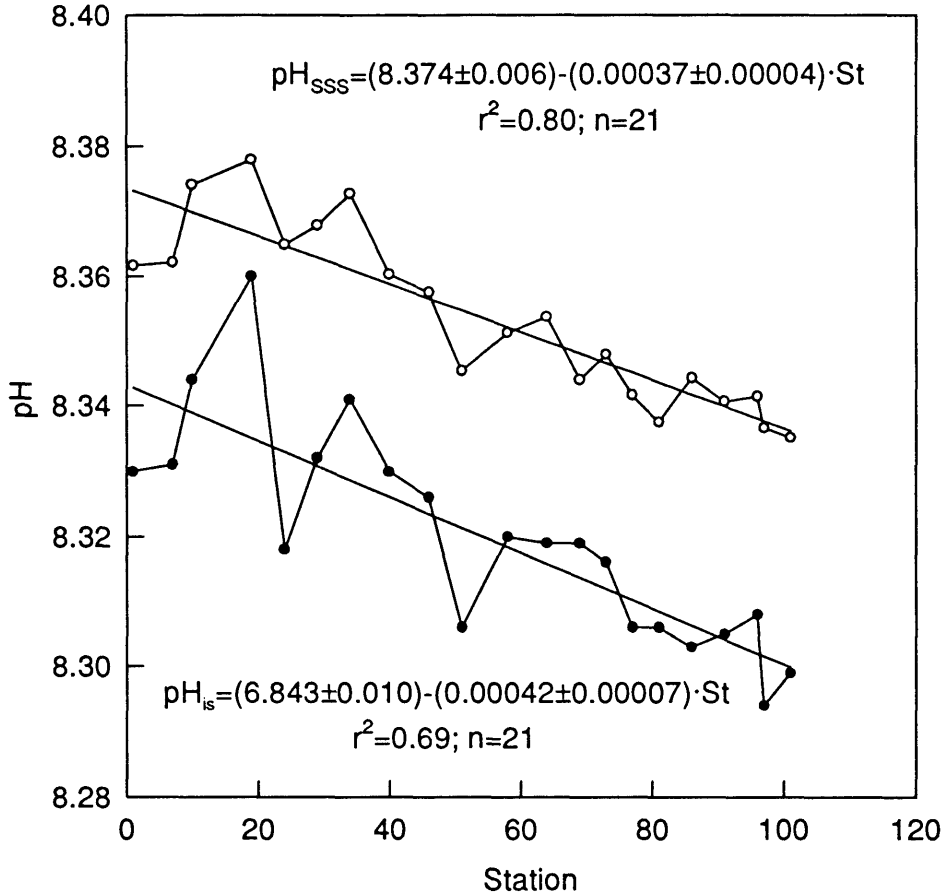


Figure VII-1: Results for  $pH_{SSS}$  and  $pH_{is}$  at zero potential at each calibration vs station.

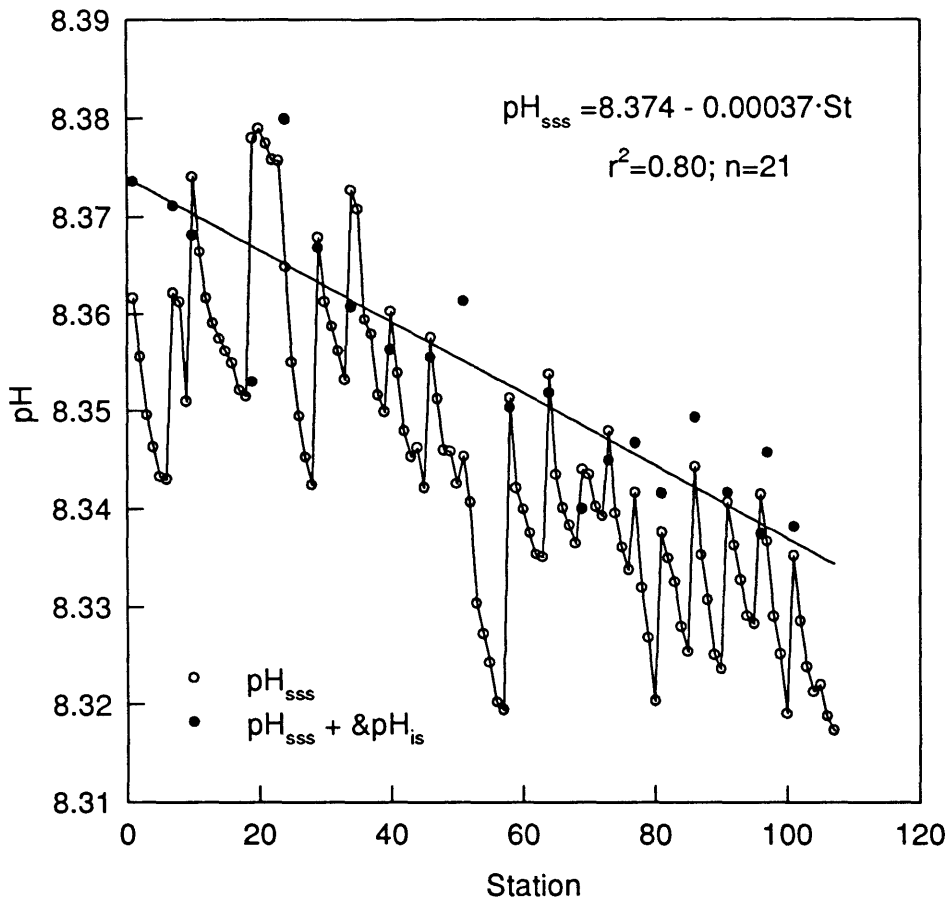


Figure VII-2: Results for  $\text{pH}_{\text{sss}}$  at each station and  $\text{pH}_{\text{sss}}$  corrected with the  $\text{pH}_{\text{is}}$  anomaly vs station.

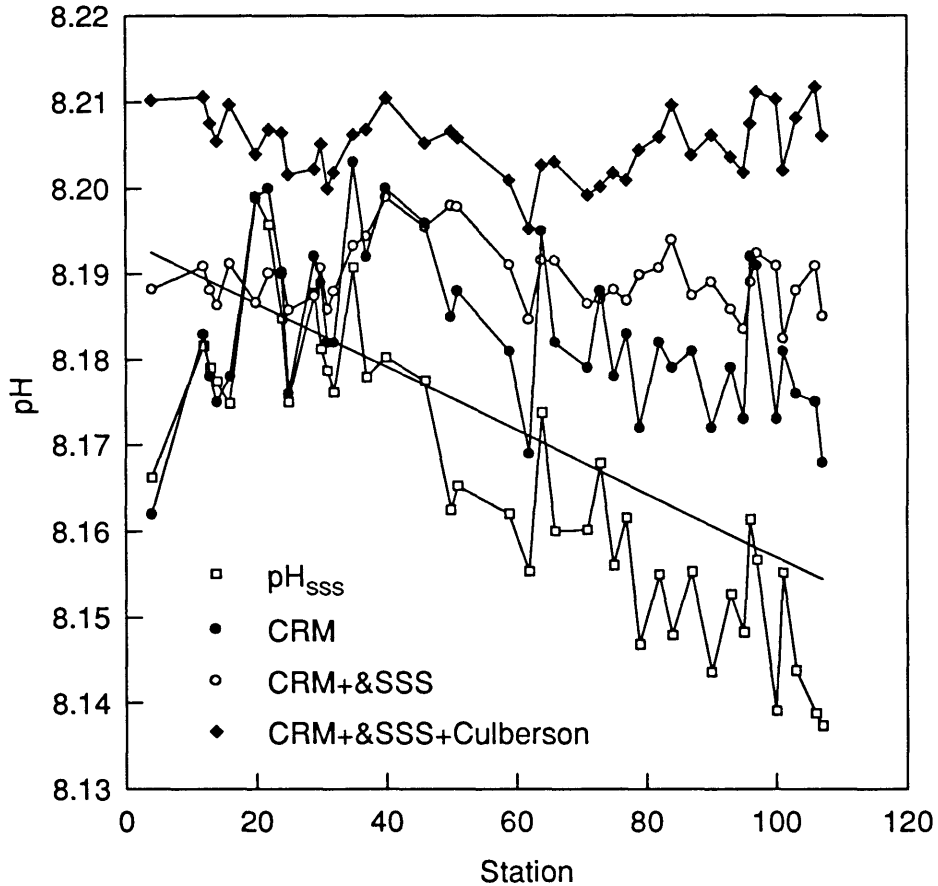


Figure VII-3: Distribution of  $pH_{SSS}$  (open squares), CRM (points), CRM corrected with the SSS anomaly (open circles) and CRM corrected with SSS and and Culberson anomalies (diamonds)

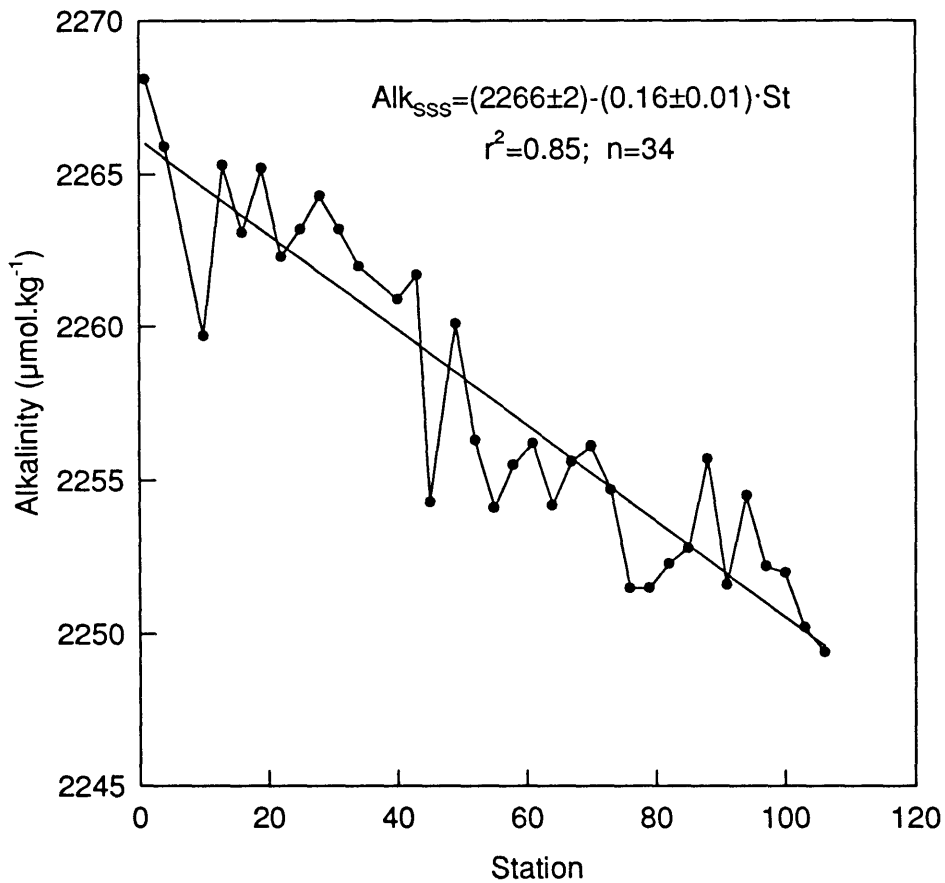


Figure VII-4: Variation of SSS alkalinity vs station.

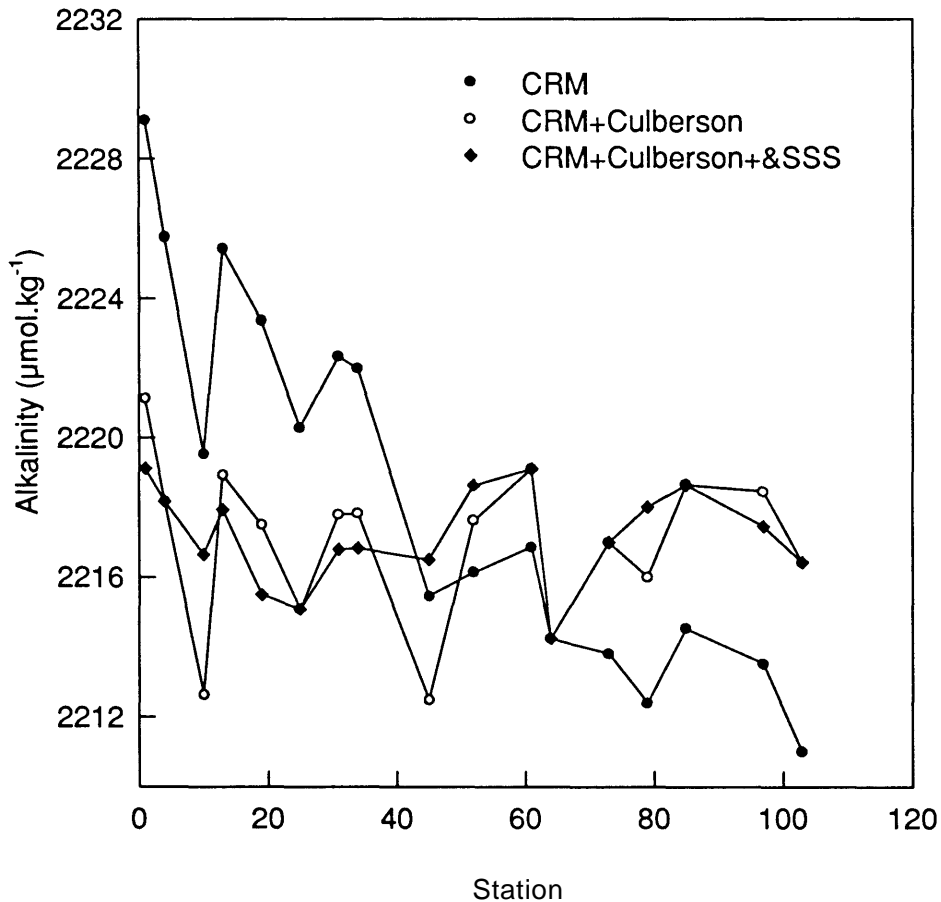


Figure VII-5: Alkalinity distribution of CRM (points), CRM corrected with the Culberson anomaly (open circles) and CRM corrected with Culberson and SSS anomalies (diamonds)

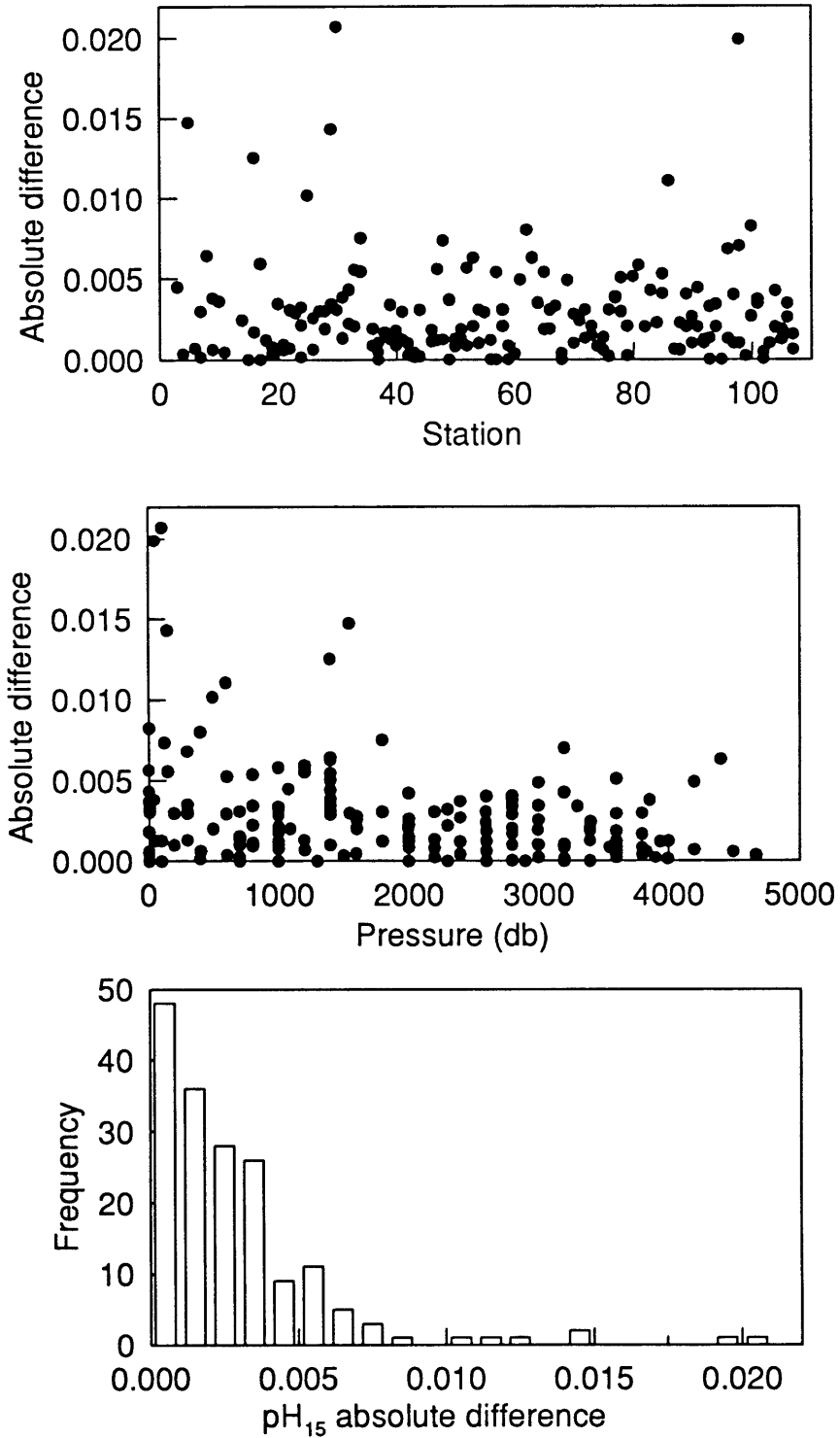


Figure VII-6: Absolute difference of pH duplicate results versus (a) station number, (b) pressure; (c) frequency distribution (%).



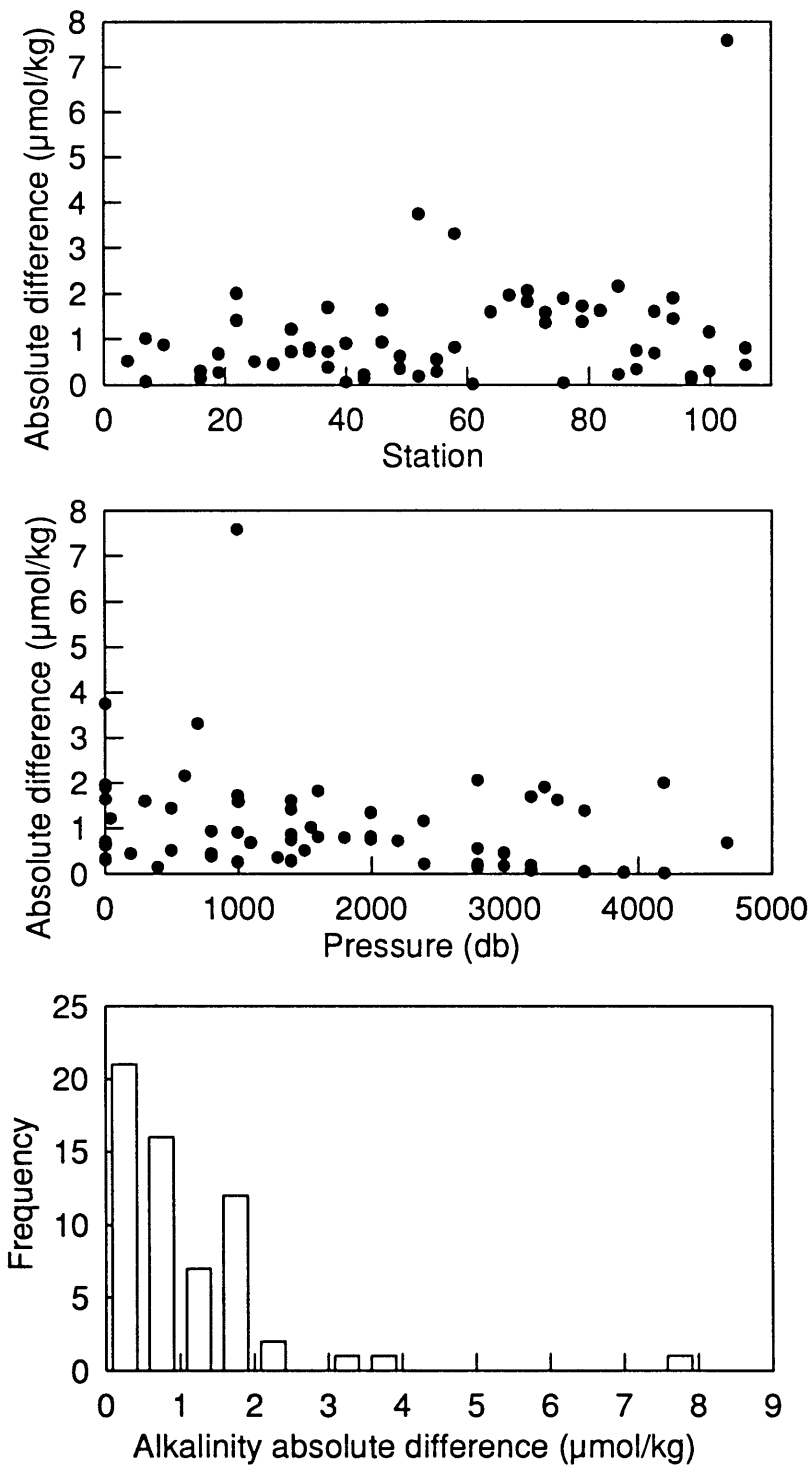


Figure VII-7: Absolute difference of Alkalinity results versus: (a) station number, (b) pressure; (c) frequency distribution (%).

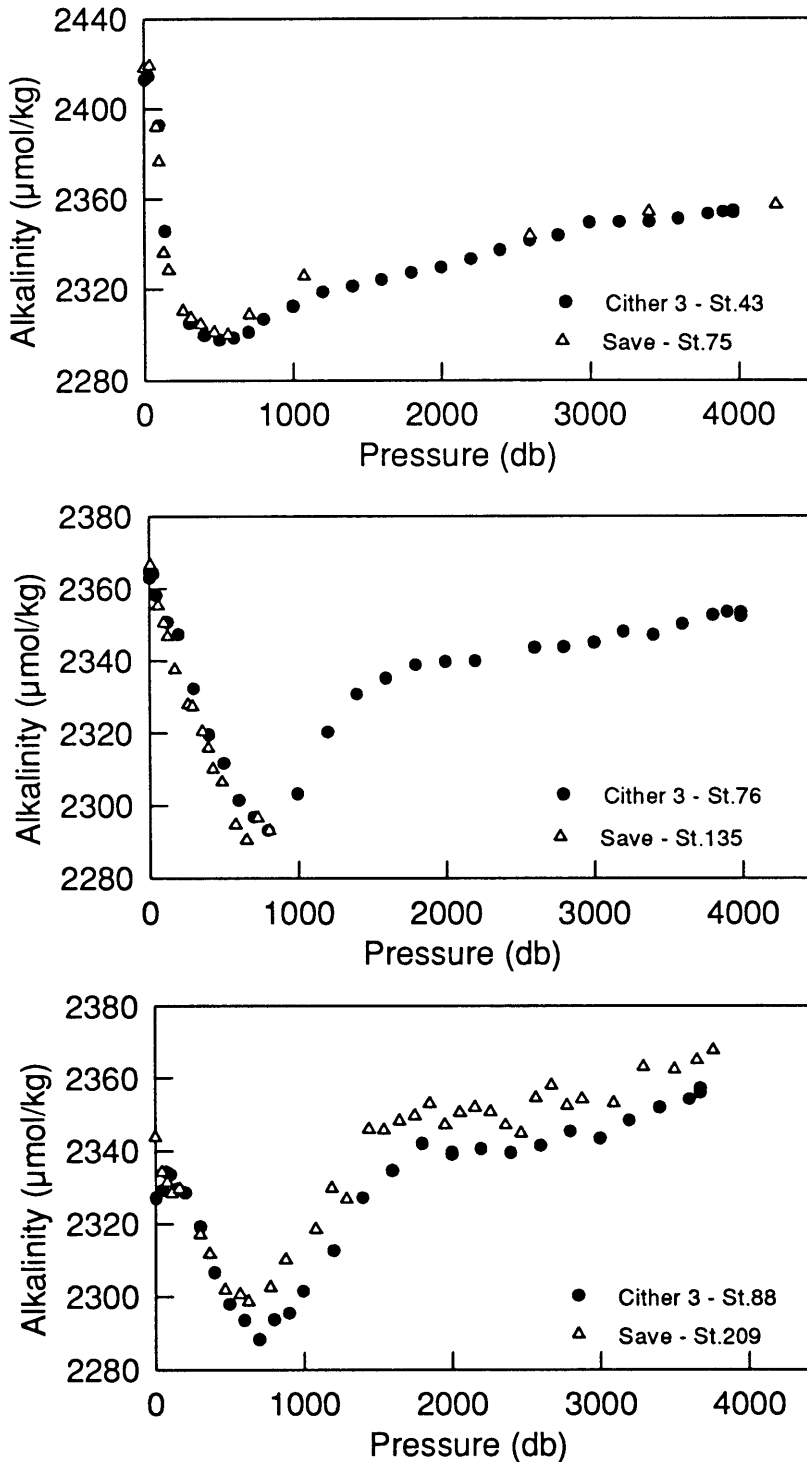


Figure VII-8: Comparison of vertical distributions of alkalinity among stations 43, 76, 88 (CITHER3) and 75, 135, 209 (SAVE) respectively, surveyed around the same geographical position.

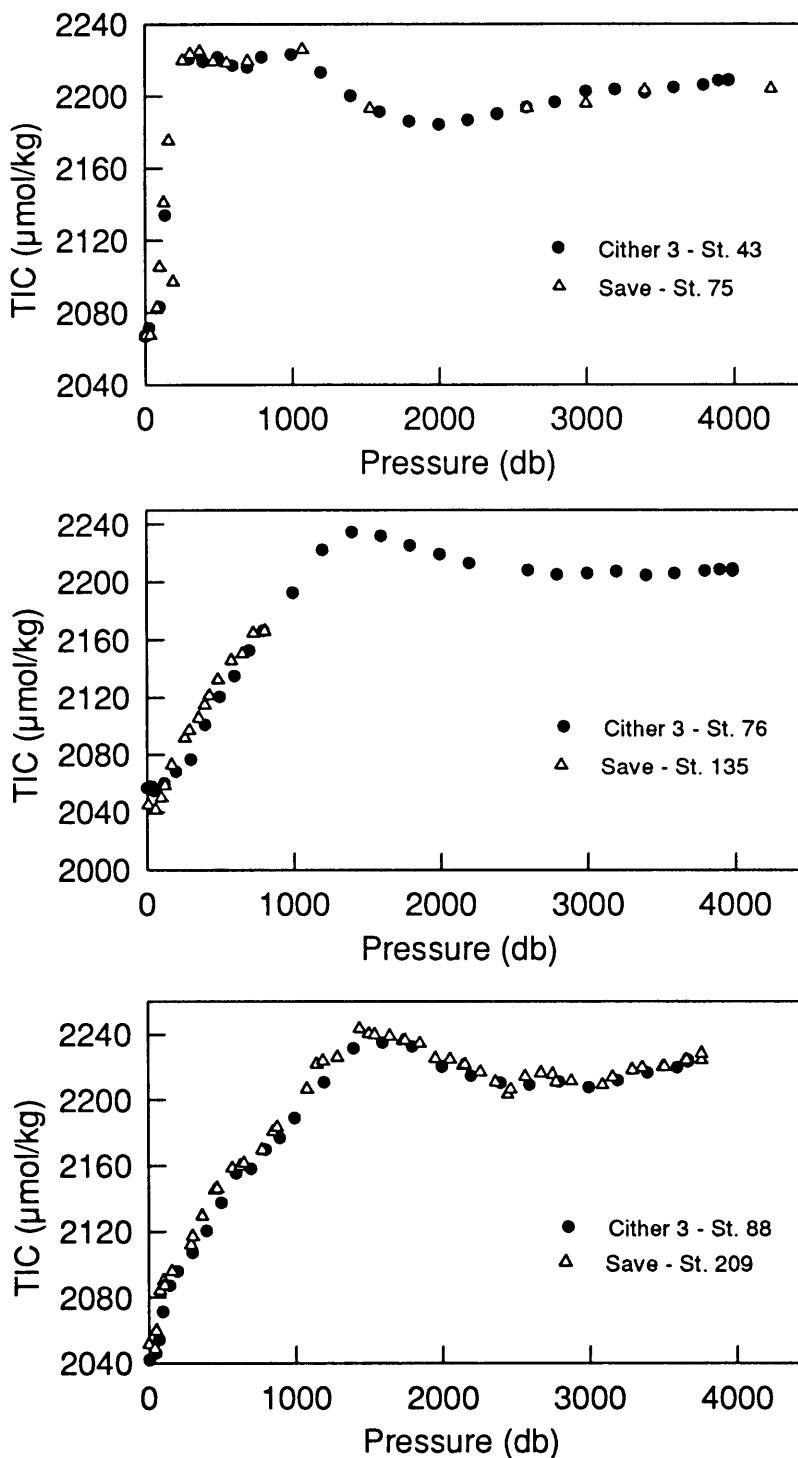


Figure VII-9: Comparison of vertical distributions of TIC among stations 43, 76, 88 (CITHER3) and 75, 135, 209 (SAVE) respectively, surveyed around the same geographical position.

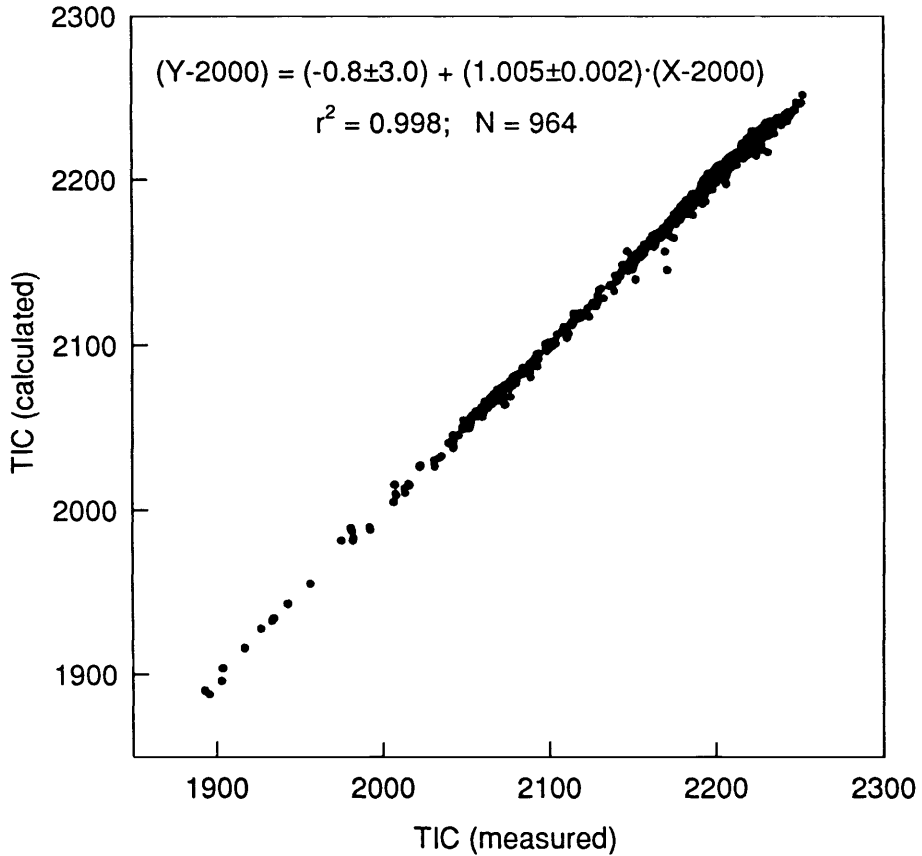


Figure VII-10: Relationship between calculated and measured total inorganic carbon during Section WOCE A14.

