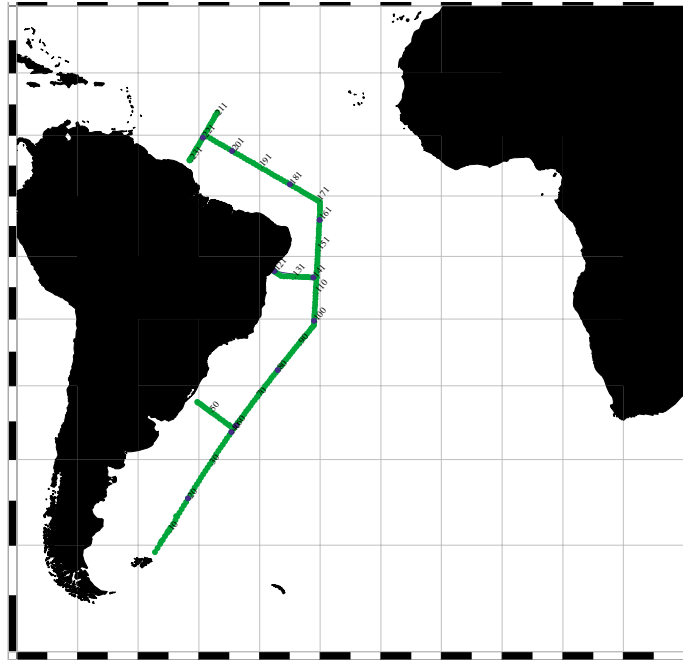


## A. Cruise Narrative: A17



### A.1. Highlights

#### WHP Cruise Summary Information

WOCE section designation	<b>A17</b>		
Expedition designation (EXPCODE)	<b>3230CITHER2_1-2</b>		
Chief Scientist(s) and their affiliation	<b>Laurent Mémer/LODYC</b>		
Dates	Leg 1: 1994.01.04 – 1994.02.13 Leg 2: 1994.02.17 – 1994.03.21		
Ship	MAURICE EWING		
Ports of call	Leg 1: Montevideo, Uruguay to Falkland Islands to Salvador de Bahia, Brazil Leg 2: Salvador de Bahia to Cayenne to Fort de France		
Number of stations	Leg 1: 117 Leg 2: 118		
Geographic boundaries of the stations	57°13.62'W	13°39.74'N	29°59.98'W 50°42.31'S
Floats and drifters deployed	none		
Moorings deployed or recovered	none		

#### Contributing Authors

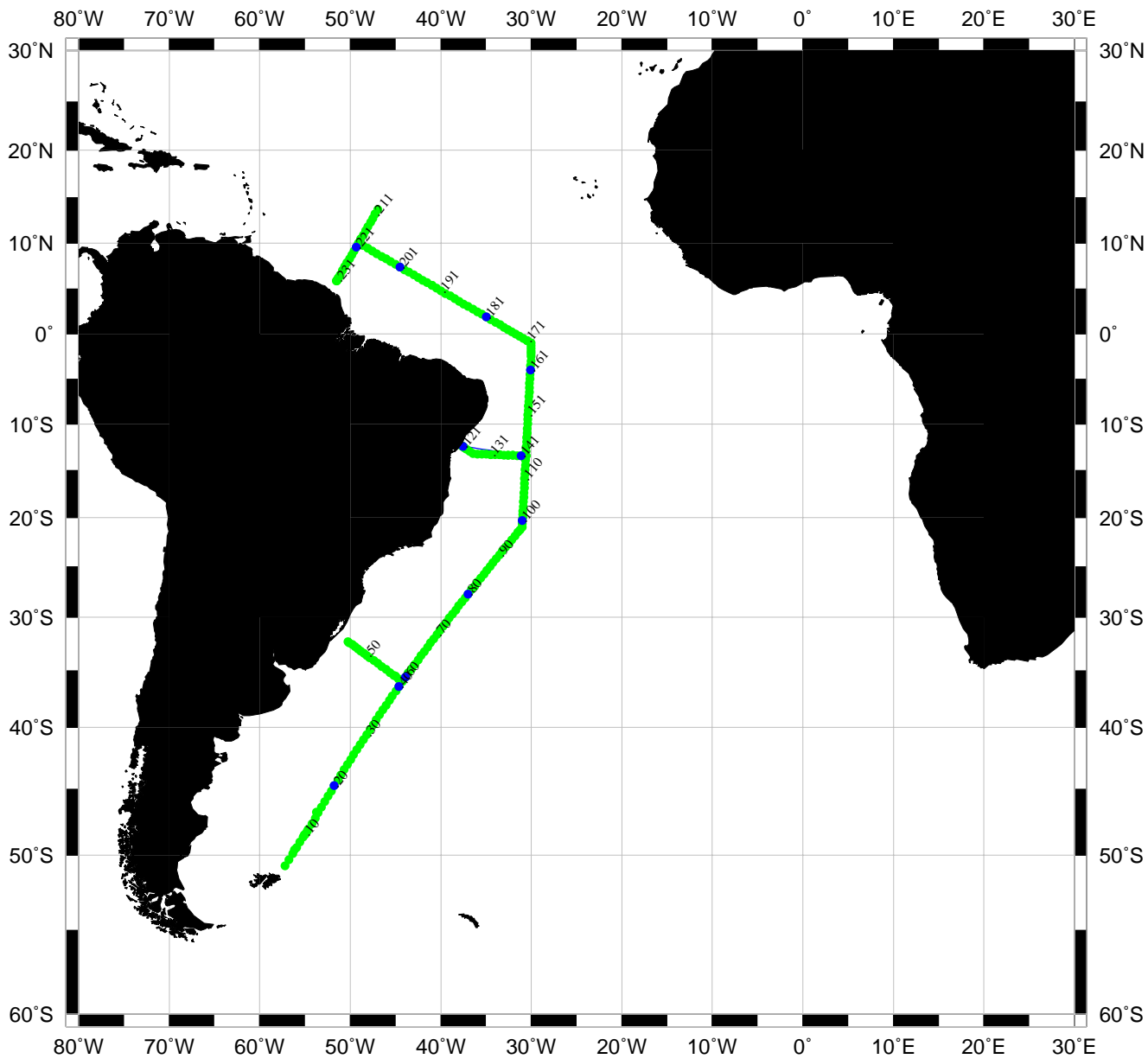
*André Billant, Pierre Branellec, C.G. Castro, Xosé Antón Alvarez-Salgado, Marie-José Messias, Laurent Memery, Linda S. Bingle, Linda Arlen, Aida F. Ríos, Gabriel Rosón*

## 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="#">WHPO</a> <a href="#">PI</a> )	CTD - pressure
Description of stations	CTD - temperature
Description of parameters sampled	CTD - conductivity/salinity
Bottle depth distributions <a href="#">Leg 1</a> <a href="#">Leg 2</a>	CTD - dissolved oxygen
	<b>Bottle Data</b>
	Salinity
	Oxygen
Principal Investigators for all measurements	Nutrients
Cruise Participants	CFCs
	Helium
Problems and goals not achieved	Tritium
Other incidents of note	Radiocarbon
	CO <sub>2</sub> system parameters
<b>Underway Data Information</b>	Other parameters
	<b>DQE Reports</b>
Navigation	
Bathymetry	
Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP)	CTD Leg 1 <a href="#">Leg 2</a>
Thermosalinograph and related measurements	S/O <sub>2</sub> /nutrients
XBT and/or XCTD	
Meteorological observations	
Atmospheric chemistry data	
	<b>Data Processing Notes</b>

# Station locations for A17



Produced from .sum file by WHPO-SIO

Laboratoire de Physique des Océans  
Unité mixte de Recherche  
CNRS/IFREMER/Université de Bretagne Occidentale

**Campagne CITHER-2**  
N/O MAURICE EWING (4 janvier-21 mars 1994)

Recueil de données

**Volume 1: Mesures "En route" Paramètres Météorologiques,  
Bathymétrie et Courantométrie Doppler,**

LPO (96-01)

**Volume 2: CTD-O<sub>2</sub>;**

LPO (95-04)

**Volume 3: Traceurs Géochimiques;**

LPO (96-02)



par  
Le Groupe CITHER-2

Organismes et laboratoires maîtres d'oeuvre:

LODYC (CNRS-ORSTOM-UPMC)

LPO (CNRS-IFREMER-UBO)

IIM/Vigo

LMCE (CEA)

BPNL/Sequim

Rapport Interne



## Résumé

De janvier à mars 1994 s'est déroulée la campagne CITHER 2 du programme WOCEFrance, dans le but d'étudier les écoulements le long du bord Ouest de l'Océan Atlantique Sud. Les paramètres hydrologiques et géochimiques requis par le Programme Hydrologique de WOCE (WHP) ont été mesurés de la surface au fond, à 235 stations situées le long d'une radiale quasi-méridienne allant de 52°S à 10°N à environ 600 km du talus continental et, transversalement à cette radiale, le long de trois segments allant jusqu'au talus continental à environ 35°S, 13°S, et 10°N. Ce rapport, qui est le premier des trois recueils de données CITHER 2, contient une brève description générale du programme CITHER et de la campagne CITHER 2, suivie d'une présentation des paramètres «en route» (paramètres météorologiques, bathymétrie et courantométrie Doppler de coque) enregistrés pendant la campagne. Les résultats des autres paramètres (données bathysonde CTD-O<sub>2</sub> et traceurs géochimiques) sont rassemblés dans les volumes 2 et 3.

## Summary

From January to March 1994 the cruise CITHER 2 from the WOCE-France programme took place with the purpose of estimating and analyzing the oceanic volume transports in and out of the western boundary layer of the South Atlantic Ocean. The hydrologic and geochemical parameters of the WOCE Hydrographic Programme (WHP) were measured at 235 top to bottom stations along a quasi-meridional line from 52°S to 10°N at about 600 km from the continental slope and, perpendicular to this line, along three segments joining the continental slope at about 35°S, 13°S, and 10°N. This report, which constitutes volume 1 of the CITHER 2 data report, contains a brief general description of the CITHER programme and CITHER 2 cruise, followed by a presentation of the underway parameters (meteorological parameters, bathymetry, and shipborne Acoustic Doppler Current Profiler) recorded during the cruise. Results for the other parameters (CTD-O<sub>2</sub> data and geochemical tracers) are gathered in volumes 2 and 3.

## **SOMMAIRE (Volume 1, Mesures "En route")**

- I Le Groupe CITHER 2**
- II Contributions à l'acquisition des données-et à la rédaction de ce rapport**
- III Le programme CITHER**
- IV Présentation de la campagne**
  - 1 Objectifs de **CITHER 2**
  - 2 Déroulement de la campagne
  - 3 Résumé des stations
  - 4 Travaux
  - 5 Contenu des recueils de données
  - 6 Participants à la campagne
  - 7 Remerciements
- V Mesures en continu à bord du MAURICE EWING  
(Paramètres météorologiques et bathymétrie)**
  - 1 Mesures
  - 2 Traitements
- VI Mesures de courants avec le profileur Dopple**
  - 1 Introduction
  - 2 L'ADCP
  - 3 Acquisition des données
  - 4 Traitements des données
  - 5 Erreurs possibles sur les mesures
  - 6 Fichiers ASCII générés
  - 7 Tracés finaux
- VII Surface pCO<sub>2</sub>**

**Table des Matières (Volume 2, CTD-O<sub>2</sub>)**

- I Le Groupe CITHER 2**
- 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
  - 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 2*
    - 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 Acknowledgments
  - 9 Bibliographie

**TABLE DES MATIÈRES (Volume 3, Traceurs Géochimiques)**

- I LE GROUPE CITHER 2**
- II CONTRIBUTIONS À L'ACQUISITION DES DONNÉES GÉOCHIMIQUES ET À LA RÉDACTION DE CE RECUEIL**
- III MESURES DE SALINITÉ ET D'OXYGÈNE DISSOUS**
  - 1 SALINITÉ
    - 1.1 *Précautions de prélèvements*
    - 1.2 *Analyse des échantillons*
      - 1.2.1 Mode opératoire pour la standardisation du salinomètre
      - 1.2.2 Mode opératoire pour l'analyse des échantillons
      - 1.2.3 Déroulement des séries d'analyse pendant la campagne
    - 1.3 *Répétabilité des mesures*
  - 2 OXYGÈNE DISSOUS
    - 2.1 *Technique d'échantillonnage*
    - 2.2 *Analyse des échantillons*
      - 2.2.1 Mode opératoire
      - 2.2.2 Précautions particulières
        - 2.2.2.1 *Volumétrie*
        - 2.2.2.2 *Concentration des réactifs*
        - 2.2.2.3 *Contrôles des réactifs pendant la campagne*
          - a) *Détermination du blanc d'analyse*
          - b) *Détermination de la normalité du thiosulfate*
      - 2.2.3 Détermination du taux d'oxygène dans les échantillons
    - 2.3 *Unités d'expression de l'oxygène*
    - 2.4 *Répétabilité des mesures*
  - 3 VÉRIFICATION DES RÉSULTAIS
  - 4 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES
- IV MESURES DE SELS NUTRITIFS**
  - 1 SAMPLING PROCEDURE
  - 2 EQUIPMENT AND METHODS
    - 2.1 *Methods*
    - 2.2 *Calibration*
    - 2.3 *Data acquisition*
  - 3 PRECISION
    - 3.1 *Analytical error. Duplicate analyses*
    - 3.2 *Sampling error Duplicate samples*
    - 3.3 *Consistency of measurements. Quality control*
  - 4 COMPARISON BETWEEN CITHER 2 STATIONS
  - 5 COMPARISON WITH HISTORICAL DATA
  - 6 REFERENCES

**TABLE DES MATIÈRES (Volume 3, Traceurs Géochimiques, continued)**

- V MESURES DES CHLOROFLUOROMÉTHANES ("fréons")**
- 1 PRÉCAUTIONS D'INSTALLATION ET PRÉPARATION DU MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT
  - 2 ÉQUIPEMENT ET TECHNIQUE
  - 3 CALIBRATIONS ET STANDARDS
  - 4 SUIVI DES TENEURS ATMOSPHÉRIQUES
  - 5 ÉVALUATION DE LA PART DE CONTAMINATION DES BOUTEILLES ET LIMITE DE DÉTECTION
  - 6 PRÉCISION DES MESURES
  - 7 VALIDATION
  - 8 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES
- VI PARAMÈTRES DU SYSTÈME CARBONIQUE**
- 1 TOTAL INORGANIC CARBON MEASUREMENTS
    - 1.1 *Equipment and Techniques*
    - 1.2 *Calibration and Corrections*
    - 1.3 *Precision*
    - 1.4 *References*
  - 2 pH AND ALKALINITY MEASUREMENTS
    - 2.1 *Equipment and Techniques*
      - 2.1.1 pH
      - 2.1.2 Alkalinity
    - 2.2 *Calibrations and Corrections*
      - 2.2.1 pH<sub>15</sub>
      - 2.2.2 Alkalinity
    - 2.3 *Preisions*
      - 2.3.1 pH<sub>15</sub>
      - 2.3.2 Alkalinity
      - 2.3.3 Error transmission to pCO<sub>2</sub> and TIC
    - 2.4 *Validation of results pH<sub>15</sub> and alkalinity*
    - 2.5 *References*
  - 3 INTERNAL CONSISTENCY CARBONATE SYSTEM MEASUREMENTS
    - 3.1 *References*
  - 4 SURFACE pCO<sub>2</sub>
    - 4.1 *Calculation and distribution of surface pCO<sub>2</sub>*
    - 4.2 *Validation of results*
    - 4.3 *References*
  - 5 TOTAL ORGANIC CARBON MEASUREMENTS
    - 5.1 *Equipment and Technique*
    - 5.2 *Calibration*
    - 5.3 *Precision*
    - 5.4 *Distribution of TOC and validation of results*
    - 5.5 *References*

**First leg**

JAN.04: departure from Montevideo (point A) towards East-South East to get 50 liters of nutrient free surface waters needed for nutrient measurements, before going South (where there is n such nutrient free waters).

JAN.05: direction Argentina basin towards bottom depths larger than 6000m to test and wind the wire. Two tests stations in between.

JAN.08: direction Falklands Islands for the beginning of the main section.

JAN.10: beginning of the main South - North section by a "western" boundary subsection between the Falklands plateau (point B) and the abyssal plain of the Argentina basin. Closed station (down 15nm) according to the topography.

JAN.12: end the Falklands western boundary section and beginning of the "regular" section (spacing between stations = 3D 30 nm).

JAN.14-15: strong depression arriving during station 23. Work stopped during a day.

JAN.21: after station 41 (point C), direction towards Brazil (North West: point D).

JAN.23: beginning of the Port Alegre western boundary section towards East, with closed stations according to the bathymetry (line D-C).

JAN.26: end of the western boundary section (station 59) and new very strong depression. After major problems with the wire and the rosette, nothing done during almost two days.

JAN.31: station 72 at the Vema channel, between the Argentina basin and the Brazil basin. Because of the delay due to the two depressions, spacing between stations not decreased and kept at 30nm.

FEB.05-6: several "closed" stations (20 nm) near the Martin Vaz islands (very variable topography: point E).

FEB.10: station 115 (point F), last point before transit to Salvador de Bahia. Test stations 116 (at 3000 m for CFCs blanks) and 117 at the same position.

FEB.13: arrival at Salvador de Bahia (point G). End of the first leg.

**Second leg**

FEB.17: departure from Salvador de Bahia (after 4 days of Carnaval!) and beginning of the Salvador western boundary section, with very closed stations (line H-I).

after many problems with the rosette, end of the western boundary section two days late on the schedule (point F). Because of the problems, decision to stop in Recife (point I) to pick up a colleague coming from France.

FEB.24: last station (149) before transit to Recife.

FEB.26: back to station 150 to continue the main North South section.

FEB.28: at sta. 153, the first 500 m of the wire are cut, because of a bad reception of the CTD signal, which is getting worse and worse. After that operation, no more problems until the end of the cruise.

MAR.14: end of the main North-South section at station 210 (point K).

MAR.15: beginning of the last section between the Mid Atlantic Ridge and Cayenne (line L-K-M-N).

MAR.20: last station in front of Cayenne (station 235: point N).

MAR.21: end of the CITHER 2 cruise; beginning of the transit towards Fort de France (Martinique).

## I - Le Groupe CITHER 2

Le programme CITHER est l'une des contributions Françaises au 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 2 (figure I-1) était de réaliser la radiale A 17 du WHP, le long du continent sud-américain entre 52°S et 10°N, à une distance nominale du talus continental voisine de 600 km. Des radiales transverses ont également été réalisées jusqu'au talus continental, aux latitudes nominales 35°S, 13°S et 10°N. Cette campagne, qui s'est déroulée sur le Navire Océanographique MAURICE EWING (dans le cadre d'un échange de temps de navires entre la France et les Etats-Unis), a bénéficié d'une coopération étroite entre plusieurs laboratoires. La coordination en a été assurée par Laurent Mémery (CNRS/LODYC\*), également chef de mission des deux parties de la campagne. Aux plans technique et scientifique, les mesures des divers paramètres étaient sous la responsabilité des chercheurs dont les noms sont indiqués dans le tableau I-1 ci-dessous.

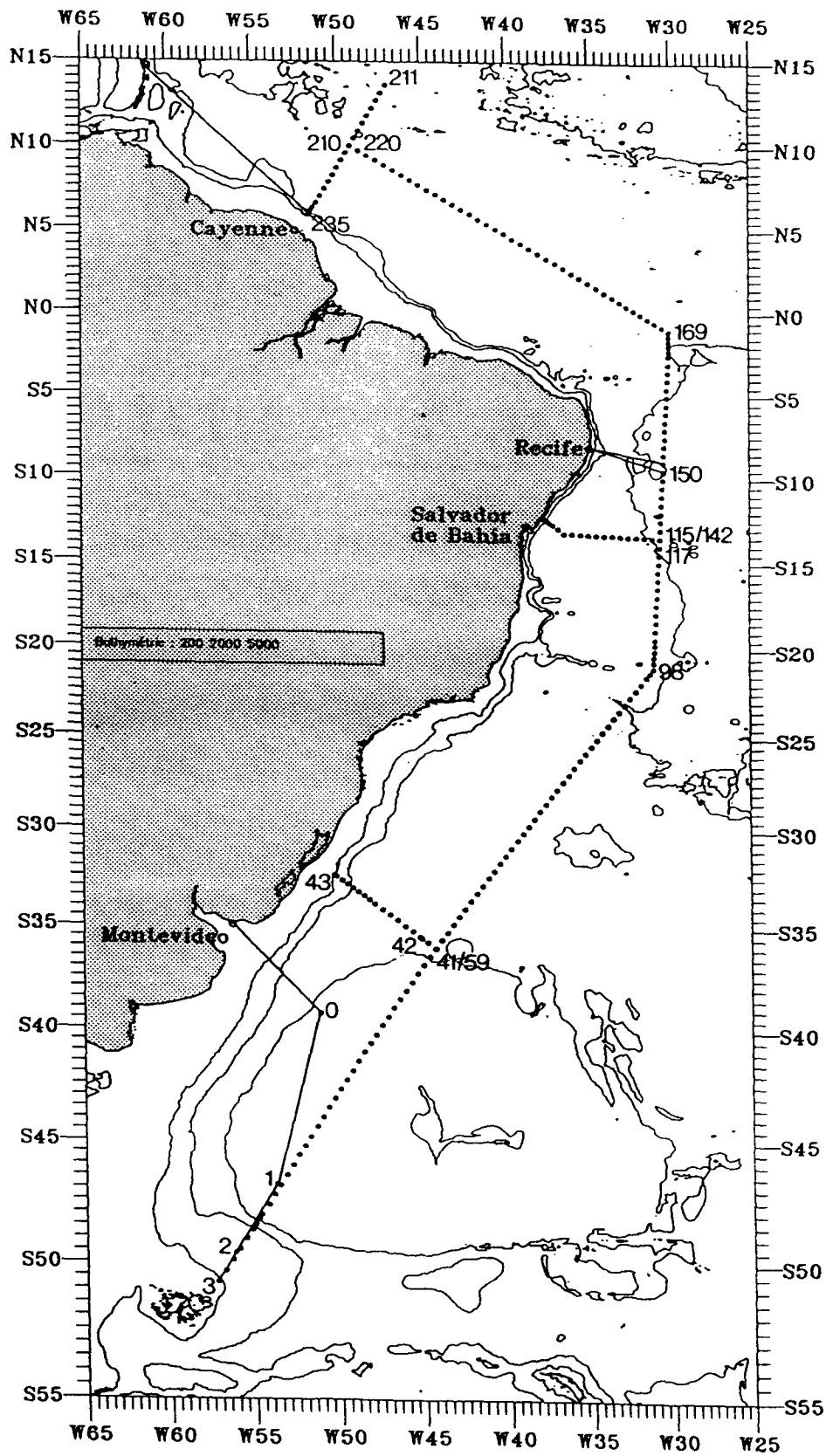
	<i>1ère partie</i>	<i>2ème partie</i>
	Montévidéo => Salvador de Bahia	Salvador de Bahia => Cayenne
Mesures d'hydrologie (bathysonde et prélèvements)	Michel Arhan (LPO/IFREMER*)	Herlé Mercier (LPO/CNRS*)
Analyses des sels nutritifs	Xosé Alvarez Salgado (IIM*/Vigo)	Xosé Alvarez Salgado (IIM*/Vigo)
Analyses des chlorofluorométhanés	Laurent Mémery (CNRS/LODYC)	Laurent Mémery (CNRS/LODYC)
Prélèvements Hélium 3/Tritium	Jean-Claude Dutay (LMCE*/Saclay)	Olivier Marti (LMCE*/Saclay)
CO <sub>2</sub> total	Linda Bingler (BPNL*/Sequim)	Linda Bingler (BPNL*/Sequim)
pH, Alcalinité	Aida Fernández Ríos (IIM*/Vigo)	Aida Fernández Ríos (IIM*/Vigo)

**Tableau I-1:** Chercheurs du groupe CITHER 2 responsables des divers types de mesures.

La campagne CITHER 2 a été financée par l'IFREMER\* et le CNRS\* à travers le Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat (PNEDC\*). L'IIM\* de Vigo (Espagne), le Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, et le BPNL\*/Sequim (USA) y contribuent également. Nous remercions les Commandants et l'équipage du Navire Océanographique MAURICE EWING pour leur concours précieux au cours de cette campagne.