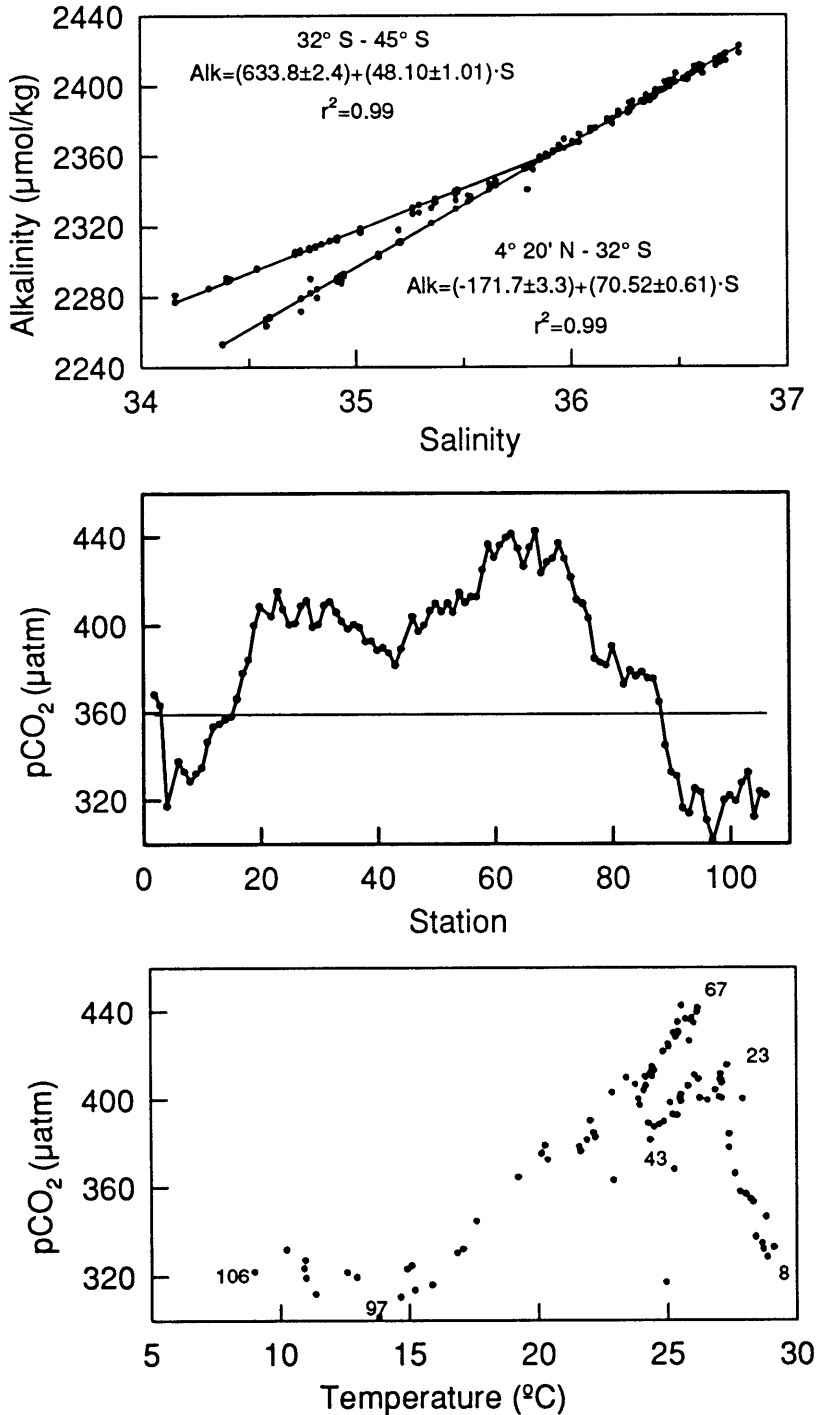


Figure VII-11: a) Relationship between alkalinity and salinity of surface water;  
 b) Distribution of surface  $\text{PCO}_2$  along the WOCE A14 section. The thin line at 359 is the atmospheric  $\text{PCO}_2$  for 1995 according to Keeling et al. (1995);  
 c) Relationship between  $\text{PCO}_2$  and in situ temperature.

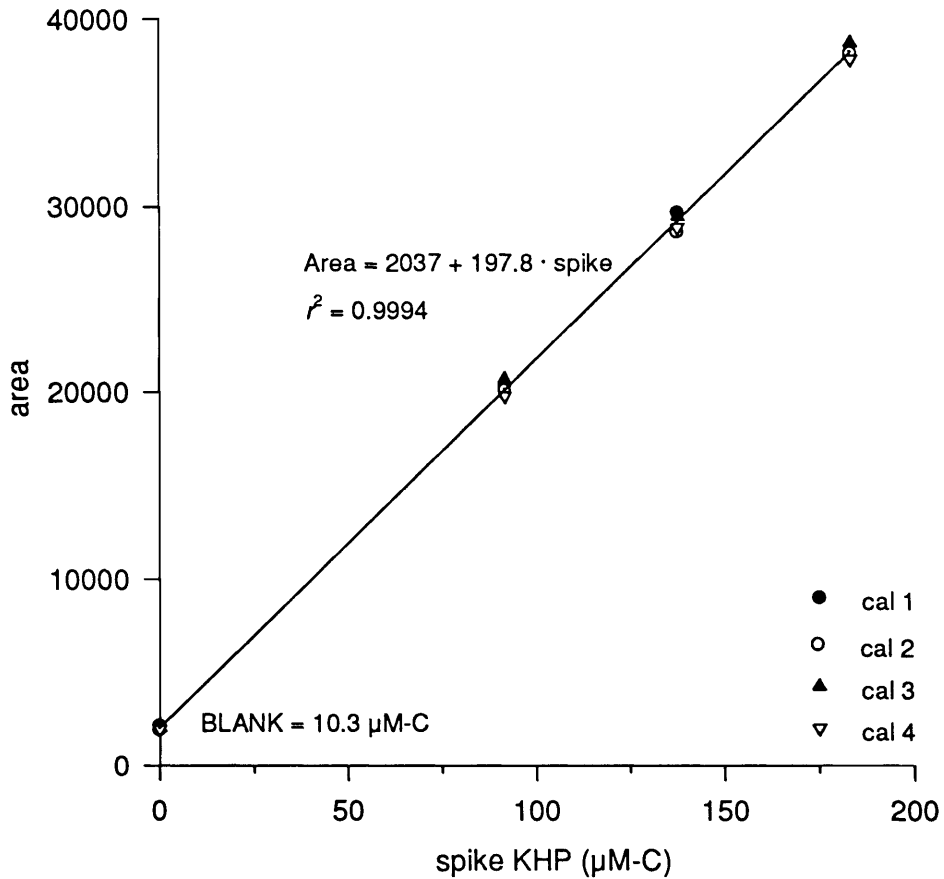


Figure VII-12: Composite calibration curve from the 4 calibrations performed during the analyses of TOC samples taken along section WOCE A14.

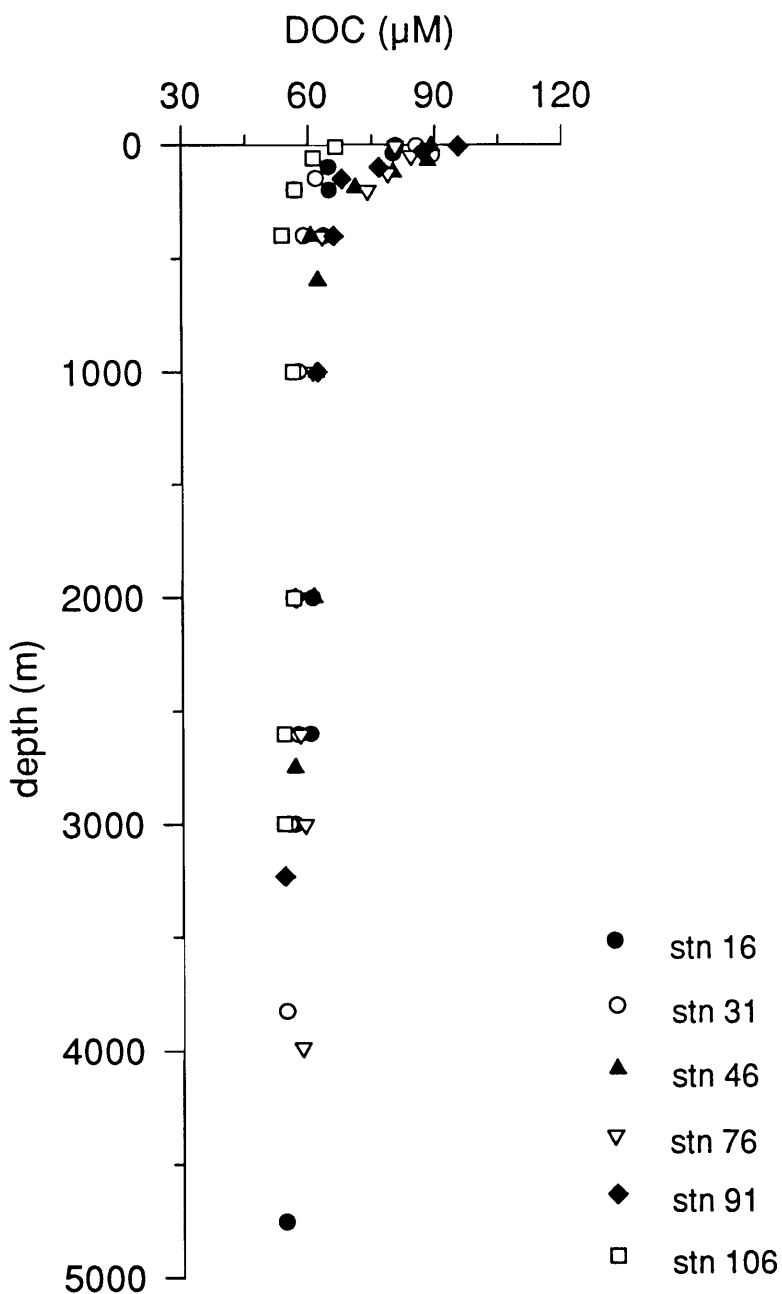


Figure VII-13: Composite TOC profiles for the 6 stations occupied along section WOCE A14.

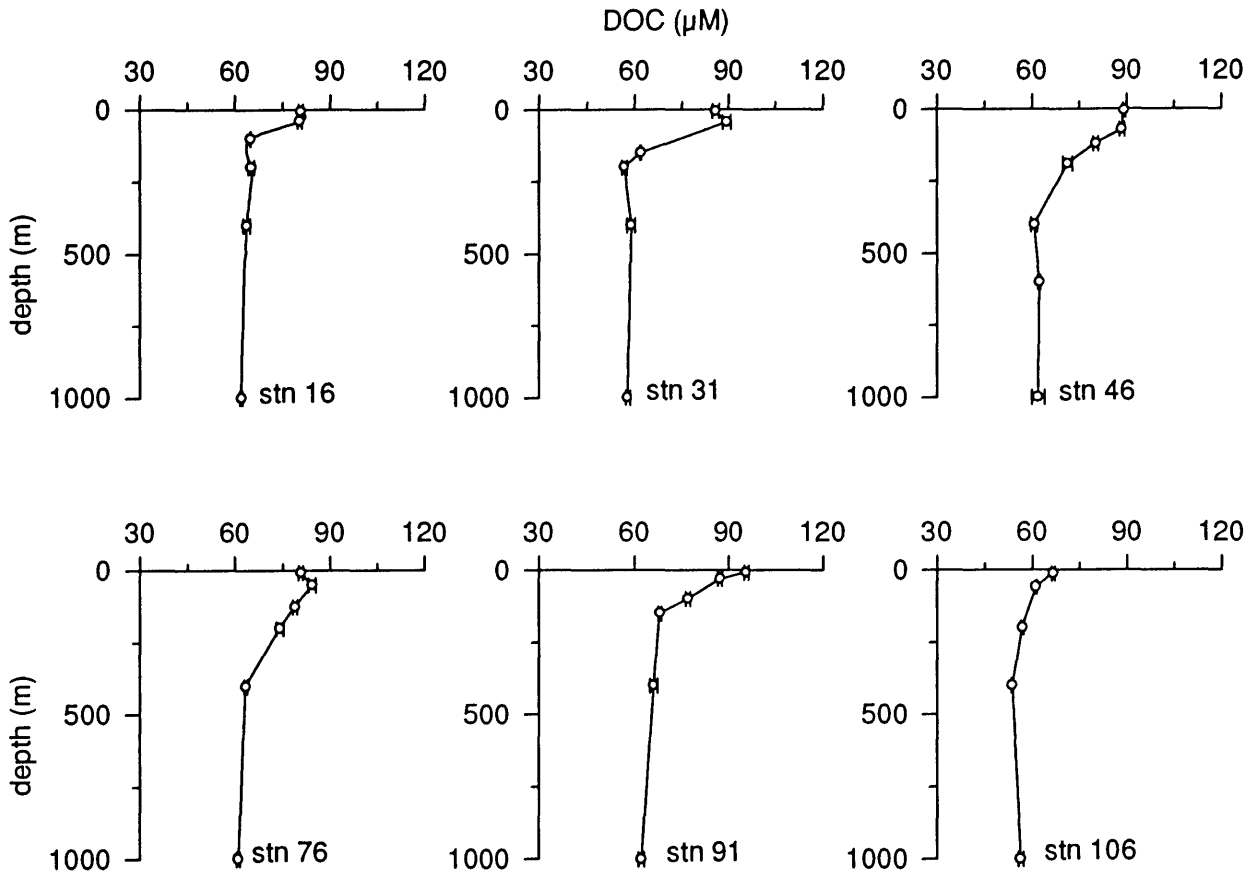


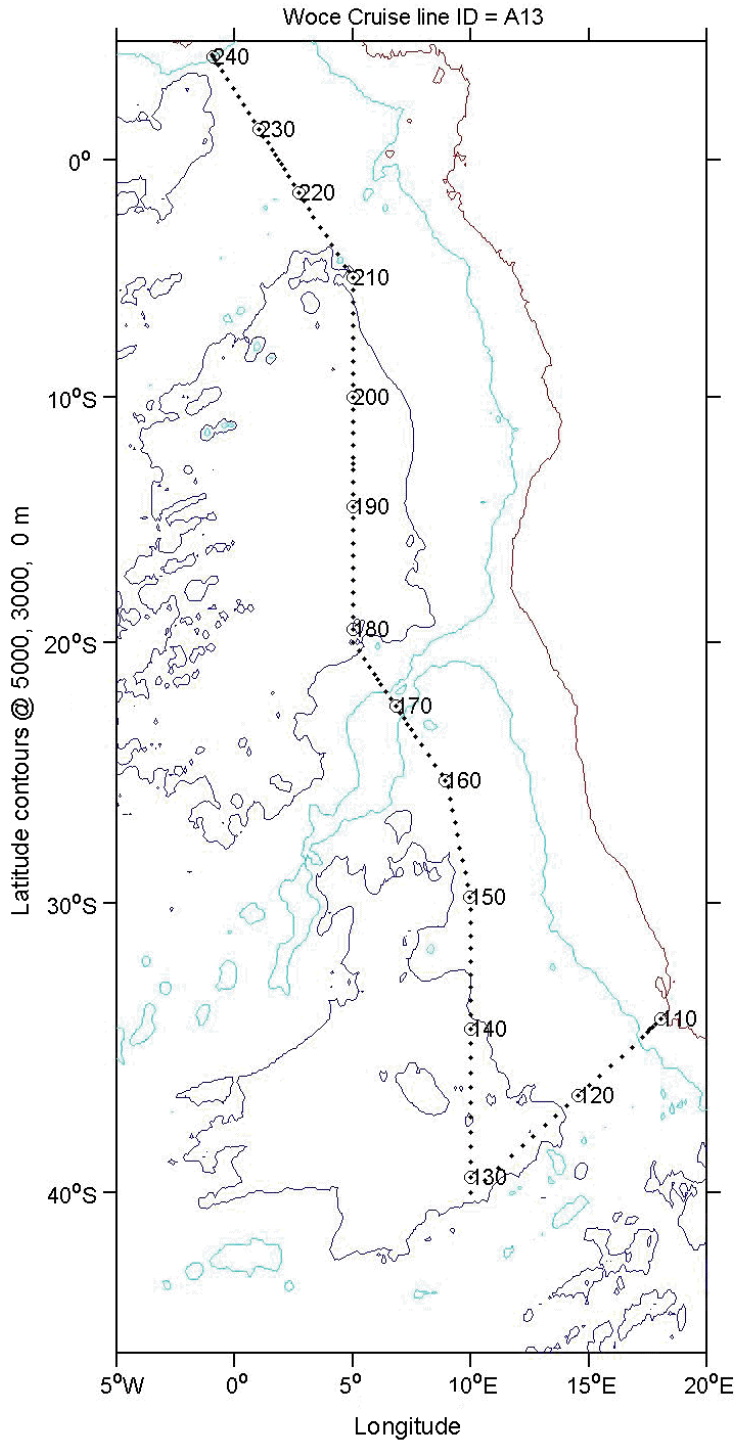
Figure VII-14: Detailed TOC profiles of the upper 1000m for the 6 stations occupied along section WOCE A14.



# A13 CTD Data Quality Evaluation

(Robert C. Millard)  
2001 NOV 29

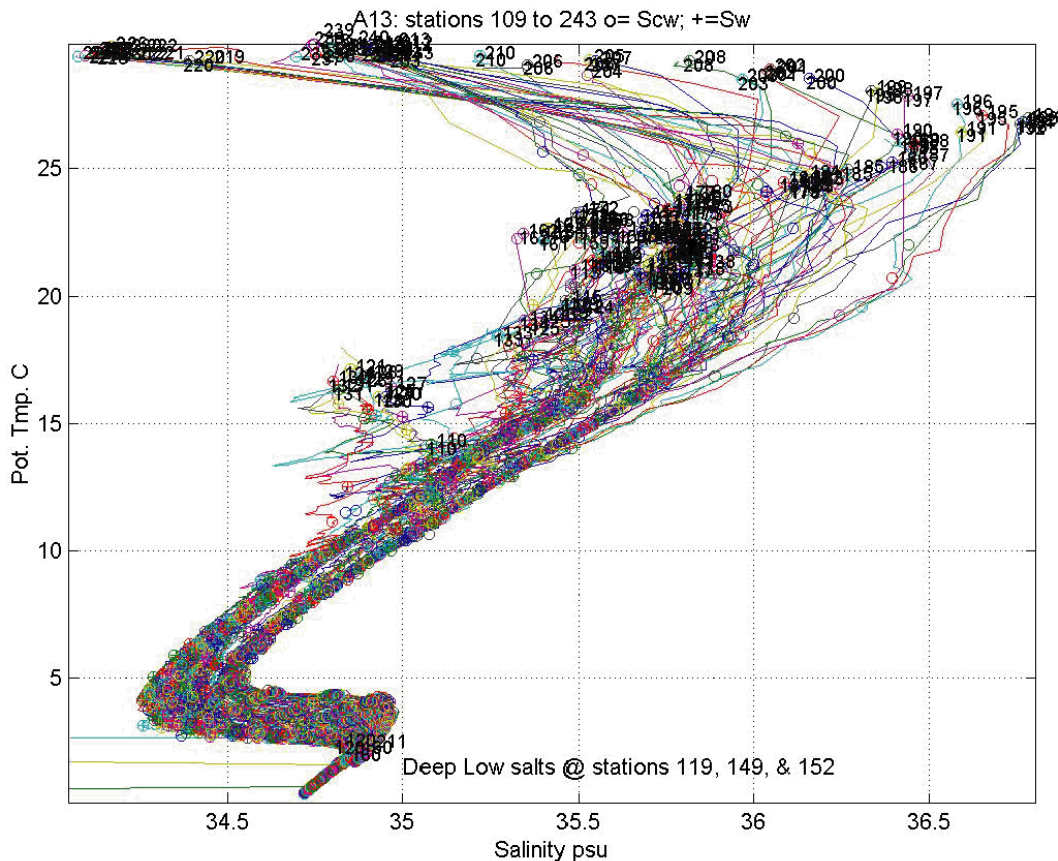
The cruise track for WOCE section A13 is shown in **Figure 1**. It is a South to North section ending at 0E & 4.5N. The southerly extend of the section is 40S along first 9E and then jogging to 5E. The beginning position of every tenth station is indicated on **Figure 1**.



**Figure 1:** Plot beginning station positions from summary file.

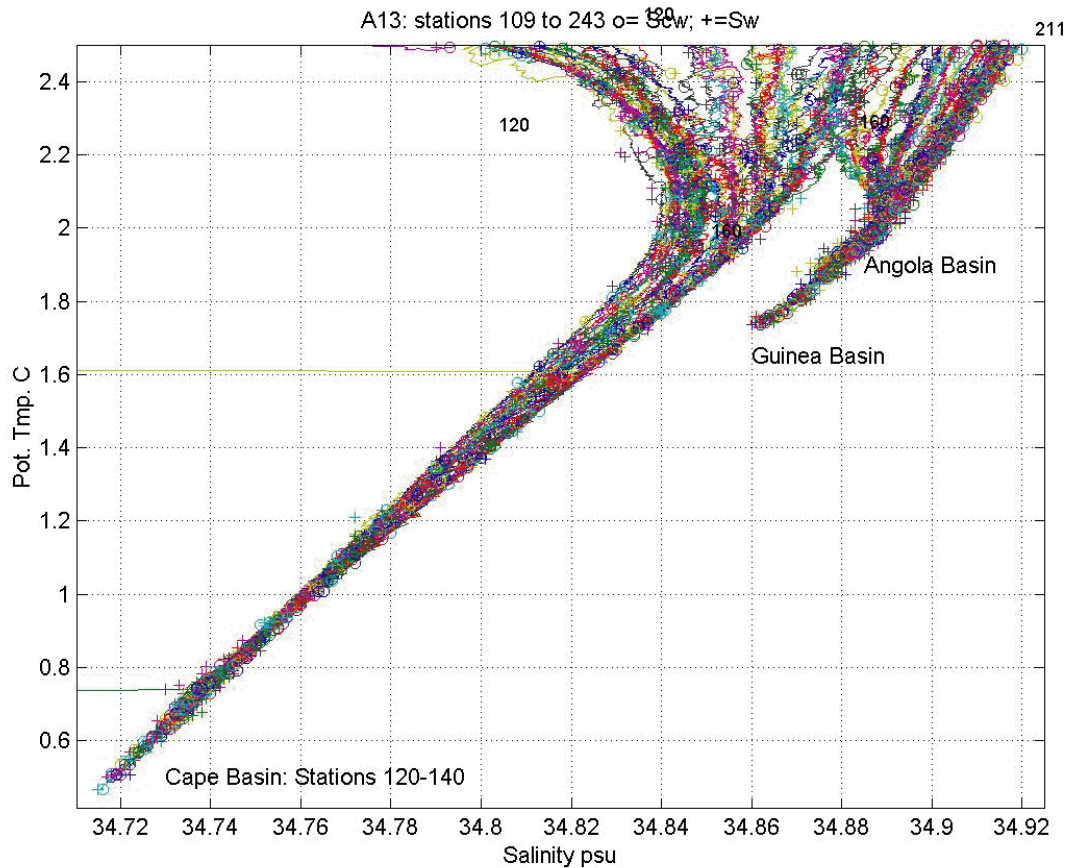
These data are plotted from the station summary file and validate the format and beginning positions data of this file. Three depth contours (0, 3000 and 5000 meters) are plotted from TBASE to help in identifying the deep basins water masses. Stations centered on 135 represent the Cape Basin while stations centered on 190 to 200 are taken in the Angola Basin and stations around 135 are taken in the Guinea Basin.

The CTD salinity and oxygen for the individual 2-decibar profiles are compared with one another and are also checked against the bottle file up cast CTD and water bottle salinity and oxygen values. **Figure 2a** is an over plot of all good CTD and bottle file salinities. The solid lines are 2-decibar down casts while (o) are up cast CTD and (+) are bottle values. A problem can be seen in the 2-decibar salinity at the bottom of stations 119, 149, and 152. A closer examination of the 2-decibar station files shows that all three of these profiles are truncated at a depth shallower than the bottom depth indicated in the water sample file as follows: Station 119 truncated at 1622 decibars versus 4913 decibars in the bottle file; station 149 truncated at 3830 decibars versus 4899.7 decibars in the bottle file; and Station 152 truncated at 4794 decibars versus 4939 decibars in the bottle file. Except for this problem the CTD salinity data looks very good.



**Figure 2a:** Overall potential temperature versus salinity for all 2 decibar data files plus all PGood bottle and CTD salinities from water sample file.

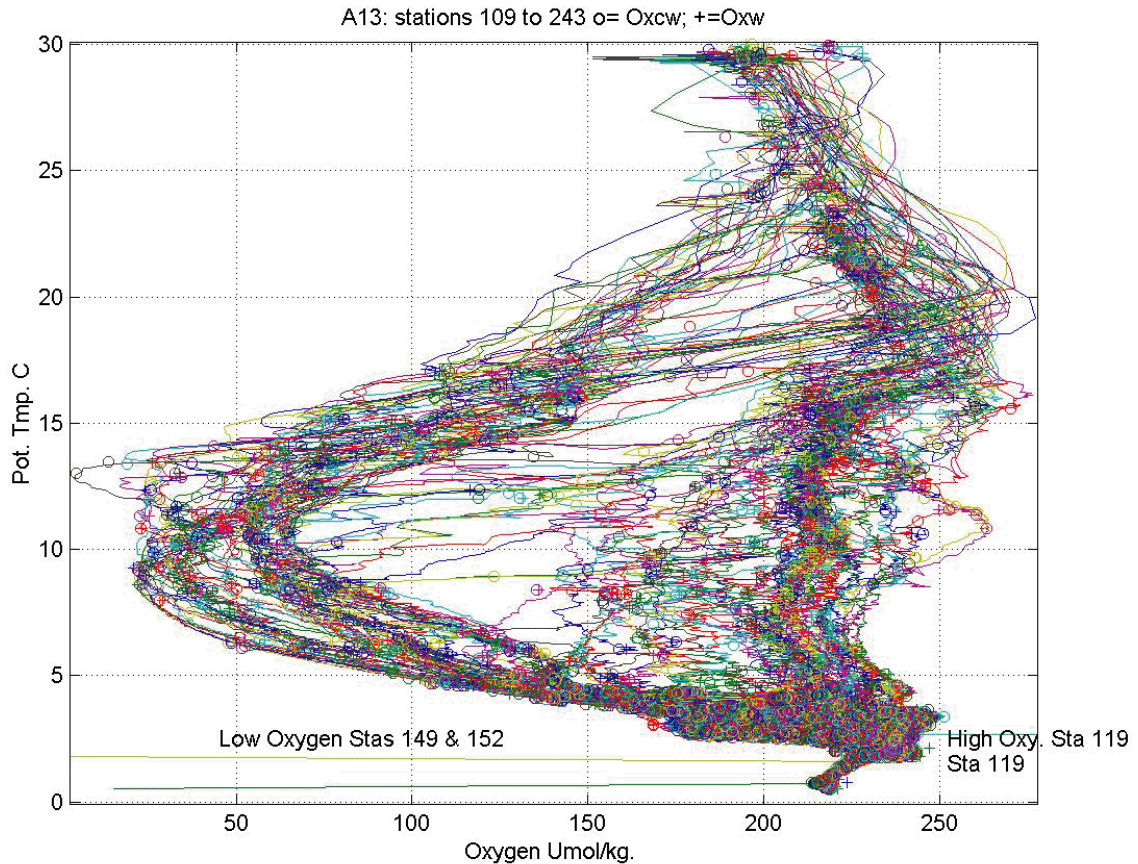
**Figure 2b** is an expanded plot of salinity versus potential temperature in the deep water. The CTD profiles again look good as does the water sample salinities (+) except for occasional fresh bottle salinities.



**Figure 2b:** A plot of potential temperature versus salinity in the deep water for all 2 decibar data files plus all PI good bottle and CTD salinities from water sample file. Water masses are denoted by Basin with the Angola Basin indistinguishable from the Guinea Basin except no Potential temperatures below 1.95 C. The bottom salinity progressively shifts fresh at the more southerly (lower) station numbers.

**Figure 3a** shows an over plot of all good CTD and bottle file oxygen. As with salinity, a problem can be seen in oxygen at the bottom of the cast for stations 119, 149 and 152 in the 2-dbar station files. Except for this data truncation problem, the CTD oxygen data looks very good. **Figure 3b** is an expanded plot of oxygen versus potential temperature in the deep water. The CTD profiles look good as does the water sample oxygen values (+) except for some occasional high bottle oxygen values.

The 2-decibar salinity noise level for A13 was estimated by differencing the filtered salinity with wavelength of 24 decibar for a cut-off against the unfiltered salinity for profiles depths below 4000 decibars. Assuming the absence of deep salinity structure on scales less than 24 decibars at these depths, the standard deviation of the differences becomes an estimate of the salinity noise. The minimum RMS value across all stations (2<sup>nd</sup> value) is perhaps the better noise estimator. An examination of the 2-decibar salinity noise estimate for the deep water for all CTD profile greater than 4000

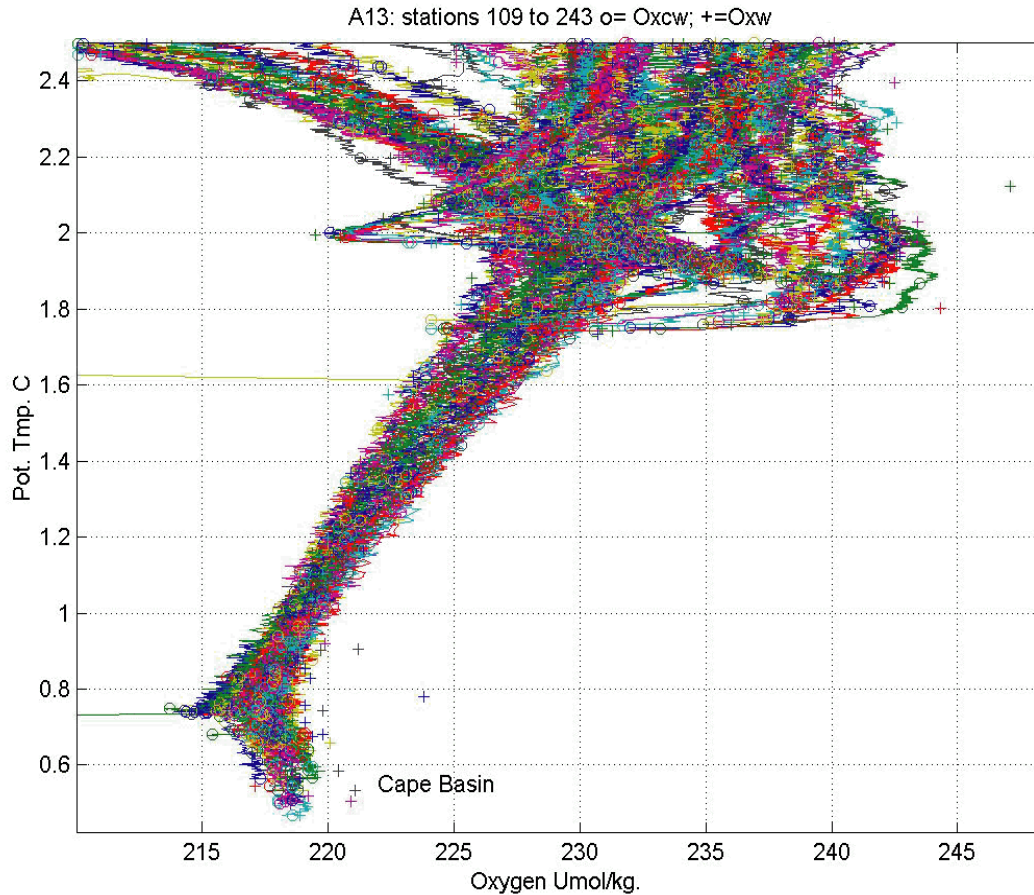


**Figure 3a:** Overall plot of oxygen versus potential temperature. Note the high oxygen for station 119 at the bottom and low oxygen values for stations 149 & 152. These stations also have bad bottom salinity values and appear to be truncated as noted earlier.

decibars shows an average RMS salinity noise across all stations of 0.00026 psu and a minimum salinity noise level of 0.00019 psu at station 207. This compares with values ranging from 0.00012 psu to 0.00047 psu for other WOCE cruises checked. A similar estimate across all 2-decibar oxygen noise level for all CTD profiles greater than 4000 decibars shows an average RMS oxygen noise level of 0.17 M/kg and a minimum oxygen noise level of 0.14 M/kg also at station 207. This compares with values ranging from 0.10 M/kg to 0.20 M/kg for other WOCE cruises examined.

A plot comparing the good up cast water sample salinities to the pressure interpolated salinity values from the 2 decibar down profiles are shown in [Figure 4a-c](#). An increased scatter is observed in the salinity differences, particularly in the stronger vertical gradient region near the surface compared to up cast only comparisons shown next in [Figure 5a-c](#). The lower panel plot ([Figure 4c](#)) is particularly useful in for verifying how well the bottle and downcast CTD salinity match particularly in the deep-water. Panel 4b shows the mean salinity difference below 1500 decibars (solid black curve) and indicates that the downcast 2 decibar CTD salinity generally match the deep bottles salts. Panel 5c plots the salinity differences versus pressure to check for any systematic vertical calibration variation in the CTD salinity.

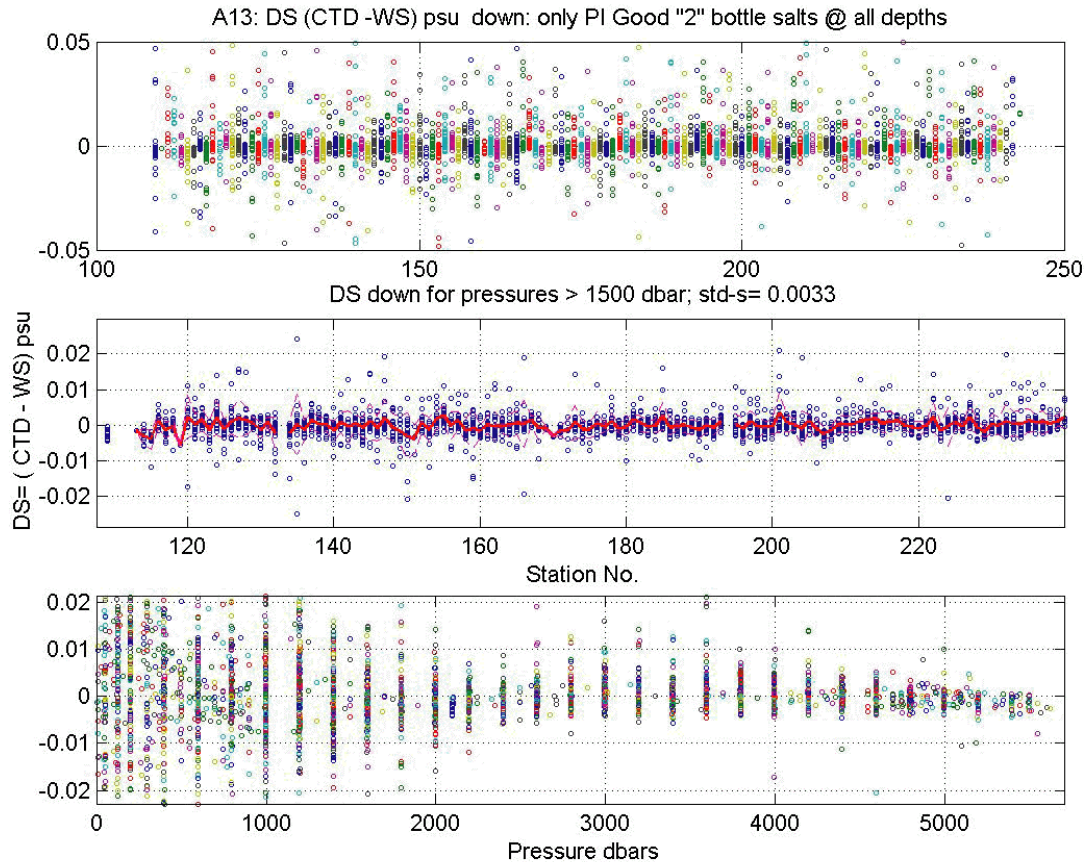




**Figure 3b:** A deep-water plot of oxygen versus potential temperature. The bottom oxygen values are lower at the colder potential temperatures at the south end of the section.

The CTD salinity below 5000 decibars seems to be less than the water sample salts. This slight systematic salinity offset is not obvious when looking at the deep-water Theta/S plot (Figure 2b).

The upper panel of Figure 5 is the difference of all good water samples and represents 85.5% of all bottle salts. All of the CTD salinities are flagged as good in the water sample file. The maximum good water sample salinity difference  $D_s = (CTD - WS)$  seen in Figure 5a never exceeds  $D_s = 0.008$  psu which is pretty stringent. The center panel plots the mean salt for  $P > 1500$  decibars (black line) and shows that CTD salinity is well matched to water sample salts deep with a tight standard deviation of 0.0018 psu across all stations. The lower panel suggests that up cast CTD salts are systematically low compared to the bottle salts below 5000 decibars, as seen in earlier in Figure 4c for down profile comparisons. The salt differences histograms are plotted for various depth intervals in Figure 6 together with the mean and standard deviation. Between 3000 & 4500 decibars the mean is +0.0005 psu while below 4500 decibars the mean difference is -0.0006 psu.

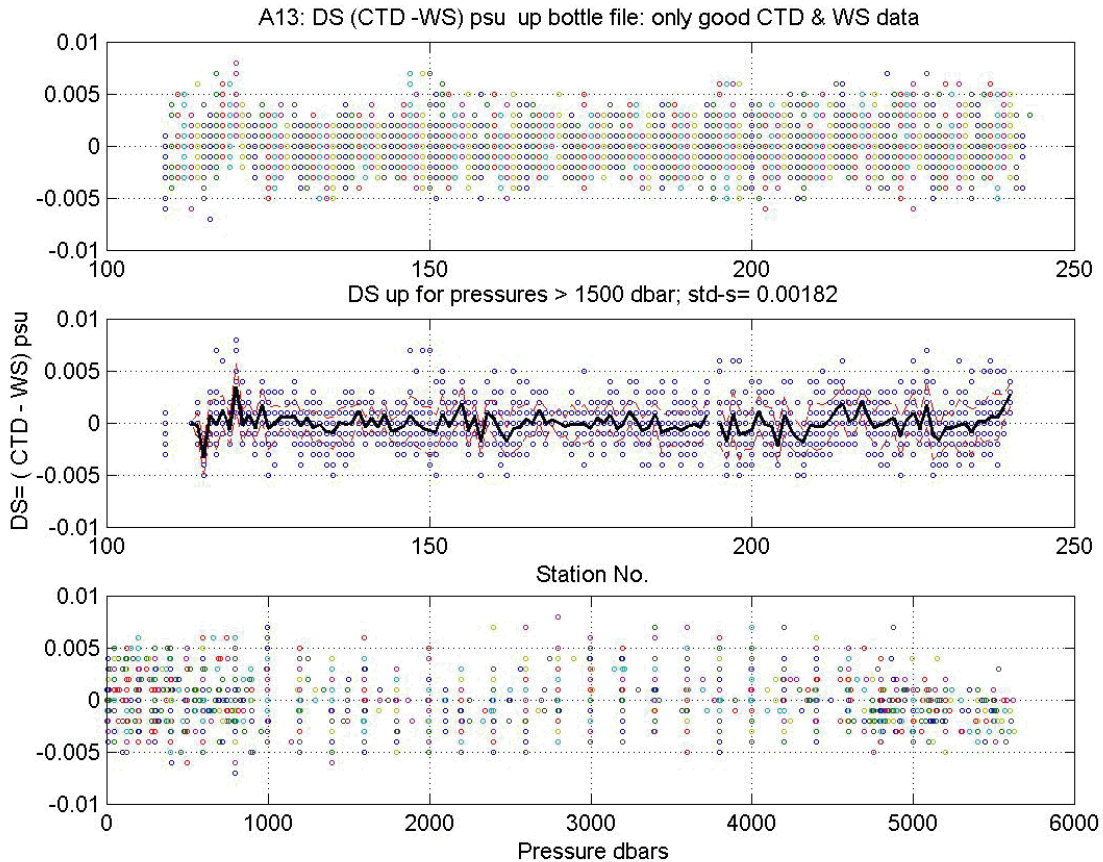


**Figures 4a, b, and c:** PI Good water sample salinities & CTD down profile at matching pressure levels. The lower panel versus pressure indicates that the 2 decibar down profile salinities are generally well matched to the water sample salts except the below 5000 decibars where the bottle salts are higher.

The upper panel of [Figure 7](#) comprises the difference of all good water sample oxygen values. This represents 88% of the total number of bottle oxygen values. All of the CTD oxygen values are flagged as good in the water sample file. The maximum good water sample oxygen difference  $D_{ox} = (CTD - WS)$  seen in [Figure 7a](#) never exceeds  $D_{ox} = 7.2$  M/kg. The center panel plots the mean oxygen difference for  $P > 1500$  decibars (black line) and shows that CTD oxygen is very well matched to water sample oxygen values in the deep water with a tight standard deviation equal to 1.2 M/kg across all stations. The lower panel suggests that up cast CTD oxygen is well matched at all depths. The [oxygen difference histograms](#) are plotted for various depth intervals in [Figure 10](#) together with the mean and standard deviation. The CTD oxygen at all depth levels are well matched to bottle values.

### Comparison of Intersecting WOCE sections

To check and validity the consistency of WOCE line A13, bottle salinity and oxygen data from 3 intersecting WOCE cruises A07, A08, and A10 are compared with corresponding A13 stations at cross over stations at 4.5 S, 11.3S and 30S.

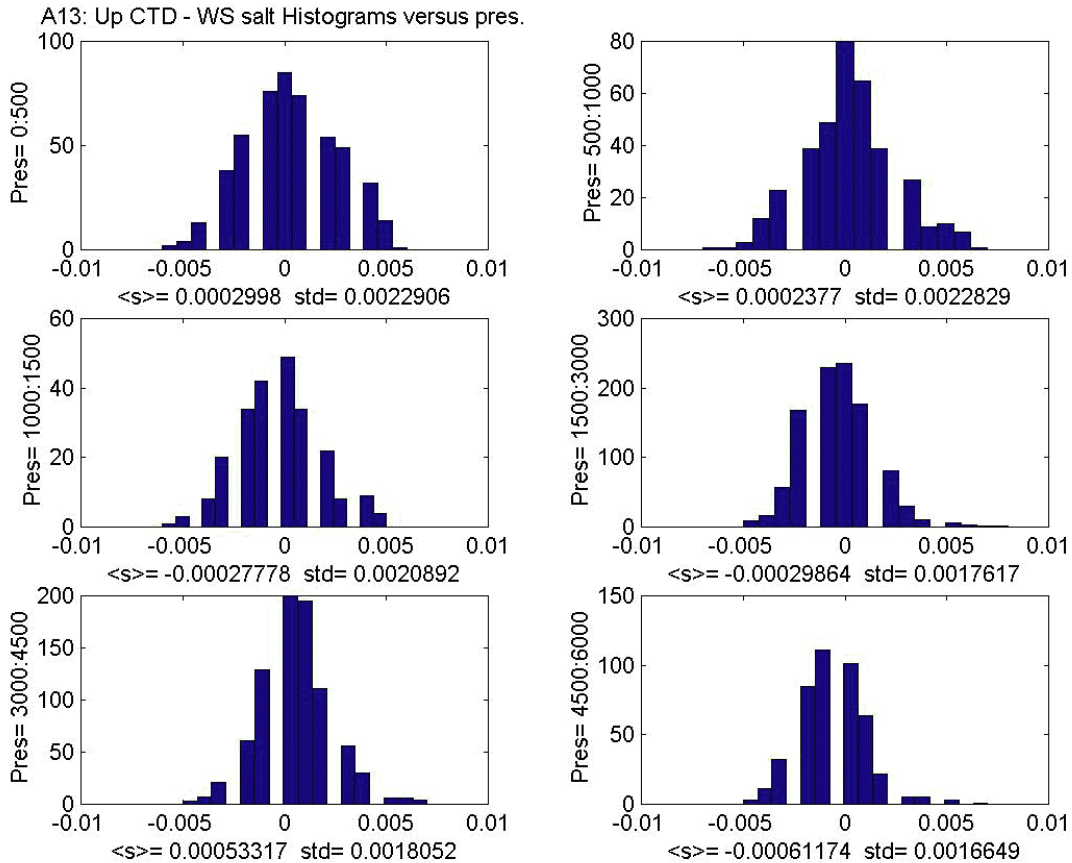


**Figures 5a, b, and c:** Good water sample & CTD salinity data (PI) from up profile water sample data file.

A comparison of the water sample salinities values for **A07**, **A08** and **A10** (black squares) against stations of WOCE line A13 at corresponding geographic locations, see **Figures 9a, b, c** indicate a close match of the water sample salts of these three intersecting WOCE lines to both the bottle and CTD salinities of section A13.

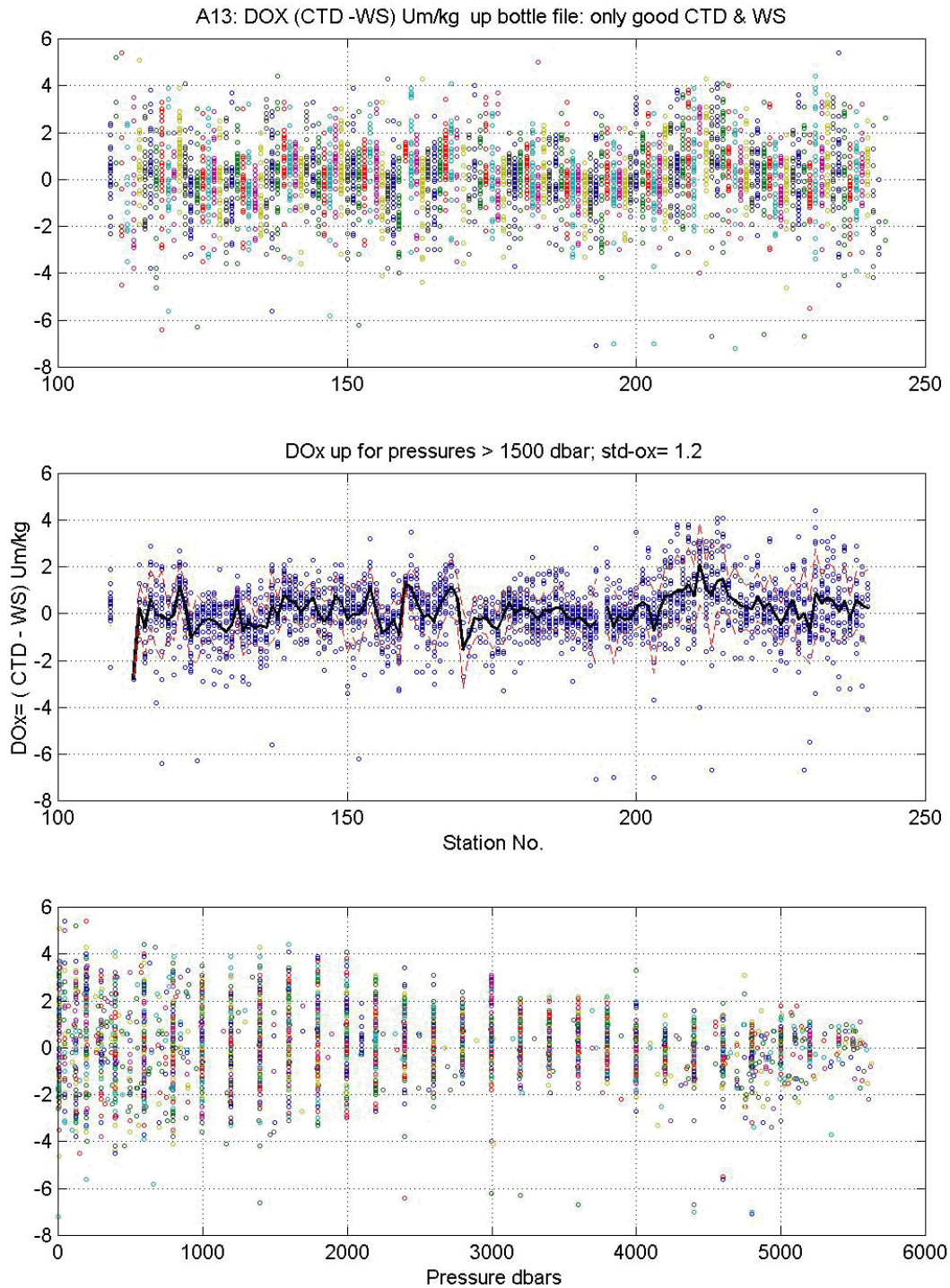
The water sample **oxygen values for A07** and **A10** closely also match the bottle and CTD oxygen values of A13 at section crossover. The **oxygen values of A08** are systematically lower than the corresponding A13 oxygen values by roughly 15 mU/kg. The oxygen values of A13 appear to be fine suggesting that the water sample **oxygen values of A08** need to be examined further.

**The list below** is the density instabilities shown in **Figure 11**. Most of the density inversions are in the upper water column in regions of higher temperature gradient and likely due to temperature and conductivity sensor lagging mismatches. Stations 119, 149, and 152 have deeper density inversions associated with bad salts at the bottom of the cast mentioned earlier.



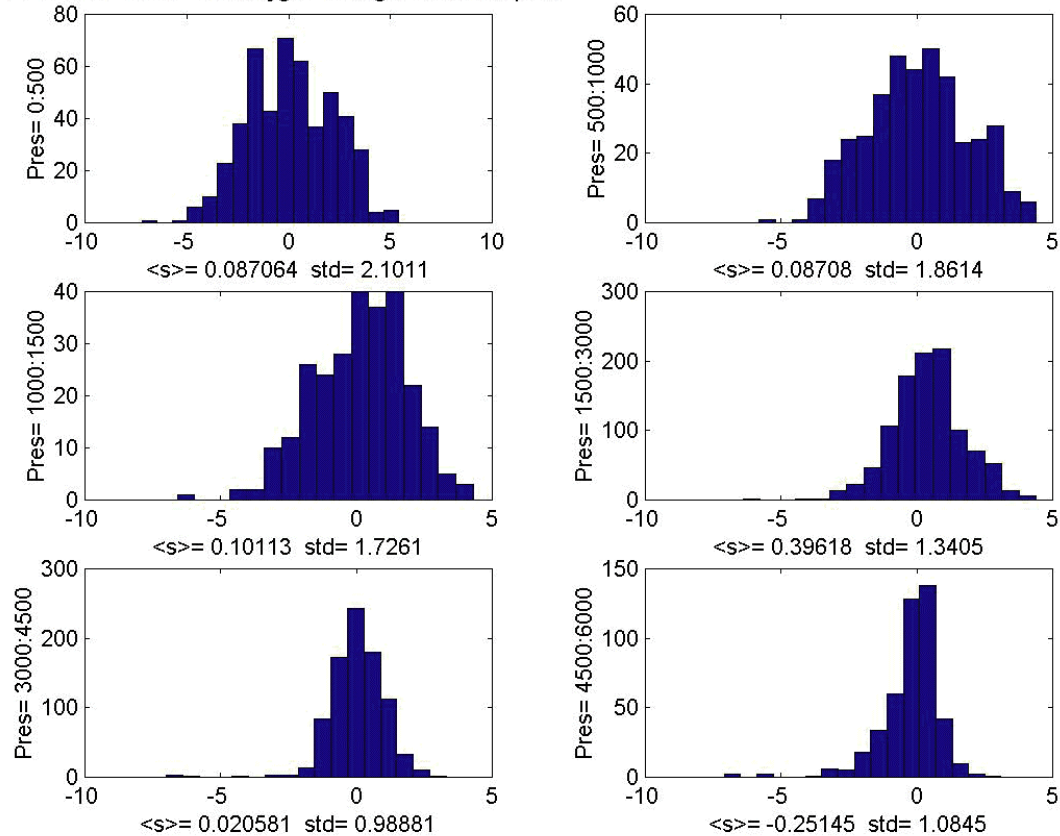
**Figure 6** Histograms of Salinity difference  $D_s = (CTD - WS)$  for various pressure intervals. The mean salinity and the standard deviation of  $D_s$  show little variation in the vertical.



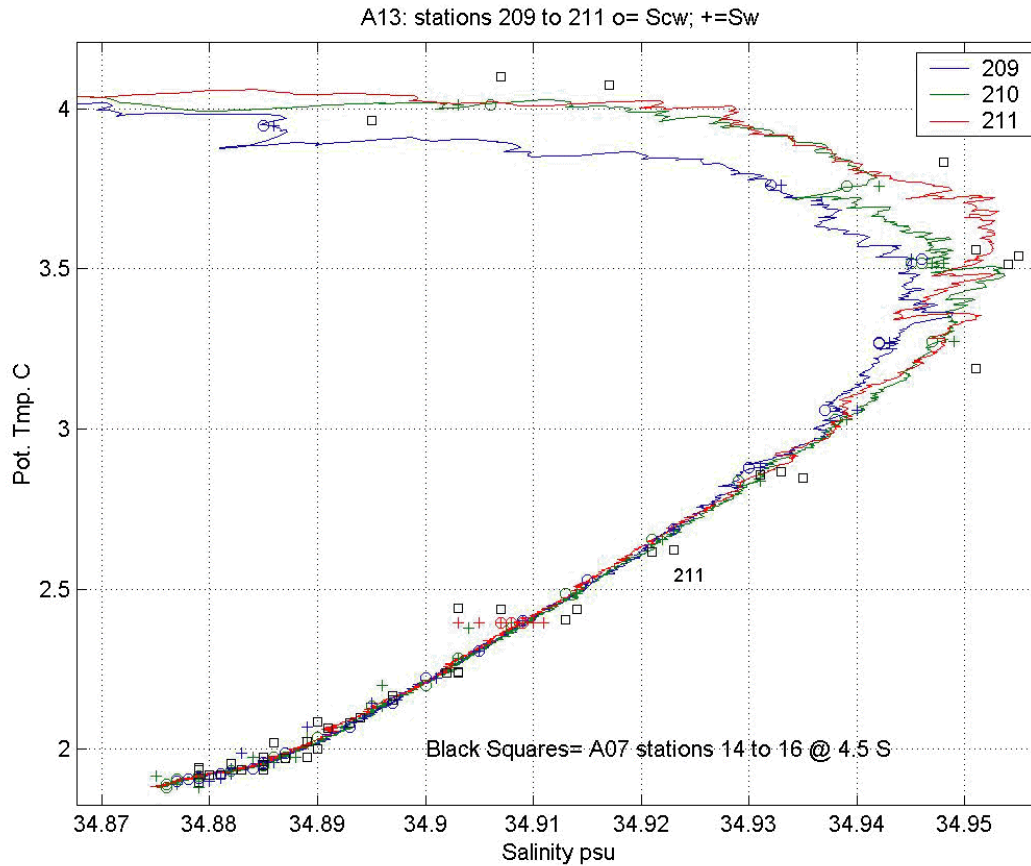


**Figures 7a, b, and c** Good water sample & CTD oxygen data (PI QC) from up profile water sample data file. Center panel is for pressures greater than 1500 decibars and shows a good match of CTD to Bottle oxygens with a low standard deviation of 1.2  $\mu\text{M}/\text{kg}$ . The lower panel shows the CTD oxygen to be well matched to bottle values at all depths.

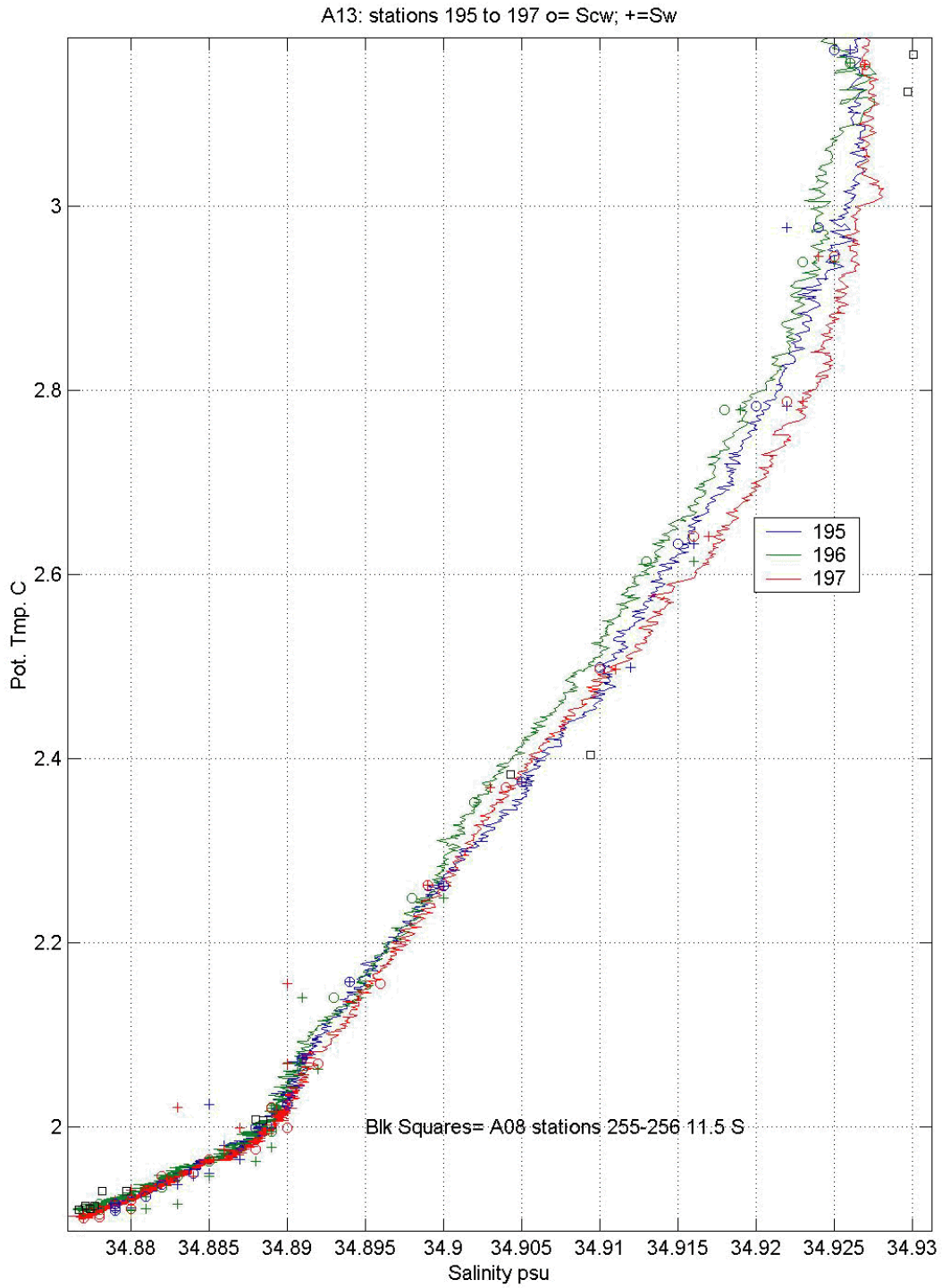
A13: Down CTD - WS Oxygen Histograms versus pres.



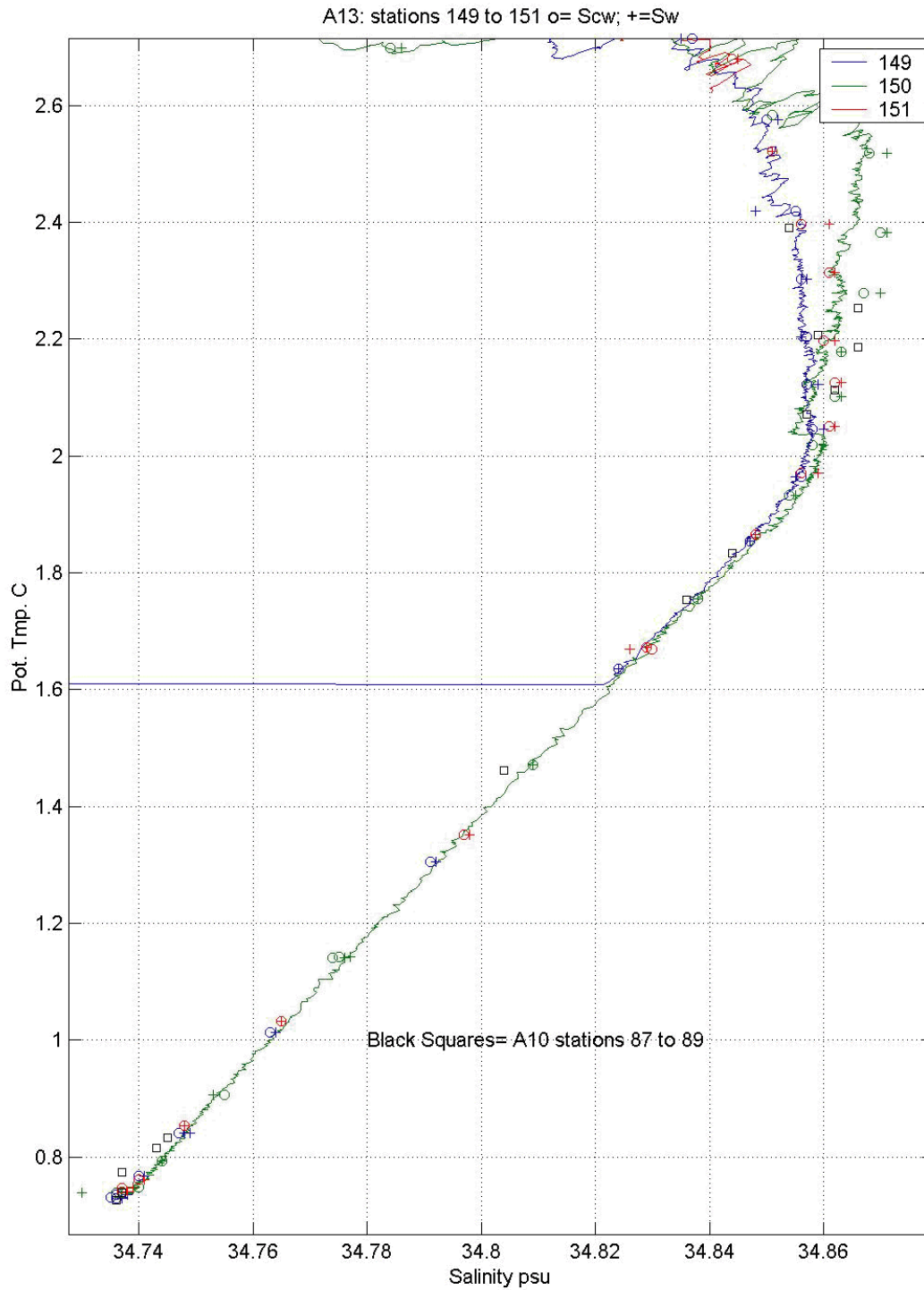
**Figure 8** Histograms of Oxygen difference  $Dox = (CTD - WS)$  at various pressure intervals. The mean oxygen difference and the standard deviation of  $Dox$  show little variation in the vertical.