\* La signification des acronymes utilisés dans le texte est donnée dans la partie II de ce rapport.

## CAMPAGNE CITHER 2 - Janvier / Mars 1994



**Figure I-1:** Carte des stations d'hydrologie/géochimie légère réalisées pendant la campagne CITHER 2.



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

Ce premier volume du recueil de données de la campagne CITHER 2 est consacré aux paramètres mesurés en continu par la centrale d'acquisition de paramètres scientifiques du MAURICE EWING (bathymétrie - vent - température de surface de l'eau de mer - pression atmosphérique - température de l'air - humidité relative), aux résultats de mesure de courant par ADCP de coque, aux mesures en continu du PCO<sub>2</sub>.

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

PRENOM	NOM	CONTRIBUTION	LABORATOIRE	PARTIE DE LA CAMPAGNE	
Michel	ARHAN	CITHER + ADCP	LPO	1	
David	CHIPMAN	PCO <sub>2</sub>	LDEO		
Nathalie	DANIAULT	Bathymétrie + Météo	LPO	1	
Catherine	HEMON	ADCP	LPO		2
Laurent	MEMERY	CITHER 2	LODYC	1	2
Herlé	MERCIER	ADCP	LPO		2

Ce rapport a été assemblé au Laboratoire de Physique des Océans à partir des éléments fournis par les contributeurs indiqués dans le tableau II-1. J. Le Gall et P. Le Bot ont assuré la frappe du texte et la préparation des figures.

Des copies de ce rapport ainsi que des volumes 2 et 3 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@ifremer.fr

Les significations des acronymes utilisés dans les tableaux 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
HM/Vigo:	Instituto de Investigaciones Marinas/Vigo (Espagne)
LMCE:	Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement
BNPL/Sequim:	B attelle Pacific Northwest Laboratories/Sequim (USA)
CEA:	Commissariat à l'Energie Atomique
LDEO:	Lamont Doherty Earth Observatory of Columbia University

### III -Le programme CITHER

(Michel Arhan)

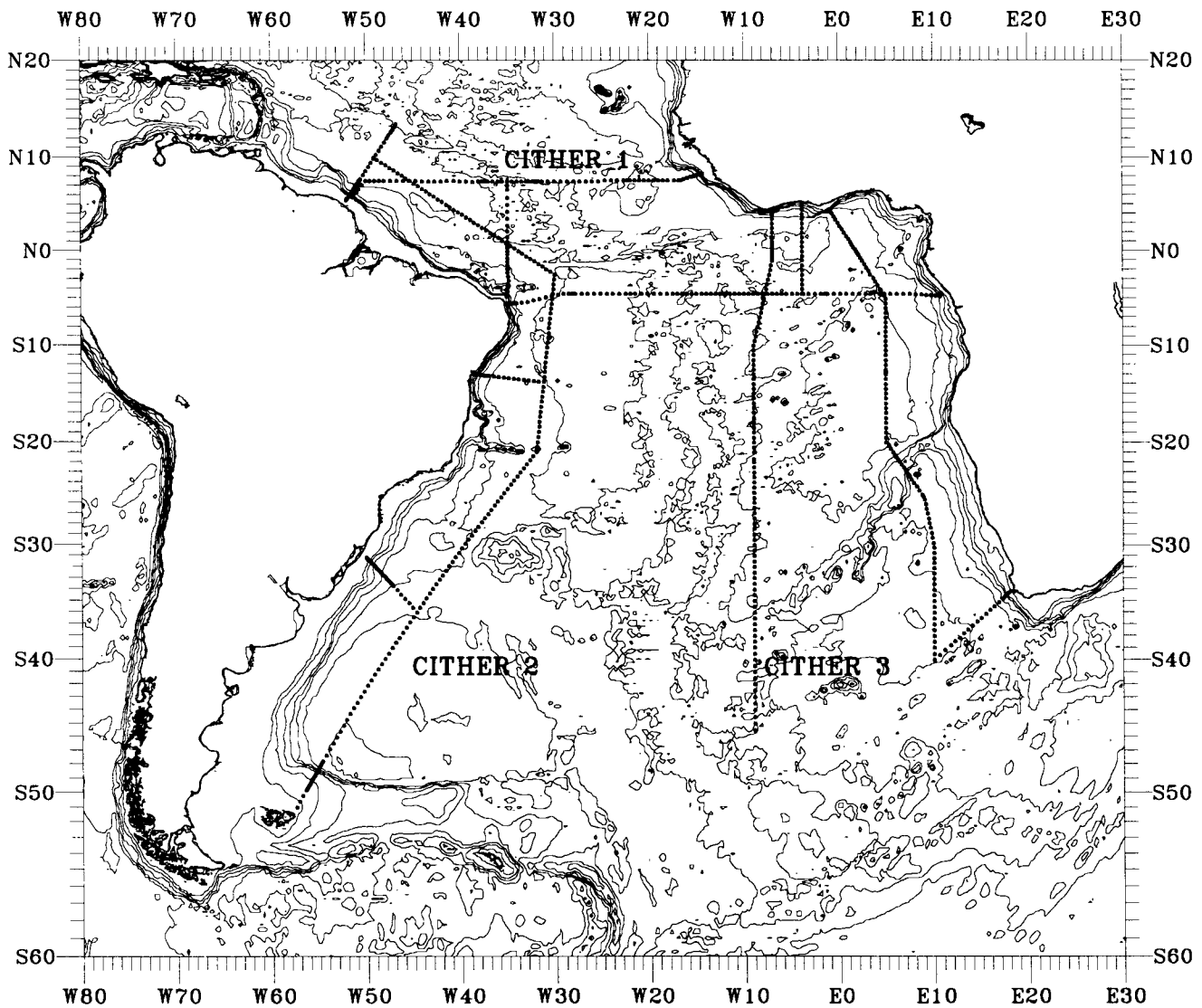
Laboratoire de Physique des Océans (IFREMER - Brest)

Le projet CITHER est l'une des composantes françaises du programme WOCE (World Ocean Circulation Experiment). Il a été présenté au PNEDC (Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat) à l'automne de 1989 par un groupe de chercheurs de l'IFREMER, de l'ORSTOM, du CNRS, de CEN/Saclay, et de l'UBO. D'autres groupes issus de laboratoires étrangers (IIM/Vigo, Espagne; Université de Brême, Allemagne; BPNL Sequim, USA) y contribuent également.

Il s'agit d'un programme expérimental d'océanographie physique et géochimique visant à étudier la circulation océanique de l'Atlantique Sud et Equatorial, en réalisant cinq « radiales » (figure 1) du réseau du WOCE Hydrographic Programme (WHP). L'objectif général est de mieux décrire, comprendre et quantifier les différentes contributions à la circulation thermohaline de la région. L'Atlantique Sud, lieu de passage obligé des différents écoulements d'eaux « chaudes » et « froides » de la cellule thermohaline mondiale, est un maillon-clé de cette circulation. D'autres actions menées dans le cadre de WOCE contribuent également, bien entendu, à ces objectifs. Le jeu de données CITHER devra être associé aux autres mesures WHP réalisées dans l'Atlantique Sud, ainsi qu'aux flotteurs dérivants, et à l'altimétrie, afin de déterminer le champ tridimensionnel de circulation générale pendant la période WOCE. Ces analyses bénéficieront également des travaux de modélisation entrepris sur l'Atlantique Sud. Elles impliquent une forte coopération avec la communauté d'océanographes français et étrangers concernés par ces approches différentes.

Bien que les radiales CITHER soient partie de l'ensemble plus vaste des radiales WHP dans l'Atlantique Sud, certains objectifs propres du programme ont été définis. Parmi eux figure l'étude des écoulements aux frontières de la région subtropicale de l'Atlantique Sud. Ainsi l'objectif particulier des sections à 7°30'N et 4°30'S de la campagne CITHER 1 est l'étude de la circulation équatoriale sur toute la colonne d'eau, et des échanges interhémisphériques. L'objectif de la campagne CITHER 2 réalisée au large de l'Amérique du Sud est l'étude du système de courants de bord ouest, tandis que la campagne CITHER 3 permettra d'estimer le bilan de volume de la couche limite océanique de bord est.

## CAMPAGNES CITHER 1993-1995



**Figure III-1:** Distribution des 701 stations d'hydrologie/géochimie légère réalisées pendant le programme CITHER. La campagne CITHER 1 (janvier - mars 1993) comprenait les lignes WHP A6 et A7, la campagne CITHER 2 (janvier - mars 1994) la ligne A17, et la campagne CITHER 3 (janvier - mars 1995) les lignes A13 et A14.

## IV - Présentation de la campagne

(Laurent Mémery)

LODYC, UMR121, Paris

### 1. OBJECTIFS DE CITHER 2

CITHER 2 est la deuxième campagne de la composante française CITHER du programme international WOCE (World Ocean Circulation Experiment). Elle a consisté à réaliser la radiale d'hydrologie/géochimie légère A17 (nomenclature WOCE), qui suit le bord ouest de l'Atlantique Sud, le long du continent américain de 45°S à 13°N. Les objectifs généraux de cette campagne sont les suivants:

- A l'aide d'observations hydrologiques et de traceurs, décrire l'évolution méridienne des masses d'eau du bassin Ouest de l'Atlantique Sud, sur toute la colonne d'eau, de 50°S à 13°N, avec une résolution spatiale fine définie suivant les critères WOCE (espacement des stations de l'ordre de 30 nm, pouvant être réduite à quelques miles sur les accidents topographiques - talus continental, rides océaniques; 32 niveaux sur la verticale).
- Défmir les conditions aux limites de la dynamique et de la distribution des traceurs à la frontière Ouest du bassin de l'Atlantique Sud.
- Résoudre les courants de bord Ouest et estimer les transports de masse, de chaleur et de traceurs associés.
- Diagnostiquer les modifications et les flux de masses d'eau à l'intérieur des courants de bord Ouest et à travers les divers fronts rencontrés.
- Contribuer à l'acquisition de la base de données internationale WOCE Atlantique.

Pour pouvoir répondre à ces objectifs généraux, la campagne a consisté à suivre le continent sud américain à l'extérieur du système proprement dit des courants de bord Ouest intenses, et à effectuer plusieurs sections (quatre au total) de très fine résolution à travers ce système ([figure I-1](#)). Le trajet du navire a d'autre part été élaboré en cherchant à défmir plusieurs régions ou "boîtes" ferrnées afin d'être en mesure d'effectuer des diagnostics fiables sur les différents flux recherchés.

Cette campagne, effectuée par 36 participants, a été le résultat d'une collaboration de plusieurs laboratoires français (LODYC, Unité Mixte CNRS/PARIS VI/ORSTOM; LPO, Unité Mixte CNRS/IFREMER/UBO, Brest; LMCE, CEA Saclay; ORSTOM, Brest), ainsi que de plusieurs équipes étrangères (IIM, Vigo, Espagne; NOAA, Washington, USA). D'autre part, un observateur brésilien a été accueilli à bord durant toute la campagne. Enf"n, les navires océanographiques français n'étant pas disponibles au moment de la campagne, celle-ci s'est déroulée à bord du "Maurice Ewing", du Lamont Doherty Earth Observatory, Columbia University, New York.

## 2. DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE.

Le navire a quitté Montevideo, Uruguay, le 4 Janvier 1994 pour prendre la direction du Sud. Pendant le transit vers la station la plus australe de la section, des essais de treuil ont été effectués, le matériel n'ayant jamais été utilisé auparavant dans des conditions similaires (fond supérieur à 6000 m dans le bassin d'Argentine). Des stations test ont parallèlement été faites. Le 10 Janvier, la section méridienne principale a été entamée au niveau du plateau continental des Malouines (station 3: 57°13'W, 50°42'S, profondeur: 235 m) et s'est poursuivie par la résolution d'un premier bord ouest, avec une résolution pouvant descendre à moins de 5 nm suivant la pente de la topographie. Deux jours plus tard, la couverture du bassin de l'Argentine (plus de 6000 m de fond, espacement des stations de 30 nm) débutait. Après une dépression très forte les 14 et 15 Janvier, qui a entraîné l'arrêt momentané des travaux, un transit d'un jour et demi a été nécessaire pour rejoindre le talus continental au niveau de Porto Alegre, Brésil: la deuxième section de bord Ouest a débuté le 22 Janvier (station 43: 50°13'W, 32°21'S, profondeur: 234 m), avec de nouveau une résolution très fine sur le talus continental. Cette section se terminait le 26 Janvier par la réoccupation de la station 41 sur la radiale méridienne principale (station 59: 44°14'W, 36°00'S, profondeur: 4886 m). Une nouvelle dépression imposait un nouvel arrêt des travaux de près de deux jours. La section méridienne a ensuite été poursuivie jusqu'à la station 115 (30°35'W, 13°26'S, profondeur: 5200 m), en réduisant l'espacement entre les stations au niveau des Iles Marin Vaz à 20 nm. Le 11 Février, après deux stations test au niveau de la station 155 (blancs pour les CFCs, rosette de rechange), un transit de deux jours amenait le navire à Salvador de Bahia pour trois jours d'escale. Le 17 Février, le deuxième leg commence par une nouvelle section de Bord Ouest (station 118: 37°37'W, 12°21'S, profondeur: 319 m), qui se termine le 21 Février par la réoccupation de la station 115 (station 142). Cette section a été caractérisée par quelques problèmes avec le câble conducteur et la rosette. Ces problèmes continuant lors de la reprise de la section méridienne principale, il est décidé, après la station 149 (30°24'W, 9°57'S, profondeur: 5300 m), le 25 Février, de se détourner vers Recife pour embarquer un collègue venant de Brest par avion. Après avoir enlevé une dernière fois une certaine longueur de câble (500 m), et avoir résolu les problèmes de rosette, la campagne se terminera sans aucun problème. La section méridienne s'achève le 14 Mars à la station 210 (49°04'W, 10°02'N, profondeur: 4850 m) après avoir diminué l'espacement entre les stations à 15 nm entre 1°S et 1°N pour pouvoir bien résoudre le système de courants zonaux à l'équateur. Après une journée de transit, la dernière section, de la station 211 (47°13'W, 13°12'N, profondeur: 4285 m) à la station 235 (51°30'W, 5°53'N, profondeur: 243 m), est effectuée, avec une résolution fine aux deux extrémités, au niveau de la ride médio océanique et du talus continental, en face de Cayenne. Le 21 Mars, le navire commence son transit vers Fort de France, terme de son voyage.

### 3 - RESUME DES STATIONS

Sur les pages suivantes sont rassemblées les positions des stations (fichier CITHER2.SUM) avec un certain nombre d'informations concernant chacune d'entre elles

- Colonne 1* désigne le code du pays (35 pour la France), le code du bateau (30 pour le Maurice Ewing), le nom de la campagne et le numéro du leg (1 pour le tronçon Montevideo - Salvador de Bahia et 2 pour le tronçon Salvador de Bahia - Cayenne)
- Colonne 2* désigne le code de la section du WHP (AI17)
- Colonne 3* désigne le numéro de station
- Colonne 4* désigne le nombre de descente de la bathysonde à chaque station
- Colonne 5* désigne le type d'échantillonnage pour les prélèvements d'eau de mer (ROS pour rosette)
- Colonne 6* désigne la date
- Colonne 7* désigne l'heure TU
- Colonne 8* désigne les étapes de la station (BE pour le début, BO pour l'arrivée de la bathysonde au fond et EN pour le retour de la bathysonde en surface)
- Colonne 9* désigne la latitude
- Colonne10* désigne la longitude
- Colonne11* désigne le système de navigation (GPS pour Global Positioning System)
- Colonne12* désigne la profondeur du fond non corrigée (vitesse du son supposée égale à 1500 m/s)
- Colonne13* désigne la hauteur au dessus du fond de l'échantillon le plus profond
- Colonne14* désigne la pression maximum atteinte par la bathysonde
- Colonne15* désigne le nombre de bouteilles fermées à chaque station
- Colonne16* désigne les codes des divers paramètres mesurés sur les échantillons prélevés à chaque station (1: salinité; 2: oxygène; 3: silicate; 4: nitrate; 6: phosphate; 7: CFC- 11; 8: CFC- 12; 9: tritium; 10: hélium; 11: 5(hélium-3); 23: CO<sub>2</sub> total; 24: alcalinité totale; 26: pH; 35: phaeophytine; 43: Carbone organique dissous).

### 4. TRAVAUX

Durant la campagne CITHER 2, 235 stations hydrologiques ont été faites. Pendant ces stations, des profils continus de température, conductivité (salinité) et oxygène ont été effectués de la surface à 15 m du fond à l'aide d'une bathysonde Neil Brown. Lors de la remontée de la rosette, 32 échantillons ont été prélevés, sur lesquels des mesures de salinité et d'oxygène (calibration des capteurs), de sels nutritifs (nitrite, nitrate, phosphate, silicate), de chlorofluorocarbures (CFCs: F11 et F12) et de pH ont été faites. Généralement, à chaque station, deux profondeurs étaient doublées (fermeture de deux bouteilles à la même profondeur) pour permettre des tests de reproductibilité, suivant le protocole WOCE de vérification de qualité des mesures. En outre, l'alcalinité et le carbone inorganique total dissous ont été mesurés chaque station sur trois sur la section meridienne principale, et chaque station sur deux sur les sections de Bord Ouest. A chaque station, sur la bouteille de surface, la mesure d'alcalinité a été faite, et

un échantillon de chlorophylle a été pris. 30 stations ont été échantillonnées en tritium et 20 stations en hélium, avec une couverture plus centrée sur les Bords Ouest. Cet échantillonnage a été complété par une sélection de 10 stations sur la section méridienne principale pour lesquelles des prélèvements de carbone organique dissous ont été effectués, et par une couverture grande échelle du bassin profond du Brésil en SF<sub>6</sub> (7 stations). Ces échantillons de SF<sub>6</sub> ont été ensuite envoyés à Woods Hole: ces mesures ont permis de mesurer le niveau de fond de ce traceur dans le cadre d'une expérience de dispersion de SF<sub>6</sub> dont le but est de quantifier l'intensité du mélange vertical dans l'océan profond.

Durant le transit du navire, température de surface, ainsi que paramètres météorologiques et vent ont été mesurés. D'autre part, un courantomètre ADCP de coque a enregistré directement le courant entre 30 et 400 m de profondeur, et la topographie du fond a été relevée à l'aide d'un sondeur Hydrosweep. Enfin, des mesures de teneurs atmosphériques en CFCs et CO<sub>2</sub> ont été systématiquement effectuées tout au long de la campagne. A noter enfin qu'un système de mesure automatique de PCO<sub>2</sub> (Takahashi, Lamont Doherty Laboratory) était continuellement en fonctionnement durant toute la mission.

## **5. CONTENU DU RECUEIL DE DONNEES**

Le recueil de données de la campagne CITHER 2 est divisé en 3 volumes

- Volume 1 : Outre la présentation de la campagne, ce volume rassemble les paramètres mesurés en continu par la centrale d'acquisition du « Maurice Ewing » (bathymétrie - vent - centrale météorologique) et les résultats de mesures de courants avec l'ADCP de coque.
- Volume 2 : III présente la calibration des données de la bathysonde CTD-O<sub>2</sub> et les « listings » de résultats ainsi que le tracé des profils verticaux.
- Volume 3 : Il présente les résultats des mesures sur les échantillons collectés avec la rosette. Pour chaque groupe de paramètres chimiques les protocoles de mesures sont rappelés: salinité et oxygène, sels nutritifs et chlorofluorornéthes (fréons), paramètres du système carbonique. Les listings de résultats ainsi qu'une présentation graphique par station sont ensuite rassemblés.