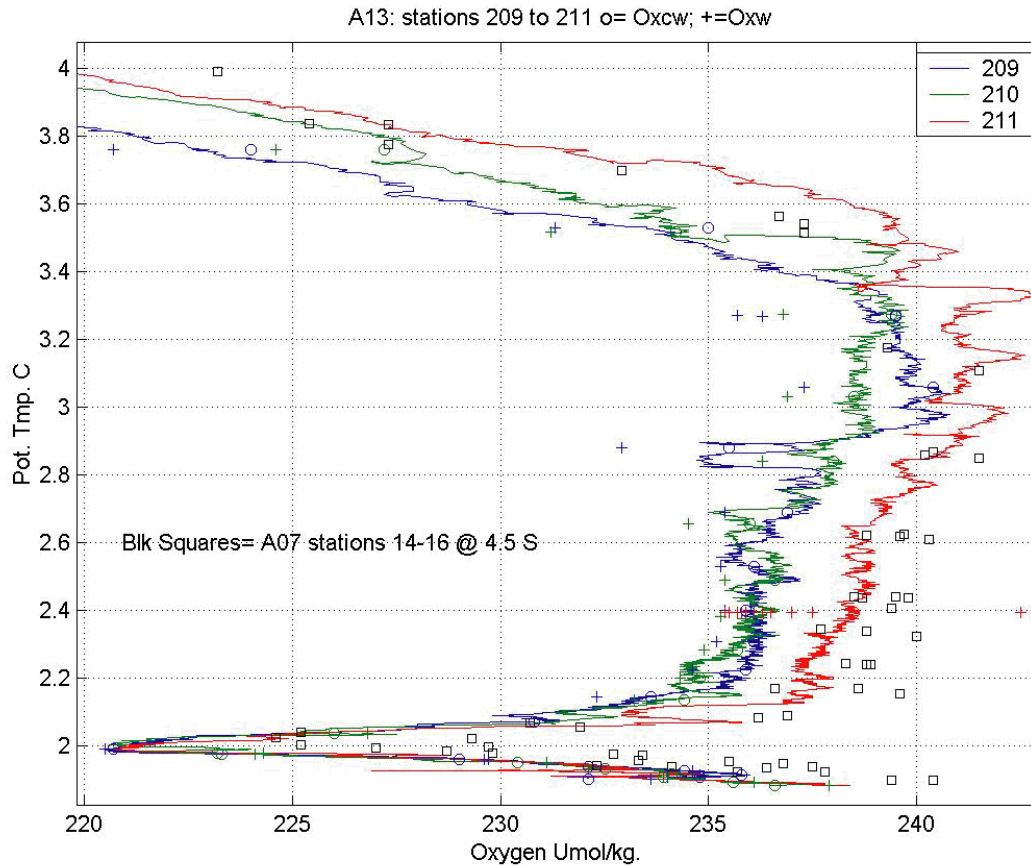
**Figure 9a** Salinity versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE sections to A07. Water sample salinity A07 is closely matched to A13.



**Figure 9b** Salinity versus Potential Temperature for intersecting East/West sections to A08. The water sample salinity A07 closely matches A13.

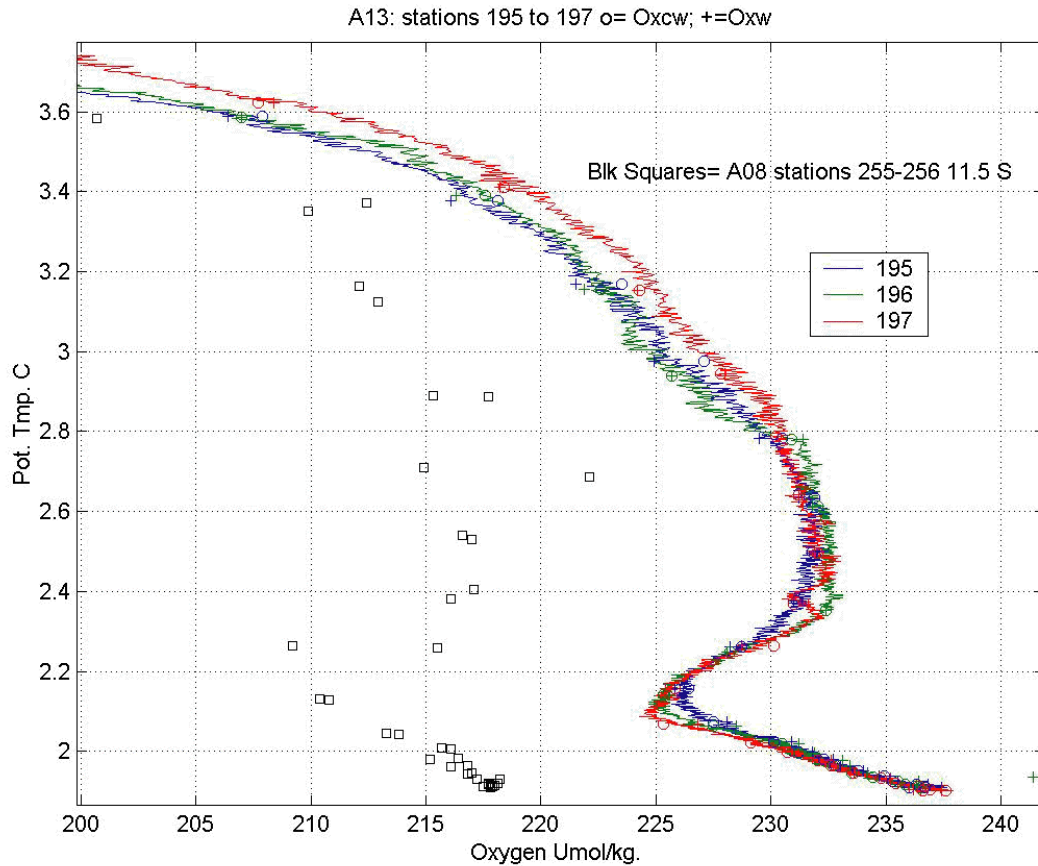


**Figure 9c** Salinity versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE section to A10. The water sample salinity A10 is slightly fresher than A13.

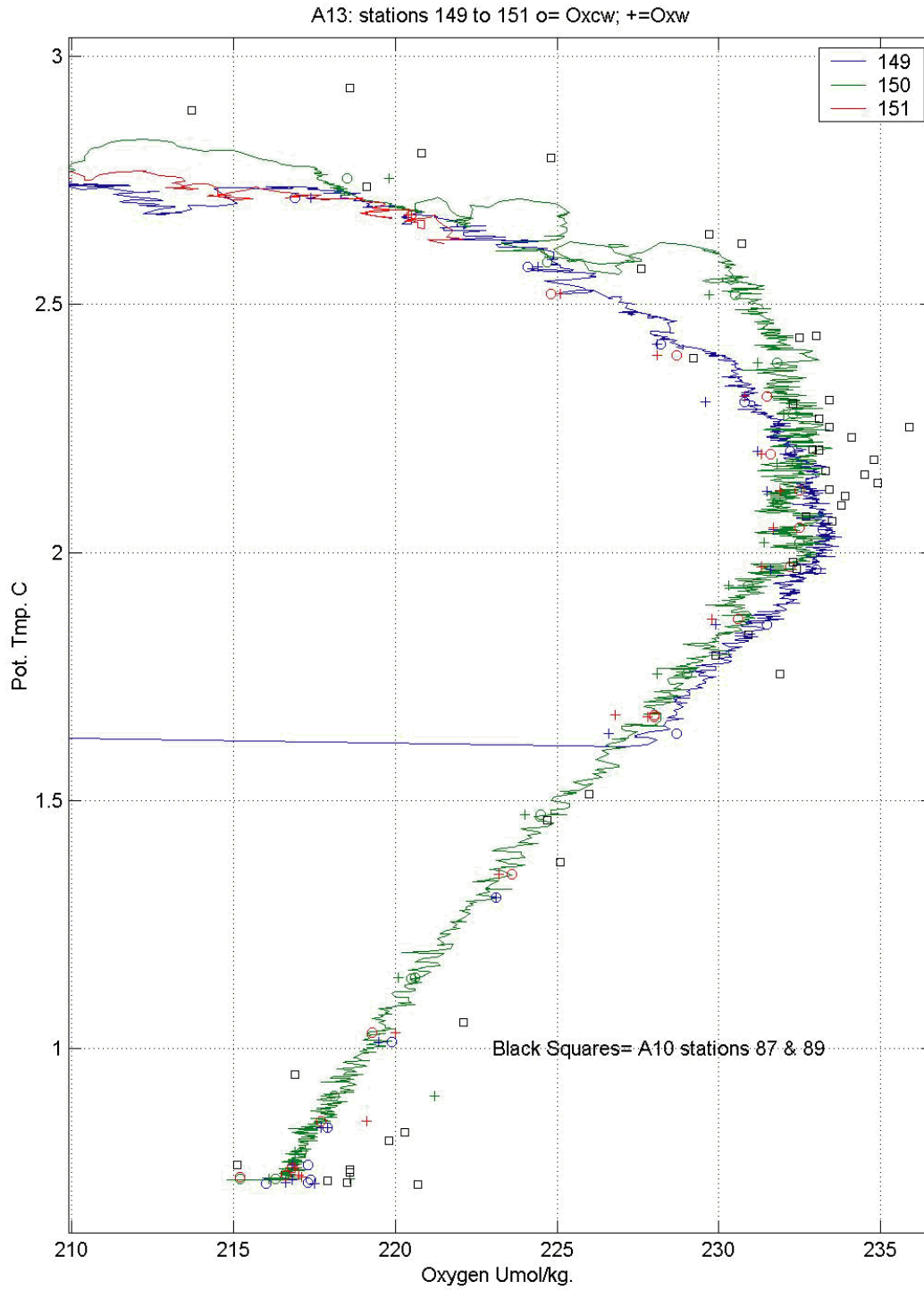


**Figure 10a** Oxygen versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE section A07 (4.5 S), compared with A13.



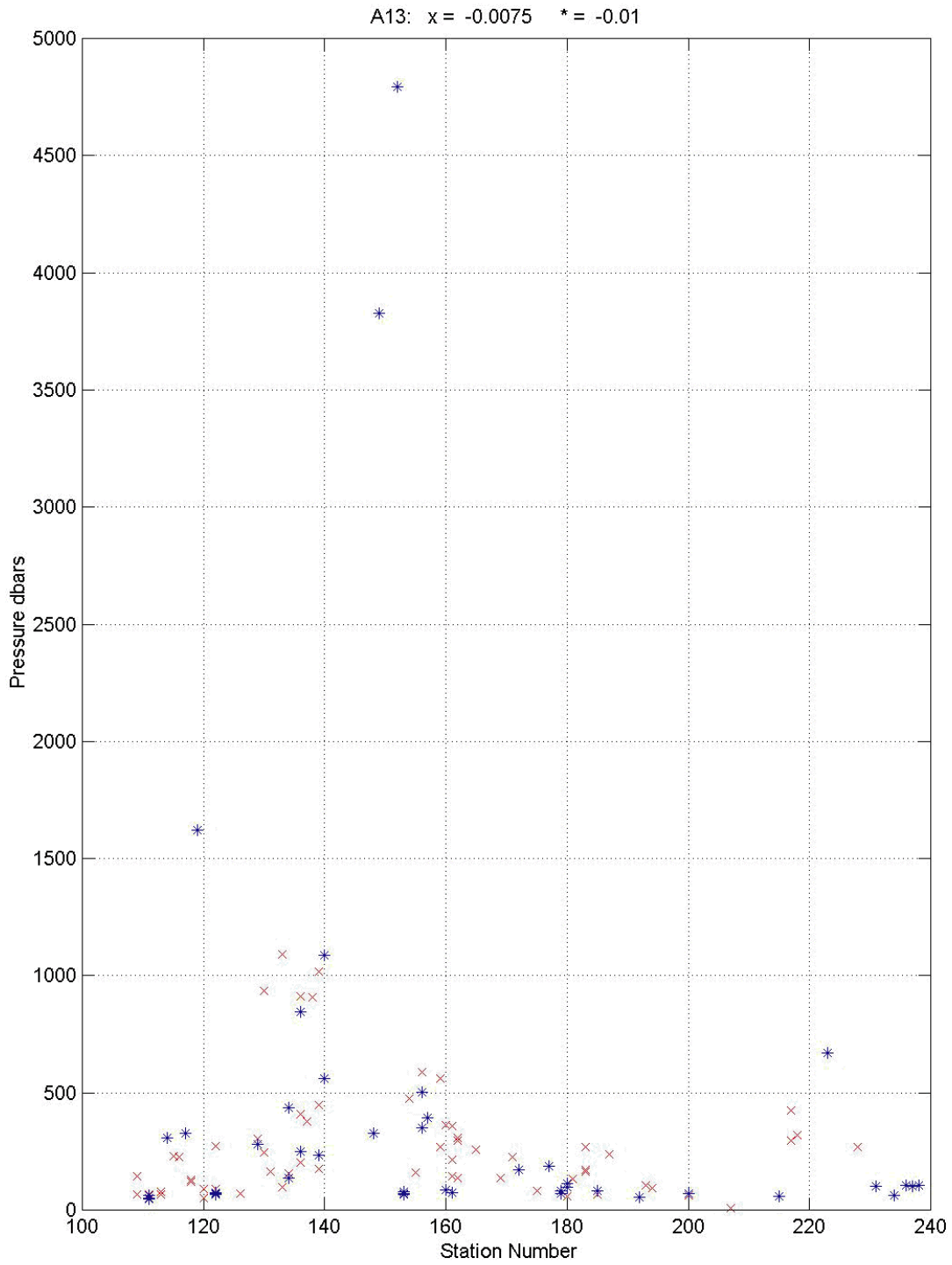


**Figure 10b** Oxygen versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE section A08 (11.3 S) compared with A13. The bottle oxygen values of A08 are not well matched to A13. A08 bottle oxygen values need to be checked.



**Figure 10c** Oxygen versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE section A10 (30 S) compared with A13.





**Figure 11** Plot of density instabilities  $< -0.01 \text{ kg/m}^3/\text{dbars}$  (\*) and  $< -0.0075 \text{ kg/m}^3/\text{dbars}$  (x) versus pressure and station number where they occur.

<b>Dsg/dp = -0.01 kg/m3/dbar</b>				
<b>Dsg/dp</b>	<b>Sta#</b>	<b>P_dbar</b>	<b>Salinity</b>	
-0.0147	111	48	35.2428	
-0.0179	111	52	35.2237	
-0.0117	111	64	35.1533	
-0.0113	114	308	34.8729	
-0.0125	117	326	34.9965	
-0.2400	119	1620	34.6522	% bad data @ bottom
-0.0207	122	68	35.5024	
-0.0178	122	72	35.4875	
-0.0229	122	74	35.4464	
-0.0101	129	282	34.8203	
-0.0108	134	136	35.3534	
-0.0103	134	438	34.8989	
-0.0105	136	248	35.2364	
-0.0101	136	846	34.4397	
-0.0293	139	234	35.0278	
-0.0100	140	560	34.5439	
-0.0106	140	1088	34.4644	
-0.0113	148	326	35.1440	
-13.9610	149	3828	34.8212	% bad data @ bottom
-13.8598	152	4794	34.7376	% bad data @ bottom
-0.0146	153	68	35.6983	
-0.0111	153	72	35.5618	
-0.0184	153	78	35.4689	
-0.0103	156	352	34.8731	
-0.0102	156	504	34.5653	
-0.0126	157	394	34.8061	
-0.0106	160	84	35.4609	
-0.0199	161	74	35.3674	
-0.0123	172	172	35.1868	
-0.0104	177	188	35.1496	
-0.0111	179	72	35.5785	
-0.0141	179	80	35.5639	
-0.0156	180	98	35.7891	
-0.0185	180	114	35.5472	
-0.0136	185	80	35.6958	
-0.0121	192	56	35.8663	
-0.0105	200	72	35.5214	
-0.0166	215	58	36.0456	
-0.0163	223	670	34.5188	
-0.0236	231	102	35.7615	
-0.0116	234	64	35.9565	
-0.0157	236	104	35.8332	
-0.0155	237	100	35.8587	
-0.0229	238	106	35.7791	

Dsg/dp = -0.0075 kg/m3/dbar				
Dsg/dp	Sta#	P_dbar	Salinity	
-0.0077	109	68	35.2168	
-0.0098	109	144	35.0324	
-0.0147	111	48	35.2428	
-0.0179	111	52	35.2237	
-0.0117	111	64	35.1533	
-0.0097	111	66	35.0061	
-0.0080	113	66	35.2707	
-0.0091	113	76	35.1572	
-0.0113	114	308	34.8729	
-0.0097	115	228	35.1364	
-0.0076	116	226	35.1722	
-0.0125	117	326	34.9965	
-0.0080	118	122	35.3688	
-0.0089	118	130	35.3135	
-0.2400	119	1620	34.6522	
-0.0076	120	50	34.8386	
-0.0082	120	88	34.7976	
-0.0207	122	68	35.5024	
-0.0178	122	72	35.4875	
-0.0229	122	74	35.4464	
-0.0095	122	88	35.4605	
-0.0085	122	274	35.0695	
-0.0093	126	70	34.7239	
-0.0101	129	282	34.8203	
-0.0094	129	304	34.7773	
-0.0077	130	244	34.8463	
-0.0096	130	934	34.3226	
-0.0090	131	164	35.0051	
-0.0100	133	98	35.3841	
-0.0091	133	1090	34.3394	
-0.0108	134	136	35.3534	
-0.0082	134	156	35.2019	
-0.0103	134	438	34.8989	
-0.0082	136	202	35.3601	
-0.0105	136	248	35.2364	
-0.0077	136	408	35.0172	
-0.0101	136	846	34.4397	
-0.0075	136	912	34.3540	
-0.0089	137	378	35.1469	
-0.0083	138	908	34.4194	
-0.0081	139	176	35.0405	
-0.0293	139	234	35.0278	
-0.0084	139	448	34.7131	

Dsg/dp = -0.0075 kg/m3/dbar				
Dsg/dp	Sta#	P_dbar	Salinity	
-0.0076	139	1016	34.4189	
-0.0100	140	560	34.5439	
-0.0106	140	1088	34.4644	
-0.0113	148	326	35.1440	
-13.9610	149	3828	34.8212	
-13.8598	152	4794	34.7376	
-0.0146	153	68	35.6983	
-0.0111	153	72	35.5618	
-0.0184	153	78	35.4689	
-0.0095	154	474	34.6947	
-0.0081	155	160	35.2073	
-0.0103	156	352	34.8731	
-0.0102	156	504	34.5653	
-0.0076	156	590	34.4513	
-0.0126	157	394	34.8061	
-0.0083	159	270	35.0442	
-0.0099	159	562	34.4628	
-0.0092	160	362	34.7609	
-0.0106	160	84	35.4609	
-0.0079	161	144	35.2007	
-0.0084	161	214	35.0951	
-0.0090	161	360	34.7456	
-0.0199	161	74	35.3674	
-0.0080	162	138	35.1505	
-0.0077	162	296	34.8309	
-0.0079	162	306	34.8009	
-0.0076	165	258	34.9908	
-0.0089	169	136	35.2265	
-0.0095	171	226	35.0225	
-0.0123	172	172	35.1868	
-0.0084	175	82	35.6220	
-0.0104	177	188	35.1496	
-0.0111	179	72	35.5785	
-0.0141	179	80	35.5639	
-0.0089	180	58	35.7218	
-0.0156	180	98	35.7891	
-0.0185	180	114	35.5472	
-0.0091	181	134	35.3506	
-0.0078	183	162	35.2063	
-0.0090	183	170	35.1308	
-0.0081	183	270	34.9900	
-0.0076	185	68	35.7691	
-0.0136	185	80	35.6958	
-0.0076	187	236	35.0396	

Dsg/dp = -0.0075 kg/m3/dbar				
Dsg/dp	Sta#	P_dbar	Salinity	
-0.0121	192	56	35.8663	
-0.0078	193	104	35.4455	
-0.0097	194	94	35.4412	
-0.0099	200	62	35.5723	
-0.0105	200	72	35.5214	
-0.0096	207	8	35.7782	
-0.0166	215	58	36.0456	
-0.0085	217	298	35.0102	
-0.0078	217	426	34.7100	
-0.0083	218	320	34.9524	
-0.0163	223	670	34.5188	
-0.0089	228	268	35.2256	
-0.0236	231	102	35.7615	
-0.0116	234	64	35.9565	
-0.0157	236	104	35.8332	
-0.0155	237	100	35.8587	
-0.0229	238	106	35.7791	

### Bottle file Salinity & oxygen DQE 2<sup>nd</sup> Quality word changes

The A13 water sample data file A13hy.txt CTD and bottle salinity and oxygen values were screened and a 2<sup>nd</sup> DQE quality word (Q2) appended reflecting changes to the PI Quality check (Q1). The following criteria was used to test the validity of the water sample salinity and oxygen values: for pressures less than 1000 decibars bad data with a  $D_s < 0.004$  psu or  $D_{ox} < 4.3$  M/kg is flagged as good in Q2. A test of good Q1  $D_s > .1$  psu at pressure less than 1000 decibars does not flag any questionable salinity data in Q2 as no  $D_s$  exceeds 0.008 psu at any depth as was shown in the upper panel of figure 5. For pressures greater than 1000 decibars, good bottle salinities with a  $D_s > 0.007$  psu (3.8 standard deviations) or oxygen differences  $D_{ox} > 4.3$  M/kg are flagged as questionable along with the CTD salinity in Q2. Scans in the water sample data file where the 2<sup>nd</sup> quality word Q2 does not match the PI s Q1 follow:

**Salinity changes:**

Changed WS Salts flags ds< 0.004& pw<1000 or ds> 0.007 for pw >1000 decibars

STNNBR	CASTNO	SAMPNO	BTLNBR	CTDPRS	CTDTMP	CTDSAL	CTDOXY	THETA	SALNTY	OXYGEN	Q1	Q2
			*****			*****	*****		*****	*****	*	
120	1	5	28	2795.7	2.323	34.8460	226.0	2.1080	34.8380	225.9	22222	23232
120	1	9	24	3594.2	1.6800	34.7980	222.0	1.3990	34.7910	221.9	22222	23232
121	1	3	30	122.6	13.2320	35.0110	240.8	13.2150	35.0150	238.3	22232	22222
122	1	3	30	121.4	15.3810	35.4280	221.1	15.3620	35.4240	222.1	22232	22222
127	1	7	26	494.4	10.8800	34.9210	263.4	10.8190	34.9170	255.8	22233	22223
133	1	4	29	121.1	13.9520	35.1030	242.3	13.9350	35.1070	239.1	22232	22222
140	1	5	28	196.4	13.8890	35.2010	224.5	13.8610	35.2050	227.9	22232	22222
141	1	1	32	5.4	21.2840	35.7900	230.4	21.2830	35.7940	224.7	22233	22223
142	1	1	32	4.1	21.7290	35.7540	218.1	21.7280	35.7570	223.4	22233	22223
143	1	3	30	122.1	15.9750	35.5120	225.2	15.9560	35.5080	227.0	22232	22222
144	1	1	32	4.2	21.5760	35.7440	222.1	21.5750	35.7480	223.5	22232	22222
144	1	9	24	995.5	4.0240	34.3640	210.2	3.9490	34.3600	200.2	22233	22223
145	1	1	32	4.1	21.5050	35.7530	220.9	21.5040	35.7570	223.2	22232	22222
145	1	8	25	885.1	4.6070	34.3160	223.2	4.5370	34.3200	220.8	22232	22222
147	1	25	8	3996.8	1.5300	34.7790	220.9	1.2100	34.7720	220.6	22222	23232
150	1	31	2	4875.3	1.1470	34.7370	216.3	.7390	34.7300	216.1	22222	23232
168	1	1	26	3.7	22.8560	35.5570	225.4	22.8550	35.5600	216.7	22233	22223
185	1	5	28	395.2	8.3750	34.7500	42.9	8.3340	34.7460	43.4	22232	22222
216	1	1	32	4.7	29.5650	34.8260	208.1	29.5640	34.8290	207.5	22232	22222
224	1	2	31	46.6	24.8480	36.2590	186.5	24.8380	36.2550	195.1	22233	22223
227	1	25	8	4195.8	2.3090	34.8830	242.1	1.9440	34.8760	241.3	22222	23232
229	1	1	32	5.5	29.4240	34.1220	199.2	29.4230	34.1260	196.1	22232	22222
238	1	1	32	5.9	29.3890	34.6940	194.2	29.3880	34.6980	195.8	22232	22222

**Oxygen Changes:**

Changed WS oxygen flags dox &lt; 4.2 &amp; pw &lt; 1000 or dox &gt; 4.2 for pw &gt; 1000 decibars

STNNBR	CASTNO	SAMPNO	BTLNBR	CTDPRS	CTDTMP	CTDSAL	CTDOXY	THETA	SALNTY	OXYGEN	Q1	Q2
			*****			*****	*****		*****	*****	*	
118	1	18	15	2396.1	2.5120	34.8370	221.3	2.3310	-9.0000	227.7	22292	22293
124	1	4	29	121.0	15.3330	35.3940	220.8	15.3140	35.3890	224.8	22233	22232
124	1	22	11	3195.7	2.2900	34.8500	229.2	2.0350	-9.0000	235.5	22292	22293
125	1	3	30	120.6	14.9300	35.3400	218.2	14.9120	35.3480	221.9	22233	22232
126	1	3	30	120.9	14.0490	35.1780	230.3	14.0320	34.9030	234.4	22233	22232
127	1	1	32	3.5	16.4360	34.9660	249.4	16.4350	34.9660	253.6	22223	22222
128	1	3	30	120.9	12.0350	35.0850	245.5	12.0190	35.0840	249.4	22223	22222
130	1	7	26	395.7	8.6910	34.5990	231.2	8.6490	34.6050	227.3	22233	22232
131	1	1	32	3.8	16.3350	34.8150	258.5	16.3340	34.8150	254.4	22223	22222
132	1	8	25	895.0	3.8470	34.2870	231.6	3.7810	34.2870	227.7	22223	22222
135	1	5	28	295.3	13.6530	35.2130	214.7	13.6110	35.1990	218.3	22233	22232
136	1	8	25	796.6	5.8010	34.3990	209.9	5.7310	34.3990	213.4	22223	22222
137	1	9	24	995.0	4.3520	34.3770	210.0	4.2740	34.3760	205.9	22223	22222
137	1	28	5	4601.7	1.1570	34.7430	218.2	.7810	-9.0000	223.8	22292	22293
141	1	2	31	46.0	21.0500	35.7410	229.7	21.0410	35.7330	225.9	22233	22232
151	1	3	30	46.1	21.7090	35.6730	227.3	21.7000	35.6660	223.4	22233	22232
152	1	4	29	196.1	14.1250	35.2380	212.1	14.0960	35.2500	215.9	22233	22232
152	1	20	13	2998.7	2.3880	34.8610	231.8	2.1510	-9.0000	238.0	22292	22293
164	1	4	29	196.7	11.8450	35.0130	182.5	11.8200	35.0080	186.7	22233	22232
170	1	9	8	595.6	5.1970	34.4410	145.2	5.1480	34.4390	149.0	22223	22222
181	1	2	31	46.5	22.1280	35.7070	236.0	22.1190	35.7480	238.4	22233	22232
185	1	1	32	5.6	24.9480	36.2680	206.3	24.9470	36.2650	210.5	22223	22222
186	1	7	26	595.2	5.9290	34.5400	85.9	5.8770	34.5400	90.0	22223	22222
191	1	7	26	795.1	4.7960	34.4990	106.6	4.7320	34.4980	110.3	22223	22222
193	1	4	29	196.1	11.3740	35.0910	32.2	11.3490	35.0930	36.3	22223	22222
193	1	28	5	4798.2	2.3830	34.8830	233.7	1.9430	-9.0000	240.8	22292	22293
194	1	15	18	426.1	8.1120	34.7380	42.3	8.0680	34.7360	46.3	22223	22222
194	1	29	4	855.5	4.4790	34.5080	123.1	4.4120	34.5110	126.8	22223	22222
196	1	27	6	4796.0	2.3750	34.8820	234.4	1.9350	-9.0000	241.4	22292	22293

**Oxygen Changes (continued)**

Changed WS oxygen flags dox &lt; 4.2 &amp; pw &lt; 1000 or dox &gt; 4.2 for pw &gt; 1000 decibars

STNNBR	CASTNO	SAMPNO	BTLNBR	CTDPRS	CTDTMP	CTDSAL	CTDOXY	THETA	SALNTY	OXYGEN	Q1	Q2
			*****			*****	*****		*****	*****	*	
197	1	7	26	795.4	4.7580	34.5130	105.3	4.6940	34.5120	109.3	22223	22222
200	1	1	32	5.0	28.5290	36.1600	193.7	28.5280	36.1640	197.1	22223	22222
200	1	7	26	595.7	6.3630	34.5960	48.8	6.3090	34.5950	52.4	22223	22222
203	1	25	8	4396.1	2.3310	34.8840	233.4	1.9410	-9.0000	240.4	22292	22293
208	1	1	32	4.6	29.2390	35.8170	192.7	29.2380	35.8160	196.1	22223	22222
208	1	5	28	295.2	11.5970	35.1150	56.1	11.5590	35.1160	52.0	22223	22222
212	1	4	29	196.8	14.3390	35.4490	98.0	14.3100	-9.0000	95.7	22293	22292
212	1	11	22	1395.7	4.1160	34.8970	208.3	4.0040	34.8980	204.0	22222	22223
213	1	6	27	444.8	7.7770	34.7070	71.0	7.7320	34.6990	74.8	22233	22232
213	1	28	5	4397.0	2.3190	34.8830	232.4	1.9300	-9.0000	239.1	22292	22293
214	1	1	32	4.3	29.6210	34.9820	215.7	29.6200	34.9840	219.8	22223	22222
214	1	4	29	195.7	14.6810	35.5000	103.5	14.6520	35.4910	99.7	22233	22232
216	1	4	29	196.7	15.0220	35.5430	112.5	14.9920	35.5490	108.8	22233	22232
217	1	1	25	3.4	29.7150	34.8010	220.8	29.7140	34.7940	225.0	22233	22232
218	1	11	22	394.9	8.3070	34.7540	80.1	8.2660	34.7570	83.4	22223	22222
219	1	9	24	396.1	8.2720	34.7540	80.6	8.2310	34.7500	84.2	22223	22222
220	1	3	24	121.4	15.5300	35.6090	142.5	15.5110	35.6010	146.4	22233	22232
220	1	6	21	394.8	8.6900	34.7980	72.0	8.6480	34.7960	75.2	22223	22222
221	1	4	29	196.0	14.4880	35.4990	128.6	14.4590	35.5210	124.4	22233	22232
222	1	13	20	1395.4	4.3500	34.9360	214.3	4.2360	-9.0000	220.9	22292	22293
224	1	9	24	795.1	4.9360	34.5090	136.7	4.8710	34.5090	140.7	22223	22222
225	1	3	30	96.4	18.5240	35.9590	161.8	18.5070	35.9080	165.9	22233	22232
227	1	2	31	46.7	24.2710	36.1710	189.5	24.2610	36.1900	193.0	22233	22232
227	1	3	30	121.1	16.1080	35.6490	141.9	16.0890	35.6400	145.5	22233	22232
228	1	4	29	122.5	16.0330	35.6550	145.7	16.0140	35.6520	149.8	22223	22222
229	1	5	28	295.1	10.0350	34.9650	55.2	10.0010	34.9600	58.9	22223	22222
229	1	22	11	3595.8	2.4220	34.8960	240.4	2.1210	-9.0000	247.1	22292	22293
230	1	3	30	121.7	16.1400	35.6800	140.0	16.1210	35.6790	143.2	22223	22222
230	1	28	5	4598.3	2.2130	34.8710	238.8	1.8030	-9.0000	244.3	22292	22293
231	1	12	21	1594.5	4.0180	34.9590	234.2	3.8890	34.9600	229.8	22222	22223

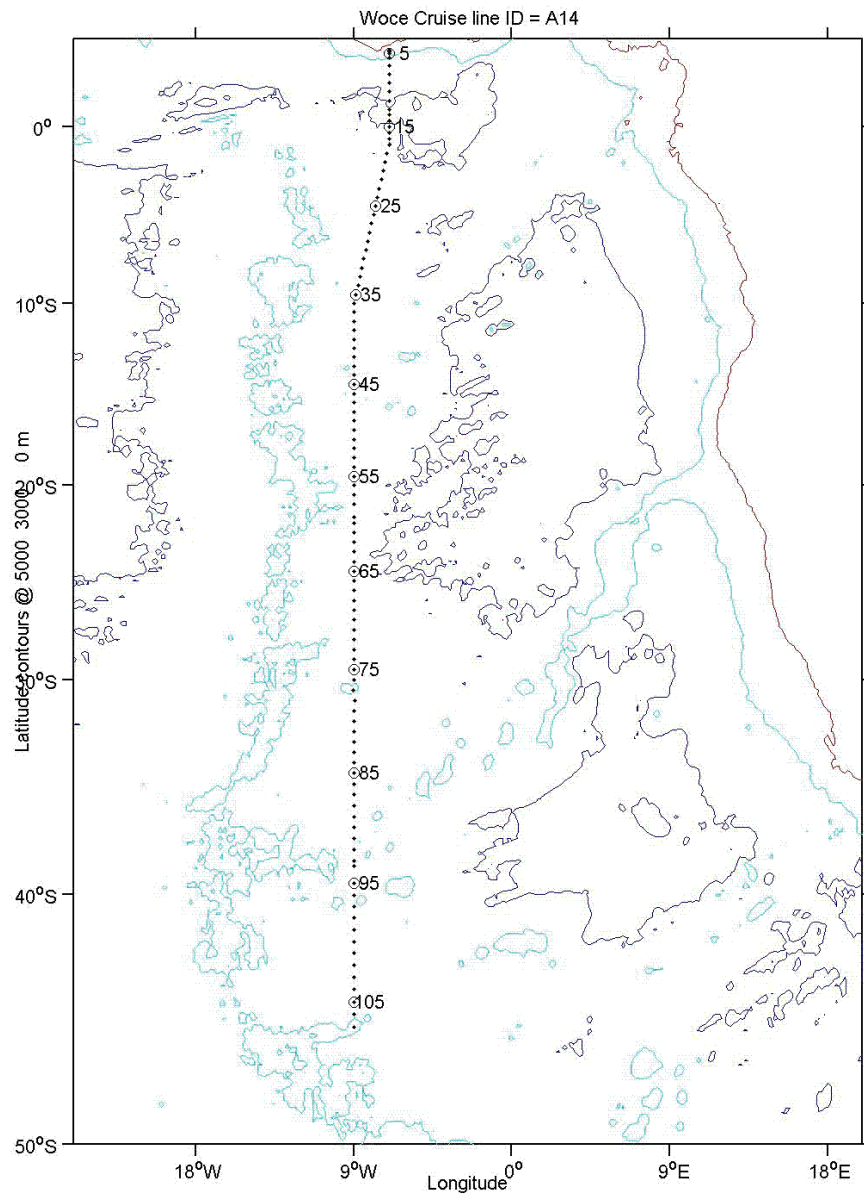


## A14 CTD Data Quality Evaluation

(Robert C. Millard)

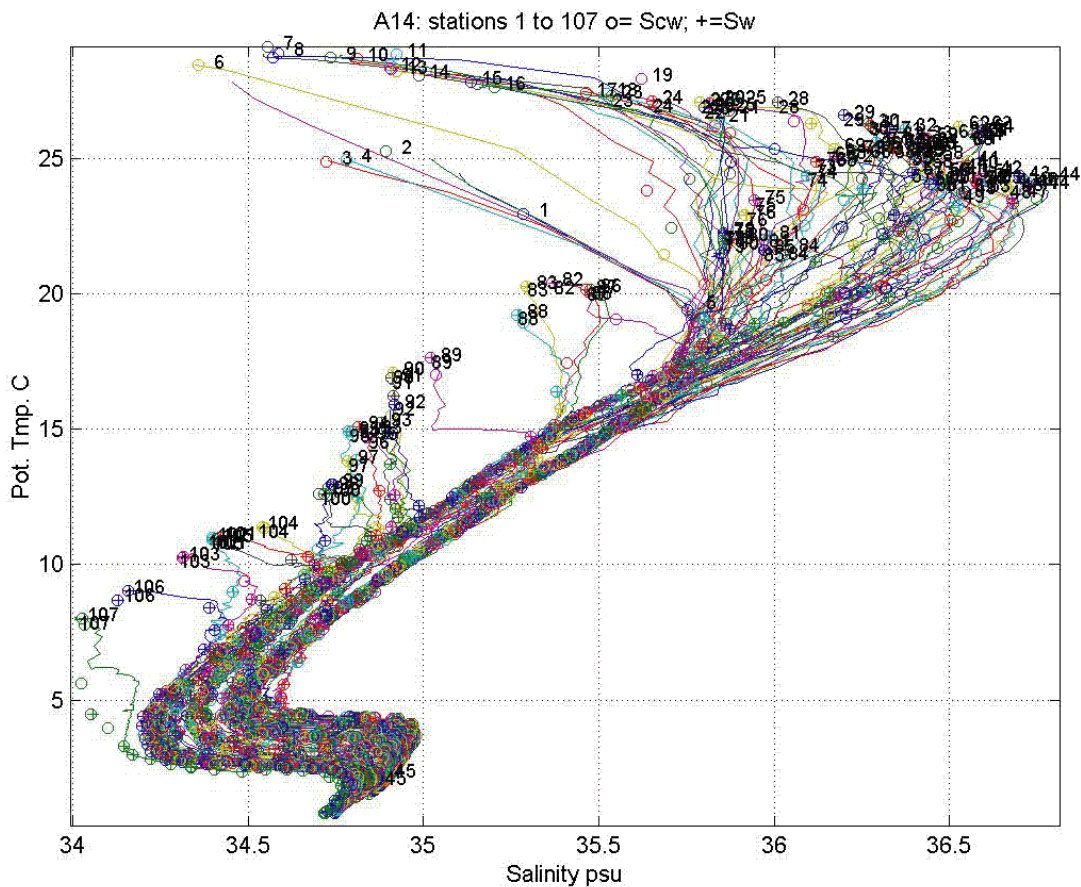
2001 DEC 10

The cruise track of WOCE section A14 is a North to South section nominally along 9W between 4°N and 45°S as shown in with station positions. The position data is from the station summary file and thus checks the format and beginning stations positions contained in this file. Three depth contours (0, 3000 and 5000 meters) are shown from TBASE to help with the deepwater mass identification by basin. The Angola Basin was crossed between stations 8 and 16 while stations centered between 55 and 65 are around the Guinea Basin.

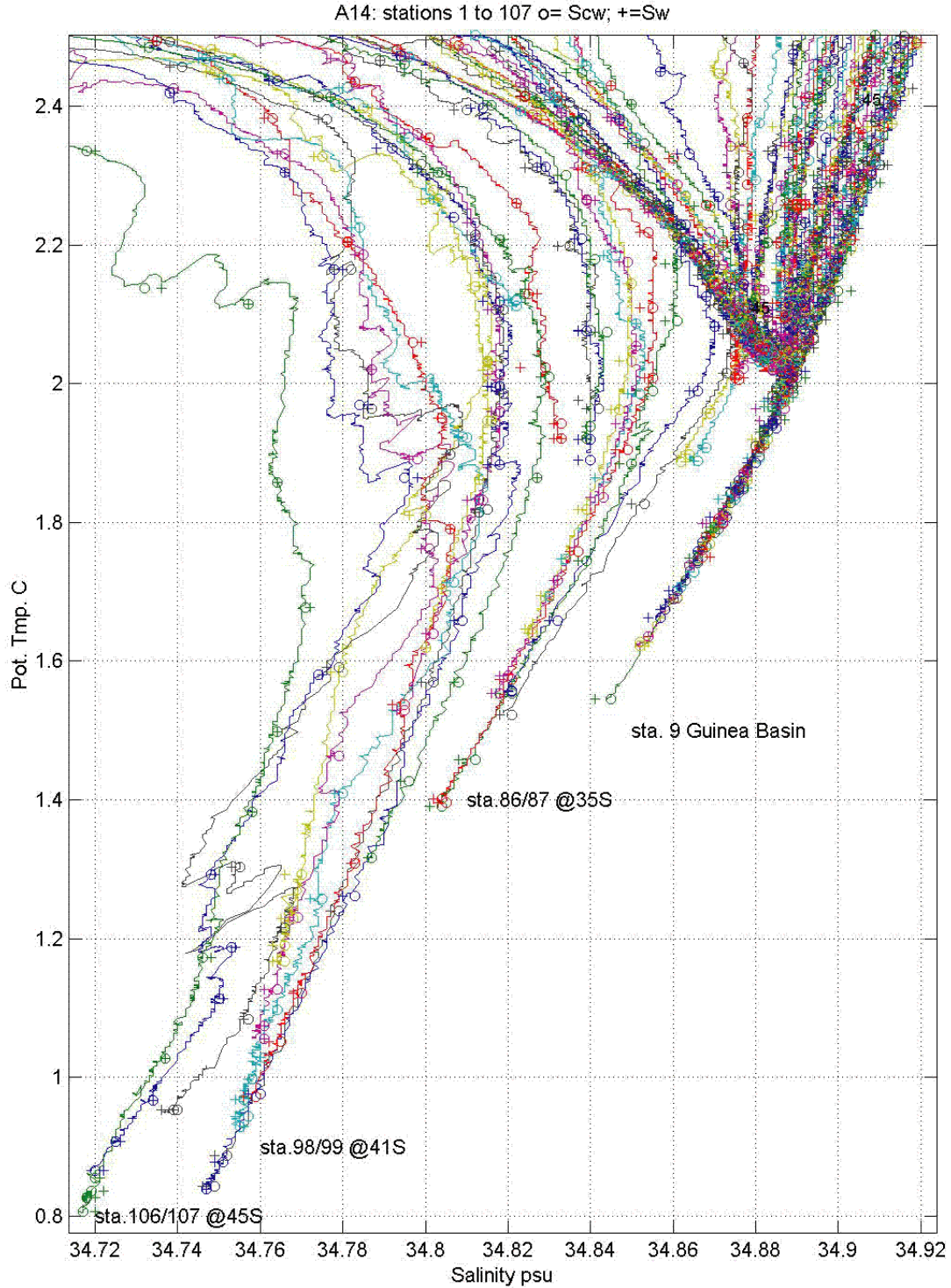


**Figure 1:** Plot beginning station positions from summary file with every tenth station annotated.

The CTD salinity and oxygen data of the individual 2-decibar profiles are compared with one another and are also compared to the “good” up cast bottle file water sample and CTD salinity and oxygen data. **Figure 2a** is an over plot of all good PI CTD and bottle file salinities. The solid lines are 2-decibar down casts while circles (o) represent up cast CTD and (+) are bottle salinities. The 2-decibar CTD salinity data appears consistent among profiles and look good when compared with water sample values. **Figure 2b** is an expanded plot of salinity versus potential temperature in the deep water. Again, the CTD salinity looks consistent between profiles and well matched to the water sample salinities (+) except for an occasional fresh bottle salinity. **Figure 3a** shows an overall plot of good CTD and bottle file oxygen data. A problem can be seen with the 2-decibar oxygen values near the surface for stations 22, 73 and 101. The near surface CTD oxygen values are anomalously high compared to neighboring stations and also exceed the oxygen saturation value and thus should be flagged as questionable in the 2-decibar and bottle files. Except for these few questionable surface oxygen values, the CTD oxygen data appear to be well calibrated to the bottle oxygen values. **Figure 3b** is an expanded plot of oxygen versus potential temperature in the deep water. The CTD oxygen appears to be well calibrated to each other and the bottle oxygen values (+) except for a few high bottle oxygen values in the deepwater.



**Figure 2a:** An overall potential temperature versus salinity plot displaying all 2-decibar data plus all PI good bottle and CTD salinities from water sample file.

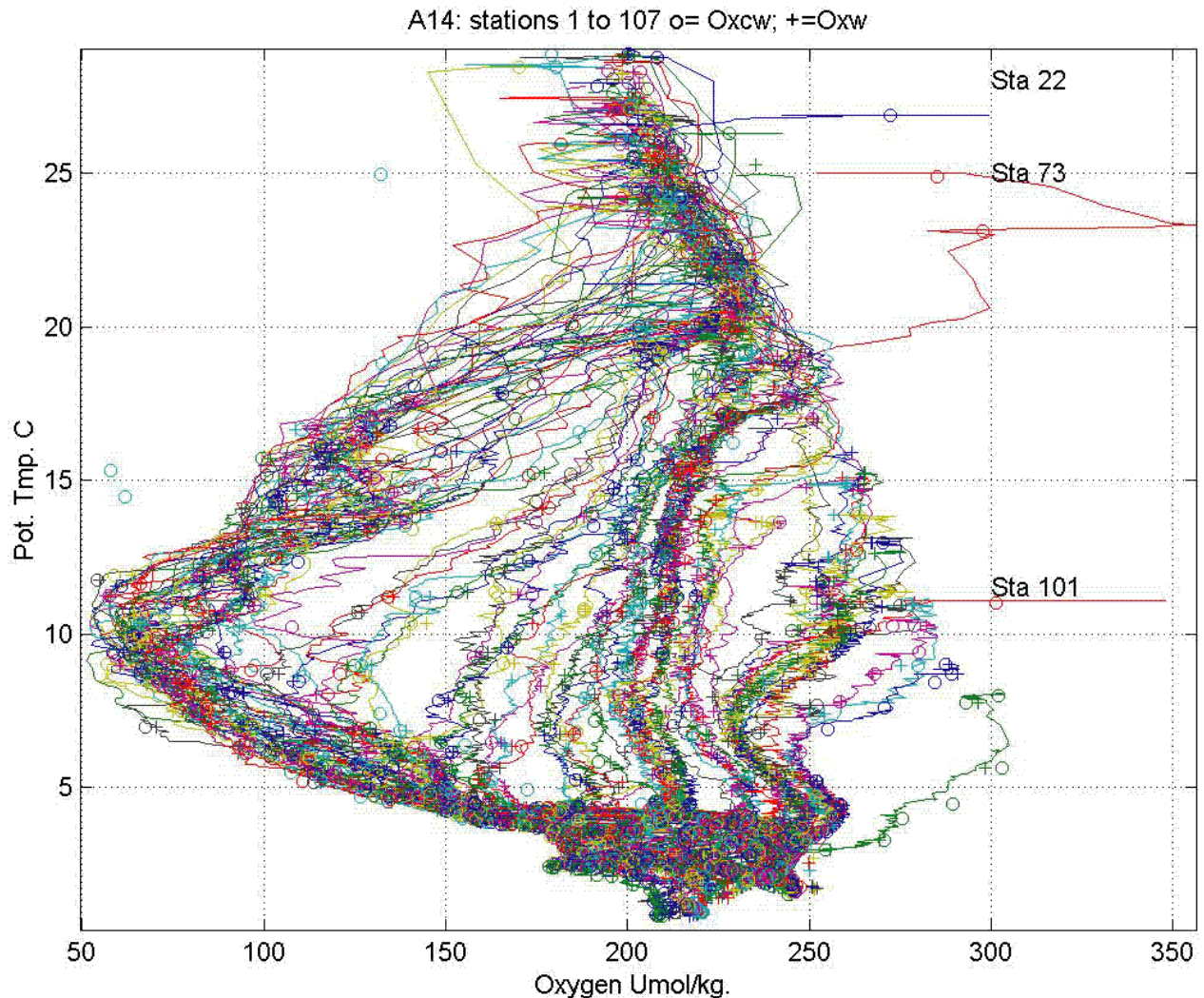


**Figure 2b:** A deep-water plot of salinity versus potential temperature. The bottom salinity progressively shifts fresher for the more southerly (higher) station numbers.

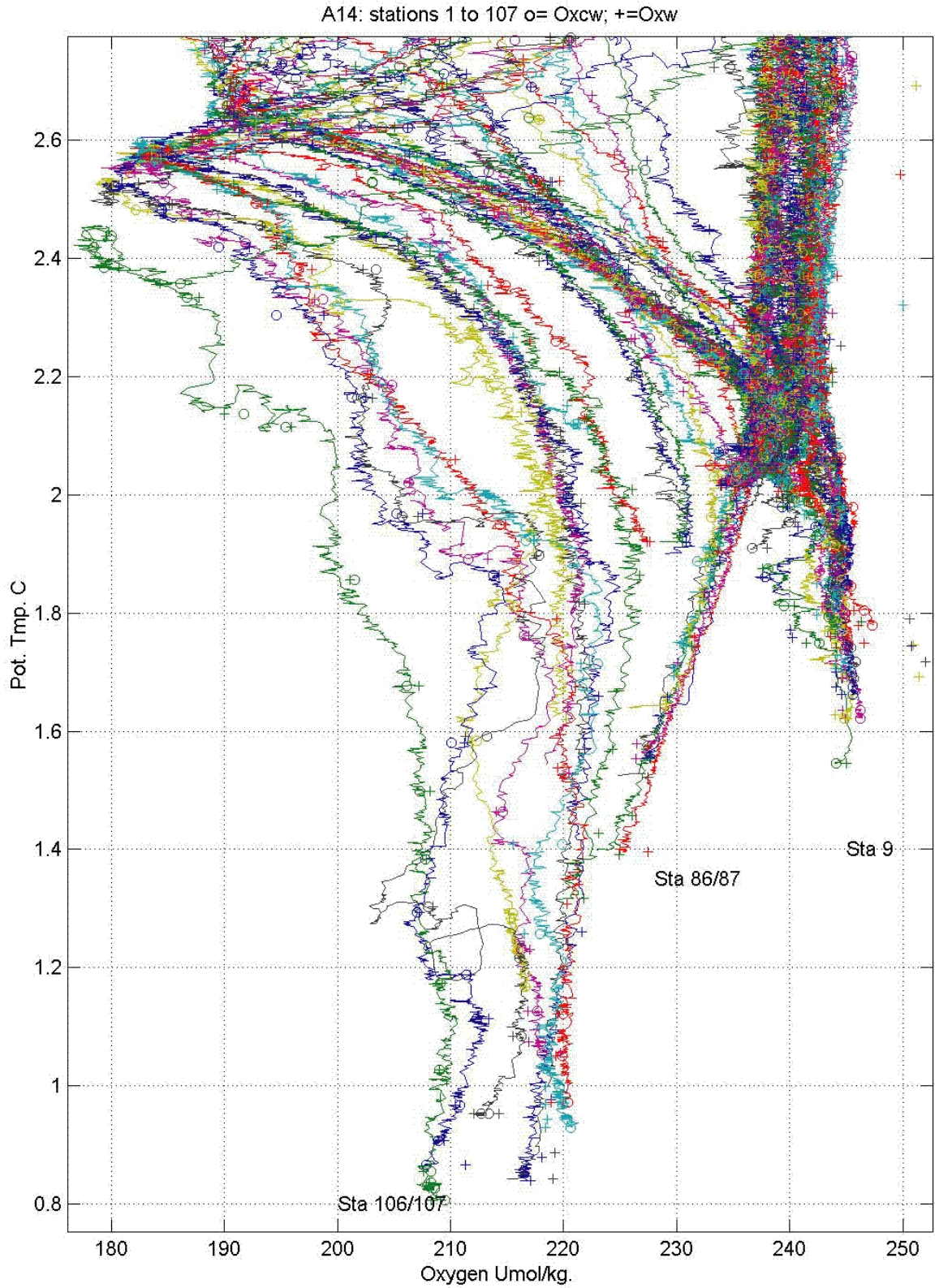
The 2-decibar salinity noise is estimated by differencing the filtered salinity with a cut-off wavelength of 24 decibars from the unfiltered salinity at depths below 4000 decibars. Assuming the absence of deep salinity structure on scales less than 24 decibars at these



depths, the standard deviation of the differences becomes an estimate of the salinity noise. The minimum RMS salinity difference for all stations greater than 4000 decibars is the second value given and is perhaps a better noise estimator provided the same instrument, in good working condition, was used throughout the cruise. The average RMS salinity noise for all deep (4000 decibar) stations is 0.00033 psu with a minimum salinity noise estimate of 0.00026 psu at station 13. These RMS salinity noise estimates are a little high when compared with values ranging from 0.00012 psu to 0.00047 psu for other WOCE cruises examined. A similar RMS estimate across all 2-decibar oxygen profiles greater than 4000 decibars shows an average RMS oxygen noise level of 0.20  $\mu\text{M}/\text{kg}$  and a minimum oxygen noise estimate of 0.12  $\mu\text{M}/\text{kg}$  again at station 13. This compares with values ranging from 0.10  $\mu\text{M}/\text{kg}$  to 0.20  $\mu\text{M}/\text{kg}$  for other WOCE cruises examined.

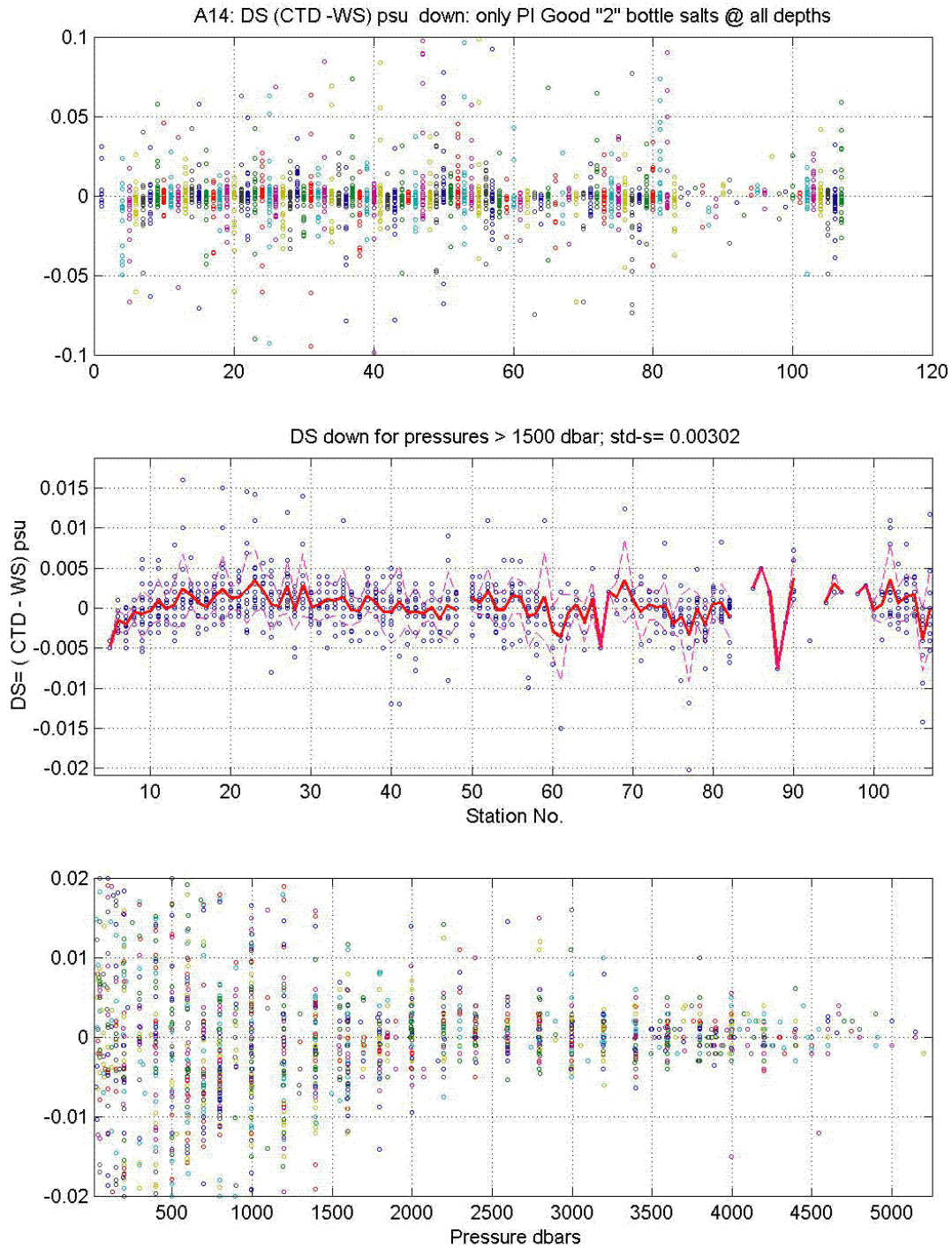


**Figure 3a:** Overall plot of oxygen versus potential temperature. Note oxygen values greater than 290  $\mu\text{M}/\text{kg}$  are found at stations 22, 73 and 101. These stations have bottle oxygen values incorrectly flagged as questionable in the bottle file while CTD oxygen is flagged as “good”. These scans are identified with (%) in file A14.chg,



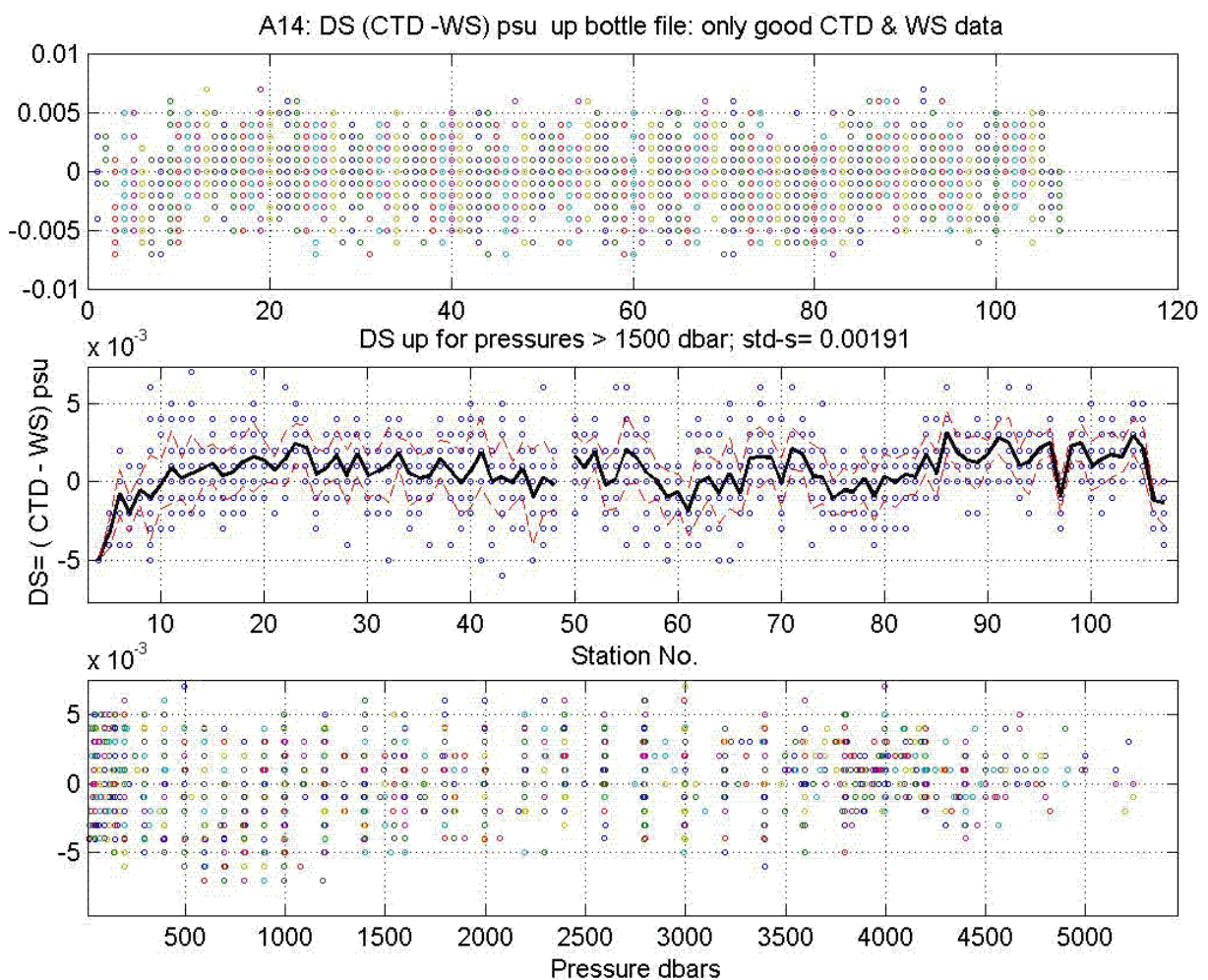
**Figure 3b:** A deep-water plot of oxygen versus potential temperature. Note the variation of bottom oxygen values are progressively lower at the higher station numbers progressing towards the south corresponding to the salinity in [figure 2b](#).