## 6. PARTICIPANTS A LA CAMPAGNE

NOM	SPECIALITE	LABORATOIRE
<b>Premier et second leg</b>		
ALVAREZ SALGADO J.	Nutrients	IIM/Vigo, Spain
ARLEN L.	TCO <sub>2</sub>	NOAA/NMFS, Highlands, NJ, USA
BINGLER L.	TCO <sub>2</sub>	Battelle, Sequim, Wash., USA
CHHAOUI S.	CFC	LODYC/Paris, France
FERNANDEZ RIOS A.	Alk, pH	IIM/Vigo, Spain
FONTAINHA J.A.	Brazilian Obs.	Rio, Brazil
GONZALES C.	Nutrients	IIM/Vigo, Spain
GOUILLOU J.P.	CTD	LPO/Brest, France
MEMERY L.	Ch. Sci., CFCs	LODYC/Paris, France
MESSIAS M.J.	CFCs	LODYC/Paris, France
ROSON PORTO G.	Alk, pH	IIM/Vigo, Spain
<b>Premier leg</b>		
ARHAN M.	CTD	LPO/Brest, France
BALLE I	CTD	LODYC/Paris, France
BRANELLEC P.	S,O,	LPO/Brest, France
CHANTRY P.	CTD	LODYC/Paris, France
CHARTIER E.	0,	LPO/Brest, France
DANIAULT N.	CTD	LPO/Brest, France
DUTAY J.C.	Tritium, S	LMCE/Gif-sur-Yvette, France
FICHAUT M.	CTD	IFREMER/Brest, France
HEMON C.	CTD	LPO/Brest, France
LE BOT P.	s	LPO/Brest, France
LOUKOS H.	CTD	LODYC/Paris, France
MADEC G.	CTD	LODYC/Paris, France
<b>Second leg</b>		
BILLANT A.	S,O,	LPO/Brest, France
BRAGA E.	0,	USP, São Paulo, Brazil
DELEVILLE S.	CTD	LODYC/Paris, France
GIRARDOT J.P.	CTD	LPO/Brest, France
GOURIOU Y.	CTD	ORSTOM/Brest, France
LAZAR A.	CTD	LODYC/Paris, France
LEVY C.	CTD	LODYC/Paris, France
LEVY M.	CTD,CFCs	LODYC/Paris, France
MARTI O.	Tritium, S	LMCE/Gif-sur-Yvette, France
MAUDIRE G.	CTD	IFREMER/Brest, France
MERCIER H.	CTD	LPO/Brest, France
PEDEN O.	CTD	LPO/Brest, France
PEDREIRA J.	S	LPO/Brest, France



## **7. REMERCIEMENTS**

La campagne CITHER 2 a été supportée par l'IFREMER, L'INSU - CNRS et le CEA dans le cadre de la composante WOCE du PNEDC (Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat). Malgré une météorologie pas toujours clémente et certaines difficultés dues à la mise à disposition d'un navire pas tout à fait adapté aux besoins de type WOCE, la campagne s'est déroulée dans d'excellentes conditions et les objectifs scientifiques ont tous été atteints. Ces résultats positifs n'auraient pas pu être obtenus sans le concours efficace de l'équipage du "Maurice Ewing". Plus spécifiquement, nous tenons à remercier le "science officer" Bruce Francis pour sa disponibilité et sa bonne humeur permanentes, ainsi que le "captain" Ian Young et le "first mate" Louis Mello pour leur écoute attentive, leur état d'esprit positif et leur ouverture jamais mise en défaut.

## V - Mesures en continu a bord du Maurice Ewing

(Nathalie Daniault)

Laboratoire de Physique des Océans (UBO, Brest)

### 1. MESURES

Plusieurs capteurs installés à bord du MAURICE EWING permettent l'acquisition en temps réel de paramètres physiques. Ces paramètres sont:

- La bathymétrie
- Le vent (force et direction)
- Les paramètres de surface (température de l'eau, pression atmosphérique, température de l'air et humidité relative).

### 2. TRAITEMENTS

#### 2.1. Les données brutes

Les mesures faites durant la campagne nous ont été transmises sous forme de fichiers journaliers: jours 5 à 44 pour le premier leg (du 5101 au 13/02/94) ; jours 48 à 80 pour le second leg (du 17/02 au 21/03/94). Chacun de ces fichiers contient un enregistrement par minute.

Les différents types de fichiers (ASCII) fournis pour le 10/01/94 par exemple sont:

Nom	Contenu	Taille (Ko)
fu.s010	Vitesse et cap du navire	51840
n.010	Navigation	93600
hb.nOIO	Navigation et bathymétrie	78155
ct.nOIO	Navigation et température de surface de l'eau	79200
wx.rOIO	Données météorologiques	243333

#### 2.2. Remarques générales

De façon identique au traitement des mesures ADCP la campagne a été découpée en 10 segments représentés **figure V-1**:

- Segment a Transit de Montévidéo à la fin de la station 3.
- Segment b Début de la station 41 à la fin de la station 43.
- Segment c Début de la station 43 à la fin de la station 58.
- Segment d Début de la station 115 à Salvador de Bahia.
- Segment e De Salvador de Bahia *au début* de la station 141.
- Segment f Début de la station 150 à Récife.
- Segment g De Récife à la fin de la station 151.
- Segment h1 Début de la station 210 à la fin de la station 212.
- Segment h2 Début de la station 212 à Cayenne.
- Segment i Grande section a17, complément des segments précédents.

Le segment i sur la **figure V-1** ou grande section a 17 a été obtenu entre le 10/01/94 à 00h47 et le 14/03/94 à 12h22 en retranchant les intervalles de temps suivants:

Fin de station 41 à début de station 59 du 21/01 à 05h06 au 26/01 à 14h14.  
 Fin de station 115 à début de station 142 du 10/02 à 14h02 au 23/02 à 05h42.  
 Fin de station 150 à début de station 151 du 25/02 à 13h26 au 27/02 à 22h33.

- Notons que le bateau s'est mis à la cape (**figure V-2**) entre les stations 59 et 60, à cause d'un fort coup de vent.
- Notons également que sur cette section a17, quelques stations sont confondues: 41 et 59 ; 42 et 57 ; 115 et 142.
- Une différence de date avec le fichier ADCP apparaît dans le segment c ou la station 59 n'est pas prise en compte ici à cause d'une trajectoire "erratique" du bateau entre les stations 58 et 59.

### 2.3. La bathymétrie

Ces fichiers contiennent:

- la date,
- la position (en degrés décimaux),
- la bathymétrie (en mètres),
- un indice qui indique si le bateau est en route ou en station: 1 mesure en route 0 vitesse du bateau inférieure à 5 noeuds.

Sgmnt	Période		Fichier	Taille (ko)
a	06/01/94 à 11h8	au 10/01/94 à 01h22	montevi_bath.cit	271700
b	21/01/94 à 02h03	au 22/01/94 à 17h33	s35aller_bath.cit	120725
c	22/01/94 à 17h13	au 25/01/94 à 22h39	s35retour_bath.cit	224565
d	10/02/94 à 10h32	au 13/02/94 à 11h42	sl3aller_bath.cit	200090
e	17/02/94 à 15h45	au 22/02/94 à 23h54	sl3retour_bath.cit	421080
f	25/02/94 à 10h07	au 25/02/94 à 20h22	s8aller_bath.cit	33495
g	27/02/94 à 15h08	au 28/02/94 à 01h48	s8retour_bath.cit	32615
h1	14/03/94 à 10h55	au 15/03/94 à 19h01	cay1_bath.cit	97130
h2	15/03/94 à 16h41	au 21/03/94 à 11h41	cay2_bath.cit	453310
i	10/01/94 à 00h47	au 14/03/94 à 12h22	1a17_bath.cit	3242910

La bathymétrie le long de la section a17 est représentée **figure V-3**. Un "zoom" sur la journée du 10/01, journée durant laquelle 6 stations (station 3 à station 8) ont été effectuées, est représenté **figure V-4**.

Le format de lecture de ces fichiers est le suivant format

(2(i2,'/'),i2,lx,2(i2,':'),f6.3,f11.6,f12.6,f8.1,i2)

Voici les premiers enregistrements du fichier al 7-bath.cit:

Date	h:mn:second	Latitude	Longitude	Bathy
10/1/94	0:47: 0.000	-50.703262	-57.227249	232.00
10/1/94	0:48: 0.000	-50.703262	-57.226894	230.70
10/1/94	0:49: 0.000	-50.703251	-57.226456	229.40
10/1/94	0:50: 0.000	-50.702976	-57.226105	233.90
10/1/94	0:51: 0.000	-50.702641	-57.226032	233.40
10/1/94	0:52: 0.000	-50.702385	-57.226009	231.00
10/1/94	0:53: 0.000	-50.702179	-57.226067	233.30
10/1/94	0:54: 0.000	-50.701965	-57.226124	235.90
10/1/94	0:55: 0.000	-50.701847	-57.226238	236.50
10/1/94	0:56: 0.000	-50.701736	-57.226345	234.50

## 2.4. Le vent

Ces fichiers contiennent:

- la date,
- la position (degrés décimaux),
- la direction (degrés) et la force (en m/s) du vent apparent, mesurées dans le référentiel du bateau: la direction d'où vient le vent est donnée relativement au cap du bateau, dans le sens indirect,
- le cap (degrés) et la vitesse du bateau (en m/s),
- la direction (degrés) et la force (en m/s) du vent vrai, selon les conventions météorologiques: la direction d'ou vient le vent est comptée par rapport au Nord, dans le sens indirect. Le vent vrai a été obtenu en ajoutant vectoriellement le vent apparent et la vitesse du bateau. En station l'orientation du bateau et par conséquence la direction du vent vrai sont mal déterminées.

Sgmnt	Période	Fichier	Taille (ko)
a	06/01/94 à 11h18 au 10/01/94 à 01h22	montevi_ventc.cit	439332
b	21/01/94 à 02h03 au 22/01/94 à 17h33	s35aller_ventc.cit	219945
c	22/01/94 à 17h13 au 25/01/94 à 22h39	s35retour_ventc.cit	420453
d	10/02/94 à 10h32 au 13/02/94 à 11h42	sl3aller_ventc.cit	406875
e	17/02/94 à 15h45 au 22/02/94 à 23h54	sl3retour_ventc.cit	708753
f	25/02/94 à 10h07 au 25/02/94 à 20h22	s8aller_ventc.cit	56451
g	27/02/94 à 15h08 au 28/02/94 à 01h48	s8retour_ventc.cit	54405
h1	14/03/94 à 10h55 au 15/03/94 à 19h01	cay1_ventc.cit	162006
h2	15/03/94 à 16h41 au 21/03/94 à 11h41	cay2_ventc.cit	755067
i	10/01/94 à 00h47 au 14/03/94 à 12h22	a17_ventc.cit	5719872

Le vent en force et direction le long de la section a17 est représenté [figure V-5](#).

Un "zoom" sur la journée du 10/01 est représenté [figure V-6](#). On notera que, comme indiqué ci-dessus, la direction du vent est incohérente lorsque le bateau est en station.

Le format de lecture de ces fichiers est le suivant:

format(2(i2,'/'),i2,1x,2(i2,':'),f6.3,f11.6,f12.6,6(f8.3))

Voici les premiers enregistrements du fichier al7\_ventc.cit:

Date	h:mn:second	Latitude	Longitude	wda	wsa	cap	vb	wdc	wsc
10/1/94	0:47:22.586	-50.703262	-57.227249	208.000	16.925	142.800	0.463	350.082	17.335
10/1/94	0:48:22.617	-50.703262	-57.226894	248.000	16.771	132.400	0.514	18.791	16.970
10/1/94	0:49:22.614	-50.703251	-57.226456	342.000	15.536	62.100	0.309	43.741	15.242
10/1/94	0:50:22.593	-50.702976	-57.226105	302.000	15.588	349.000	0.257	290.192	15.453
10/1/94	0:51:22.608	-50.702641	-57.226032	143.000	15.125	314.700	0.154	98.048	15.248
10/1/94	0:52:22.618	-50.702385	-57.226009	22.000	15.639	275.100	0.206	297.386	15.448
10/1/94	0:53:22.604	-50.702179	-57.226067	51.000	13.941	277.700	0.206	329.364	13.812
10/1/94	0:54:22.624	-50.701965	-57.226124	19.000	12.861	241.000	0.309	260.459	12.569
10/1/94	0:55:22.624	-50.701847	-57.226238	13.000	12.501	238.100	0.309	251.426	12.200
10/1/94	0:56:22.623	-50.701736	-57.226345	19.000	12.347	215.900	0.257	235.296	12.104

où wda et wsa sont respectivement la direction et la vitesse du vent apparent; cap et vb sont respectivement le cap et la vitesse du bateau; wdc et wsc sont respectivement la direction et la vitesse du vent corrigées de la route du navire.

## 2.5 Les paramètres de surface

Ces fichiers contiennent:

- la date,
- la position (degrés décimaux),
- la pression (en hPa),
- la température de surface de l'eau (en degrés Celsius),
- la température de l'air (en degrés Celsius),
- l'humidité relative (en %) ; les valeurs manquantes sont mises à 999. On observera([figure V-7c](#)) qu'entre 34°S (29/01/94) et 19°S (07/02/94) l'humidité relative garde une valeur (99%) pratiquement constante, ce qui rend suspect la mesure dans cet intervalle.

Sgmnt	Période		Fichier	Taille (ko)
a	06/01/94 à 11h18	au 10/01/94 à 01h22	montevi_para.cit	331240
b	21/01/94 à 02h03	au 22/01/94 à 17h33	s35aller_para.cit	165200
c	22/01/94 à 17h13	au 25/01/94 à 22h39	s35retour_para.cit	314650
d	10/02/94 à 10h32	au 13/02/94 à 11h42	sl3aller_para.cit	306810
e	17/02/94 à 15h45	au 22/02/94 à 23h54	sl3retour_para.cit	533470
f	25/02/94 à 10h07	au 25/02/94 à 20h22	s8aller_para.cit	42490
g	27/02/94 à 15h08	au 28/02/94 à 01h48	s8retour_para.cit	40950
h1	14/03/94 à 10h55	au 15/03/94 à 19h01	cay1_para.cit	121940
h2	15/03/94 à 16h41	au 21/03/94 à 11h41	cay2_para.cit	568330
i	10/01/94 à 00h47	au 14/03/94 à 12h22	al7_para.cit	4311650

Pression, températures de l'air et de l'eau, humidité relative le long de la section a17 sont représentées **figures V-7 (a, b, c)**.

Le format de lecture de ces fichiers est le suivant:

```
format(2(i2,'/'),i2,1x,2(i2,':'),f6.3,f11.6,f12.6,f8.1,f6.1,f7.1,i4)
```

Voici les premiers enregistrements du fichier al 7-ventc.cit:

Date	h:mn:second	Latitude	Longitude	press	teau	tair	hum
10/1/94	0:47:22.586	-50.703262	-57.227249	993.0	8.7	10.3	91
10/1/94	0:48:22.617	-50.703262	-57.226894	993.3	8.7	10.3	91
10/1/94	0:49:22.614	-50.703251	-57.226456	993.4	8.7	10.3	92
10/1/94	0:50:22.593	-50.702976	-57.226105	993.5	8.7	10.3	91
10/1/94	0:51:22.608	-50.702641	-57.226032	993.3	8.7	10.3	91
10/1/94	0:52:22.618	-50.702385	-57.226009	993.9	8.8	10.4	91
10/1/94	0:53:22.604	-50.702179	-57.226067	994.4	8.8	10.3	91
10/1/94	0:54:22.624	-50.701965	-57.226124	994.7	8.7	10.3	91
10/1/94	0:55:22.624	-50.701847	-57.226238	994.6	8.7	10.3	91
10/1/94	0:56:22.623	-50.701736	-57.226345	994.6	8.8	10.3	91

où press est la pression ; teau et tair sont respectivement les températures de l'eau et de l'air; hum l'humidité relative.

## 1. INTRODUCTION *(figures available from IFREMER/Brest)*

La campagne CITHER 2 s'est déroulée de janvier à mars 1994 sur le navire océanographique américain MAURICE EWING. Cette campagne &hydrologie a permis d'effectuer 235 stations CTD au large de l'Amérique du Sud. Pendant cette mission, des mesures de courantométrie Doppler de coque étaient également réalisées en permanence le long de la route du navire. Ce document présente le traitement de ces données.

## 2. L'ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler)

### 2.1. Principe

L'ADCP est un système de mesure de courant par effet Doppler. L'ADCP produit des signaux acoustiques directionnels qui frappent les particules en suspension dans l'eau. Ces particules en mouvement réfléchissent les signaux et les "renvoient" à l'ADCP mais avec une fréquence différente de leur fréquence d'émission. Pour l'ADCP de coque, en fonction de ce changement de fréquence, on peut alors calculer les composantes de la vitesse des particules, et donc du courant, relative au navire selon la direction de chaque faisceau. A partir du cap du navire, ces composantes sont ensuite converties afin &obtenir les composantes du courant selon les axes géographiques (Nord-Sud) et (Est-Ouest). La vitesse absolue du courant est calculée à partir de la mesure ADCP (vitesse du courant relative au bateau) et de la vitesse du bateau issue de la navigation.

Les signaux acoustiques fournis par trois faisceaux permettent de déterminer les trois composantes du courant, composante zonale, méridionale et verticale. L'ADCP fournit quatre faisceaux, le quatrième permettant de calculer une deuxième vitesse verticale. On peut ainsi calculer la différence entre les deux vitesses verticales (erreur de vitesse) qui est un indicateur sur la qualité des mesures.

## **2.2. ADCP sur le MAURICE EWING**

Le MAURICE EWING est équipé d'un ADCP de coque de 153 Khz dont la portée maximale est de 400 m. Cet ADCP est situé à 6 m en dessous de la ligne de flottaison.

## **2.3. Navigation sur le MAURICE EWING**

Le MAURICE EWING est équipé d'un système de positionnement par satellite GPS qui a fonctionné durant toute la campagne.

# **3. ACQUISITION DES DONNEES**

## **3.1. Principe**

L'acquisition des données est assurée par le logiciel TRANSECT de la Société RD Instruments. La mesure brute obtenue par le prof"leur de courant est la vitesse (composante zonale, méridionale et deux composantes verticales) relative au navire, de couches d'eau de quelques mètres de profondeur (*bins ou cellules*), à l'aide d'impulsions acoustiques (*pings*) de quelques millisecondes. Pour chaque *bin* et *ping*, les composantes de vitesse sont calculées en coordonnées géographiques et moyennées par "ensembles" dans le temps. Le logiciel TRANSECT permet également d'enregistrer l'erreur de vitesse (différence entre les estimations de la vitesse verticale), l'intensité sonore des échos reçus ainsi que le pourcentage de *pings* acceptables dans chaque ensemble.

Par rapport au logiciel DAS (Data Acquisition System) de la Société RD Instruments, TRANSECT n'utilise pas de couche de référence pour calculer la moyenne des mesures ADCP d'un ensemble. Cette couche de référence permet notamment d'éviter les bruits dans la mesure au cours des accélérations et décélérations du bateau.

## **3.2. Conditions de mesures**

Au cours de la campagne CITHER 2, la longueur des *bins* et *pings* est fixée à 8 m, la durée d'un ensemble à 300 s, soit 5 mn. Après l'émission de chaque *ping*, un temps de récupération est nécessaire au transducteur avant la réception des premiers échos. Durant ce temps de récupération, l'onde acoustique parcourt 4 m. La prise en compte de cette distance, de la distance de l'ADCP en dessous de la ligne de flottaison et de la longueur d'émission (8 m) donne une profondeur moyenne pour le premier *bin* de 18 m.

## 4. TRAITEMENT DES DONNEES

### 4.1. Généralités

Le traitement des données est basé sur le logiciel CODAS3 (Common Oceanographic Data Access System, version 3) développé au Département d'Océanographie de l'Université d'Hawaii. Certains calculs et tracés sont effectués par un logiciel du commerce, MATLAB. Le traitement est effectué sur station de travail SUN.

Le traitement peut rapidement être décrit de la manière suivante . les données ADCP de chaque ensemble sont chargées dans une base de données. Chaque profil de vitesse, d'erreur et d'amplitude est ensuite comparé à des statistiques calculées sur toute la base par rapport à une couche de référence afin de détecter les profils "aberrants" ou "incorrects". Ces profils sont alors examinés individuellement par l'utilisateur afin de décider s'ils doivent ou non être conservés. La navigation est ensuite utilisée pour obtenir des vitesses de courant absolues. Cette opération inclut la correction de l'erreur d'orientation due aux incertitudes liées à l'utilisation d'un gyrocompas pour projeter les vitesses ADCP dans un cadre géographique alors que la navigation est obtenue par GPS.

### 4.2. Application du traitement

#### 4.2.1. Recalage du PC d'acquisition

Au cours d'un premier traitement des données, lors du calcul de la rotation à appliquer afin de corriger l'erreur d'orientation du gyrocompas, on s'est aperçu que le PC d'acquisition avait été mal recalé au cours du second leg de la campagne. En effet, on obtenait des valeurs aberrantes pour la phase à appliquer pour la rotation.

En comparant les deux graphes (Latitude = fonction (jours)) et (Longitude = fonction(jours)) issus de l'ADCP avec les deux mêmes graphes issus de la navigation GPS, on a pu constater que:

- A partir du jour 53, le PC retardait de 12 heures par rapport à l'heure GPS. En examinant de plus près la numérotation des jours ADCP, on a constaté que l'on passait directement du jour 53.655347 au jour 53.470567.
- A partir du jour 59, le PC avançait de 12 heures par rapport à l'heure GPS. En examinant de plus près les jours ADCP, on a constaté que l'on passait directement du jour 59.002731 au jour 60.003495.

Pour y remédier, on a modifié le fichier des positions du bateau issues de la navigation GPS afin de faire coïncider les jours GPS avec les jours ADCP. D'autre part, on n'a pas traité le jour 53 pour lequel il existe dans la base CODAS plusieurs fois la même heure avec des positions différentes du fait du recalage de douze heures en arrière.

#### 4.2.2. Validation des profils

Des profils statistiques pour l'ensemble de la campagne sont calculés: la variance de la vitesse verticale est un indicateur de bruit dans les mesures et celles des dérivées secondes des trois composantes de la vitesse permet de détecter les courbures anormales des profils issues de réflexions parasites. Les profils dont la valeur de ces variables s'écarte de plus de trois écarts-types des statistiques sont signalés. Ces



profils sont alors visualisés sous MATLAB afin de déterminer s'ils doivent ou non être supprimés.

#### 4.2.3. Qualité des profils

La qualité du signal acoustique est mesurée par la moyenne et l'écart-type des deux variables: PGOOD et AMPLITUDE (figure VI-1). PGOOD représente le pourcentage de données "correctes" et AMPLITUDE l'intensité du signal. L'intensité décroît régulièrement depuis le premier *bin* jusqu'à environ 400 m. Elle ne dépend pratiquement pas de la vitesse. Dans le premier *bin*, elle est de l'ordre de 180 dB, intensité couramment observée pour d'autres installations. Le seuil des 30% de PGOOD est atteint à une profondeur de l'ordre de 400 m (ce qui est cohérent avec les spécifications de l'ADCP).