**Figure 4a, b, & c:** Only the “Good” water sample salinities flagged by PI & CTD down profile at matching pressure levels. The lower panel versus pressure indicates that the 2 decibar down profile salinities are well matched to the water sample salts.

Plots comparing the difference of the “good” up cast water sample salinities and the pressure interpolated 2-decibar down profile salinities are shown in [figure 4a, b, c](#). An increased scatter is observed in the salinity differences ([figure 4c](#)), particularly in the stronger vertical gradient region near the surface when compared to up cast only comparisons shown in [figure 5c](#). The lower panel, [figure 4c](#), is particularly useful in for verifying how well the bottle and downcast CTD salinity match over the water column. Panel 4b shows the mean salinity difference below 1500 decibars (solid black curve) and indicates that the down cast 2-decibar CTD salinity is well matched to the deep bottles salts across all stations. Panel 5c plots the salinity differences versus pressure checks for any systematic vertical calibration variation in the CTD salinity and verifies the CTD salts to be well matched in the vertical. The up cast bottle file CTD salinities in [figure 5b](#) seems to indicate a discrepancy between CTD & bottle salts for stations 87 through 103 with the CTD salinity slightly larger than the bottle salts.

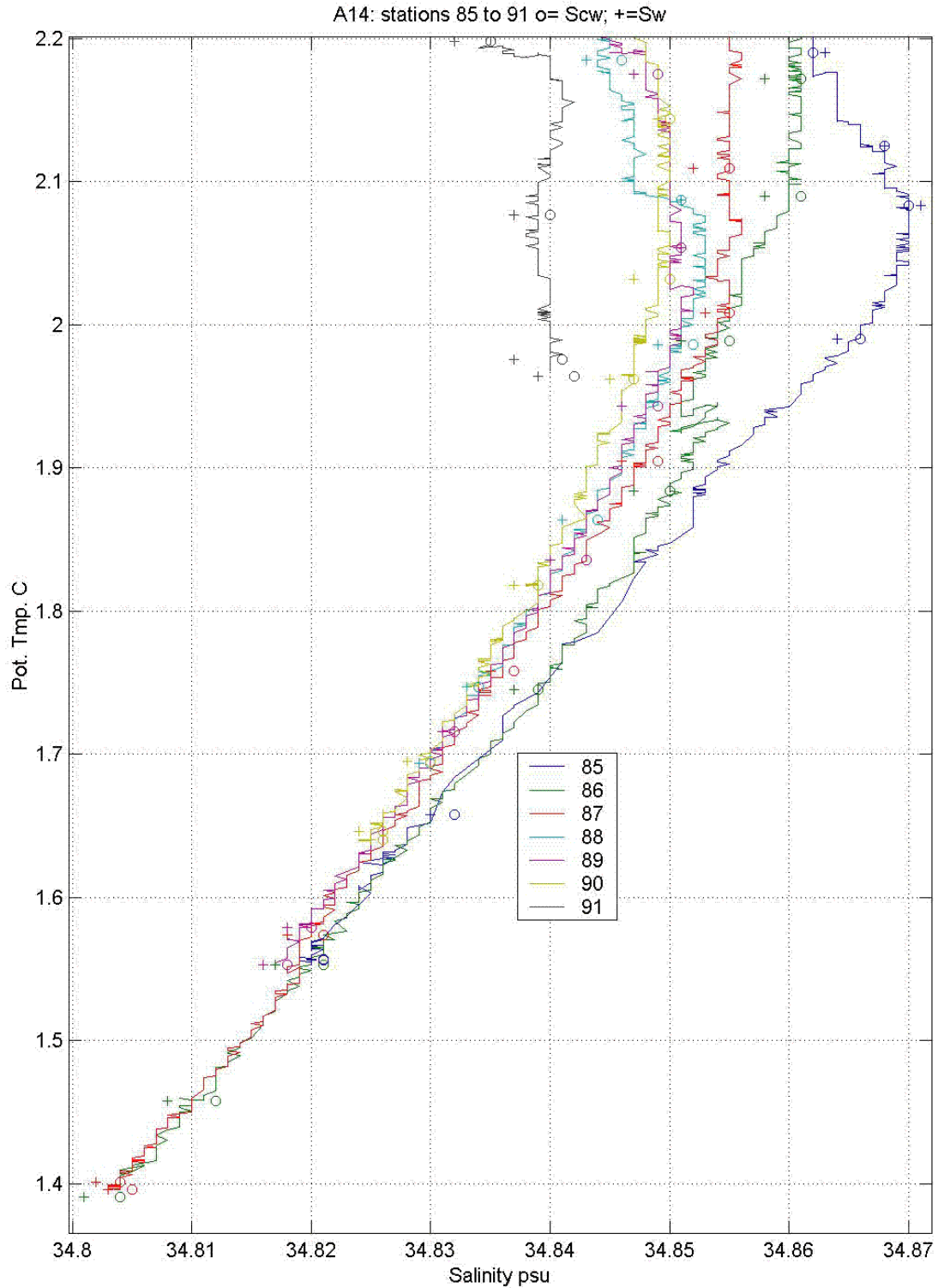


**Figure 5a, b, & c:** Good up cast water sample & CTD salinity data (PI) from water sample data file. Center panel ( $P > 1500$  decibars) indicates that CTD salinity is high when compared to the water sample salts for stations 87 through 103.

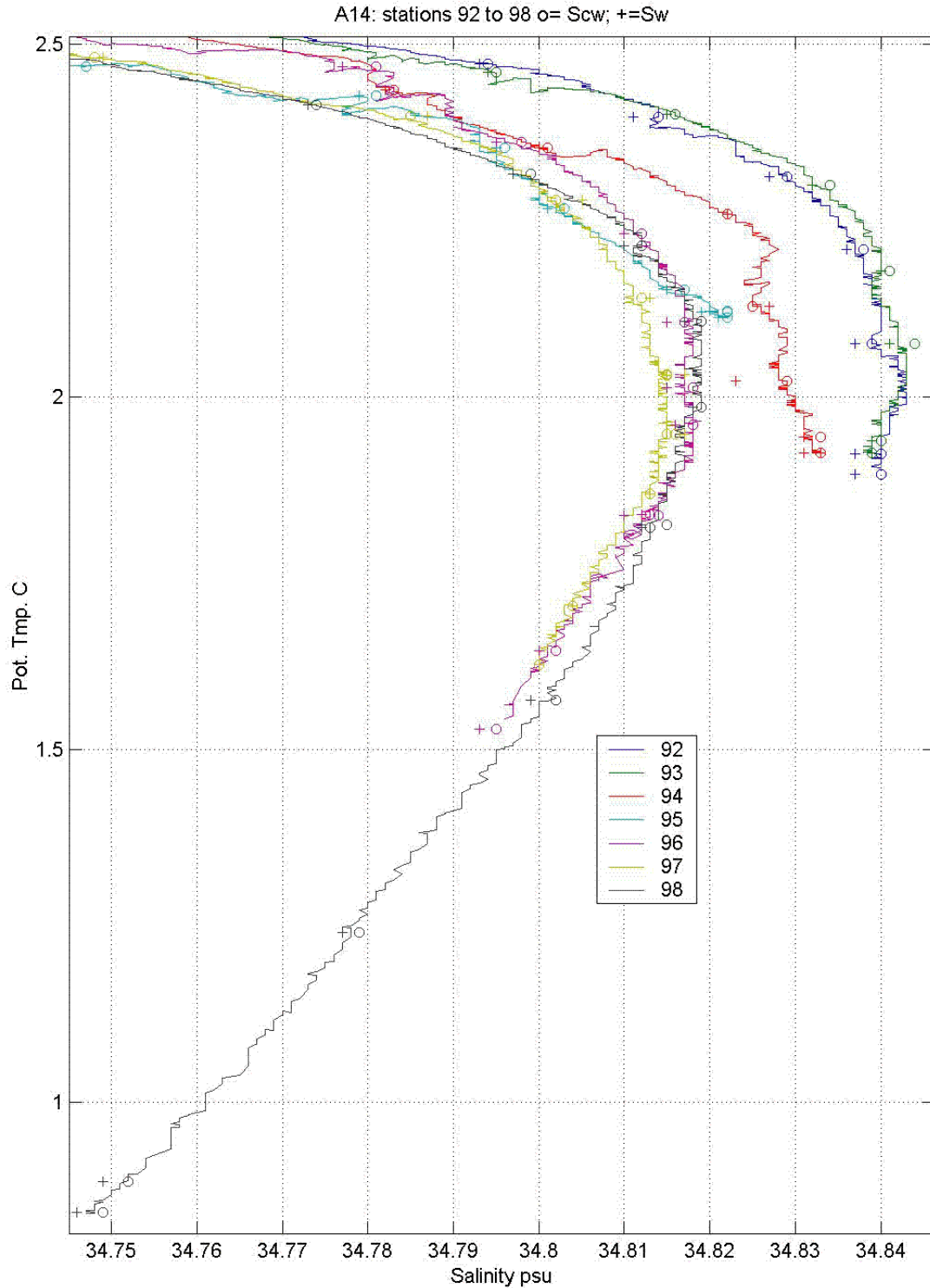
The upper panel of **figure 5** is the difference of all good water samples and represents 89.5% of all bottle salts. All of the CTD salinities are flagged as good in the water sample file. The maximum good water sample salinity difference  $D_s = (CTD - WS)$  seen in **figure 5a** never exceeds  $D_s = 0.007$  psu which makes the CTD & bottle salts very closely matched. The center panel plots the mean salt for  $P > 1500$  decibars (black line) and shows that CTD salinity is well matched to water sample salts deep with a tight standard deviation of 0.0019 psu across all stations. The lower panel suggests that up cast CTD salts are also well matched to the bottle salts in the vertical.

To further examine the differences between CTD and the up cast bottle salinities for stations 87 to 103, plots of salinity versus potential temperature for groups of 5 to 7 stations are shown in figures 6 a, b & c. The water sample salinities (+) are typically observed to be fresh with respect to both the 2-decibar down cast CTD salinities and the up cast bottle file salinities (o) for near all stations 87 to 103 and indicate that the 2-decibar down cast salinities may need further calibration work.

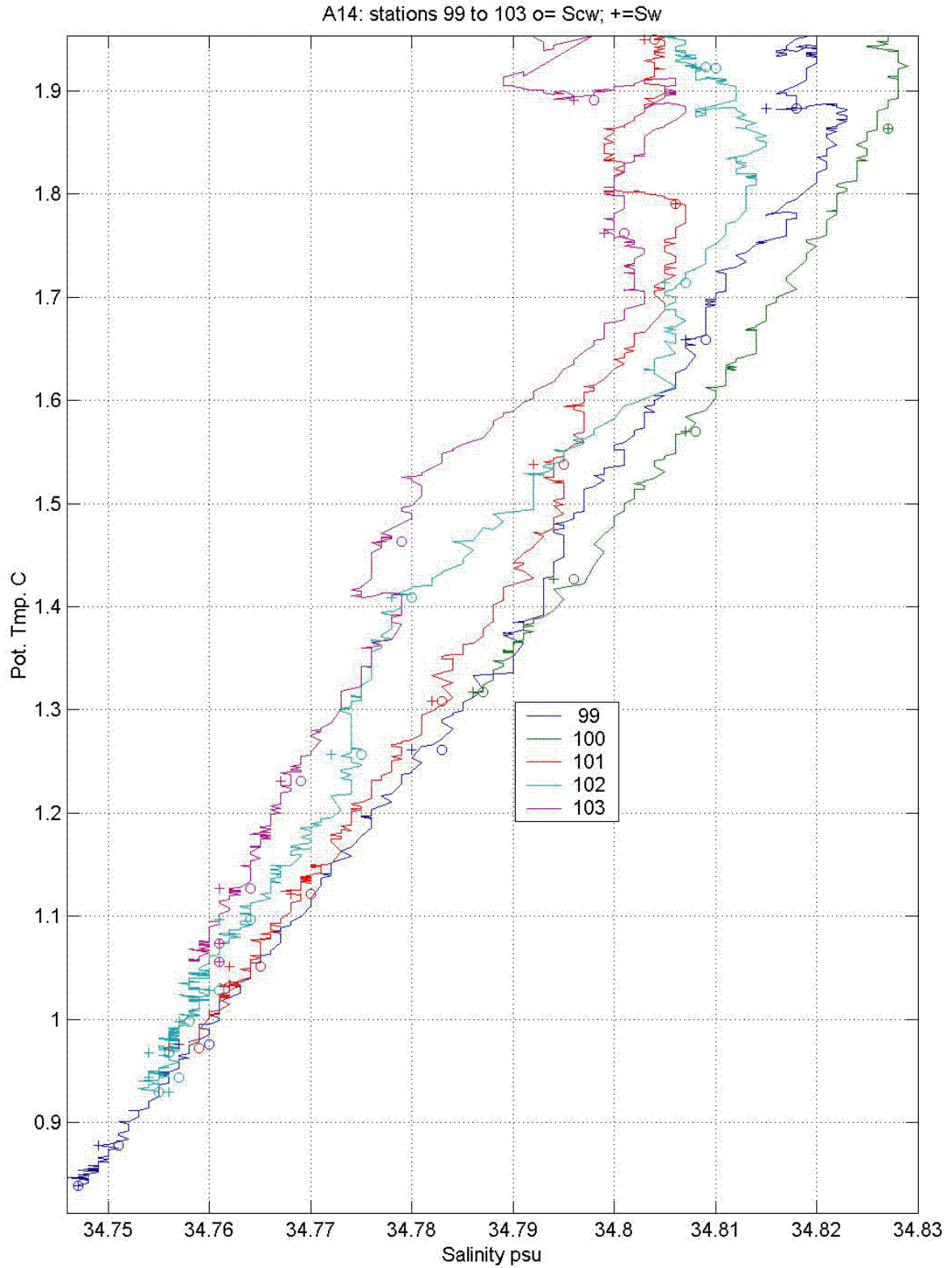




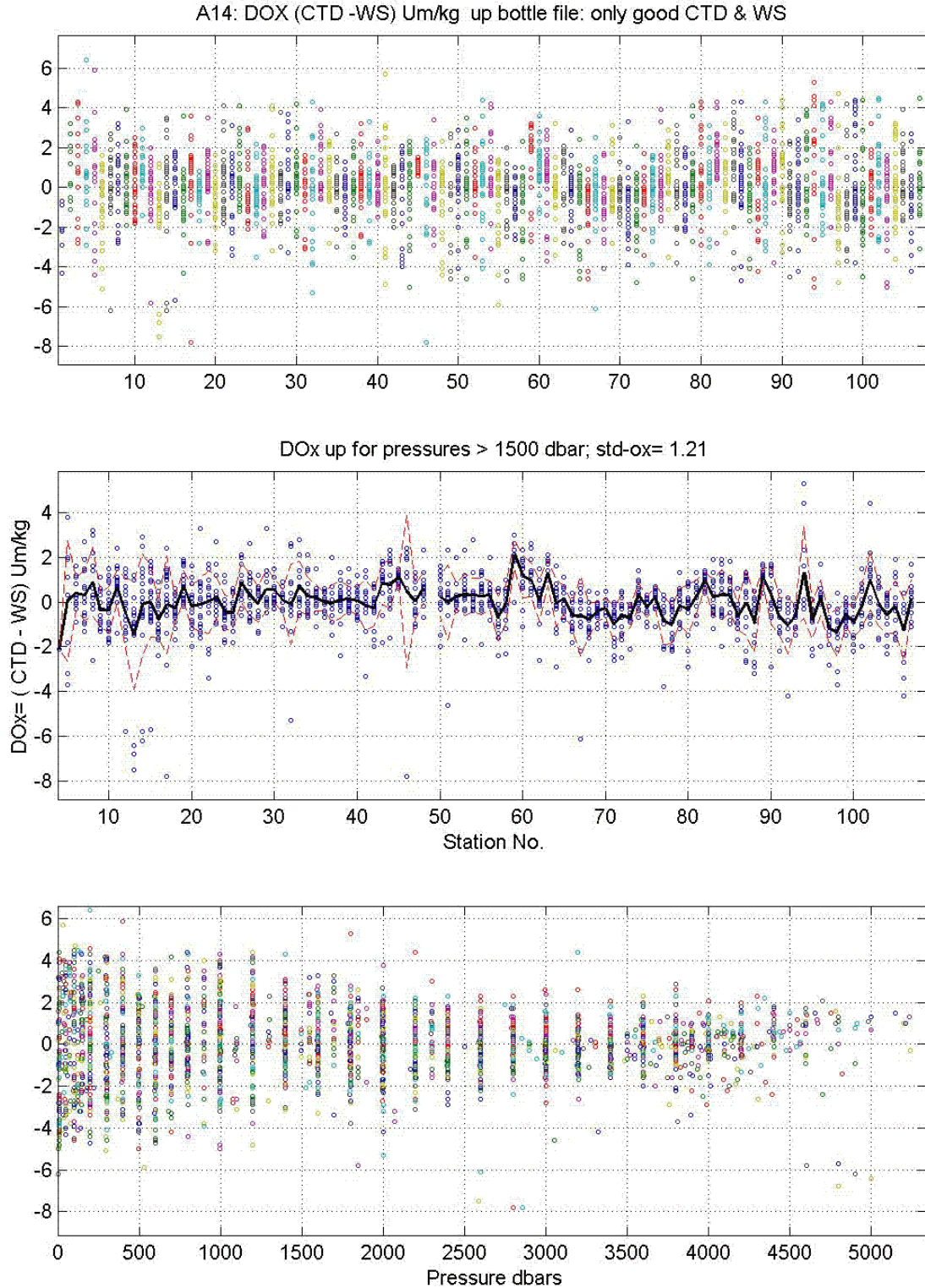
**Figure 6a, b, & c:** Salinity versus potential temperature for 2 decibar CTD down profiles with bottle (+) & up cast CTD salinity (o). The up and down cast CTD salinity values match while the bottle (+) salts are fresher than either CTD salt.



**Figure 6a, b, & c:** Salinity versus potential temperature for 2 decibar CTD down profiles with bottle (+) & up cast CTD salinity (o). The up and down cast CTD salinity values match while the bottle (+) salts are fresher than either CTD salt.

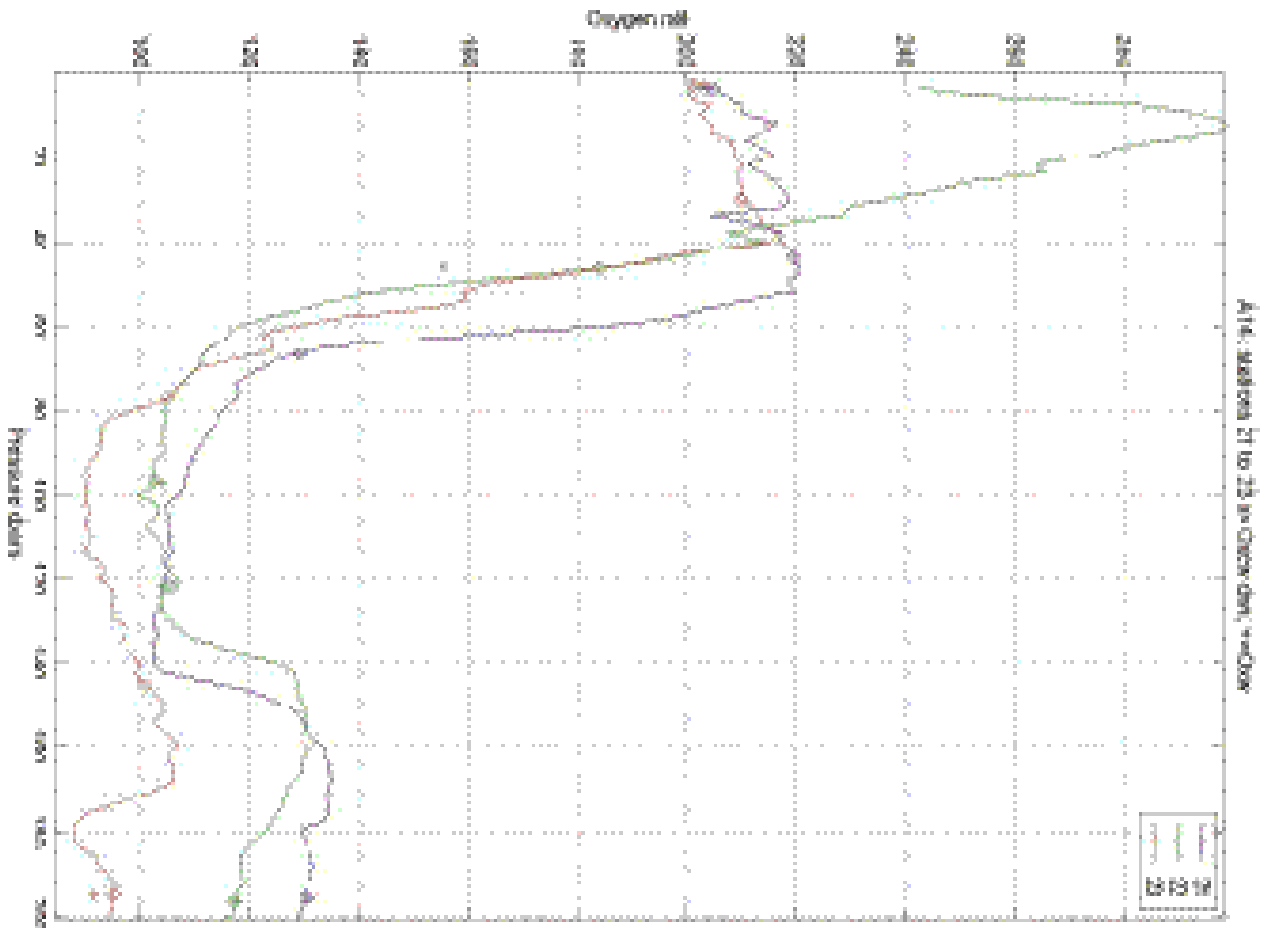


**Figure 6a, b, & c:** Salinity versus potential temperature for 2 decibar CTD down profiles with bottle (+) & up cast CTD salinity (o). The up and down cast CTD salinity values match while the bottle (+) salts are fresher than either CTD salt.

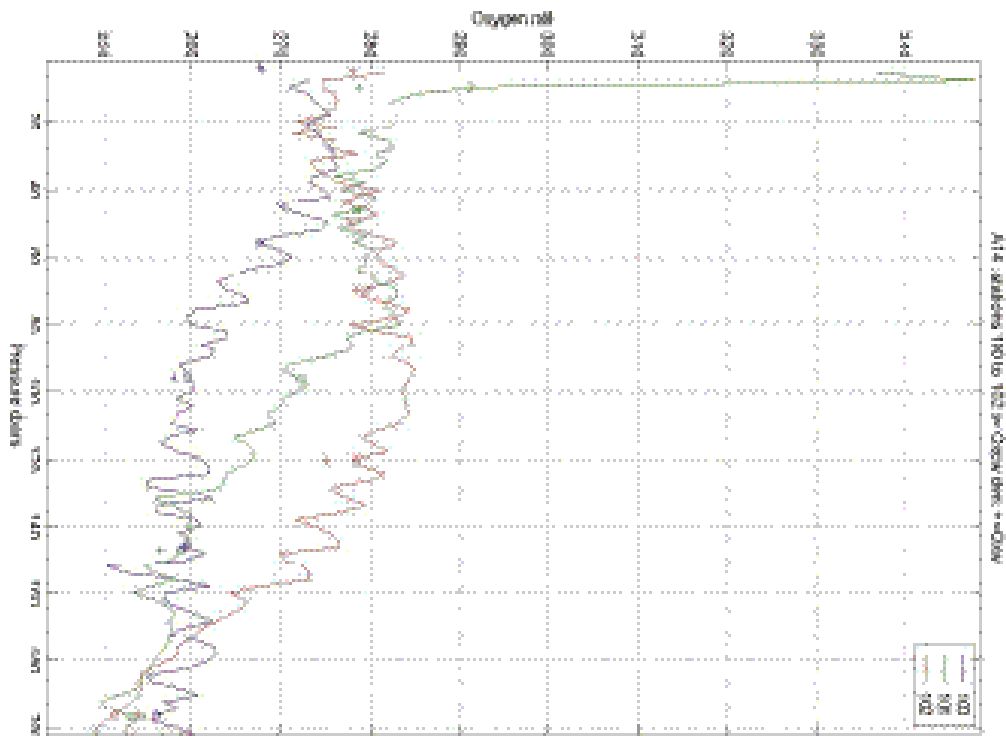
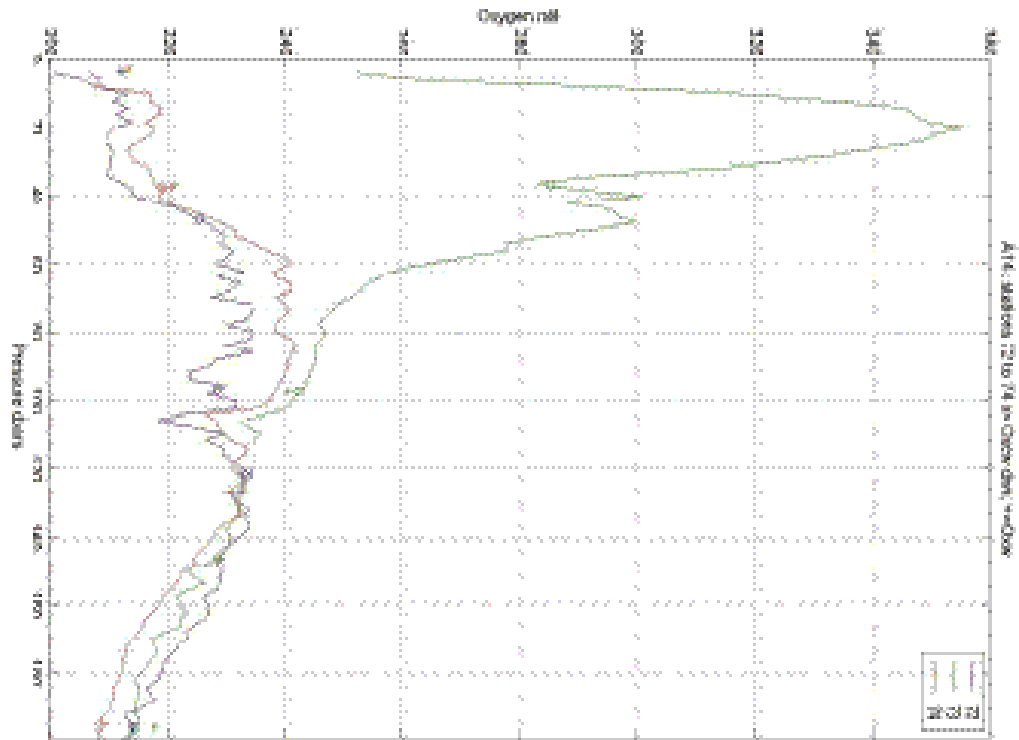


**Figure 7a, b, & c:** Good water sample & CTD oxygen data (PI) from up profile water sample data file. Center panel ( $P > 1500$  decibars) good match of CTD to bottle oxygen values with a low standard deviation of 1.2  $\mu\text{m}/\text{kg}$ . The lower panel shows the CTD oxygen to be well matched to bottle values at all depths.

The upper panel of [figure 7](#) is the difference of all good water sample oxygen values compared to the bottle file CTD oxygen. The good water sample oxygen values represent 89.7% of the total number of bottle oxygen values collected. All CTD oxygen values are flagged as good or missing (there are two missing values = 9) in the water sample file. The maximum good water sample oxygen difference  $Dox = (CTD - WS)$  seen in [figure 7a](#) does not exceed  $Dox = 7.8 \mu\text{M/kg}$ . The center panel plots the mean oxygen difference for  $P > 1500$  decibars (black line) and shows that CTD oxygen is very well matched to water sample oxygen values across all stations in the deep water with a tight standard deviation equal to  $1.2 \mu\text{M/kg}$ . The lower panel suggests that up cast CTD oxygen matches the bottle oxygen values well at all depths. A problem was noted earlier ([figure 3a](#)) with the near surface 2-decibar oxygen values for stations 22, 73 and 101. Plots of oxygen versus pressure for stations 22, 73, & 101 along with adjacent oxygen profiles are shown in [figures 8a, b, & c](#). These three stations show excessive near surface oxygen values when compared to neighboring stations and the surface oxygen was also found to exceed oxygen saturation. These CTD oxygen data need to be flagged as questionable in both the 2-decibar and bottle files.



**Figure 8a, b, & c:** Plots of high near surface oxygen values for stations 22, 73, & 101 compared with neighboring stations (noted earlier on [figure 3a](#)). The surface oxygen values of these stations exceed the saturation value and these oxygen values should be flagged as questionable.



**Figure 8a, b, & c:** Plots of high near surface oxygen values for stations 22, 73, & 101 compared with neighboring stations (noted earlier on [figure 3a](#)). The surface oxygen values of these stations exceed the saturation value and these oxygen values should be flagged as questionable.

## Comparison of Intersecting WOCE sections

To check and validate the salinity and oxygen data from WOCE line A14 against other WOCE sections, bottle salinity and oxygen data from 3 intersecting WOCE cruises A07, A08, and A10 are compared with corresponding A14 stations along 9W at crossover stations found around latitudes 4.5 S, 11.3S and 30S. A comparison of the water sample salinities of WOCE lines A07, A08 and A10 (black squares) are plotted along with neighboring stations of WOCE line A14 at corresponding geographic locations in [figure 9a](#), [9b](#) and [9c](#). The water sample salinities values for A07 and A10 closely match the bottle and CTD salinities values of at section crossovers with A14. The salinities values of A08 are systematically lower than the corresponding A14 salinities values by approximately 0.002 psu. These changes maybe due to a spatial shift as there are N-S salinity variations observed in A14.



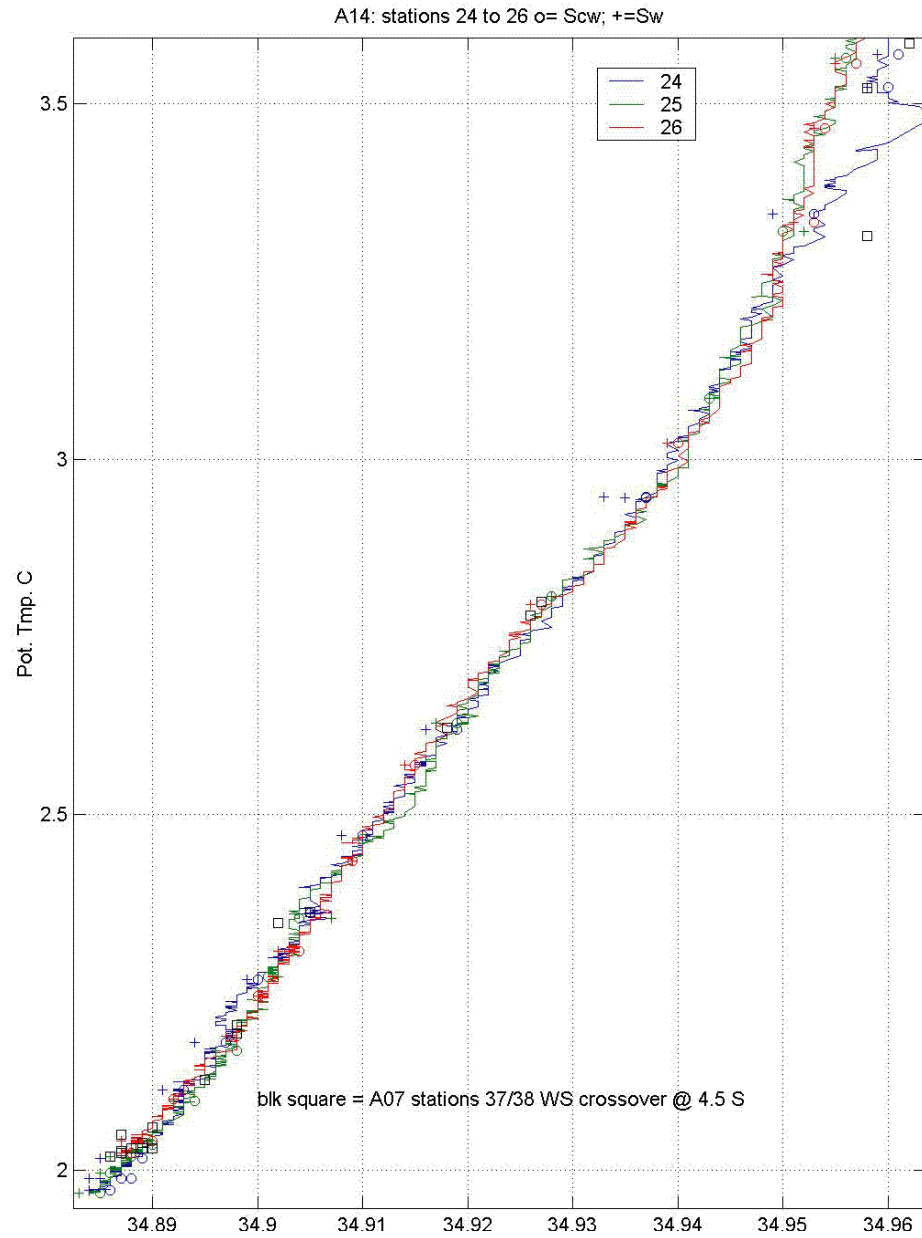


Figure 9a

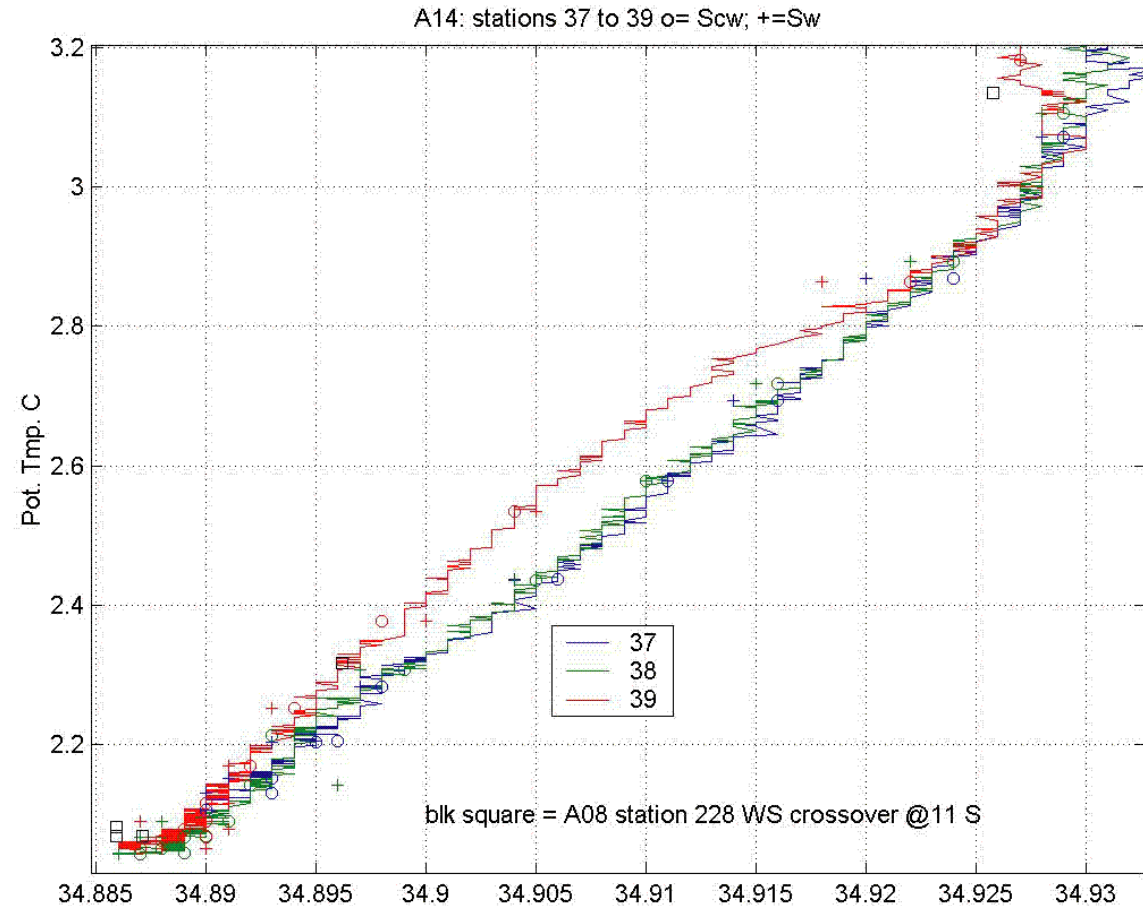
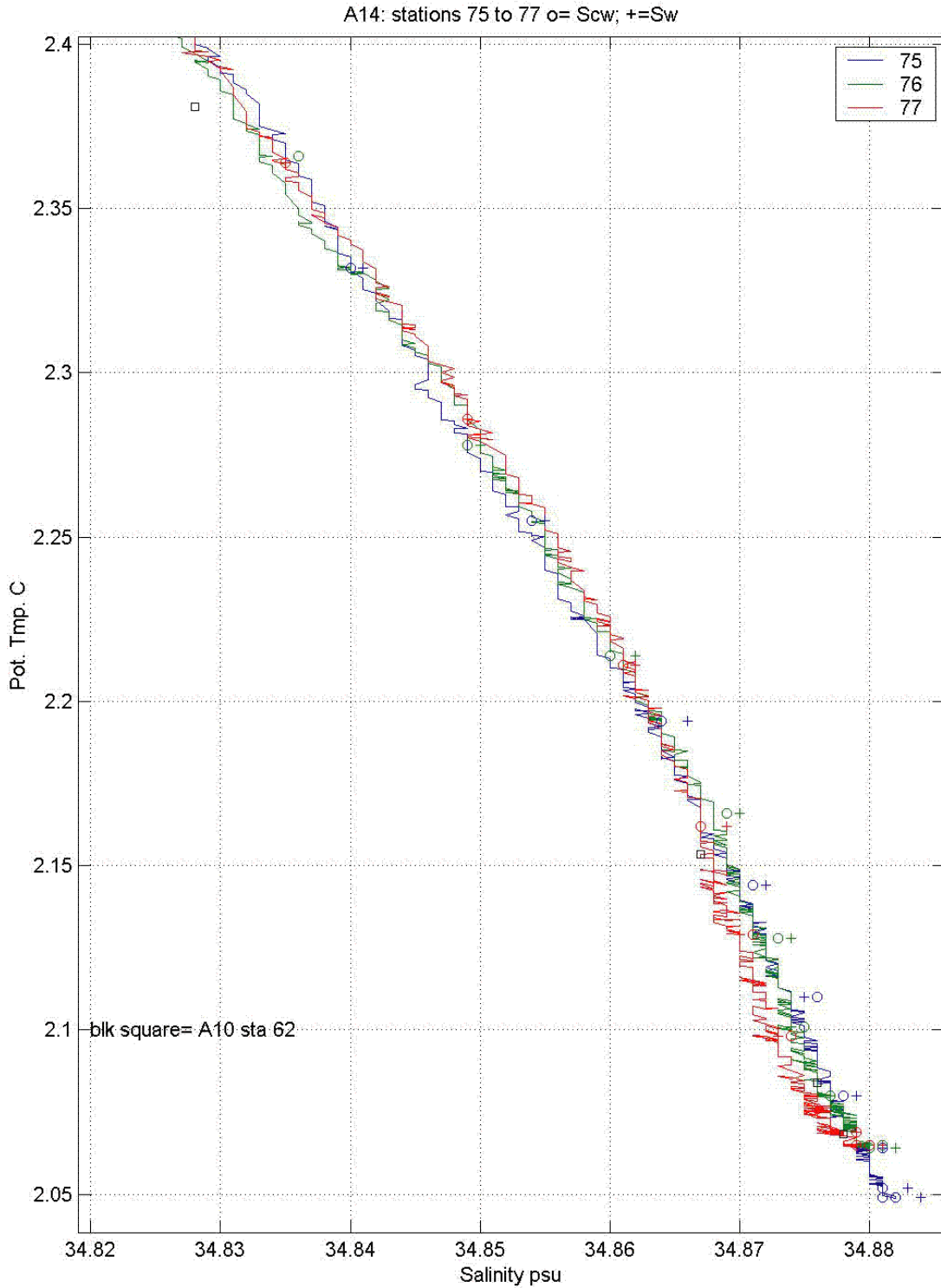
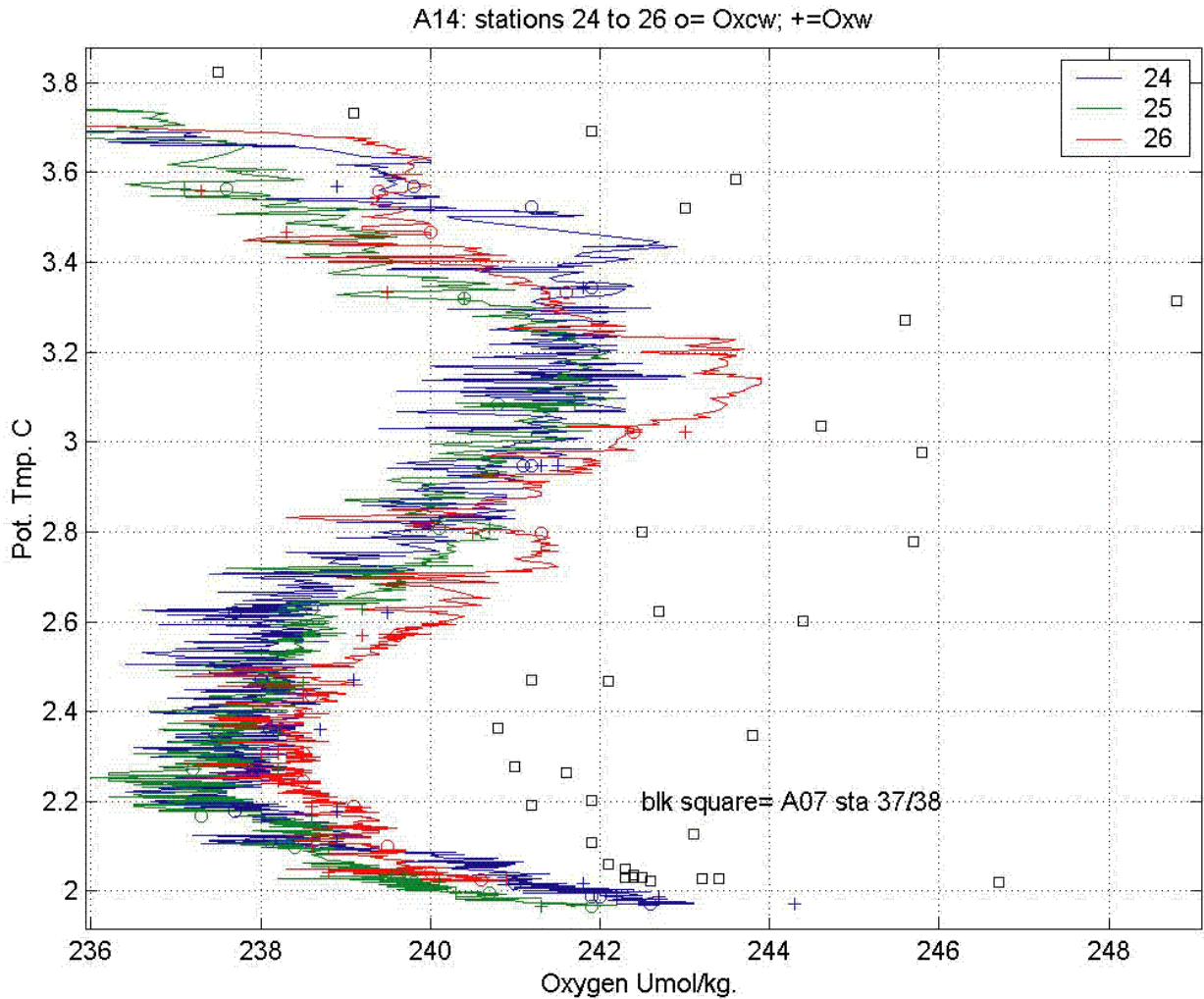


Figure 9b





**Figure 9a, b, & c:** Salinity versus Potential Temperature for 3 intersecting East/West sections to A14. Water sample salinity from intersecting WOCE lines (black squares) are closely matched to A14.



**Figure 10a**

### Comparisons of intersecting WOCE sections for Oxygen

The oxygen data from three intersecting WOCE sections, A07 (4.5 S), A08 (11.3 S), and A10 (30 S) are compared at crossover stations on WOCE line A14. The water sample oxygen values for A07 and A10 closely match the bottle and CTD oxygen values of A14 to better than 2  $\mu\text{M}/\text{kg}$  as can be seen in the theta/oxygen plots of [figures 10a](#) and [10b](#). The oxygen values of A08 are systematically lower than the corresponding A14 oxygen values with an average difference of 18  $\mu\text{M}/\text{kg}$  as seen in [figure 10c](#).

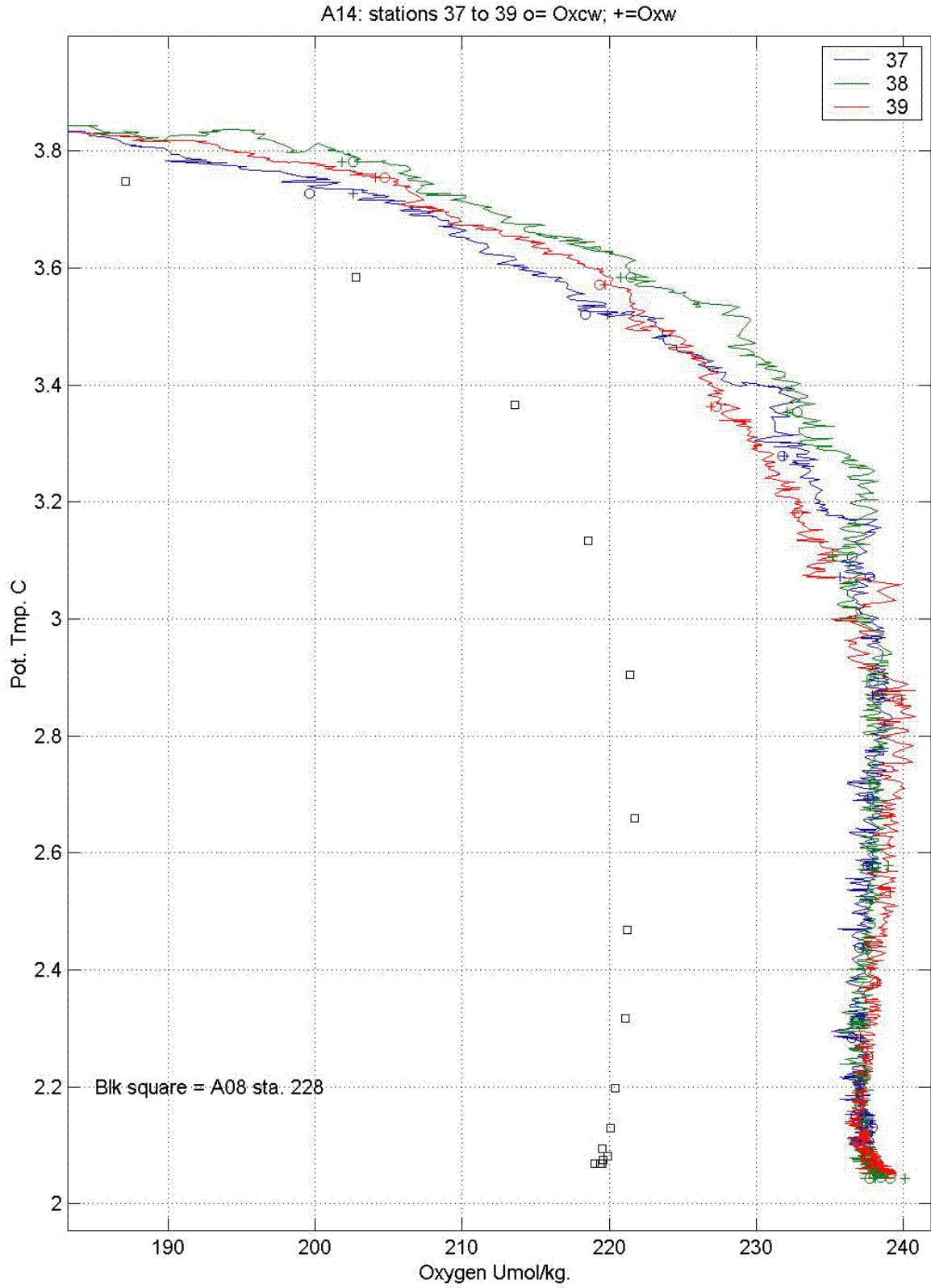
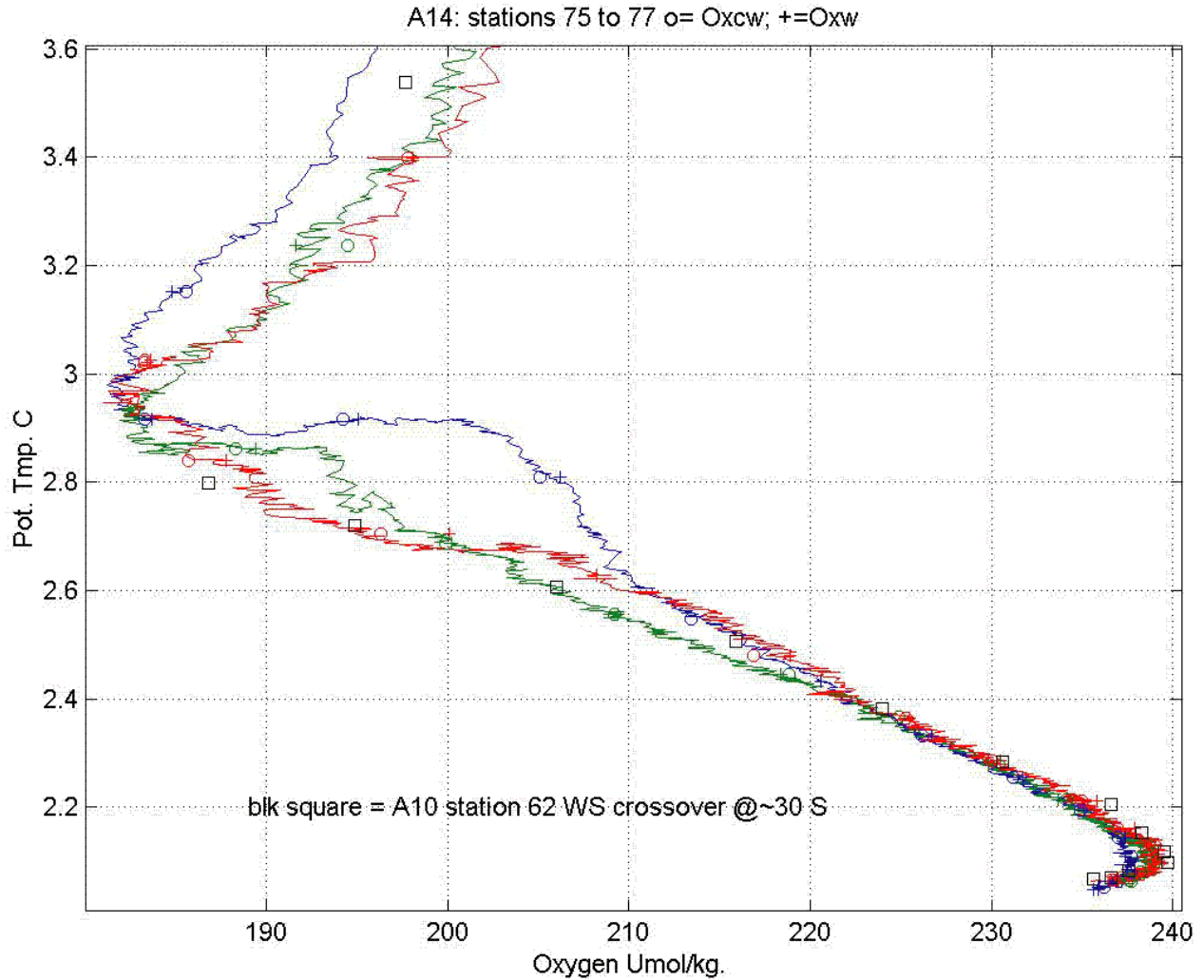


Figure 10b



**Figure 10a, b, & c:** Oxygen versus Potential Temperature for 3 intersecting East/West WOCE sections, A07 (4.5 S), A08 (11.3 S), & A10 (30 S) compared with A14.

### Stability tests

A list of the density instabilities is displayed in [Figure 11](#) with a listing also given below. All of the density inversions are in the upper water column in regions of higher temperature gradient and could well be due to sensor lag mismatches between temperature and conductivity. The number of questionable observations in the listing is modest compared to other cruises examined.



**Dsg/dp = -0.0075 kg/m<sup>3</sup>/dbar**

Dsg/dp	Sta#	P_dbar	Salinity
-0.0075	2	4	35.0220
-0.0108	3	296	35.0970
-0.0110	11	122	35.4330
-0.0095	23	100	35.3790
-0.0081	29	182	35.0840
-0.0082	31	186	35.1070
-0.0114	38	214	35.0410
-0.0096	43	282	34.9380
-0.0077	45	224	35.1950
-0.0082	46	234	35.1620
-0.0124	46	286	35.0420
-0.0081	47	260	35.0650
-0.0076	47	338	34.8330
-0.0085	48	238	35.1130
-0.0097	52	250	35.1260
-0.0091	56	272	35.0920
-0.0075	56	596	34.4600
-0.0081	58	304	35.0460
-0.0119	77	776	34.4810
-0.0092	77	932	34.3360
-0.0079	79	208	35.7150
-0.0097	102	344	34.2360
-0.0090	105	384	34.2520
-0.0084	107	382	34.1660

### **Bottle file Salinity & oxygen DQE 2<sup>nd</sup> Quality word changes**

The A14 water sample data file A14hy.txt with CTD and bottle salinity and oxygen values was screened and a second DQE quality word (Q2) added to the new bottle file A14N.HYD to indicate changes to the (Q1) Quality word. The following criteria was used to test the validity of the water sample salinity and oxygen values: for pressures less than 1000 decibars “bad” data with an absolute  $|Ds| < 0.004$  psu or  $|Dox| < 4.3$  Um/kg are flagged as “good” in Q2. A test for “good” Q1  $|Ds| > .1$  psu at pressure less than 1000 decibars does not flag any “questionable” salinity data in Q2 since no  $|Ds|$  exceeds 0.008 psu for any depth as seen earlier in the upper panel of [figure 5](#). For pressures greater than 1000 decibars, “good” bottle salinities with a  $|Ds| > 0.007$  psu (~3.8 standard deviations) or oxygen differences  $|Dox| > 4.3$  Um/kg are flagged as “questionable” along with the CTD salinity in Q2. Scans in the water sample data file where the second quality word Q2 does not match the PI Q1 follows below and also in file A14N.chg:

**Salinity Q2 changes:**

The information below is duplicated in an ASCII file A14.CHG.

Changed WS Salts flags ds< 0.004& pw<1000 or ds> 0.007 for pw >1000 decibars

STNNBR	CASTNO	SAMPNO	BTLNBR	CTDPRS	CTDTMP	CTDSAL	CTDOXY	THETA	SALNTY	OXYGEN	Q1	Q2
*****	*****	*****	*****	*****	*							
13	1	18	15	2995.9	2.6640	34.9140	239.6	2.4210	34.9070	240.9	22222	22232
19	1	1	32	2.7	27.9520	35.6220	200.2	27.9510	35.6260	203.0	22232	22222

**Oxygen Q2 changes:**

Changed WS oxygen flags dox< 4.2 & pw< 1000 or dox > 4.2 for pw >1000 dbars

STNNBR	CASTNO	SAMPNO	BTLNBR	CTDPRS	CTDTMP	CTDSAL	CTDOXY	THETA	SALNTY	OXYGEN	Q1	Q2
*****	*****	*****	*****	*****	*							
4	1	3	19	46.4	17.3730	35.7990	132.1	17.3650	35.8000	129.2	22223	22222
12	1	13	20	1845.4	3.7080	34.9730	248.4	3.5590	-9.0000	254.2	22292	22293
13	1	2	31	28.1	26.6500	35.5900	205.8	26.6440	35.5840	204.0	22233	22232
13	1	8	25	995.3	4.4940	34.6530	156.7	4.4150	34.6520	160.1	22223	22222
13	1	15	18	2586.6	2.9000	34.9300	243.7	2.6930	-9.0000	251.2	22292	22293
13	1	27	6	4797.0	2.1790	34.8660	244.1	1.7460	-9.0000	250.9	22292	22293
13	1	28	5	4997.3	2.1490	34.8610	245.0	1.6920	-9.0000	251.4	22292	22293
14	1	27	6	4601.7	2.2010	34.8710	244.8	1.7910	-9.0000	250.6	22292	22293
14	1	29	4	4898.3	2.1620	34.8630	245.8	1.7170	-9.0000	252.0	22292	22293
15	1	27	6	4796.9	2.1780	34.8660	245.1	1.7450	-9.0000	250.8	22292	22293
17	1	19	14	2796.0	2.7670	34.9200	242.0	2.5420	-9.0000	249.8	22292	22293
22	1	1	32	3.7	26.8860	35.8000	272.3	26.8850	35.8010	202.8	22223	22322
22	1	2	31	46.6	19.4150	35.7530	177.6	19.4070	35.7790	155.5	22233	22332
27	1	1	32	4.1	27.0690	35.7890	200.4	27.0680	35.7910	201.8	22223	22222
28	1	3	30	96.2	15.1810	35.5460	100.9	15.1660	35.5300	96.8	22233	22232
32	1	15	18	1396.9	4.0780	34.8460	203.3	3.9670	34.8430	199.0	22222	22223
32	1	18	15	1996.4	3.4240	34.9380	238.0	3.2650	-9.0000	243.3	22292	22293
37	1	1	32	3.5	25.5600	36.3450	202.2	25.5590	36.3430	204.5	22223	22222
37	1	13	20	795.1	4.7580	34.4830	136.3	4.6940	34.4840	140.5	22223	22222
46	1	25	3	2854.7	2.5480	34.8930	242.2	2.3220	-9.0000	250.0	22292	22293
51	1	30	3	3049.3	2.4580	34.8870	239.1	2.2140	34.8880	243.7	22222	22223
54	1	11	22	1195.8	3.7000	34.6550	185.9	3.6100	34.6600	181.7	22222	22223
67	1	21	12	2595.8	2.4700	34.8630	235.5	2.2710	-9.0000	241.6	22292	22293
73	1	1	32	3.8	24.8670	36.1190	285.2	24.8660	36.1190	212.5	22223	22322
73	1	2	31	36.8	23.1310	36.0820	297.6	23.1230	36.0510	221.0	22233	22332

**Oxygen Q2 changes, continued:**

Changed WS oxygen flags dox < 4.2 & pw < 1000 or dox > 4.2 for pw > 1000 dbars

STNNBR	CASTNO	SAMPNO	BTLNBR	CTDPRS	CTDTMP	CTDSAL	CTDOXY	THETA	SALNTY	OXYGEN	Q1	Q2
*****	*****	*****	*****	*****	*							
90	1	14	19	1195.2	2.9080	34.4210	204.8	2.8260	34.4230	200.4	22222	22223
92	1	30	3	3319.7	2.1540	34.8400	229.6	1.8900	34.8370	233.8	22222	22223
94	1	21	12	1795.2	2.7010	34.7000	195.8	2.5720	34.6970	190.5	22222	22223
94	1	23	10	2196.2	2.5990	34.7830	210.5	2.4350	34.7820	206.1	22222	22223
97	1	14	19	1196.8	2.7810	34.3770	198.6	2.7000	34.3790	203.4	22222	22223
101	1	1	32	10.0	11.0120	34.4190	301.3	11.0110	34.4210	278.8	22223	22322
102	1	23	10	3196.0	1.6490	34.7800	219.9	1.4090	34.7780	215.5	22222	22223
106	1	20	13	1997.2	2.4480	34.7660	194.6	2.3050	34.7660	198.8	22222	22223



## **A13 Data Quality Evaluation: Nutrients and dissolved oxygen.**

(Joe C. Jennings, Jr and Louis I. Gordon)

1999 AUG 11

### **Overall impressions:**

The A13 section is largely meridional, running northward from 40°S to terminate off the coast of Africa. Except for the last few stations, the entire section lies to the east of the Greenwich Meridian, crossing the eastern Cape and Angola basins and ending in the Gulf of Guinea. The A13.HYD data file includes data from 134 stations, numbered 109-243. Dissolved oxygen, nitrate, phosphate, and silicate were determined, but nitrite is not separately reported. The column labeled "NITRAT" in the ".HYD" file should be relabeled to reflect the fact that it is really "N+N". In most of the water column the difference between "N+N" and nitrate is negligibly small, so the lack of nitrite data doesn't seriously compromise the utility of this data set.

A13 had a few more obvious bottle problems and more noisy deep-water data than was present in the A14 or A15 sections. Most of the data should be fine, but there is more scatter in multi-station deep water "envelopes" than in the other south Atlantic WOCE sections we have been examining.

### **Comparisons with other WOCE cruises:**

A13 crosses the A08 and A10 zonal sections. We made very preliminary comparisons of the data at the intersections of A13 with A10 and A08. (We have been funded separately to do a detailed examination of WOCE line crossings that is presently underway.)

#### **A13/A10:**

A13 crosses the A10 section at ca. 10°E, 30°S in the eastern Cape basin. This is a highly dynamic region because of the Agulhas Current and its retroreflection zone, so we have confined our comparisons to the deep water (3000 – 5000 m) where the T/S properties of the two cruises were indistinguishable. We compared vertical profiles and property/theta plots from the three stations in each section closest to the intersection point.

There is good agreement between the dissolved oxygen and silicate data from the two cruises, but the nitrate and phosphate data from A13 are lower than on A10. At temperatures below 2°C, the A13 stations are ca. 1.5 µM/kg lower in nitrate and 0.08 µM/kg lower in phosphate than the A10 stations. There is also more noise (or variability) in the A13 data.