La vitesse verticale (figure VI-2) est très faible en station. En route, les plus faibles valeurs sont situées dans les premiers *bins*. Celles-ci peuvent être liées à la circulation de l'eau autour de la coque mais aucune explication précise n'a pu être avancée jusqu'à ce jour. En dessous de 50 m, la vitesse verticale devient pratiquement constante de 16 cm/s. Ceci indique une inclinaison vers l'avant de l'axe vertical de l'ADCP, le long duquel est alors projetée une composante de la vitesse horizontale du bateau. Cette composante est proportionnelle au sinus de l'inclinaison. Pour une vitesse moyenne de 6 m/s (12 noeuds), ceci donne une inclinaison

moyenne de + 1.5 degré ( $\sin^{-1}(16/600)$ ). Cette faible valeur n'introduit qu'une erreur de deuxième ordre sur les composantes horizontales des vitesses.

L'erreur de vitesse ERROR\_VEL (figure VI-2), dont l'écart-type varie globalement entre 0.5 cm/s et 3.5 cm/s en route et en station, indique une bonne homogénéité des mesures.

#### 4.2.4. Etalonnage des données

L'utilisation d'un gyrocompas pour projeter les vitesses ADCP dans un cadre géographique alors que la navigation est obtenue par GPS introduit une erreur de sensibilité et une erreur d'orientation sur les données ADCP. Pour prendre en compte cette erreur, une rotation d'amplitude  $A$  et d'angle  $\theta$  est effectuée sur les données.

Différentes méthodes permettent de déterminer les paramètres de la rotation à appliquer. La méthode dite de "water tracking" est ici utilisée. Cette méthode part de l'hypothèse que la vitesse absolue du courant d'une couche d'eau de référence est constante entre deux instants  $T_0$  et  $T_1$  rapprochés. Si  $T_0$  est l'instant juste avant que le bateau ne change de vitesse et  $T_1$  l'instant juste après, la vitesse absolue du courant mesurée (calculée à partir de la mesure ADCP et de la vitesse absolue du bateau elle-même déterminée à partir d'un fichier contenant des positions GPS et les dates associées) à l'instant  $T_0$  différera en pratique de la vitesse du courant mesuré à l'instant  $T_1$ . Cette différence permettra de déterminer l'erreur d'orientation qui l'a engendrée. En pratique, l'erreur d'orientation est déterminée sur une couche de référence (ensemble de *bins* par exemple où les données sont supposées être les meilleures (pas de perturbation due à la surface ou au fond)). Pour la campagne CITHER 2, la couche de référence est constituée des *bins* 5 à 20, soit la couche allant de 50 m ( $18 + 4 \cdot 8$ ) à 170 m ( $18 + 19 \cdot 8$ ). A cause de l'imprécision sur les positions GPS

instantanées du bateau (et donc sur sa vitesse), seules des estimations statistiques d'amplitude et de phase sont significatives.

Pour le premier leg, on obtient les résultats ci-dessous

	<b>Nbre points</b>	<b>Médiane</b>	<b>Moyenne</b>	<b>Ecart-type</b>
A	122	0.9980	0.9970	0.0136
	122	1.8575	1.8221	0.8235

**Tableau 1**

Pour le second leg, on a:

	<b>Nbre points</b>	<b>Médiane</b>	<b>Moyenne</b>	<b>Ecart-type</b>
A	138	1.0030	1.0033	0.0101
	138	0.7910	0.8059	0.5710

**Tableau 2**

Pour exemple, la série temporelle et l'histogramme associés au premier tableau sont présentés en figures VI-3 et VI-4.

Finalement:

pour le premier leg, on applique une rotation d'amplitude:  $A=0.9970$  et d'angle  $=1.82$ .

pour le second leg, on applique une rotation d'amplitude:  $A=1.0033$  et d'angle  $=0.81$ .

#### 4.2.5 Intégration de la navigation

L'étape finale du traitement consiste à obtenir la meilleure estimation possible de la vitesse du navire à partir du positionnement GPS. L'incertitude sur le positionnement GPS introduit un bruit dans la vitesse absolue du bateau qui n'existe pas dans les mesures relatives de chaque *bin*. Dans le but d'éliminer ce bruit, l'intégration de la navigation passe par le calcul de la vitesse absolue du courant dans une couche de référence (*bin 5 à 20* soit la couche allant de 50 m à 170 m). Cette vitesse est la différence entre la vitesse du bateau sur le fond issue du positionnement GPS et la vitesse du bateau relative à cette couche de référence issue de l'ADCP. Cette estimation est alors lissée en utilisant une fenêtre de Blackman  $w(t)$  de largeur  $T = 2$  heures:

$$w(t) = 0.42 + 0.5 \cos(2\pi t/T) + 0.08 \cos(4\pi t/T).$$

La vitesse absolue lissée du courant de la couche de référence est ensuite ajoutée à la mesure ADCP de cette couche de référence pour obtenir une estimation de la vitesse du bateau sur le fond. La route du bateau est recalculée par intégration et vitesses et positions lissées de chaque profil sont stockées dans la base de données.

Un exemple de la vitesse absolue du courant de la couche de référence avant et après lissage est présenté en figure VI-5.

## 5. ERREURS POSSIBLES SUR LES MESURES

Trois types d'erreurs entachent les données brutes ADCP

- les erreurs instrumentales,
- l'erreur sur la position GPS du navire,
- l'erreur due au gyrocompas du navire et à l'orientation du transducteur.

Ces erreurs sont prises en compte au cours du traitement mais l'erreur sur les mesures de courant en route après traitement sont encore d'environ 10 cm/s. On peut espérer que l'erreur est moindre sur la composante du courant suivant la route du navire ainsi que pour les mesures effectuées en station.

### 5.1. Les erreurs instrumentales

Deux types d'erreurs instrumentales influent sur les mesures ADCP brutes: l'erreur aléatoire et le biais.

Le biais dépend de différents facteurs telle que la température, la géométrie des transducteurs. Il varie généralement entre 0.5 et 1 cm/s. Néanmoins, on ne peut ni le mesurer précisément, ni le prendre en compte dans le traitement des données. Les valeurs absolues du courant contiennent donc ce biais.

L'erreur aléatoire est propre à chaque ping. Elle est fortement réduite par le moyennage effectué sur plusieurs pings (moyennage par ensemble). Cette erreur qui influe sur les composantes horizontales de la vitesse est estimée comme suit:

$$\sigma = (1.6 * 105) / (F D N^{1/2})$$

Où:

- $\sigma$  : Déviation standard (m/s)
- F : Fréquence (Hz)
- D : Longueur d'une cellule (m)
- N : Nombre de pings moyennés par ensemble.

Dans notre cas, on a:

- F = 153 000 Hz
- D = 8 m
- N ~ 461 (On moyenne sur 5 minutes et il y a un ping toutes les 0.65 secondes).

On en déduit  $s = 6 \cdot 10^{-3}$  m/s.

### 5.2. L'erreur de navigation

Le MAURICE EWING est équipé d'un GPS dégradé de telle sorte que la précision sur les mesures GPS brutes est de l'ordre de 100 mètres environ, 95% du temps, avec des maxima pouvant atteindre plus de 2 fois cette valeur. Après retraitement des données GPS brutes, on diminue environ cette dégradation de moitié.

Comme on l'a vu précédemment, l'étape finale du traitement consiste à obtenir des valeurs précises de la vitesse absolue du navire à partir du positionnement GPS afin de

pouvoir calculer la vitesse absolue du courant. Aussi, pour diminuer l'effet de l'erreur du positionnement GPS sur la vitesse du navire, il est nécessaire de moyenner (ou lisser) la navigation sur une durée relativement grande. En effet, supposons

- une erreur GPS de 80 m entre 2 points,
- un intervalle de 5 minutes entre ces 2 points,
- l'erreur sur la vitesse du navire est alors de l'ordre 0.27 m/s (80/300).

Par contre, avec un intervalle de temps de 1 heure, on ramène l'erreur à 0.02 m/s (80/3600).

La prise en compte de cette erreur a été effectuée lors de l'étape d'intégration de la navigation (cf. 4.2.5).

### 5.3. L'erreur liée au gyrocompas du navire et à l'orientation des transducteurs

L'erreur d'orientation sur la vitesse du navire est la principale cause d'erreur systématique. Elle provient soit de l'installation de l'appareil, soit d'erreurs provenant du gyrocompas. Le gyrocompas donne le cap avec une précision de 0.5 à 1 degré avec une erreur variable dans le temps avec une période de Schuler (80 mn), ce qui conduit à des erreurs sur la vitesse absolue de l'ordre de 5 à 10 cm/s pour une vitesse navire de 6 m/s.

Exemple:

Soient les variables

$\epsilon$  : Erreur du gyrocompas.

$V_t$  : Vitesse théorique que devrait mesurer l'ADCP.

$V_m$  : Vitesse mesurée par l'ADCP (vitesse du courant relative à la vitesse du navire).  
 $V_m$  et  $V_t$  diffèrent d'un angle  $\epsilon$ .

$V_{na}$  : Vecteur vitesse absolue du bateau (vitesse "réelle").

$V_{ng}$  : Vecteur vitesse absolue du bateau "considérée" par l'ADCP du fait de l'erreur du gyrocompas. On suppose que  $V_{ng}$  et  $V_{na}$  ne diffèrent pas en amplitude.

$V_c$  : Vitesse absolue du courant.

L'ADCP mesure  $V_m$  au lieu de  $V_t$ . Cela "signifie" que l'ADCP considère  $V_{ng}$ , à la place de la vitesse absolue réelle du navire  $V_{na}$ . Aussi, au cours du traitement ADCP, les composantes horizontales du courant sont calculées à partir de l'égalité vectorielle:

$$V_c = V_{ng} - V_m^*$$

Or, en théorie:

$$V_c = V_{na} - V_m^*$$

Dans ce qui suit,  $V_{i1}$  représente la composante du vecteur  $V_i$  sur l'axe associé à la route du navire et  $V_{i2}$  représente la composante du vecteur  $V_i$  sur l'axe perpendiculaire à la route du navire.

Pour la composante du courant  $V_{c1}$ , projetée sur la direction absolue du navire  $V_{na}$ , au cours du traitement de l'ADCP, on calcule:

$$|V_{c1}| = |V_{ng1}| - |V_{m1}| = |V_{na}| \cos \alpha - |V_{m1}|$$

En théorie, on a:

$$|V_{c1}| = |V_{na}| - |V_{m1}|$$

On commet alors une erreur de  $(1 - \cos \alpha) |V_{na}|$  qui est proche de 0 pour  $\alpha$  petit.

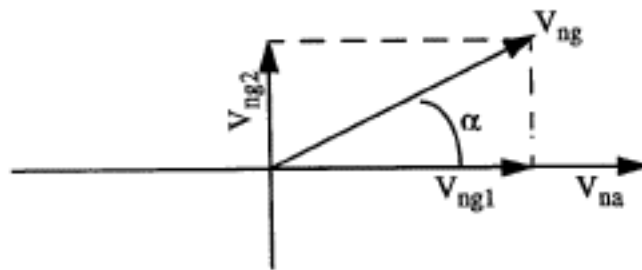
Par contre, pour la composante du courant projetée sur l'axe perpendiculaire à la route du navire  $|V_{na}|$  au cours du traitement ADCP, on applique:

$$|V_{c2}| = |V_{ng2}| - |V_{m2}| = |V_{na}| \sin \alpha - |V_{m2}|$$

Or, en théorie:

$$|V_{c2}| = - |V_{m2}|.$$

On commet donc une erreur de  $(\sin \alpha) |V_{na}|$  non négligeable. Pour une vitesse du navire de 6 m/s et une erreur d'orientation de 1 degré, elle est de l'ordre de 10 cm/s.



La détermination de cette erreur a été effectuée lors de l'étalonnage des données (cf. 4.2.4).

## 6. FICHIERS ASCU GENERES

### 6.1. Format des fichiers

13 fichiers qui se décomposent en quatre types:

- 1 fichier comportant les profils moyens de vitesse calculés toutes les heures de la campagne,
- 10 fichiers comportant des profils moyens de vitesse moyennés par quart de degré,
- 1 fichier comportant les profils moyens de vitesse pour chaque station,
- 1 fichier comportant les profils moyens de vitesse entre deux stations consécutives, seront distribués aux utilisateurs.

Tous ces fichiers sont en ASCH et ont le format suivant

Nbre immersion: 45		Section A17	
Intervalle de temps: 94/01/10 00:02:27 au 94/01/10 02:02:28			
Position Moyenne	Lat: -50.6895	Lon: 302.789	
Position Centrale	Lat: -50.6703	Lon: 302.812	
Ecart en Latitude	Min: -50.707	Max: -50.633	
Ecart en Longitude	Min: 302.774	Max: 302.85	

z (m)	N	U (cm/s)	e.t. U	V (cm/s)	e.t. V
18	25	0.558	5.766	40.106	3.483
26	25	-0.106	6.045	40.664	3.699
34	25	-1.614	6.157	40.616	3.625

Plus précisément, chaque fichier comprend:

- une entête indiquant le nombre d'immersion suivi d'un commentaire,
- les limites temporelles du profil,
- la position moyenne du profil (latitude et longitude moyennées sur le nombre d'ensembles associés à ce profil),
- la position centrale du profil (milieu des extrêmes en latitude et longitude),
- les extrêmes en latitude (minimum et maximum),
- les extrêmes en longitude (minimum et maximum),
- une ligne d'intitulé décrivant les données des lignes suivantes,
- les données du profil, à savoir -. la profondeur en m, le nombre d'ensembles du profil, la composante zonale (U) en cm/s et l'écart-type associé, la composante méridienne (V) en cm/s et l'écart-type associé.

### 6.2. Profils de vitesse moyennés toutes les heures

Pour l'ensemble de la campagne, des profils moyens de vitesse ont été calculés toutes les heures. Le fichier associé est: 1 heure.CIT.

### 6.3. Profils de vitesse moyennés par quart de degré

Des profils moyens de vitesse ont été calculés sur une grille espacée par pas de quart de degré en latitude et/ou longitude. Pour ce faire, la campagne a été découpée en dix segments représentés en **figure VI-6**, chacun correspondant à un fichier. Les limites temporelles et géographiques de chaque fichier sont présentées ci-après.

- *Fichier Montevi.CIT (segment a):*  
Transit de Montevideo à la fin de la station 3.  
Limites géographiques: (S 38 18 - W 50 55) => (S 50 40 - W 57 11)  
Limites temporelles: du 06/01/94 11:18 au 10/01/94 01:22.
- *Fichier 35S\_aller.CIT (segment b):*  
Du début de la station 41 à la fin de la station 43.  
Limites géographiques: (S 35 57 - W 44 18) =\* (S 32 21 - W 50 12).  
Limites temporelles: du 21/01/94 02:03 au 22/01/94 17:33.
- *Fichier 35S\_retour.CIT (segment c):*  
Du début de la station 43 à la fin de la station 59.  
Limites géographiques: (S 32 21 - W 50 12) => (S 35 57 - W 44 11).  
Limites temporelles: du 22/01/94 17:13 au 26/01/94 19:13.
- *Fichier 13S\_aller.CIT (segment d):*  
Du début de la station 115 à Salvador de Bahia.  
Limites géographiques: (S 13 26 - W 30 36) => (S 13 02 - W 38 28).  
Limites temporelles: du 10/02/94 10:32 au 13/02/94 11:42
- *Fichier 13S\_retour.CIT (segment e):*  
De Salvador de Bahia au début de la station 141.  
Limites géographiques: (S 13 05 - W 38 27) =\* (S 13 25 - W 31 06).  
Limites temporelles: du 17/02/94 15:45 au 22/02/94 23:54.
- *Fichier 8S\_aller.CIT (segment f):*  
Du début de la station 150 à Récife.  
Limites géographiques: (S 9 28 - W 30 22) =\* (S 9 04 - W 31 38).  
Limites temporelles: du 25/02/94 10:07 au 25/02/94 20:22
- *Fichier 8S\_retour.CIT (segment g):*  
De Récife au début de la station 151.  
Limites géographiques: (S 8 44 - W 31 28) =\* (S 8 57 - W 30 21).  
Limites temporelles: du 27/02/94 15:08 au 28/02/94 01:48.
- *Fichier Cay1.CIT (segment h1):*  
Du début de la station 210 à la fin de la station 212.  
Limites géographiques: (N 10 05 - W 49 03) =\* (N 13 38 - W 46 57)  
Limites temporelles: du 14/03/94 10:55 au 15/03/94 19:01.
- *Fichier Cay2.CIT (segment h2):*  
Du début de la station 212 à Cayenne.  
Limites géographiques: (N 13 39 - W 46 57) => (N 5 20 - W 52 3 1)  
Limites temporelles: du 15/03/94 16:41 au 21/03/94 11:41.
- *Fichier AI MIT (segment i):*  
Section A17.  
Limites géographiques: (S 50 40 - W 57 11) => (N 9 59 - W 48 59))  
Limites temporelles: du 10/01/94 00:47 au 14/03/94 13:50. Ce Fichier est le complément des Fichiers précédents. Il est à noter qu'il comprend néanmoins les stations 41, 59, 115, 150, 151 et 210.

#### **6.4. Profils moyens de vitesse à chaque station**

Le fichier *station.CIT* contient les profils de vitesse moyennés sur la durée de chaque station. A cause d'interruption dans l'acquisition des données ou de problèmes techniques, des profils de vitesse n'ont pas pu être calculés pour les stations: 22, 142 à 146, 155 à 156.

#### **6.5. Profils moyens de vitesse entre les stations**

Le fichier *entre - station.CIT* contient les profils de vitesse moyennés entre l'heure de fin de station et l'heure de début de la station suivante. Ce type de fichier est créé pour faciliter la comparaison avec les calculs géostrophiques issus des mesures d'hydrologie. A cause d'interruption dans l'acquisition des données ou de problèmes techniques, des profils de vitesse n'ont pas pu être calculés entre les stations 141 et 142, 142 et 143, 143 et 144, 144 et 145, 145 et 146, 155 et 156.



## 7. TRACES FINAUX

### 7.1. Contourage

Les composantes zonales (U) et méridionales (V) des courants sont extraites de la base et moyennées sur des points de grille espacés par pas de 1/4 de degré. Les points sont espacés de 10 m dans le plan vertical (profondeur). Les isolignes sont tracées tous les 10 cm/s et les valeurs négatives sont ombrées.

Pour ces coupes de courant, la campagne est divisée en 5 parties

Contourages en longitude de la station 41 à la station 59 (figures VI-7 à VI-12).

- Un contourage lorsque le bateau se déplace vers l'ouest (de la station 41 à 43 segment b).
- Un contourage lorsque le bateau se déplace vers l'est (de la station 43 à 59 segment c). Ce contourage pourra ensuite être comparé avec des tracés d'hydrologie.
- Un contourage global (de la station 41 à 59).
- Contourages en longitude de la station 115 à la station 142 (figures VI-13 à VI-18).
- Un contourage lorsque le bateau se déplace vers l'ouest (de la station 115 à Salvador de Bahia: segment d).
- Un contourage lorsque le bateau se déplace vers l'est (de Salvador de Bahia à la station 142: segment e). Ce contourage pourra ensuite être comparé avec des tracés d'hydrologie.
- Un contourage global (de la station 115 à 142).

Contourages en longitude pour la radiale de la station 150 à Récife (figures VI-19 à VI-24).

- Un contourage lorsque le bateau se déplace vers l'ouest (de la station 150 à Récife: segment f).
- Un contourage lorsque le bateau se déplace vers l'est (de Récife à la station 150: segment g).
- Un contourage global (de la station 150 à Récife aller-retour).
- Contourages en longitude de la station 212 à la station 235 (figures VI-25 et VI-26) (segment h2).
- Contourages en latitude pour le reste (figures VI-27 à VI-30) (segment i).

## **7.2. Vecteurs**

### **7.2.1. Vue globale**

Comme précédemment, U et V sont extraits de la base et moyennés sur des points de grille espacés dans le plan horizontal par pas de 1/4 de degré. Les vecteurs vitesse tracés sont associés aux couches d'eau suivantes:

- de 20 m à 40 m (figure VI-31)
- de 40 m à 150 m (figure VI-32)
- de 150 m à 250 m (figure VI-33)
- de 250 m à 400 m (figure VI-34)

### **7.2.2. Vue zoomée**

De la figure VI-35 à la figure VI-38, des tracés similaires à ceux présentés ci-dessus zoomés entre les latitudes 55 Sud et 30 Sud sont également fournis pour visualisation de la forte variabilité qui prévaut à ces latitudes.

### **7.2.3. Vecteurs moyens de chaque station et entre les stations**

Pour chacune des couches d'eau mentionnées en 6.2.1., on a tracé le vecteur moyen de chaque station (figures VI-39 à 42) ainsi que le vecteur moyen entre les différentes stations (figures VI-43 à VI-46).

## **7.3. U et V à chaque station**

Après la figure VI-46, les profils de vitesse (composantes zonale et méridienne) associées à chacune des stations sont présentés. Néanmoins, à cause d'interruption dans l'acquisition des données ou de problèmes techniques, des profils de vitesse n'ont pas pu être calculés pour les stations: 22, 142 à 146, 155 à 156.

## VII - Surface pCO<sub>2</sub>

(David W. Chipman)

Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University

The analytical system used to measure continuous surface pCO<sub>2</sub> consisted of two major components: a seawater/air equilibrator and an automated analysis system based on a Licor infrared analyzer. This system was operated on the WOCE S4P leg in the Pacific sector of the Southern Ocean (R/V Akademik Loffe, Feb.-Apr. 1992) and since May 1992 has been operating continuously on the R/V Ewing, but has not previously been described.

The equilibrator was based on the design used by Takahashi during the GEOSECS expedition (Broecker and Takahashi, 1966). A continuous flow of seawater pumped from the ship's sea chest entered a closed equilibration chamber through a nozzle, producing a fine spray, which enhanced the rate of gas exchange between water and the overlying air. A small pump continuously recirculated the headspace air, and a small amount of the air (nominally 30 ml/min) was diverted to the analyzer for analysis. The air removed for analysis was replaced by means of a small flow of ambient air into the equilibrator through a watermanometer, which allowed the rate of replacement to be monitored. Additionally, the manometer assured that the pressure within the equilibrator headspace could not differ significantly from the ambient pressure of the laboratory, which was continuously monitored using a high-accuracy electronic barometer (Setra Systems, Model 270). The temperature of the water in the equilibrator was measured with a platinum resistance thermometer, which was calibrated against a high-precision mercury thermometer traceable to N.I.S.T. The flow of water into the equilibrator was kept sufficiently great that the residence time for water was less than five minutes, while the residence time for air in the headspace was approximately five hours. A second air pump drew a sample of outside air from an inlet mounted on the ship's mast, forward of and above the engine exhaust, to provide a sample of the ambient atmosphere. Contamination of this sample with stack gas occurs rarely, during periods when following winds with speeds greater than the ship's forward velocity are encountered. A small number of clearly contaminated analyses have been removed from the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration record, but a few slightly contaminated analyses undoubtedly remain in the data presented here.