#### **A13/A08:**

These two sections cross in the Guinea Basin at ca. 5°E, 11.5°S. A13 has much higher dissolved oxygen than A08 and higher silicate and nitrate as well. The offsets of ca. 15 – 18 µM/kg in oxygen, 2.0 – 2.5 µM/kg in silicate, and 0.4 – 0.6 µM/kg in nitrate are similar to the offsets noted between A08 and the A14 and A15 sections, so are probably the result of calibration problems in the A08 data. (No phosphate data was reported for A08.)

**Comments on specific stations:**

In a few cases, there are nutrient concentrations reported as zero, when we think the intention was simply not to report those data. These 0.0's should have been -9's to indicate that the data were not reported and the quality bytes should have been "9". This comment applies to one or more samples at stations 109, 155, 171, 192, and 237. We have flagged these as questionable in the Q2 quality word.

At station 179, the deep silicates from bottles 24 – 32 trend increasingly higher compared to adjacent stations. This may be an instrumental drift problem, which in some cases is correctable.

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
109	5	196.6	High	High			
109	25	2097		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	26	2099.7		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	27	2098.4		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	28	2099.4		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	29	2097.8		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	30	2101.9		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	31	2097.6		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
109	32	2096.6		0/-9			No silicate? Value is 0.00 vs. -9.00
110	7	147.5	Low				
110	8	176.6	Low				
110	9	177.4	Low				
111	6	126.6	High				
111	9	247.1	Low				
111	10	296.3	Low				
111	11	296.6	Low				
111	12	325.6	Low				
112	3	46.4		Low			
113	2	46.4	Low				
116	8	694.8				Low	
116	20	2795				Low	
117	2	46.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
117	3	120.6	High				Does not agree with CTD Oxy.
117	4	195.9	Low	Low	Low	Low	Does not agree with CTD Oxy.
117	6	395.5	Low				Does not agree with CTD Oxy.
117	7	595.9	Low				Does not agree with CTD Oxy.
117	8	774.2	Low	High			Does not agree with CTD Oxy.
117	9	994.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
117	10	1195.1				High	
117	12	1596.5	High				Does not agree with CTD Oxy.
117	14	1796.1	High				Does not agree with CTD Oxy.
117	15	1996.7	High				Does not agree with CTD Oxy.

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
118	9	816.5		High			
118	16	1995				Low	No kink in N+N or O2.
118	12	1393.9				Low	Poor duplicate.
118	13	1393.8				Low	Poor duplicate.
119	5	296		High			
119	6	396.3	High				
119	8	794.2		High	High	High	Silicate most obviously high.
121	11	995.7				High	
121	26	3998.6				High	
123	23	3394.8			Low		No kink in PO4 or O2.
123	31	4996.4			Low		No kink in PO4 or O2.
124	1	3.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
124	2	3.1	Low				Does not agree with CTD Oxy.
124	5	196.7	Low				Does not agree with CTD Oxy.
124	6	394.6	Low				Does not agree with CTD Oxy.
124	22	3195.7	High				No Nuts reported
125	6	594.3	High				Does not agree with CTD Oxy.
126	3	120.9				High	
126	10	993.8		Low			
127	23	3395.4		Low			No kink in PO4 or O2.
129	7	344.7		Low		High	
130	5	196.2	High				Does not agree with CTD Oxy.
130	11	994.5	Low				vs.Theta
130	12	1195.6	High				vs.Theta
130	31	4795.3			Low		No kink in PO4 or O2.
131	14	2194.4			Low		No kink in PO4 or O2.
133	3	46.5	Low				Does not agree with CTD Oxy.
135	20	2994.7			Low		
135	23	3593.2			Low		No kink in PO4 or O2.
135	28	4598.6				Low	No kink in N+N or O2.
136	9	891.2	High				Does not agree with CTD Oxy.
136	10	996.5		High	High	High	
137	28	4601.7	High				No kink in N+N or PO4.
138	19	2998.2			High		No kink in PO4 or O2.
138	20	3194.2			Low		No kink in PO4 or O2.
138	28	4599.4			Low		
138	31	5074.8			Low		No kink in PO4 or O2.
138	32	5149.9			Low		No kink in PO4 or O2.
139	9	995.3	Low				vs.Theta
139	23	3596.3			Low		No kink in PO4 or O2.
140	8	795.5	High				vs.Theta
142	19	2795.2				Low	Poor duplicate.
142	28	4397.5			Low	Low	Si and O2 look Ok.
142	30	4795.9			Low	Low	Si and O2 look Ok.

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
146	5	495.2	High				
146	7	705	Low		High		
146	12	1194.6			Low		Poor duplicate.
146	23	3396				Low	
146	27	4196.8			Low	Low	Si and O2 not reported.
146	28	4398.2			Low	Low	Si and O2 not reported.
146	30	4798			Low	Low	Si looks Ok.
146	31	4798.1			Low		
147	7	657.3	Low		High		
147	10	1194.6			High		Poor duplicate.
148	9	986.9			Low		Poor duplicate.
148	10	990.9			Low		Poor duplicate.
148	25	3796				Low	
148	26	3996.2				Low	N+N and Si look Ok.
150	19	2795.6				Low	
150	28	4397.6				Low	
151	25	3796.8			High		Poor duplicate.
152	14	1793.8			Low		No kink in PO4 or Si.
152	15	1994.7			Low		No kink in PO4 or Si.
152	18	2593.8			Low		No kink in PO4 or Si.
152	20	2998.7	High				
152	21	3195.4			Low		
152	26	3996.1			Low		
152	28	4396.9			Low		No kink in PO4 or Si.
152	29	4597.1			Low		No kink in PO4 or Si.
153	3	81.3	Low				
154	19	2793.8				Low	
154	22	3394.1			Low		Poor duplicate.
154	23	3393.9			High		Poor duplicate.
154	29	4600				High	
154	30	4797.2			Low		PO4 higher than Station 153
155	7	395.4	Low	0/-9	0/-9	0/-9	No Nuts reported. 0.0's instead of -9's
155	32	4961.1	Low		Low		
156	3	97.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
156	25	3597.7				Low	No change in N+N.
156	26	3796.3				Low	No change in N+N.
157	5	398.8	Low				
158	6	426.8	Low				
158	18	2398.2			Low		
158	24	3396.9			Low		
158	26	3796.5			Low		No change in PO4.
158	27	3997.6			Low		No change in PO4.
158	28	4192.9			Low		No change in PO4.
158	29	4397			Low		

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
158	30	4599.9			Low		No change in PO4.
158	31	4806.3			Low		No change in PO4.
158	32	4811			Low		No change in PO4.
159	5	346.4	Low				
161	17	2197.7			Low		
161	19	2596.7			Low	Low	
161	23	3395.6		High		Low	
161	24	3594.2		High			
161	25	3801.1		High			
161	28	4402.5			Low	Low	
161	32	4811.6			Low	Low	
163	7	556.1		Low	Low	Low	Oxygen looks ok.
164	26	3596.5			Low	Low	
164	31	4597.6			Low		
165	19	2596.2				Low	
166	4	194.9	Low				
168	26	3798.6			Low		
171	19	2713.4			Low		
171	20	2713.2		0/-9	0/-9		Values 0.0 instead of -9.0?
172	7	486.7	High		Low		
172	16	1994.9			Low		
172	18	2396.2			High		
172	20	2561.6			Low		
173	6	396.5				Low	Poor duplicate.
173	18	2395.1			Low		
173	23	3396			Low		
173	24	3425.9			Low		
177	16	1996.3			Low		
177	23	3395.8			Low		
177	25	3795.5			Low		
177	28	4147.1			Low		
177	29	4145.6			Low		
178	4	164.6	Low	High	High	High	
178	5	198.1		High	High	High	
179	24	3997.4		High			These silicates get increasingly high, maybe an instrumental problem?
179	25	4197.6		High			
179	26	4397.4		High			
179	27	4597.2		High			
179	28	4800.2		High			
179	29	4997.2		High			
179	30	5196.1		High			
179	31	5301.7		High			
179	32	5343.9		High			
181	14	1794.1				Low	

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
181	26	4197.5				Low	
181	31	5195.6			Low		
183	4	195.9	High				
184	28	4796.8			Low		
185	14	2195.6				Low	
185	15	2396.5				Low	
185	16	2593.7				Low	
186	24	3995.7				High	
187	25	4396.6		High			
187	26	4596.4		High			
189	14	2196.9				Low	
189	23	3995				Low	
192	13	1995.4		0/-9			0.0 vs. -9.0?
192	28	4997.1			Low	Low	Si and O2 look Ok.
192	30	5400.9			Low	Low	Si and O2 look Ok.
193	14	1994.1				Low	
193	28	4798	High				
194	9	245.2	High				
196	2	47	Low				Does not agree with CTD Oxy.
196	27	4796	High				
197	2	46	Low				Does not agree with CTD Oxy.
197	14	2195.3				Low	
197	28	4995.8				Low	
197	31	5549.4				Low	
198	2	45.7	Low				Does not agree with CTD Oxy.
198	6	594.5	High	High		Low	
198	7	794.2	High	High		Low	
198	8	996.2	High				
198	28	4997.3			Low	Low	
199	2	45.2	Low				Does not agree with CTD Oxy.
200	2	47	High				Does not agree with CTD Oxy.
200	25	4198.3				Low	
200	26	4395.7				Low	
200	28	4796.9				Low	
200	31	5399.6				Low	
200	32	5482.8				Low	
201	2	46	Low				Does not agree with CTD Oxy.
201	28	4797.6			Low	Low	
201	29	4997.8				Low	
201	30	5198.8			Low	Low	
202	2	46.6	Low				Does not agree with CTD Oxy.
203	2	46.7	Low				Does not agree with CTD Oxy.
203	14	2195.7				Low	
203	25	4396.1	High				

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
203	31	5346.7			Low		
204	2	46.2	Low				Does not agree with CTD Oxy.
205	2	46.6	Low				Does not agree with CTD Oxy.
205	28	4596.4			Low		
205	30	4998.8			Low		
206	24	3996.4				High	
206	31	5098.3			Low		
207	19	2795.1				Low	
207	21	3196.6				High	
207	25	3997.3				High	
207	29	4596.1		Low			
208	2	46	Low				Does not agree with CTD Oxy.
208	25	3995.8				High	
208	28	4396.8			Low	Low	
208	30	4796.8			Low	Low	
209	1	43.5	Low				Does not agree with CTD Oxy.
209	2	46.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
210	2	46	Low				Does not agree with CTD Oxy.
211	17	2995.3			High		All at one depth.
211	23	2996.4			High		
211	27	2996.9			High		
211	29	2996.1			High		
211	32	2996.6			Low		
212	2	46.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
212	12	1595.7			High		
212	17	2396.1			Low		
212	23	3596.4			Low	Low	
212	32	5025.5			High		
213	2	47.5	Low				Does not agree with CTD Oxy.
213	14	1795			High		
213	19	2795			High		
213	20	2995.6			High		
213	21	3196.2			High		
213	23	3596.1			Low		
213	31	4948.3				Low	
214	2	45.9	Low				Does not agree with CTD Oxy.
215	27	3996.8	Low				
217	16	1995.2	High				vs.Theta
217	19	2595.6	High				
222	24	3596.8			Low		
222	26	3996.5			Low		
222	28	4296.5			Low		
222	30	4356.4			Low		
229	22	3595.8	High				

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
230	2	46.3	Low				
231	2	46	Low				
232	2	45.6	Low				
233	2	45.6	Low				
234	2	46.1	Low				
234	13	1794.9		Low			
234	21	3197.1				Low	
234	23	3596				Low	
234	28	4596.5				Low	
235	18	2595.3			Low		Poor duplicate.
235	21	3197.1			Low		
235	24	3796.3			Low		
235	30	4879			Low	Low	
236	2	46.3	Low				Does not agree with CTD Oxy.
236	23	3597.2				High	
236	29	4746.7	High				vs. Theta
236	30	4810.5	High				Does not agree with CTD Oxy.
237	2	46.1	Low				Does not agree with CTD Oxy.
237	18	2795.7		0/-9			0.0 vs. -9.0?
238	2	46.4	Low				Does not agree with CTD Oxy.
238	21	2994				Low	
238	30	4696.2			Low		
239	1	3.8	High				Does not agree with CTD Oxy.
240	5	265.7			Low		
240	14	1995.5			Low		
240	15	3595.8			High		
241	2	44.5	High				Does not agree with CTD Oxy.
242	2	46.5	Low				Does not agree with CTD Oxy.
243	3	46.8	Low				Does not agree with CTD Oxy.



## **A14 Data Quality Evaluation: Nutrients and dissolved oxygen.**

(Joe C. Jennings, Jr and Louis I. Gordon)

1999 AUG 11

### **Overall impressions:**

The A14 section is a meridional section along ca. 9°W, running from the coast of Africa south to 45°S. The section is to the east of the Mid-Atlantic Rise, crossing the Guinea and Angola basins and ending in the Cape basin. It consists of stations 1 – 107. Dissolved oxygen, nitrate, phosphate, and silicate were determined, but nitrite is not separately reported. The column labeled “NITRAT” in the “.HYD” file should be relabeled to reflect the fact that it is really “N+N”. In most of the water column the difference between “N+N” and nitrate is negligibly small, so the lack of nitrite data doesn’t seriously compromise the utility of this data set.

Overall, the data quality appears to be very high and the initial QC checking by the data originators caught the vast majority of the questionable data. A considerable number of the dissolved oxygen values were flagged by the data originators, apparently on the basis of poor agreement with the CTD oxygen rather than problems obvious on vertical profiles or oxygen/theta plots. We agreed with flagging some of these as questionable, but think the data originators may have been over zealous in some of their flagging. Most of the oxygen samples flagged as questionable were from the upper water column where there are strong gradients and the poor fit with the CTD oxygen sensor may be due to the lag time of the sensor response more than to the bottle oxygen sampler. The depth range or effective sampling position of the rosette bottles relative to the CTD oxygen sensor might also be a factor.

### **Comparisons with other WOCE cruises:**

A14 crosses the A08 and A10 zonal sections. We made very preliminary comparisons of the data at the intersections of A14 with A10 and A08. (We have been funded separately to do a detailed examination of WOCE line crossings that is presently underway.)

#### **A14/A08:**

There are consistent and substantial offsets between the A14 and A08 station data where the two sections cross at ca 9°W and 11.5°S. The A14 silicate, nitrate, and dissolved oxygen are all higher than the A08 throughout most of the water column. (Phosphate was not reported in the A08 data.) Below 2000m, where the vertical gradients of oxygen and nitrate are small, the offset is ca. 1.5  $\mu\text{M}/\text{kg}$  in nitrate and 15 – 19  $\mu\text{M}/\text{kg}$  in oxygen. The silicate difference is ca. 2  $\mu\text{M}/\text{kg}$  in the deep and bottom waters. A similar difference was observed between the A08 and the A15 sections.

#### **A14/A10:**

The A14 and A10 nutrient and oxygen data largely overlap. Below 2500 m, the A14 nitrate and phosphate data is slightly lower than the A10 data. The A14 nitrate is ca 0.5 – 0.7  $\mu\text{M}/\text{kg}$  lower than the A10 nitrate, while the phosphate is ca 0.04 – 0.08  $\mu\text{M}/\text{kg}$  lower. There are no clear differences in the deep silicates or oxygen. A14 stations 75

and 77 have slightly (0.6 µM/Kg) higher silicates than the A10 stations, but A14 stations 76 and 78 agree well with the A10 data.

A complete listing of flagged data is appended below:

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
1	2	21.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
2	2	21.3	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
3	1	0.9	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
3	2	22	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
4	1	1.1	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
4	2	21.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
5	1	21.7	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
5	3	71.2	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
5	4	95.6	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
5	11	595.8	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
6	1	1.8	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
7	2	46.9	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
7	16	1845.9	Low				
7	17	1995.6	Low				
8	3	31.7	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
9	2	46	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
10	6	396.6	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
11	17	2846.7		High			
11	26	4395.6		High			
12	3	96.8	Low				
13	15	2586.6	High				
13	27	4797	High				
13	28	4997.3	High				
14	27	4601.7	High				
14	29	4898.3	High				
15	27	4796.9	High				
17	2	46.9	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
17	19	2796	High				
21	2	44	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
21	3	66.9	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
21	6	595.4	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
22	1	3.7	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
22	2	46.6	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
23	2	30.3	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
24	2	47.4	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
25	9	495.4	High				
25	10	596	High				
26	9	495.8	High			Low	

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
27	3	95.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
28	7	295.6	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
29	3	95.1	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
30	1	3.6	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
32	3	47	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
32	4	72.5	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
32	5	115.9	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
32	12	795.7	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
33	3	70.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
33	4	96.5	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
34	3	97.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
34	4	145.1	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
35	8	596.7	High				
35	9	596.7			Low		
36	3	96.9	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
36	12	895.1	High				
38	3	128.1	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
39	3	146.2	Low				All NUTs look the same as next Btl. down.
40	3	95.3	High				
41	3	97	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
41	4	171.7	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
41	12	794.5	Low				
42	3	95.2	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
43	3	96.7	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
43	15	1369.7	Low				
44	3	97.6	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
44	8	396.3	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
44	10	596.3	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
46	3	68.1	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
46	25	2854.7	High				vs Theta
48	2	27.2	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
49	5	71	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
49	6	96.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
49	7	146.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
50	2	47.1	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
51	2	47.4	Low				vs Theta
60	1	3.4	High				
60	25	3595.7		Low			
62	11	694.5	High				
65	3	96.3	High				vs Theta
67	21	2595.8	High				No feature in nutrients.
72	5	196.1	Low	High	High	High	
72	8	496.8	Low				
73	1	3.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor

Station	sample	Pressure	O2	Si	NO3	PO4	Comments
73	2	36.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
75	19	1995.8	High				
76	1	4.1	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
76	2	3.9	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
77	10	697.6	High				No feature in nutrients.
78	13	1194.4		High	Low	Low	
80	11	696.1	Low				No feature in nutrients.
80	14	1195.3	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
81	2	57.3	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
85	4	147.1	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
86	2	46.7	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
86	3	120.6	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
87	2	51.7	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
87	3	96.6	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
88	5	96.8	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
90	6	296.5	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor
92	4	395.6	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
94	11	695.4	High				Does not agree with CTD oxygen sensor
96	5	195.2	Low				vs Theta
96	6	296.1	Low				vs Theta
96	7	295.3	Low				vs Theta
106	10	695.4	Low				Does not agree with CTD oxygen sensor

## WHPO-SIO Data Processing Notes

Line	Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
a14	04/01/97	Arhan	DOC	Submitted hard copy in French
a13/a14	05/18/98	Arhan	CTD/BTL/SUM	Submitted for DQE
				CTDPRS CTDTMP CTDSAL CTDOXY THETA SALNTY OXYGEN NITRAT PHSPHT SILCAT PH ALKALI TCARBN CFC-12 CFC-11 TRITUM HELIUM DELHE3 NEON
a14	07/09/98	Diggs	CTD/BTL/SUM	Website Updated
a13	08/11/99	Jennings-Jr.	NUTs/OXY	DQE Report Submitted to WHPO-SIO
				I put the file A13-q2.HY2 in your INCOMING directory. There should also be a WORD97 .DOC file with a summary of the nutrient and dissolved oxygen DQE comments.
a13/a14	11/15/99	Buck	DOC	Website Update; pdf version online
a13/a14	05/12/00	Arhan	CTD/BTL	Data NonPublic; Future Release Date
				This message is about the inclusion of the A13 and A14 data (CTD and BTL) in the WOCE Version 2.0 CD-ROM, for which you recently contacted H. Mercier (A14) and myself (A13).  Our intention was to release these data in a few months (next September). We therefore agree to have them included in the CD- ROM, as this will probably not be distributed before the end of the summer. Can we ask you, however, to keep the status of the data as non public on the WHPO server in the mean time? We thank you for sending us confirmation that this is possible.  Our keeping these data non public until next september has not been related to the progression of the WHPO work that you mention in your last message: It has been rather dictated by the slower- than-planned progression of our own scientific analyses!
a13	07/05/00	Huynh	DOC	Website Updated txt version online
a13/a14	07/10/00	Huynh	DOC	Website Updated pdf, txt versions
				updated, online in French Both pdf and text docs have been updated and are online. (doc is in french, additional report is in english)
a13	08/23/00	Uribe	NUTs/OXY	Jennings' DQE Data put in new dir.
				Moved A13-q2._hy2 from /usr/export/ftp-incoming.2000.14.02/Data was received on August 11, 1999. Time stamp in file is 19980630SA. Same date is on the online data. No relevant email was found. (see Jennings: 8/11/98) Path is atlantic/a13/original/1998.06.30_HY2_SA.
a13/a14	11/16/00	Memery	CFCs	Data are Public
				I would like that the CFC data of the A13 and A14 (as well as the A17, which, from what I have been told, are still not available!!) cruises were entirely open to any user interested.
a13/a14	11/21/00	Uribe	SUM	Submitted
				Files were found in incoming directory under whp_reports. This directory was zipped, files were separated and placed under proper cruise. All of them are sumfiles.

## WHPO-SIO Data Processing Notes

Line	Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
a13/a14	01/10/01	Arhan	CTD/BTL	Data are Public
		<p>A few days ago, I received this message from B. Klein, who apparently could not read the A13+14 data on the WHPO CD rom, version 2. I have not checked myself, but this is surprising, as I wrote you last spring that they could be made available in version 2 (mail exchange of May 12th). Being public on the CD rom, they can naturally also be made available on the WHPO webb site.</p> <p>I would be grateful if you could check that these data are now public at the WHPO.</p>		
a14	01/14/01	Diggs	CTD/BTL	Website Updated, Data Public
		All data have been decrypted and made public on our website.		
a13/a14	01/15/01	Swift	CTD/BTL	Data are Public
		Michel Arhan reminds me (in an email which I will forward separately) that we are overdue in making these data public on our web site. I presume we will make it so.		
a13	01/16/01	Diggs	CTD/BTL	Website Updated; Data Public
		All data have been decrypted and made public on our website.		
a13/a14	06/27/01	Uribe	CTD	Website Updated; Exchange File Added
		CTD exchange files were put online.		
a13/a14	07/30/01	Diggs	BTL	Website Updated; Exchange File Added
		Exchange file for bottle data produced and placed online.		
a13	07/31/01	Diggs	CFCs	Update Needed
		<p>Alex Kozyr alerted me to the problem with the flags for the Carbon params and I couldn't come to any clear resolution about their origins. He thinks that perhaps they came from Parilla, but not for sure. In any case, we're remerging the CFCs with the original bottle file and re-checking the flags carefully. Then, this file goes off to Alex to aid in the analysis of the TCARBN (and cousins). Once we get Alex's data back, we'll have a new file.</p>		
a14	08/24/01	Bartolacci	CO2/CFC	Update Needed
		<p>CFC's must be remerged due to problem with QUALT flags, The following information was submitted by S. Diggs for A13 and is already in the data base, but also covers A14</p> <p>Alex Kozyr alerted me to the problem with the flags for the Carbon params and I couldn't come to any clear resolution about their origins. He thinks that perhaps they came from Parilla, but not for sure. In any case, we're remerging the CFCs with the original bottle file and re-checking the flags carefully. Then, this file goes off to Alex to aid in the analysis of the TCARBN (and cousins). Once we get Alex's data back, we'll have a new file.</p>		

## WHPO-SIO Data Processing Notes

Line	Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
a14	11/29/01	Millard	CTD	DQE Nearly Complete
		I hope it's possible to get an extension on my DQE contract. The current funds didn't arrive until late June 2001. I've finished or nearly finished checking over & writing up 3 of the 5 datasets we talked about QCing- (A13 (submitted) , A14, & A23). Cruise A17 is 2 legs with 235 stations & will take more time. Between X-mas holidays & a vacation in mid-Jan., I probably can not finish A17 until sometime in late Feb. 2002. Are there any more datasets to be QCed? I may have a little time available for DQEing one more cruise with money remaining.		
a13	11/21/01	Millard	CTD	DQE Report rcvd @ WHPO
		I used WORD 9.0 on a PC to create.		
a14	12/10/01	Millard	CTD	DQE Report rcvd @ WHPO
a14	12/19/01	Diggs	CTD	Website Updated; Exchange files updated
		CTD Exchange files re-made with new version (v1.0f) of make_exctd.pl. Corrects lat/lon problem. All files checked with JOA3.0, and placed on website.		
a13/a14	12/19/01	Tibbetts	DOC	Website Updated pdf, txt versions online
		New English pdf and text files online.		
a13&14	01/23/02	Kozyr	CO2	online data are preliminary, not from CDIAC
		The numbers for CO2 parameters you have in the A13/A14 files are not from CDIAC. These are the raw data may be from CS. I received the final Co2 data from 3 differens PI just late last year right before my cruise. During the cruise I had chance to work on the co2 data and they are now in a good shape and waiting the hydrographic data with right quality flags. As soon as I get the correct hydro data I will merge the co2 data into the file and will send you the final file. If you look at the data files for both A13 and A14 sections on your web area you will see that even without CO2 parameters all flags do not correspond with the values.		
a13/a14	01/23/02	Anderson	CFCs	Data Need to be merged
		In the data history for a13 and a14 on Aug. 24, 2001 Danie said that the CFC's needed to be remerged. This was obviously not done since the time stamp on the online files is my 1998 reformat. Are there new CFC's to be remerged or does my correcting the QUALT flags solve that problem? If they need to be remerged, where are the files? I can do that also.		
a13/a14	01/23/02	Diggs	CFCs	Data Need to be merged
		Looks like the newer CFCs will come from Alex Kozyr. Once we get the corrected bottle file (NUTS) on the site, Alex will take care of the rest.		



## WHPO-SIO Data Processing Notes

Line	Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
a13/a14	01/23/02	Bartolucci	CFCs	Data Need to be merged
		<p>Hi Sarilee- That note from me in the data history for A13/A14 was just submitting a quote from Steve. At the time he thought that arose from CFC data/flags sent by Parilla. It is unclear at this time if Parilla was ever queried on this and asked for new data. I think not. The ball was dropped on this one over the summer when Steve couldn't confirm this info with Alex, (Alex was moving offices and then out to sea until the end of the year). Also, your last date stamp precedes this inquiry, so if the problem originated from that work, this shouldn't matter.</p> <p>So, bottom line is that I don't think we ever got new data to be merged. I'm thinking you should proceed as you were, but obviously Steve should be asked... Steve? Does this sound about right? If it doesn't ring a bell, I'll come thru my emails one more time.</p> <p>And thanks, Sarilee for taking care of this. I'll let Alex know we're working on it and the file will be to him soon.</p>		
a13/a14	01/24/02	Anderson	BTL	Data Reformatted
		<p>(ctdprs, ctdtmp, ctdsal, ctldoxy, theta, salnty, oxygen, silcat, nitrat, phspht, cfc-11, cfc-12, tritium, helium, delhe3, neon, tcarbn, alkali, ph) As noted by Alex Kozyr the QUALT1 flags were not correct. Went back to the original data file ...a13/original/FROM_FRANCE and reformatted putting the QUALT1 flags with their correct, I hope, parameters.</p>		
a13/a14	01/24/02	Anderson	BTL	Exchange File Created
		<p>Created exchange file for a14 bottle data. File is in ...atlantic/a14 and needs to be linked to the web page.</p>		
a13/a14	01/25/02	Bartolucci	BTL	Website Updated; Exchange File Added,
		<p>The newly created Exchange file for this cruise has been linked to the website. Index page has been edited to reflect the Q1 flag correction and A. Kozyr has been notified that these files are now available.</p>		
a13/a14	01/25/02	Diggs	CO2	Problems with qual flags corrected
		<p>Alex, Sarilee has corrected the problems with the flags on the original bottle files for A13/A14. These data should be ready for and the CO2 parameters later today. I _think_ that we have everything sorted out here.</p>		
a13/a14	01/31/02	Kozyr	TCARBON	Final Data Submitted to WHPO-SIO
		<p>I have put 3 data files in WHPO ftp INCOMING area. These files are the final CO2-related data and quality flags for WOCE sections A14 (L'ATALANTE 35A3CITHER3/1), A13 (L'ATALANTE 35A3CITHER3/2), and SR03/S04 (P12, 09AR9404_1).</p>		



## WHPO-SIO Data Processing Notes

Line	Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
a14	02/07/02	Muus	TCARBN/ALK	merged into BTL, new Exchange file
		<p>Merged TCO2, Alkalinity and pH into web file. New woce format and exchange files on-line.</p> <p>Notes on A14 merging Feb 7, 2002 D.Muus</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Merged TCARBN, ALKALI and PH from: /usr/export/html-public/data/onetime/atlantic/a13/original/2002.01.31._A13- a14_CO2_A-KOZYR/a14co2.txt into A14 bottle file from web (20020123WHPOSIOSA) [a14/original linked to a13/original]</li> <li>2. Used QUALT1 codes for QUALT2.</li> <li>3. Made new exchange file for Bottle data.</li> <li>4. Checked new bottle file with Java Ocean Atlas.</li> </ol>		
a13	02/07/02	Muus	TCARBN/ALK	merged into BTL, new Exchange file
		<p>Merged TCO2, Alkalinity into web file. New woce format and exchange files on-line.</p> <p>Notes on A13 merging Feb 7, 2002 D.Muus</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Merged TCARBN, ALKALI and PH from: /usr/export/html-public/data/onetime/atlantic/a13/original/2002.01.31._A13- a14_CO2_A-KOZYR/a13co2.txt into A13 bottle file from web (20020123WHPOSIOSA)</li> <li>2. Used QUALT1 codes for QUALT2.</li> <li>3. PH listed in both old bottle file and new co2 file but with all data values = -9.000 and quality code 9s. DOC file indicates pH taken by same group as alkalinity.</li> <li>4. Made new exchange file for Bottle data.</li> <li>5. Checked new bottle file with Java Ocean Atlas.</li> </ol>		
a13	06/19/02	Klein	TR/NE/CFC	Updated Data & QUALT 2 Submitted
		<p>The whpo file was basically fine, but compared to our file 22 tritium values and 56 neon values were missing. I therefore included the tritium and neon values in the file I am sending you. The quality flags in byte 2 are updated for the tracers. CFC data are from the french, they were notified about changes in quality flags.</p>		
a14	06/19/02	Klein	TR/NE/CFC	Updated Data & QUALT 2 Submitted
		<p>The whpo file was basically fine, but compared to our file 22 tritium values and 112 neon values were missing. I therefore included the tritium and neon values in the file I am sending you. The quality flags in byte 2 are updated for the tracers. CFC data are from the french, they were notified about changes in quality flags.</p>		

## WHPO-SIO Data Processing Notes

Line	Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
a13/a14	08/09/03	Kappa	DOC	<p>Updated PDF &amp; Text Cruise Reports</p> <p>Updated figs for both CTD DQE reports to improve readability and to make them load much more quickly.</p> <p>Updated WHPO-SIO Summary pages (paged 1-2)</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• combined a13 and a14 station tracks into one plot and added it to page one.</li><li>• clarified which Chief Scientists, legs, geographic boundaries, ports of call, numbers of stations, and begin-end dates belong to which line: a13 or a14.</li><li>• added contact info. for both Chief Scientists.</li><li>• added links between WHPO-SIO table of contents and appropriate locations within body of report.</li></ul> <p>Added full-page map with both a13 and a14 station tracks.</p> <p>Expanded links within PDF report and added color to make them more visible.</p> <p>Added links in PDF doc between PI-submitted table of contents and appropriate locations within body of report.</p> <p>Added these WHPO-SIO Data Processing Notes</p>