The analytical subsystem was based on a Licor infrared analyzer with solid-state detector. Air from the equilibrator passed through the normally-open ports of two computercontrolled solenoid valves (plumbed in series) and subsequently through a countercurrent flow permeation dryer prior to entering the sample cell of a Licor IR analyzer (Model 6251, Lincoln, Nebraska). The output from the sample cell was directed through a digital flowmeter, to verify complete flushing of the cell between analyses. When the first solenoid valve was energized, the equilibrated air was blocked and outside air pumped from the mast was directed through the dryer and IR cell. At intervals of no more than one half hour, four calibration gas mixtures (CO<sub>2</sub> in air, concentrations of CO<sub>2</sub> calibrated in our laboratory against reference standards traceable to the WMO standards of C.D. Keeling) were used to determine the response of the Licor analyzer. CO<sub>2</sub>-free nitrogen was continuously flowed through the reference side of the IR cell, and

subsequently was used to flush the region of the chopper before being used as the drying gas in the permeation dryer. In order to insure complete drying of the sample gases, the rate of the reference/drying gas flow was kept at least twice that of the sample gases. In order to eliminate any possible excess pressure in the sample cell, the sample gas flows were stopped for several seconds prior to reading the CO<sub>2</sub> signal voltage. The ambient pressure (which equals the cell pressure with the flow stopped)

was measured using a high-precision electronic barometer (Setra Model 270, Acton, Massachusetts) each time a sample or calibration gas was analyzed. IR cell temperature was monitored, but is not required for the calculation of CO<sub>2</sub> concentration.

The output of each of the sensors (IRCO<sub>2</sub> signal and cell temperature, barometric pressure, sample flow rate and equilibrator temperature) was converted to a digital value using separate A/D converters (MetraByte, Models 1141, 1131 and 1411, Taunton, Massachusetts), which were daisy-chained into the serial port of a laptop computer. Digital outputs on two of the A/D modules allow the computer to control the operation of the solenoid and stream-selection valves.

Partial pressures of CO<sub>2</sub> in the surface seawater have been computed from the measured concentration of CO<sub>2</sub> measured in dried equilibrated air in the following manner. The pressure of equilibration, reduced by the vapor pressure of water (computed at the equilibrator temperature) was applied to the CO<sub>2</sub> concentration to yield a partial pressure of CO<sub>2</sub> at equilibrator temperature. This value was then adjusted to the sea surface temperature (see below) using the relationship  $(\ln p\text{CO}_2/T)$  of 0.0423°C<sup>-1</sup> (Takahashi et al., 1993) and was expressed in units of microatmospheres ( $\mu\text{atm}$ ).

The R/V Maurice Ewing was not equipped with a thermosalinograph at the time of this cruise. Surface temperature was measured by means of a pair of thermistors attached to the keel. These thermistors were calibrated in place against a thermometer traceable to N.I.S.T. The resolution of the device used to read the thermistors was 0.1°C. Since the binaveraging of the readings may slightly improve the resolution, the averages are reported to 0.01°C, but the true resolution of the measuring system should be kept in mind.

Concentration of CO<sub>2</sub> in dried atmospheric air was a directly measured quantity, and is expressed in parts per million (ppm).

The partial pressure of CO<sub>2</sub> in atmospheric air, at local barometric pressure and saturated with water vapor at sea surface temperature has been calculated from the concentration of CO<sub>2</sub> in dried atmospheric air in the same manner that the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface seawater was computed from the concentration in dried equilibrated air, substituting the atmospheric value for the equilibrated air value. The values are expressed in units of  $\mu\text{atm}$ , and no temperature correction was required.

The barometric pressure at the time of each measurement is reported in units of millibars. This is the pressure which has been used in the calculation of the pCO<sub>2</sub> in surface seawater and the atmospheric pCO<sub>2</sub>.

The difference in partial pressures of CO<sub>2</sub> between surface seawater at in-situ temperature and that of the overlying atmosphere has been computed by subtracting the atmospheric value from the seawater value, such that Positive values indicate that the ocean will be a source of CO<sub>2</sub> to the atmosphere, while negative values indicate that the ocean is a sink for CO<sub>2</sub>.

The ship's track during the two legs which constituted the WOCE A17 line has been divided into bins of 1/4 degree of latitude by 1/4 degree of longitude, and all of the measurements of each of the parameters which were made within a given bin have been averaged. In the data table, the geographic coordinates of the center of each bin are given, in addition to the "center of data" (average latitude and longitude of all the measurements of any type) within the bin. The average date (given as day-of-year, with time within the day given as a decimal fraction of 24 hours) is likewise the average time of all the measurements of any type made within a bin. In some cases, the ship re-occupied a given bin a few hours or even days after an initial occupation, so that the average dates for adjacent bins may show apparent discontinuities. All of the entries in the data table represent the averages of all of the data of that type from the given bin. Where no measurement of a given type was made while the ship was within a given bin, the data element is left blank in the table.

## References

- Broecker, W.S. and T. Takahashi (1966). *Journal of Geomarine Research*, 71, 1575-1602.
- Takahashi, T., J. Olafsson, J.G. Goddard, D.W. Chipman and S.C. Sutherland (1993). Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 843-878.

CAMPAGNE CITHER 2 - Janvier / Mars 1994

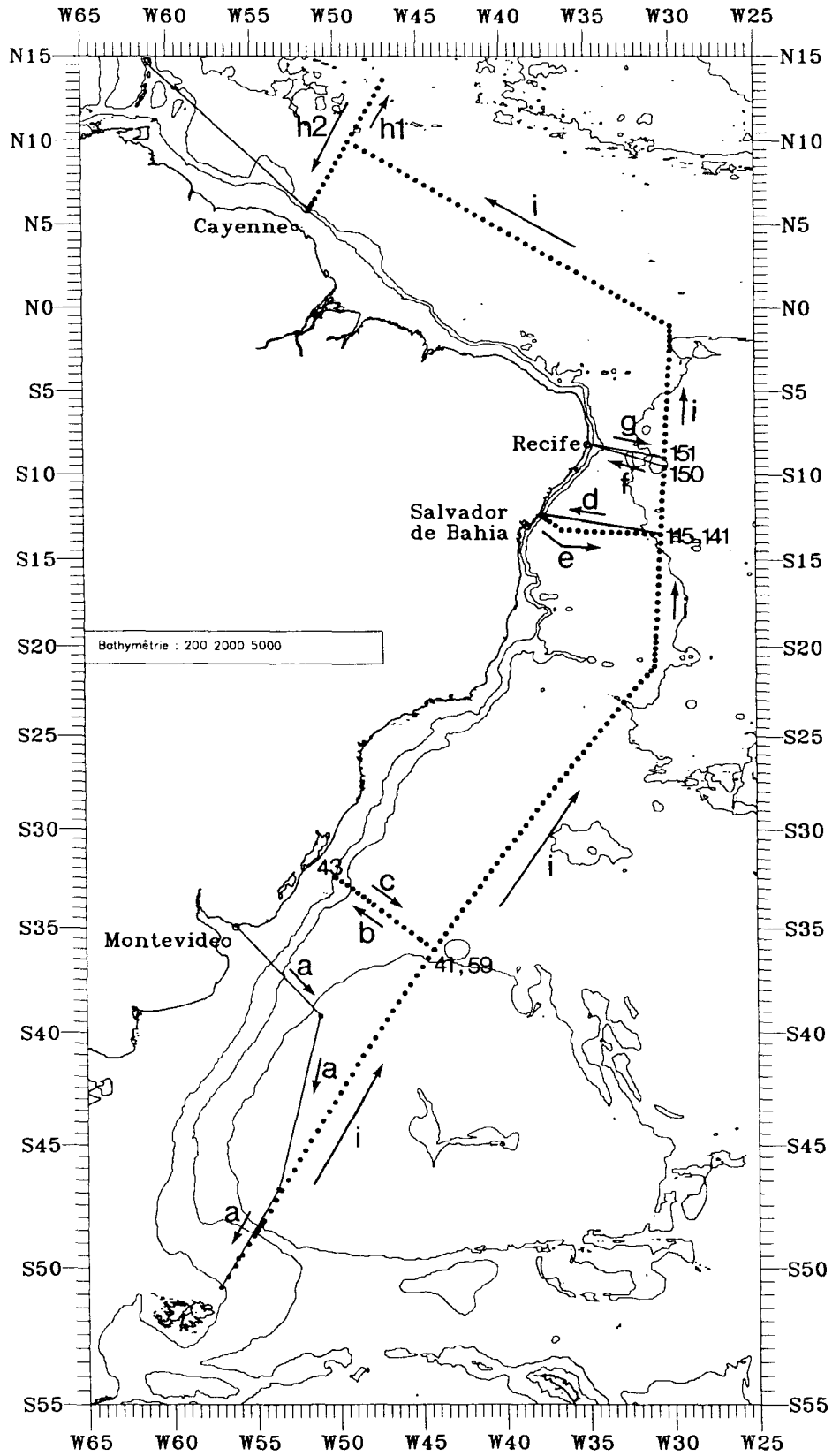


Figure V-1

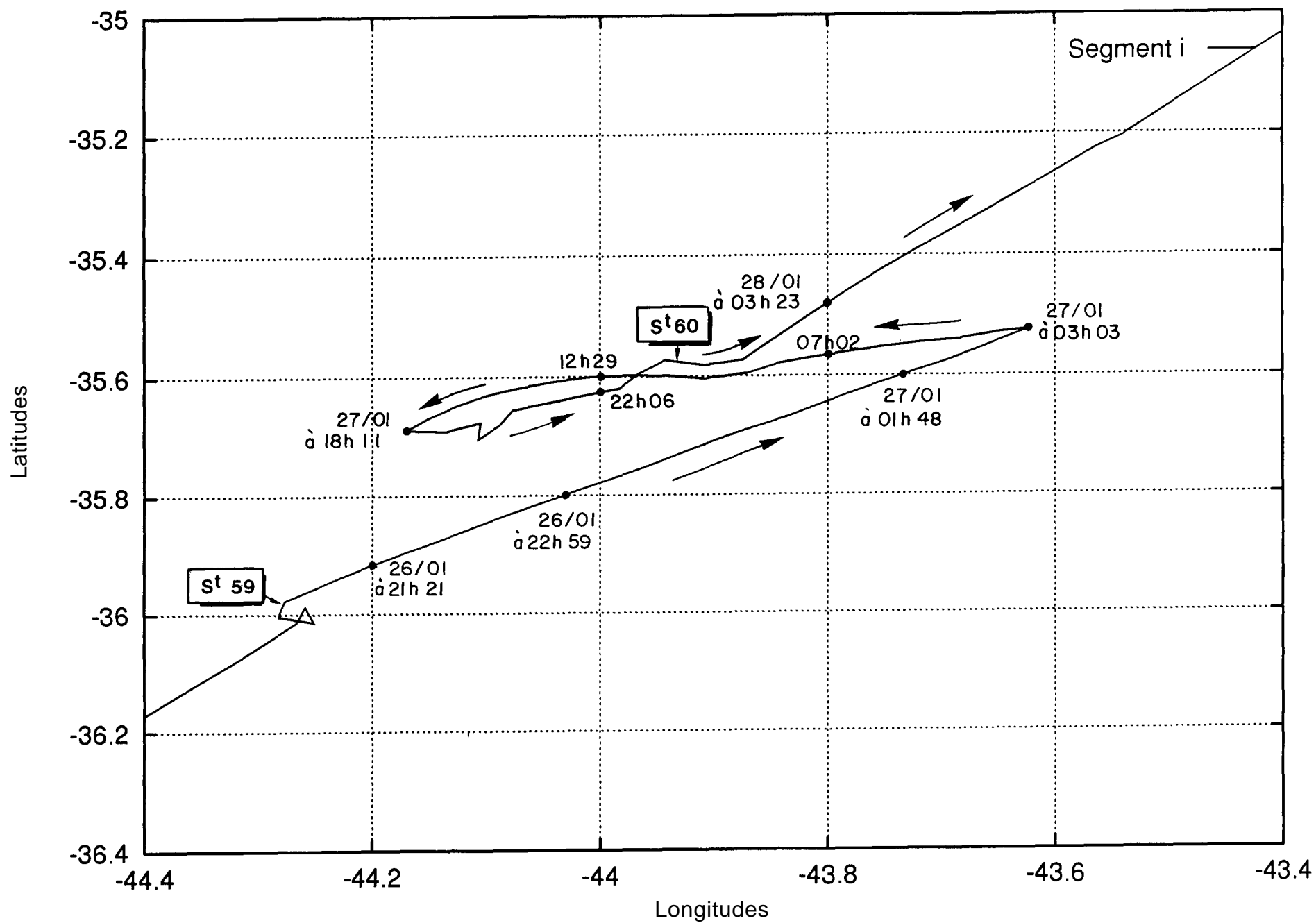
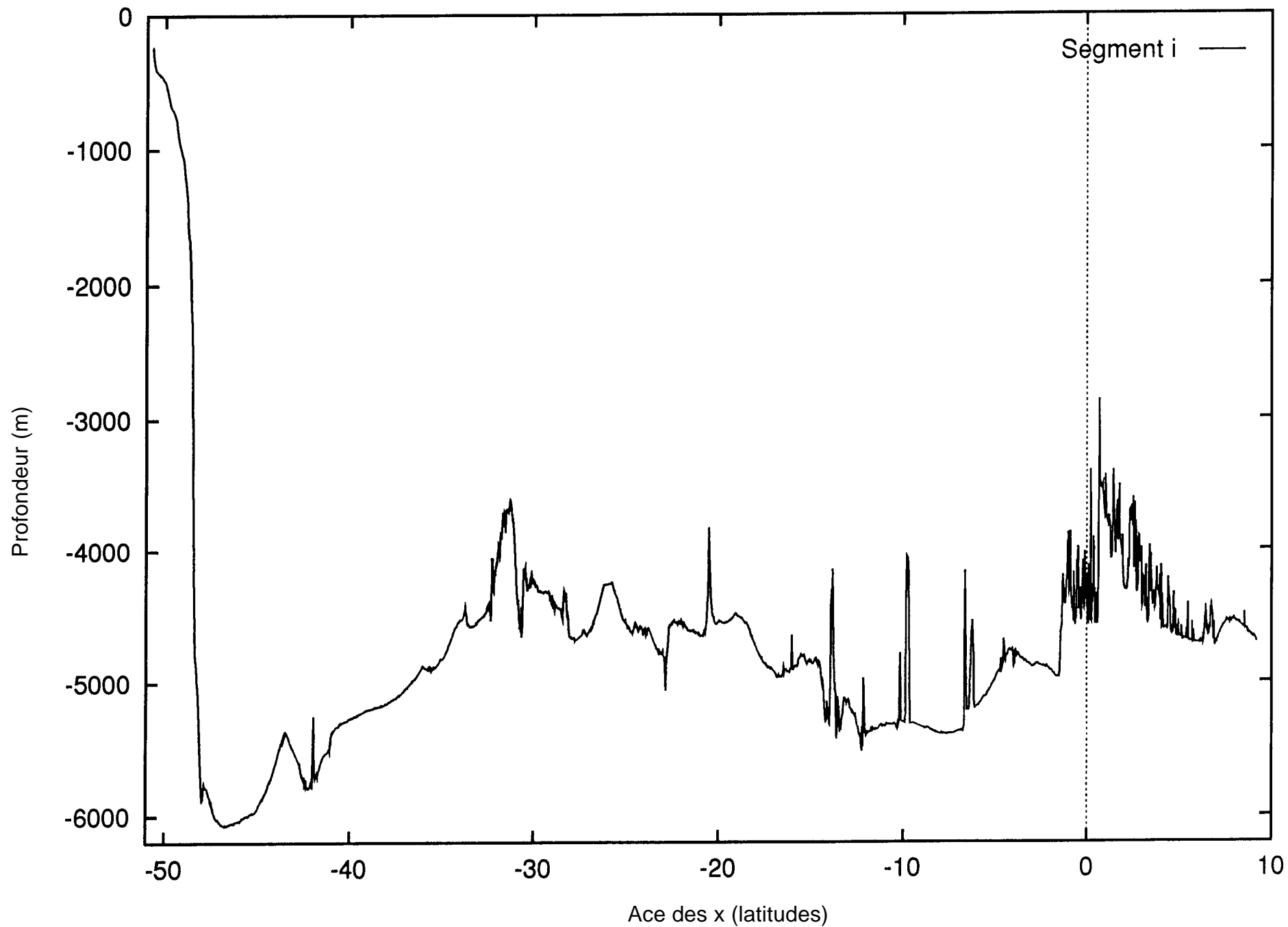


Figure V-2: Trajectoire de la section a17 – du 26 au 28/01/94



**Figure V-3:** Bathymetrie le long de la grande section A17.



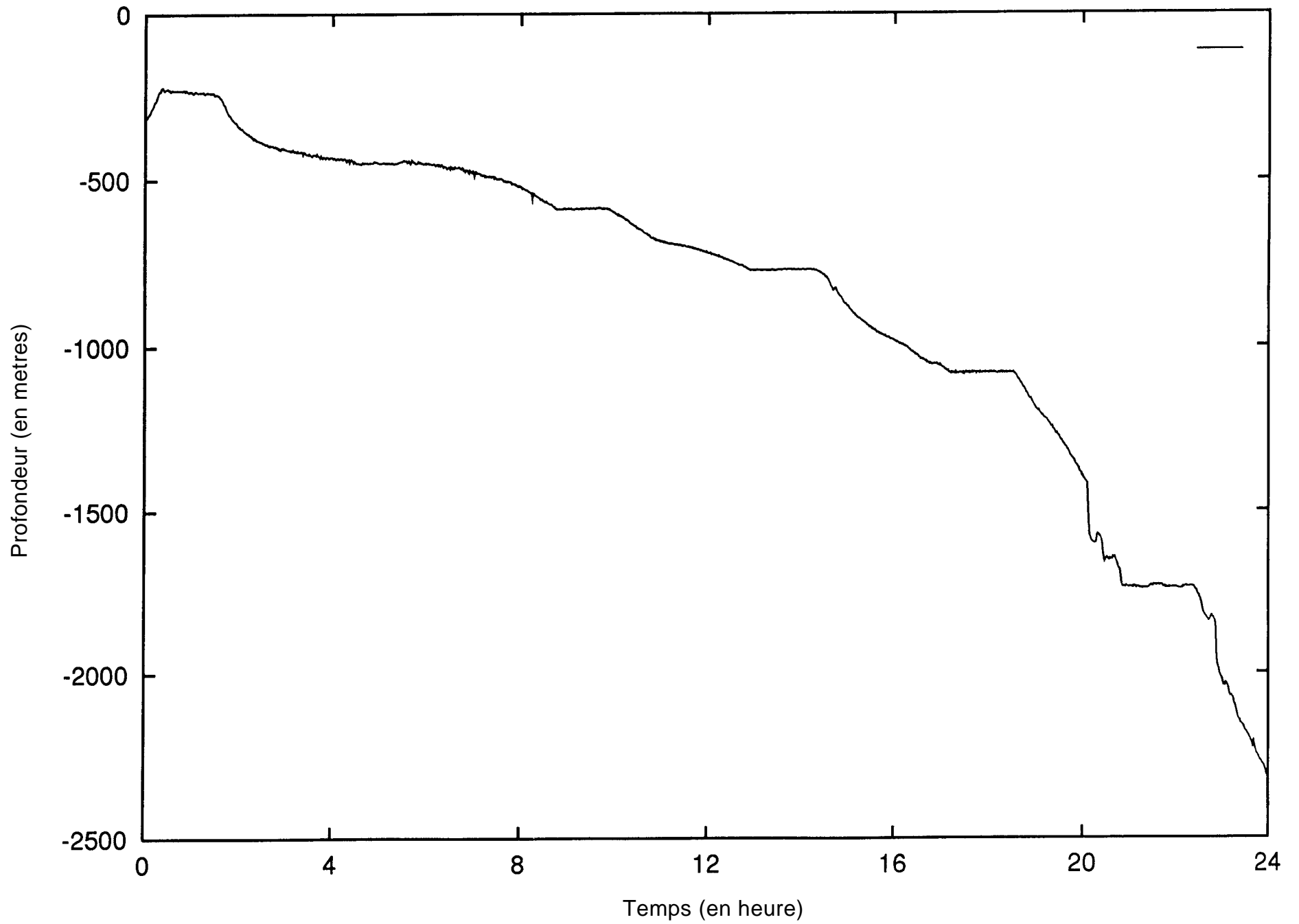


Figure V-4: Zoom sur la bathymetrie mesuree le 10/01/94

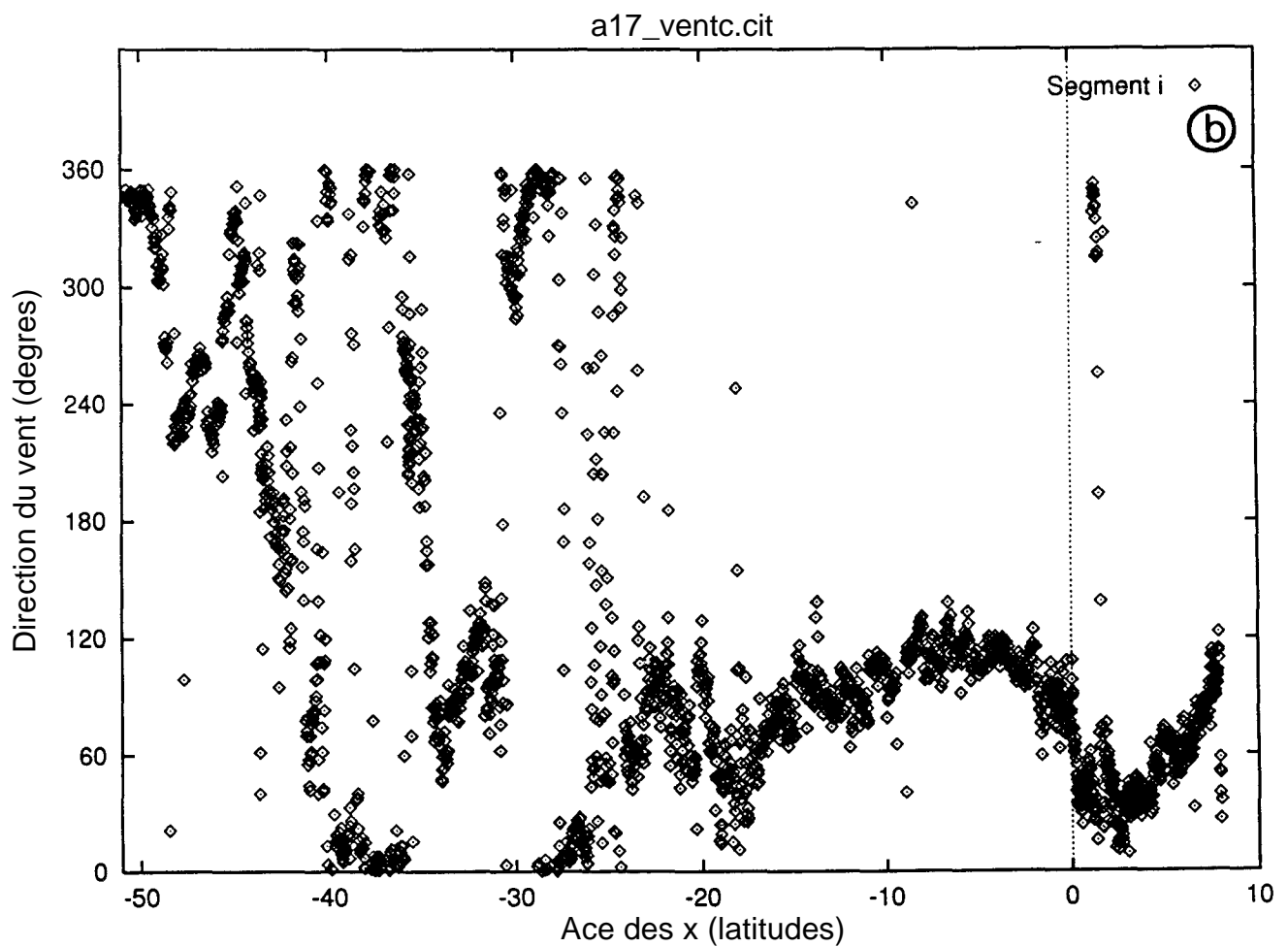
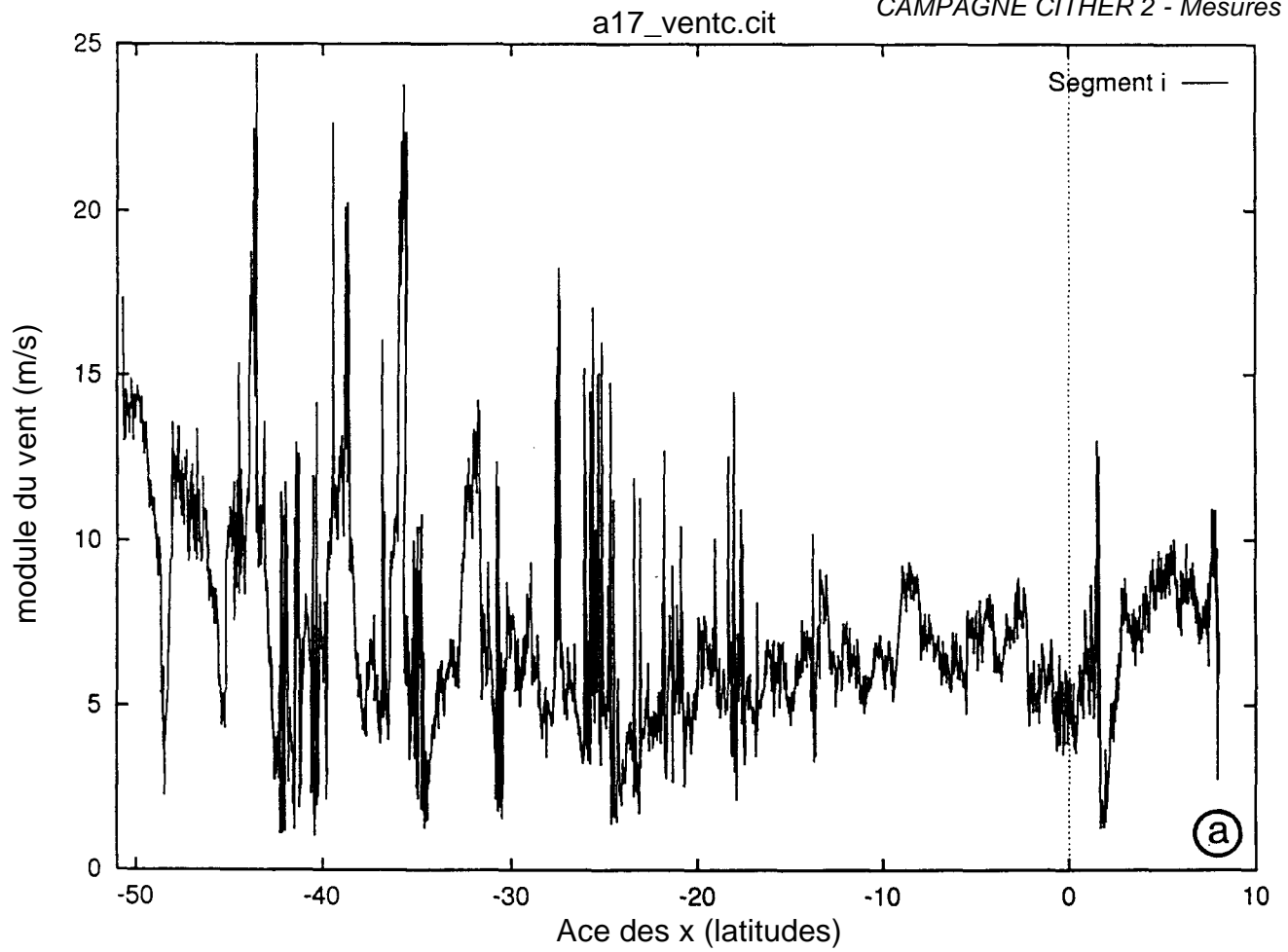
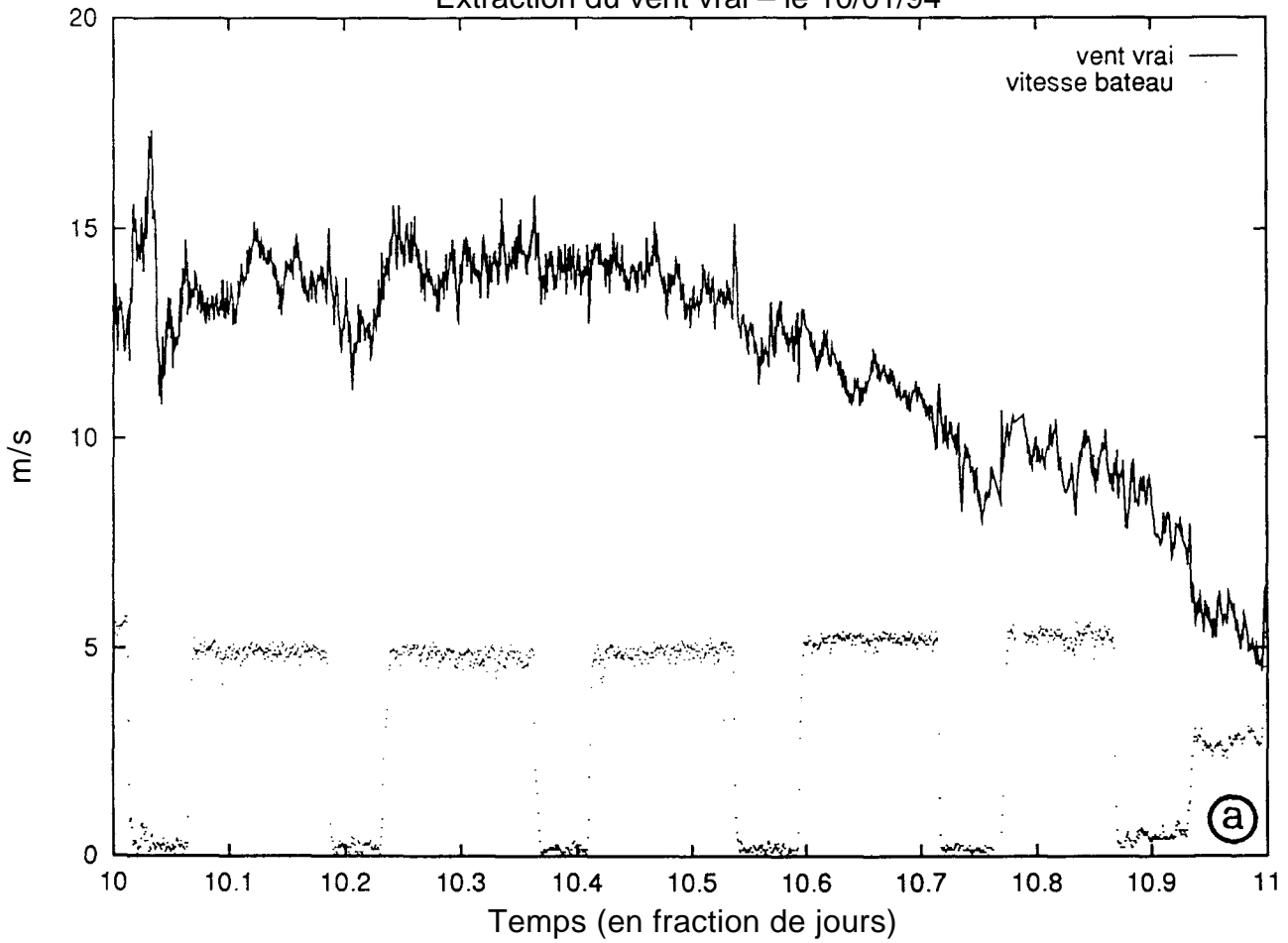


Figure V-5: Vent en force et direction le long de la grande section A17.

Extraction du vent vrai – le 10/01/94



Extraction du vent vrai – le 10/01/94

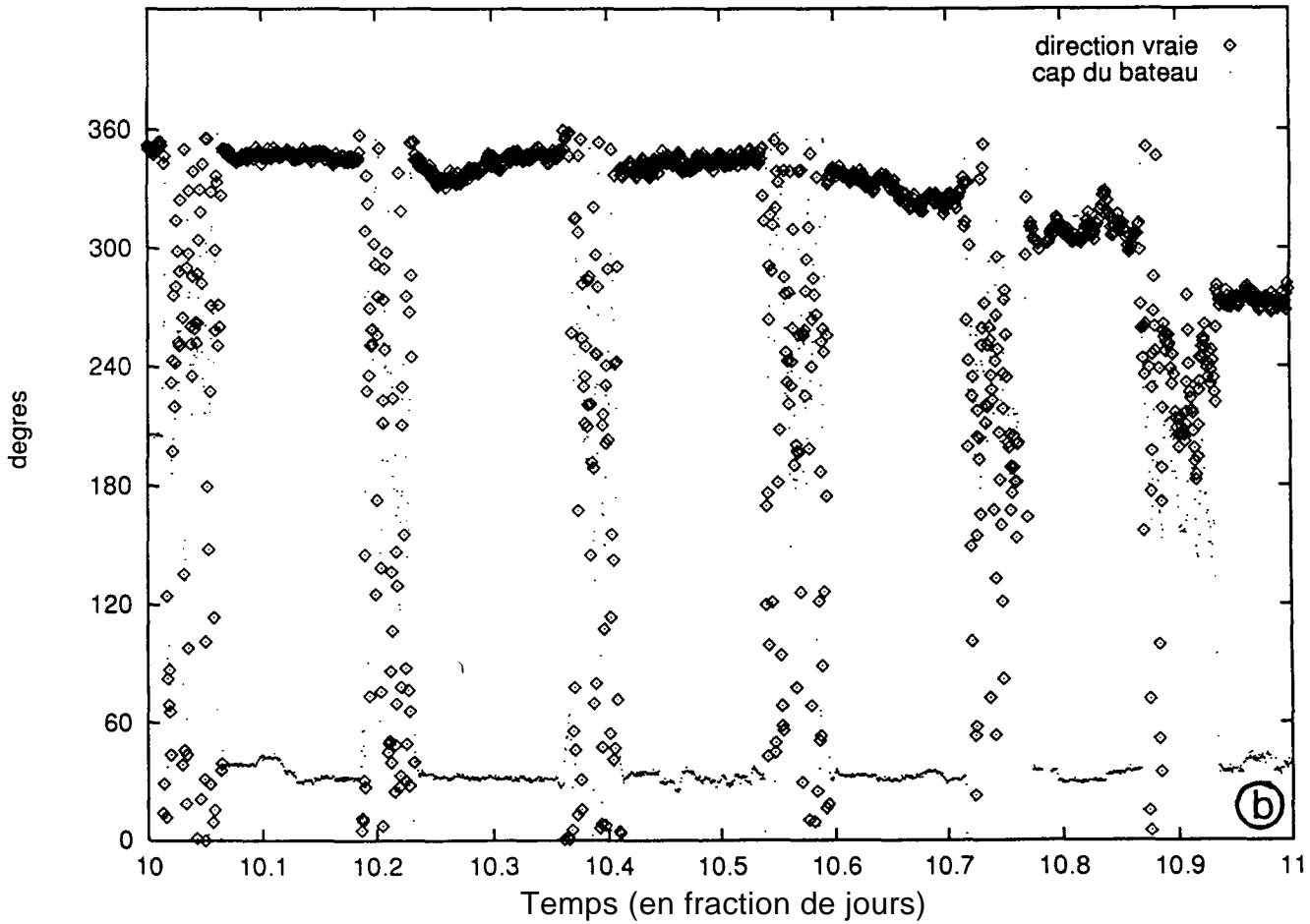


Figure V-6

a17.para.cit

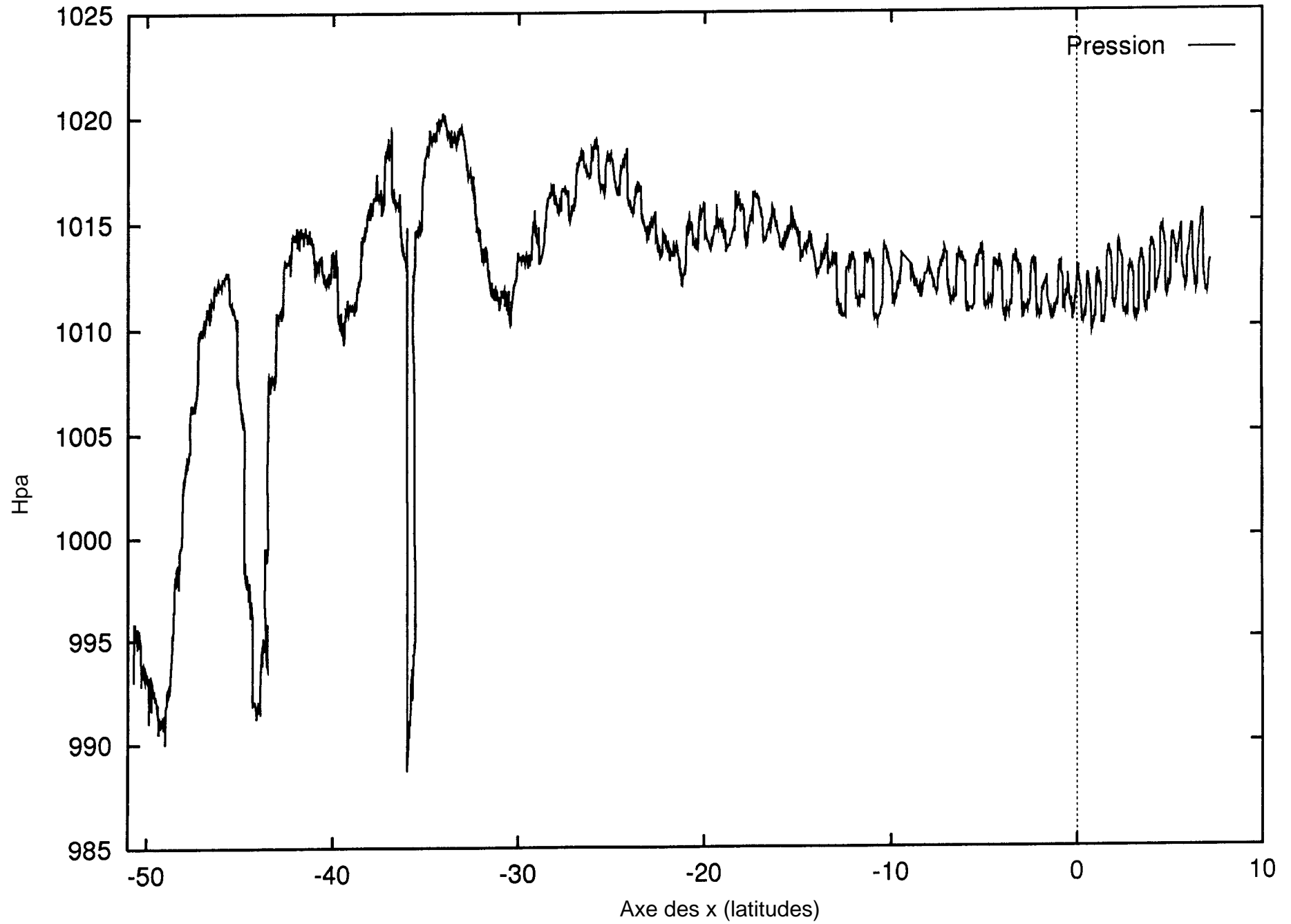


Figure V-7a: Pression atmosferique le long de la grande section A17

a17.para.cit

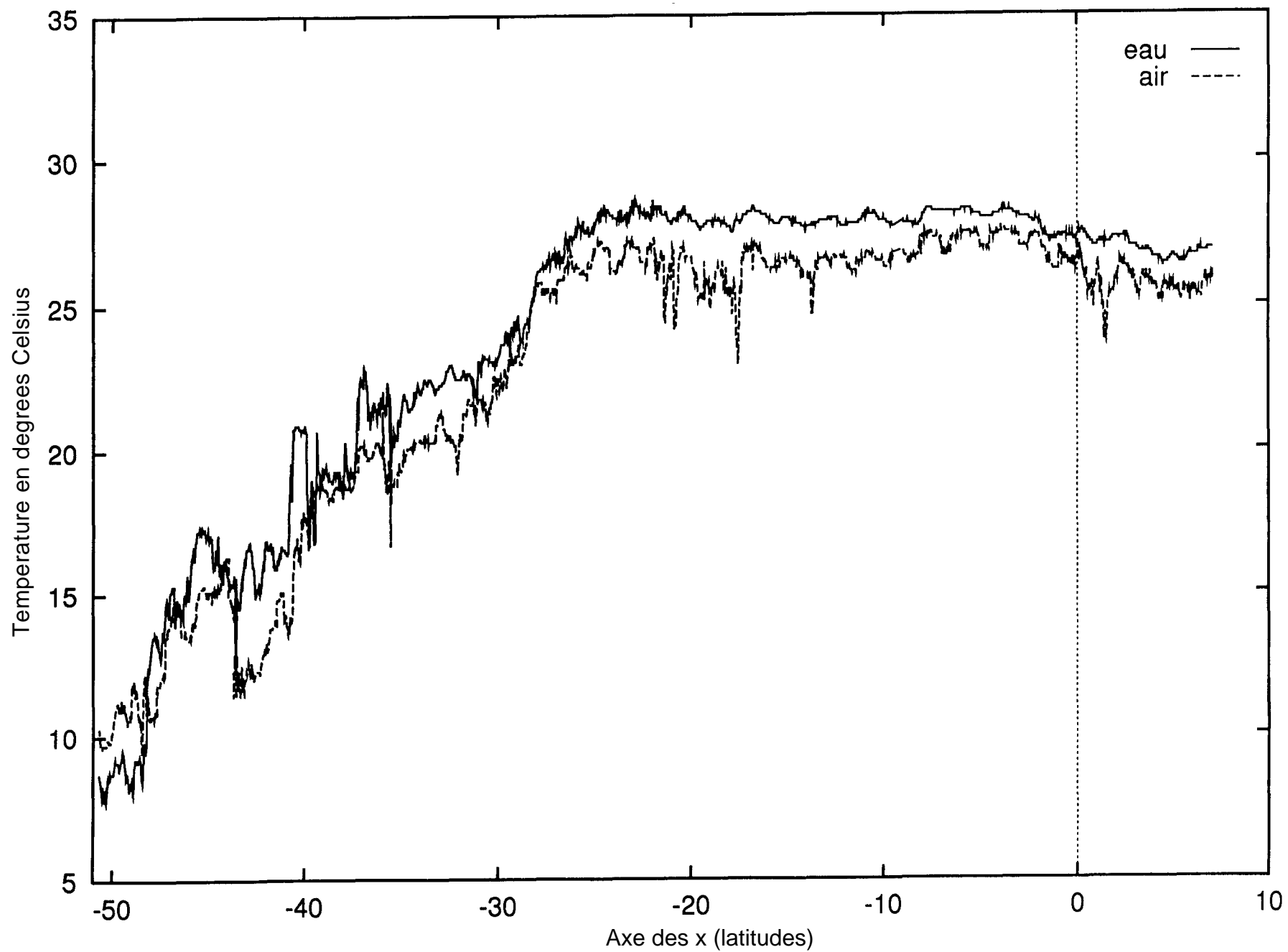


Figure V-7b: Températures de l'air et de l'eau le long de la gande section A17.

a17.para.cit

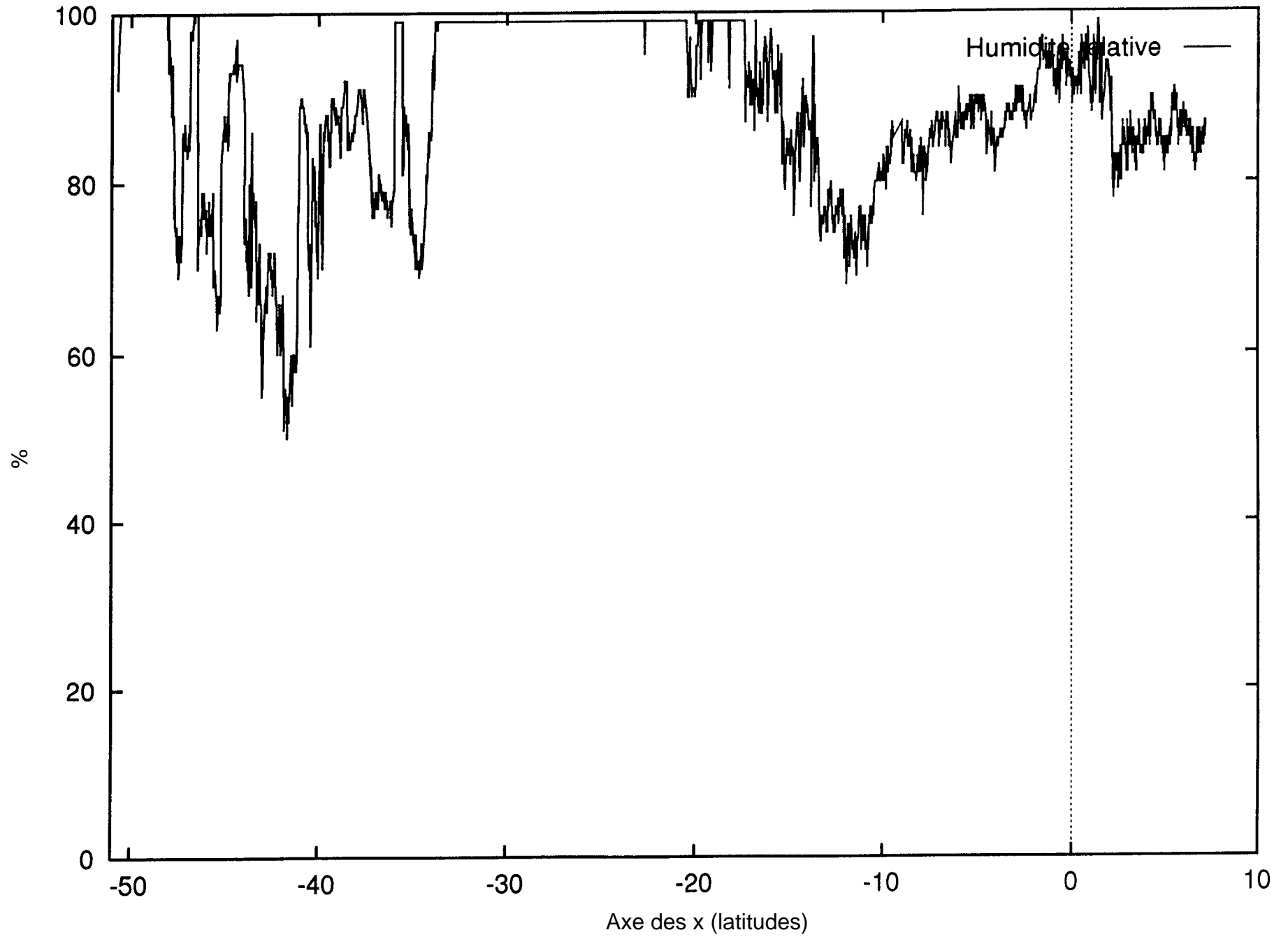


Figure V-7c: Humidité relative le long de la grande section A17.

## **CAMPAGNE CITHER 2; Volume 2 –CTD/O<sub>2</sub>**

### **Résumé**

De janvier à mars 1994 s'est déroulée la campagne CITHER 2 du programme WOCE-France, dans le but d'étudier les écoulements le long du bord Ouest de l'Océan Atlantique Sud. Les paramètres hydrologiques et géochimiques requis par le Programme Hydrologique de WOCE (VWHP) ont été mesurés de la surface au fond, à 235 stations situées le long d'une radiale quasi-méridienne allant de 52°S à 10°N à environ 600 km du talus continental et, transversalement à cette radiale, le long de trois segments allant jusqu'au talus continental à environ 35°S, 13°S, et 10°N. Ce rapport, qui est le deuxième volume de la série des recueils de données CITHER 2, 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 January to March 1994 the cruise CITHER 2 from the WOCE-France programme took place with the purpose of estimating and analyzing the oceanic volume transports in and out of the western boundary layer of the South Atlantic Ocean. The hydrologic and geochemical parameters of the WOCE Hydrographic Programme (WHP) were measured at 235 top to bottom stations along a quasi-meridional line from 52°S to 10°N at about 600 km from the continental slope and, perpendicular to this line, along three segments joining the continental slope at about 35°S, 13°S, and 10°N. This report, which constitutes volume 2 of the CITHER 2 data report, presents the CTD-02 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. (not available at time of publication).

### **Introduction**

CITHER 2 (A17) is part of the French component of WOCE focused on the South Atlantic Ocean (CITHER 1: WHP A6 - A7 in 1993 and CITHER 3: WHP A13 - A14 in 1995). The track has been elaborated taking into account several basic principles:

- optimal description of all the water masses and of their meridional evolution between 50°S and 10°N.
- definition of the western boundary conditions of the South Atlantic Ocean.
- resolution of the western boundary currents and definition of closed "boxes" in order to be able to use conservation constraints
- horizontal (30 nm) and vertical (32 bottles) coverage in agreement with the WOCE recommendations, with increased horizontal resolution (down to several nm) on the western boundary sections.

## CAMPAGNE CITHER 2 - Janvier / Mars 1994

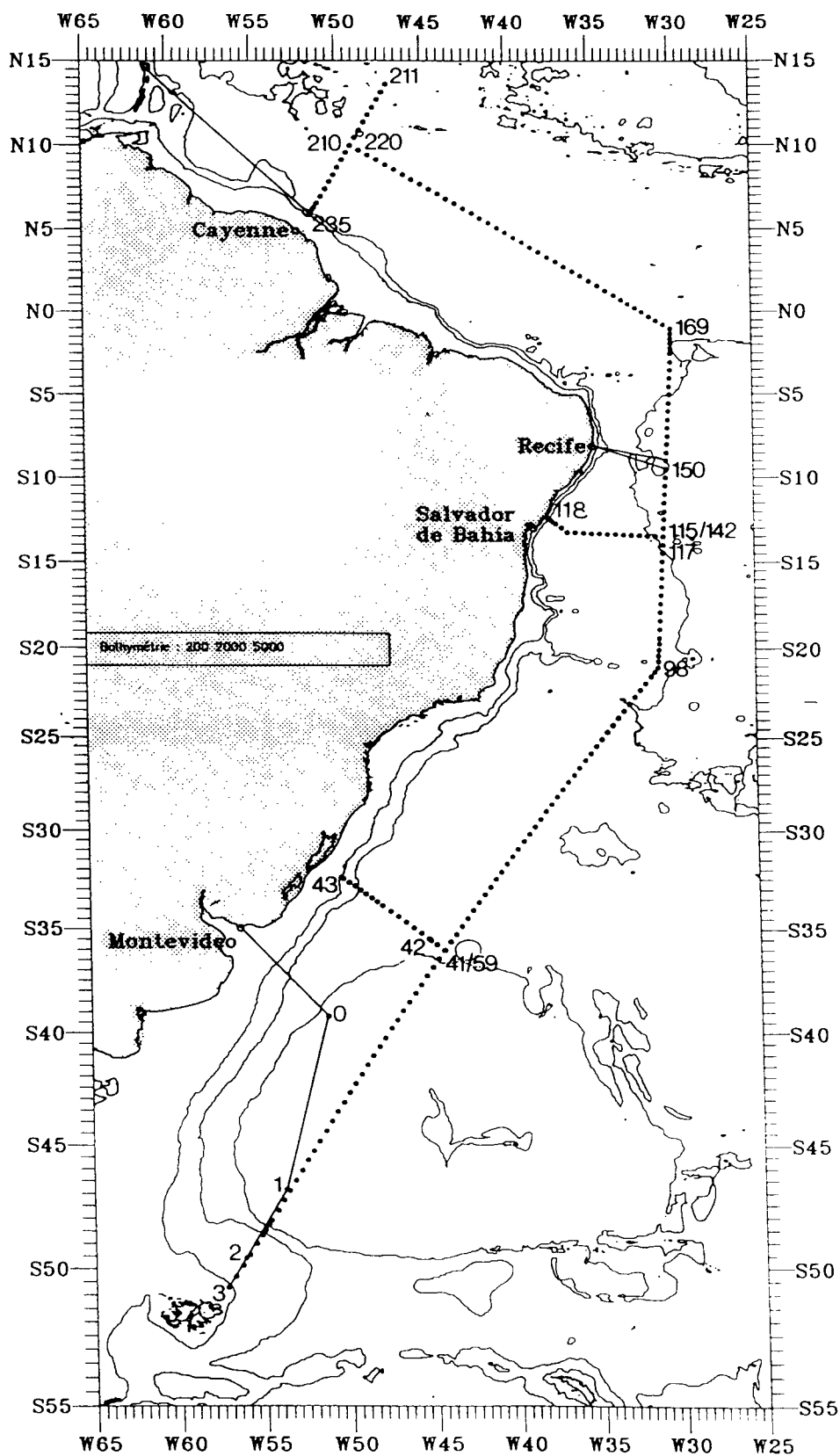


Figure 1: Position géographique des 235 stations de la campagne CITHER 2.



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

Ce rapport de données consacré aux mesures de la sonde CTD-02 de la campagne CITHER 2 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 cidessous.

**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 2,

<b>Nom</b>	<b>Contribution</b>	<b>Laboratoire</b>	<b>Partie de la campagne</b>	
Jean-Pierre GOUILLOU	CTD/Electronique	LPO/IFREMER	1	2
Michel ARHAN	CTD	LPO/IFREMER		
Johanna BALLE	CTD	LODYC		
Pierre BRANELLEC	S,O <sub>2</sub>	LPO/IFREMER	1	
Pierre CHANTRY	CTD	LODYC	1	
Emmanuelle CHARTIER	O <sub>2</sub>	LPO	1	
Nathalie DANIAULT	CTD	LPO/UBO		
Michèle FICHAUT	CTD	SISMER/IFREMER		
Catherine HEMON	CTD	LPO/IFREMER		
Philippe LE BOT	S	LPO/IFREMER		
Harilaos LOUKOS	CTD	LODYC		
Gurwan MADEC	CTD	LODYC/CNRS		
André BILLANT	S,O <sub>2</sub>	LPO/IFREMER		2
Elisabeth BRAGA	O <sub>2</sub>	UNIV, SAO PAULO		2
Stéphane DELEVILLE	CTD	LODYC		2
Jean-Pierre GIRARDOT	CTD	LPO/UBO		2
Yves GOURIOU	CTD	ORSTOM/CAYENNE		2
Alban LAZAR	CTD	LODYC		2
Claire LEVY	CTD	LODYC/CNRS		2
Marina LEVY	CTD/CFC	LODYC		2
Gilbert MAUDIRE	CTD	SISMER/IFREMER		2
Herlé MERCIER	CTD	LPO/IFREMER		2
Olivier PEDEN	CTD	LPO/IFREMER		2
Jésus PEDREIRA	S	LPO		2

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
HM/Vigo	Instituto de Investigaciones Marinas/Vigo (Espagne)
LMCE	Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement
BPNL/Sequim	Battelle Pacific Northwest Laboratories/Sequim (USA)
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique

La préparation technique de l'équipement «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 Physique 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.

Des copies de ce rapport ainsi que des volumes 1 et 3 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@ifremer.fr

### III Calibration des mesures CTD-02

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

#### 1 Acquisition des données CTD-09

235 stations ont été réalisées au cours de la campagne CITHER 2 avec une sonde de type Neil-Brown Mark IIIB (numéro de série 2521). La campagne, composée de deux parties, a été effectuée à bord du R/V Maurice Ewing:

- stations 0 à 116 entre Montévidéo et Salvador de Bahia,
- escale de 4 jours à Salvador de Bahia,
- stations 118 à 235 entre Salvador de Bahia et Fort-de-France.

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

En début de campagne, un état de mer défavorable et un câble électroporteur ancien et de mauvaise qualité ont nécessité de nombreuses interventions pour obtenir une bonne transmission des signaux de la sonde vers le système d'acquisition: il a fallu notamment refaire la connection à l'extrémité du câble à six reprises.

Au début de la seconde partie, un mauvais fonctionnement du système de déclenchement limitait à 16 le nombre de prélèvements sur un profil. Pour échantillonner suffisamment sur toute la colonne d'eau il a donc fallu réaliser deux profils à la même position géographique ; c'est le cas des couples de stations suivants: 130-131, 133-134, 136-137, 138-139, 170-171, 193-194.

La radiale a été interrompue après la station 150 pour embarquer à Récife l'électronicien spécialiste du système de déclenchement afin de poursuivre la campagne avec un système opérationnel permettant de déclencher les 32 bouteilles sur le même profil.

Certaines stations ont été réalisées dans un but purement technique pour vérifier le bon fonctionnement du matériel. C'est le cas des stations 0, 1, 2 et 117 (Mise en oeuvre de la sonde de rechange). D'autres étaient destinées à réaliser des "blancs" pour traceurs ou étudier la répétabilité des analyses chimiques. C'est le cas des stations 42, 116 et 211.

Les signaux de la sonde CTD-02 sont transmis au système d'acquisition d'hydrologie du Laboratoire de Physique des Océans (L.P.O.). Ce nouveau 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, un nombre de niveaux réduits supérieur à 98% du nombre théorique a été obtenu sur chaque profil de la campagne CITHER 2. Le profil monté 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.

Les bouteilles de prélèvement 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: les **figures 2** et **3** montrent l'échantillonnage effectué sur les quatre radiales de la campagne.

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. La lecture des instruments SIS est effectuée parallèlement aux prélèvements.

Au cours de la campagne 6778 mesures de salinité et 6756 mesures d'oxygène dissous ont été effectuées à bord.

Pour estimer l'erreur sur les méthodes analytiques, on a effectué un ou deux "doublets" 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 181 doublets en salinité et 196 doublets en oxygène.

Afin de contrôler les mesures de pression et de température CTD en mer, des pressiomètres et thermomètres à renversement de type SIS sont placés sur les bouteilles déclenchées au fond. En début de campagne, l'état de mer très défavorable a provoqué la dégradation de plusieurs d'entre eux dès le début de la campagne.

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

#### 3.1 Salinité

Us 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 123 ( $K_{15}=0.99994$ ) fabriquées à WORMLEY le 10 juin 1993. La température du bain thermostaté est fixée à  $21^\circ\text{C}$  puis à  $22^\circ\text{C}$  après les analyses de la station 134.

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 de la campagne il a suffi d'ajuster la standardisation de l'appareil à deux ou trois reprises. La salinité de l'eau normale a varié au maximum de 0.001 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:

Niveau	STATION					
	1	2	42	116	117	211
de fermeture des bouteilles	2990	505	2900	3000	2990	3000
Nombre de bouteilles	10	21	32	32	31	32
Valeur moyenne de la salinité	34.7605	34.1824	34.8793	34.9090	34.9132	34.9295
Ecart maximum à la moyenn	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.0003
Ecart-type	0.0006	0.0010	0.0010	0.0013	0.0013	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 4** 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 181 doublets et la **figure 5** en présente l'histogramme. On observe que dans 41% des cas l'écart de salinité mesurée sur les deux bouteilles est inférieur à 0.001 et dans 83% des cas inférieur à 0.003 et l'écart-type est de 0.0022. Ces résultats sont obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés entre le fond et la surface et ne sont pas améliorés en ne considérant que ceux prélevés à grande profondeur.

### 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 relevée 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 0.019993.

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				
	1	42	116	117	211
Niveau de fermeture des bouteilles	2990	2900	3000	2990	3000
Nombre de bouteilles	10	24	31	15	30
Valeur moyenne	4.622	5.414	5.681	5.692	5.765
Ecart maximum à la moyenne	0.008	0.018	0.010	0.017	0.014
Ecart-type	0.004	0.008	0.005	0.007	0.008

On observe que toutes les mesures d'oxygène sont à 10.018 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 6** montre les écarts obtenus entre les mesures effectuées lors des 196 doublets: la **figure 7** en présente des histogrammes. Pour l'ensemble des doublets entre le fond et la surface, 43% des écarts sont inférieurs à 0.005 ml/l et 78% sont inférieurs à 0.015 ml/l pour un écart-type de 0.018 ml/l. En éliminant les niveaux compris entre la surface et 980 dbars, où la variabilité en oxygène est plus importante, les classes d'écarts sont légèrement améliorées car 45% sont inférieurs à 0,005 ml/l et 82% inférieurs à 0.015 ml/l pour un écart-type de 0.015 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 avant la campagne CITHER 2 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 dbars, 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 2 sont présentés sur la **figure 8** 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 très bonne stabilité du capteur.

##### **4.2 Influence de la température 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 dbars. Cette opération est répétée en sept différents points de température compris entre 2 et  $30^\circ\text{C}$ . Cette série d'essais montre que l'influence de la



température interne est plus importante que celle qui s'appliquait à la campagne CITHER 1. Pour CITHER 2, une différence de 20°C provoque un décalage qui atteint 13 dbars à une pression de 6000 dbars contre seulement 5 dbars auparavant.

La température interne à un niveau de pression donné (profil descente et montée) est déterminée pour l'ensemble des stations de la campagne CITHER 2 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 dbars 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 1.2 dbar. L'erreur est inférieure à 0.4 dbar lorsque la pression est supérieure à 2000 dbars.

### **4.3 Influence de l'effet dynamique de température**

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 2, un décalage de 2.0 dbars 16 minutes après un choc thermique de 15°C. Cet effet est totalement absorbé après 3 heures. Lors de la campagne CITHER 1 le décalage était de 5 dbars: les améliorations apportées ont donc sensiblement 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 dbars 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 9**, le polynôme de degré 5 visualisé permet de minimiser les écarts aux points expérimentaux, distants de 400 dbars, 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, ainsi qu'au niveau de retournement des pressiomètres SIS.

En excluant les 40 premières stations effectuées dans une mer difficile, ne permettant pas de laisser la sonde en surface au début et à la fin de chaque profil, le haut du châssis affleure la surface ce qui place le capteur sous 2 mètres d'eau. La valeur moyenne de l'indication du capteur de pression (avant correction) est de 0 dbar en début du profil descente et de 1.0 dbar en fin de profil montée. Les polynômes de degré 5 calculés pour corriger les profils descente et montée conduisent à un recalage satisfaisant de la valeur de pression en surface qui confirme l'observation de l'immersion du capteur (2 dbars).

Parmi les 3 pressiomètres SIS mis en service au début de la campagne, les résultats d'un seul d'entre eux ont pu être exploités en totalité (les deux autres ont été détériorés). La **figure 10** montre les écarts obtenus entre la lecture du pressiomètre et l'indication du capteur de pression CID (avant correction). Les écarts sont reportés en fonction de la pression d'observation. On constate une plus forte dispersion des écarts à pression inférieure à 2200 dbars et, par contre, une très bonne répétabilité lorsque la pression au niveau du retournement est supérieure à cette valeur.

Les pressiomètres ont été étalonnés en sept points au laboratoire, suivant une procédure décrite dans Billant (1990), avant et après la campagne, à la température de 2.5 °C proche de celle de leur utilisation en mer: on en déduit une correction à apporter à leur lecture. La correction à apporter à la mesure de pression CTD est déduite de la correction obtenue par le polynôme de degré 5 pour le profil montée (**figure 9**). Aux niveaux de pression contrôlés sur le pressiomètre (tous les 1000 dbars) on obtient donc une "correction de lecture": sur le graphique, cette correction est interpolée entre les niveaux de contrôle.

D'après la **figure 10**, il apparaît que la pression CTD corrigée est égale à celle corrigée au pressiomètre avec un écart qui n'excède pas 2 dbars en dessous de 2000 dbars. La dispersion plus large des écarts à pression inférieure à 2000 dbars est due à un problème de répétabilité du pressiomètre. Les étalonnages en laboratoire ont mis en évidence une très bonne stabilité du capteur CTD dans toute sa gamme de mesure. On peut donc considérer la valeur de 2 dbars comme l'erreur maximale affectant la mesure de pression sur les profils de la campagne CITHER 2.

## 5 Etalonnage de la mesure de 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°C et la précision annoncée par le constructeur est de 0.005°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°C.

La sonde mise en oeuvre pendant la campagne CITHER 2 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°C pendant ce temps. L'étalonnage qui a précédé la campagne confirme encore cette observation. Par contre, au retour, l'étalonnage au laboratoire met en évidence un décalage anormalement important (0.010°C entre 0 et 15°C et 0.002°C entre 20' et 30°C). Après démontage des circuits de mesure et vérifications, trois autres étalonnages mettent en évidence une instabilité du capteur dans la gamme de mesure 0 à 15°C avec un décalage compris entre 0 et 0.010°C comparativement à l'étalonnage precampagne.

Les comparaisons des mesures CTD avec l'information recueillie sur les thermomètres à renversement SIS et les mesures historiques à des positions géographiques communes permettent de supposer que le problème d'instabilité du capteur est apparu après la campagne, probablement en cours de transport du matériel.

En conséquence, les mesures de température obtenues sur les profils de la campagne CITHER 2 sont corrigées en utilisant uniquement l'étalonnage qui précède la campagne. Les résultats de cet étalonnage sont présentés à la **figure 11** sous forme d'écarts entre la température de référence et la température indiquée par le capteur Neil-Brown. Cette information est corrigée en appliquant un polynôme de degré 2 dont la courbe est présentée sur la figure.

## 5.2 Vérification de la mesure de température CTD

Pendant la campagne, la température indiquée par le capteur est comparée à celle fournie par les thermomètres SIS au niveau de leur déclenchement à chaque station. Parmi les six appareils montés en début de campagne, un seul, celui de la bouteille 1 déclenchée au fond, a pu être totalement exploité.

Les écarts obtenus sont présentés sur la **figure 12**: la température mesurée est comprise entre 0 et 2.5°C. Ces écarts de lecture proviennent de l'addition des erreurs dues à chacun des instruments et celles-ci peuvent être quantifiées par l'étalonnage en laboratoire. Dans le cas de la sonde, la correction adoptée est la valeur qui résulte de l'application du polynôme de degré 2 à une température égale à 1°C (**figure 11**). Pour le thermomètre SIS, étalonné avant et après la campagne, la correction adoptée est la valeur moyenne des écarts obtenus à 0°, 2' et 5°C. Les corrections de lecture sont schématisées sur la **figure 12** en trait pointillé. Du début à la fin on observe une répartition uniforme des points par rapport à la droite de correction.

L'étalonnage du thermomètre SIS au laboratoire ayant mis en évidence sa stabilité on peut en conclure que la sonde Neil-Brown est restée stable pendant la durée de la campagne. Le décalage constant des points par rapport à la droite de correction (~ 0.002°C) peut être attribuée à une majoration de l'indication du thermomètre SIS sous pression (Billant, 1990).

On peut en conclure que les valeurs de température sur les profils CTD, sont affectées d'une erreur maximale de 0.002°C au fond.

## 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<sub>S</sub> indiquée par la sonde au niveau du prélèvement à la conductivité in-situ CO<sub>H</sub> déterminée sur les échantillons. La conductivité CO<sub>S</sub> 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<sub>H</sub> 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<sub>1</sub> et C<sub>0</sub> d'un polynôme de degré 1 pour une station, ou un groupe de stations, qui minimisent les écarts  $C = CO_H - CO_S$ . 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  $C$  sont inférieurs à la valeur  $C_{max} = 2.8 * \text{écart-type}$ .

Un premier calcul est ainsi effectué sur l'ensemble des échantillons de la campagne, La figure 13 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 2

Une observation détaillée de la distribution de ces écarts sur la figure 13 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 (escales, interruption de radiales, ennuis de déclenchement des bouteilles). Après ce découpage, l'homogénéité des mesures est vérifiée en comparant aux stations limites du découpage les diagrammes – 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 6778 échantillons. Le processus de calcul en a validé 5984 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 jCR est inférieur à 2.8 fois l'écart-type pour la série considérée.

La **figure 14** 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 dans le groupe de stations 118 à 124 (stations effectuées à faible profondeur) et sa valeur est de 0.011 mmho/cm.

Les histogrammes de la **figure 15** confirment que pour l'ensemble des niveaux de prélèvement la distribution des écarts est correctement centrée. On remarque que dans 41% des cas l'écart est inférieur à 0.001 mmho/cm tandis que pour 86% 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 5984 échantillons validés indiquent un écart quadratique moyen pour l'ensemble de la campagne de 0.0021 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 16**: l'écart-type en salinité est de 0.0023. 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 (0.0022).

#### **6.4 Vérification des résultats**

Au cours de la campagne, les stations 41 et 59 puis 115 et 142 ont été effectuées à la même position géographique: la comparaison de ces profils permet de vérifier la cohérence des résultats. La **figure 17** présente les diagrammes -S de fond à chacune de ces positions géographiques. Dans le premier cas on observe une différence entre les deux diagrammes qui représente en réalité une évolution dans la masse d'eau mais une bonne cohérence dans la couche du fond à température potentielle négative. Dans le deuxième cas, les diagrammes sont rigoureusement superposés à température potentielle inférieure à 0.5°C.

**Tableau III-1:** Bilan de la calibration des profils de conductivité de la campagne CITHER 2.

Station ou Groupe	Nombre d'échantillons considérés	Nombre d'échantillons retenus par le calcul	Déviation standard (0-6200)	Coefficients	
				C <sub>1</sub>	C <sub>0</sub>
0 – 42	1211	1086	0.00169	0.999338	0.0262
43 – 58	408	336	0.00287	0.999353	0.0230
59 – 94	1095	957	0.00252	0.999229	0.0283
95 – 101	223	185	0.00176	0.999346	0.0221
102 – 108	223	184	0.00163	0.999199	0.0306
109 – 112	127	114	0.00185	0.999315	0.0236
113	32	30	0.00207	0.999132	0.0328
114	32	29	0.00216	0.999523	0.0188
115	32	28	0.00190	0.999269	0.0272
116	32	27		0.999315	0.0236
118 – 124	132	112	0.00382	0.999248	0.0275
125, 128, 130, 131	81	73	0.00204	0.999361	0.0255
126, 127, 129	78	70	0.00215	0.999564	0.0162
132 – 139	162	142	0.00256	0.999385	0.0200
140 – 142	87	80	0.00258	0.999269	0.0286
143 – 147	160	146	0.00198	0.999373	0.0202
148	32	31	0.00370	0.999133	0.0331
149, 150	64	56	0.00177	0.999304	0.0238
151	32	31	0.00170	0.999145	0.0342
152	31	28	0.00173	0.999433	0.0228
153	32	29	0.00167	0.998915	0.0380
154	32	30	0.00165	0.999330	0.0220
155	32	30	0.0020C	0.999376	0.0210
156	32	29	0.00185	0.999357	0.0187
157	32	32	0.00331	0.999091	0.0299
158	32	31	0.00190	0.999342	0.0197
159	32	28	0.00153	0.999313	0.0218
160	32	30	0.00193	0.999262	0.0243
161	32	31	0.00323	0.999744	0.0081
162	32	30	0.00147	0.999277	0.0227
163	32	31	0.00186	0.999446	0.0199
164	32	28	0.00175	0.998836	0.0406
165 – 180	479	414	0.00175	0.999265	0.0259
181 – 189	287	266	0.00180	0.999288	0.0227
190	32	32	0.00229	0.999430	0.0212
191	32	31	0.00159	0.999237	0.0272
192 – 219	830	754	0.00182	0.999238	0.0252
204	32	29	0.00160	0.999258	0.0274
220 – 235	428	354	0.00194	0.999230	0.0282

*Les profils 0, 1, 2, 42, 116, 131, 134, 137, 139, 171, 194, 211 n'ont pas été réalisés jusqu'au fond.*

Quelques profils de la campagne CITHER 2 ont été comparés aux mesures réalisées au cours d'autres campagnes à des positions géographiques proches. En voici quelques exemples:

**Figure 18:** diagrammes -S des stations 225 et 201 de CITHER 2 comparés aux diagrammes -S des stations 130 et 139 de CITHER 1.

**Figure 19:** diagrammes -S des stations 86 et 149 de CITHER 2 sur lesquels sont reportées les mesures bouteilles extraites des stations 116 et 19 du programme SAVE.

**Figure 20:** diagrammes -S des stations 153 et 195 de CITHER 2 avec report des mesures bouteilles extraites des stations 125 et 61 de TTO.

**Figure 21:** les diagrammes -S de la station 20 de CITHER 2 et de la station 262 du WHP (A11).

Ces diagrammes -S extraits de stations réparties tout au long de la radiale révèlent un très bon accord entre les mesures de la campagne CITHER 2 et celles des campagnes CITHER 1, SAVE, TTO et WHP (A1).

## 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).

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

OC: courant oxygène

capteur Beckman

OT: température de l'électrolyte

transmis par la sonde  
Neil-Brown

P mesure pression corrigée

T mesure température corrigée

soc, oxpc, oxtc, oxcl, 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 ( $\mu$  mol/kg). Les profils de la campagne sont également recalés dans cette unité.

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

### **7.3 Stratégie de regroupement des stations**

Un seul capteur a été utilisé pendant la campagne. A l'escale, de l'huile de silicone a été ajoutée pour éliminer une bulle d'air. Cette modification de l'environnement du capteur a eu pour conséquence d'en décaler la réponse.

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 22** présente les résultats de cette calibration globale sous forme d'écarts de la valeur d'oxygène mesuré analytiquement sur les échantillons (OH) et la valeur obtenue sur le profil descente de la sonde (OXYC). Cette figure permet de faire les observations suivantes

- relative stabilité du capteur jusqu'à l'escale,
- saut brutal de 0.2 ml/l dû à l'addition d'huile à l'escale,
- évolution régulière de la réponse pendant la seconde partie de la campagne.

Pour obtenir des profils bien recalés sur les valeurs d'oxygène des échantillons il est nécessaire de faire un découpage par groupes jusqu'à la station 150 puis de procéder ensuite station par station.

### **7.4 Bilan de la calibration des profils**

Les **tableaux III-2, -3, -4** regroupent l'ensemble des valeurs caractéristiques des coefficients utilisées pour recaler 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.



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

Station ou groupe	Nombre d'échantillons considérés	Nombre d'échantillons retenus	Déviation Standard				Coefficients		
			0-6200	0-1000	1000-6200	soc	OXPC	OXTC	OXC2
0 - 10	166	159	0.055	0.065	0.035	0.0503	0.000147	-0.0304	0.755
11 - 20	317	271	0.028	0.038	0.025	0.0511	0.000146	-0.0301	0.782
21 - 30	320	292	0.048	0.075	0.038	0.0512	0.000147	-0.0301	0.692
31 - 42	382	361	0.058	0.079	0.051	0.0509	0.000149	-0.0296	0.693
43 - 58	410	399	0.070	0.082	0.060	0.0504	0.000151	-0.0290	0.732
59	12	12				0.0512	0.000145	-0.0325	-0.226
60 - 106	1467	1356	0.036	0.042	0.033	0.0510	0.000149	-0.0287	0.800
107 - 116	319	292	0.025	0.032	0.023	0.0515	0.000146	-0.0281	0.788
118 - -135	396	371	0.054	0.073	0.040	0.0488	0.000154	-0.0287	0.737
136 - 142	151	141	0.027	0.039	0.023	0.0493	0.000152	-0.0292	0.674
143 - 150	255	232	0.025	0.037	0.022	0.0500	0.000150	-0.0292	0.696
151	31	29	0.027	0.020	0.028	0.0530	0.000140	-0.0337	0.651
152	31	31	0.032	0.043	0.028	0.0523	0.000144	-0.0312	0.790
153	32	32	0.046	0.066	0.041	0.0501	0.000151	-0.0276	0.645
154	32	29	0.019	0.030	0.017	0.0508	0.000148	-0.0282	0.802
155	32	31	0.023	0.029	0.022	0.0512	0.000147	-0.0283	0.790
156	32	32	0.036	0.057	0.029	0.0521	0.000143	-0.0302	0.727
137	32	32	0.031	0.054	0.024	0.0513	0.000147	-0.0286	0.750
158	32	31	0.020	0.037	0.025	0.0513	0.000147	-0.0284	0.750
159	32	29	0.017	0.015	0.018	0.0507	0.000150	-0.0282	0.675
160	32	30	0.025	0.029	0.025	0.0518	0.000145	-0.0298	0.676
161	32	31	0.037	0.072	0.025	0.0513	0.000148	-0.0285	0.734
162	32	31	0.027	0.045	0.022	0.0516	0.000146	-0.0295	0.554
163	31	28	0.018	0.019	0.018	0.0519	0.000145	-0.0295	0.864
164	32	32	0.058	0.077	0.053	0.0521	0.000145	-0.0300	0.719
165	32	31	0.027	0.022	0.029	0.0516	0.000147	-0.0289	0.642
166	32	31	0.038	0.0591	0.033	0.0520	0.000145	-0.0296	0.656
167	32	29	0.028	0.055	0.018	0.0515	0.000147	-0.0288	0.644

*Les profils 0, 1,2,42,116, 131, 134,137, 139 n'ont pas été réalisés jusqu'au fond.*

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

Station ou groupe	Nombre d'échantillons considérés	Nombre d'échantillons retenus	Déviation Standard				Coefficients		
			0-6200	0-1000	1000-6200	soc	OXPC	OXTC	OXC2
168	31	29	0.039	0.047	0.037	0.0518	0.000146	-0.0292	0.766
169	32	32	0.046	0.052	0.044	0.0525	0.000143	-0.0299	0.734
170 - 171	31	31	0.040	0.046	0.038	0.0515	0.000147	-0.0295	0.702
172	32	31	0.040	0.049	0.037	0.0514	0.000145	-0.0286	0.761
173	32	32	0.033	0.037	0.032	0.0518	0.000146	-0.0298	0.770
174	30	29	0.075	0.076	0.076	0.0536	0.000140	-0.0306	0.696
175	32	31	0.057	0.086	0.047	0.0514	0.000146	-0.0286	0.742
176	32	30	0.035	0.046	0.032	0.0523	0.000143	-0.0297	0.723
177	32	31	0.031	0.041	0.023	0.0525	0.000143	-0.0307	0.710
178	31	30	0.069	0.092	0.055	0.0516	0.000149	-0.0291	0.667
179	32	28	0.038	0.052	0.033	0.0521	0.000148	-0.0324	0.418
180	32	29	0.027	0.039	0.023	0.0522	0.000144	-0.0287	0.730
181	32	31	0.066	0.098	0.042	0.0520	0.000146	-0.0296	0.729
182	32	32	0.068	0.091	0.058	0.0524	0.000145	-0.0289	0.831
183	32	31	0.070	0.102	0.042	0.0513	0.000151	-0.0278	0.707
184	31	27	0.015	0.020	0.013	0.0533	0.000141	-0.0306	0.664
185	32	29	0.034	0.024	0.038	0.0567	0.000130	-0.0422	0.328
186	32	32	0.052	0.058	0.050	0.0503	0.000154	-0.0271	0.690
187	32	32	0.056	0.100	0.027	0.0525	0.000144	-0.0285	0.717
188	32	29	0.030	0.040	0.029	0.0539	0.000138	-0.0297	0.888
189	32	31	0.082	0.135	0.058	0.0534	0.000141	-0.0290	0.647
190	32	31	0.026	0.023	0.028	0.0528	0.000143	-0.0287	0.735
191	31	31	0.061	0.096	0.043	0.0530	0.000141	-0.0297	0.755
192	32	27	0.014	0.023	0.012	0.0524	0.000144	-0.0279	0.806
193 - 194	31	29	0.023	0.034	0.020	0.0537	0.000140	-0.0304	0.890
195	32	31	0.048	0.077	0.039	0.0517	0.000147	-0.0273	0.652
196	32	30	0.027	0.052	0.014	0.0532	0.000142	-0.0289	0.627
197 - 199	96	78	0.022	0.029	0.021	0.0528	0.000143	-0.0278	0.721
200	32	29	0.038	0.068	0.029	0.0543	0.000138	-0.0287	0.662

*Les profils 171 et 194 n'ont pas été réalisés jusqu'au fond.*

**Tableau III-4** Bilan de la calibration des profils d'oxygène dissous de la campagne CITHER 2

Station ou groupe	Nombre d'échantillons considérés	Nombre d'échantillons retenus	Déviation Standard			Coefficients			
			0-6200	0-1000	1000-6200	soc	OXPC	OXTC	OXC2
201	32	30	0.041	0.068	0.027	0.0537	0.000140	-0.0280	0.778
202	32	30	0.046	0.052	0.045	0.0548	0.000135	-0.0295	0.813
203	32	27	0.014	0.011	0.015	0.0536	0.000140	-0.0263	0.809
204 - 206	95	88	0.032	0.038	0.030	0.0537	0.000142	-0.0284	0.733
207	32	30	0.031	0.049	0.024	0.0544	0.000137	-0.0308	0.676
208	32	31	0.055	0.076	0.049	0.0548	0.000137	-0.0299	0.646
209	32	31	0.045	0.074	0.032	0.0541	0.000140	-0.0296	0.711
210	32	30	0.056	0.079	0.047	0.0552	0.000135	-0.0286	0.800
211 - 212	64	57	0.014	0.014	0.015	0.0556	0.000138	-0.0263	0.972
213	32	29	0.036	0.038	0.036	0.0553	0.000142	-0.0280	0.801
214	32	30	0.024	0.036	0.016	0.0556	0.000138	-0.0277	0.766
215	32	32	0.030	0.031	0.030	0.0562	0.000137	-0.0290	0.728
216	32	31	0.056	0.068	0.053	0.0559	0.000138	-0.0287	0.566
217	32	31	0.022	0.022	0.023	0.0561	0.000137	-0.0280	0.836
218	32	31	0.044	0.077	0.027	0.0572	0.000132	-0.0303	0.742
219	32	30	0.028	0.034	0.028	0.0551	0.000138	-0.0223	1.223
220	32	31	0.034	0.044	0.032	0.0564	0.000133	-0.0275	0.715
221	32	32	0.038	0.057	0.031	0.0560	0.000138	-0.0282	0.701
222	32	32	0.054	0.089	0.039	0.0566	0.000134	-0.0294	0.707
223	32	32	0.043	0.051	0.041	0.0574	0.000131	-0.0286	0.949
224	32	32	0.045	0.065	0.036	0.0566	0.000135	-0.0282	0.736
225	32	32	0.042	0.069	0.028	0.0558	0.000137	-0.0262	0.712
226	32	29	0.032	0.043	0.029	0.0566	0.000134	-0.0283	1.020
227	32	29	0.023	0.065	0.025	0.0560	0.000137	-0.0280	0.753
228	32	32	0.047	0.055	0.042	0.0548	0.000145	-0.0268	0.720
229	32	32	0.061	0.084	0.024	0.0558	0.000138	-0.0278	0.704
230	27	26	0.028	0.027	0.030	0.0547	0.000148	-0.0262	0.724
231	25	24	0.057	0.075	0.025	0.0549	0.000149	-0.0280	0.665
232	21	21	0.090	0.100	0.070	0.0514	0.000200	-0.0247	0.849
233	16	16	0.059	0.059		0.0530	0.000210	-0.0262	0.716
234	12	12	0.038	0.038		0.0555	0.000130	-0.0275	0.677
235	8	8	0.084	0.084		0.0952	-0.000108	-0.0481	0.864

*Le profil 211 n'a pas été réalisé jusqu' au fond*

La **figure 23** 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.

Les histogrammes de la **figure 24** confirment que la distribution est correctement centrée pour l'ensemble des niveaux de prélèvement et plus particulièrement aux pressions supérieures à 1000 Mars.

Pour l'ensemble de la campagne CITHER 2, 6316 échantillons parmi les 6756 analysés, soit 93.5%, 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 54.5% des cas et inférieurs à 0.075 ml/l pour 91.3%, ceci donne une déviation standard de 0.044 ml/l.

En ne considérant que la partie de profil d'oxygène supérieure à 980 dbars, soit 4523 échantillons, les écarts sont inférieurs à 0.025 ml/l pour 62.1% et inférieurs à 0.075 ml/l pour 95.5%. L'écart

quadratique moyen est réduit à 0.035 ml/l.

### **7.5 Vérification des résultats**

La **figure 25** présente les profils d'oxygène aux deux couples de stations effectués à une même position géographique pendant CITHER 2. Cette figure permet de faire les constatations suivantes:

- à grande profondeur les profils sont superposés et bien calés sur les valeurs d'oxygène mesurées sur les échantillons,
- les différences observées à profondeur inférieure à 2000 dbars sont confirmées par les mesures de chimie.

Quelques profils d'oxygène de la campagne **CITHER 2 ont été confrontés aux** mesures effectuées au cours d'autres campagnes à une position géographique proche. C'est le cas de

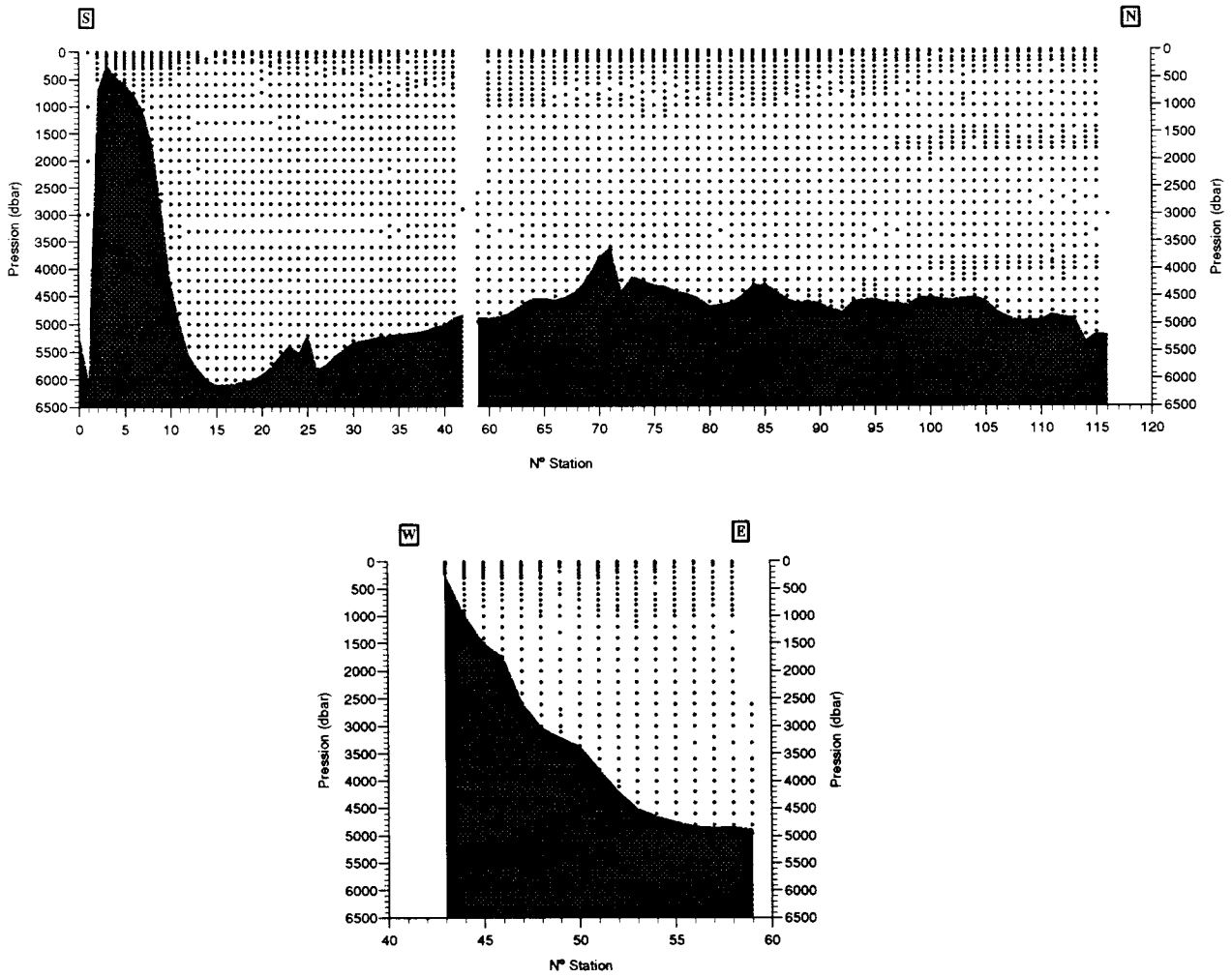
- la campagne CITHER 1 à la **figure 26**,
- le programme SAVE à la **figure 27**,
- le projet TTO à la **figure 28**.

On observe à chaque fois un bon calage des profils d'oxygène sur les mesures de chimie pour la campagne CITHER 2. On note également un très bon accord des valeurs d'oxygène obtenues à CITHER 2 avec celles extraites des autres campagnes.

## 8 Bibliographie

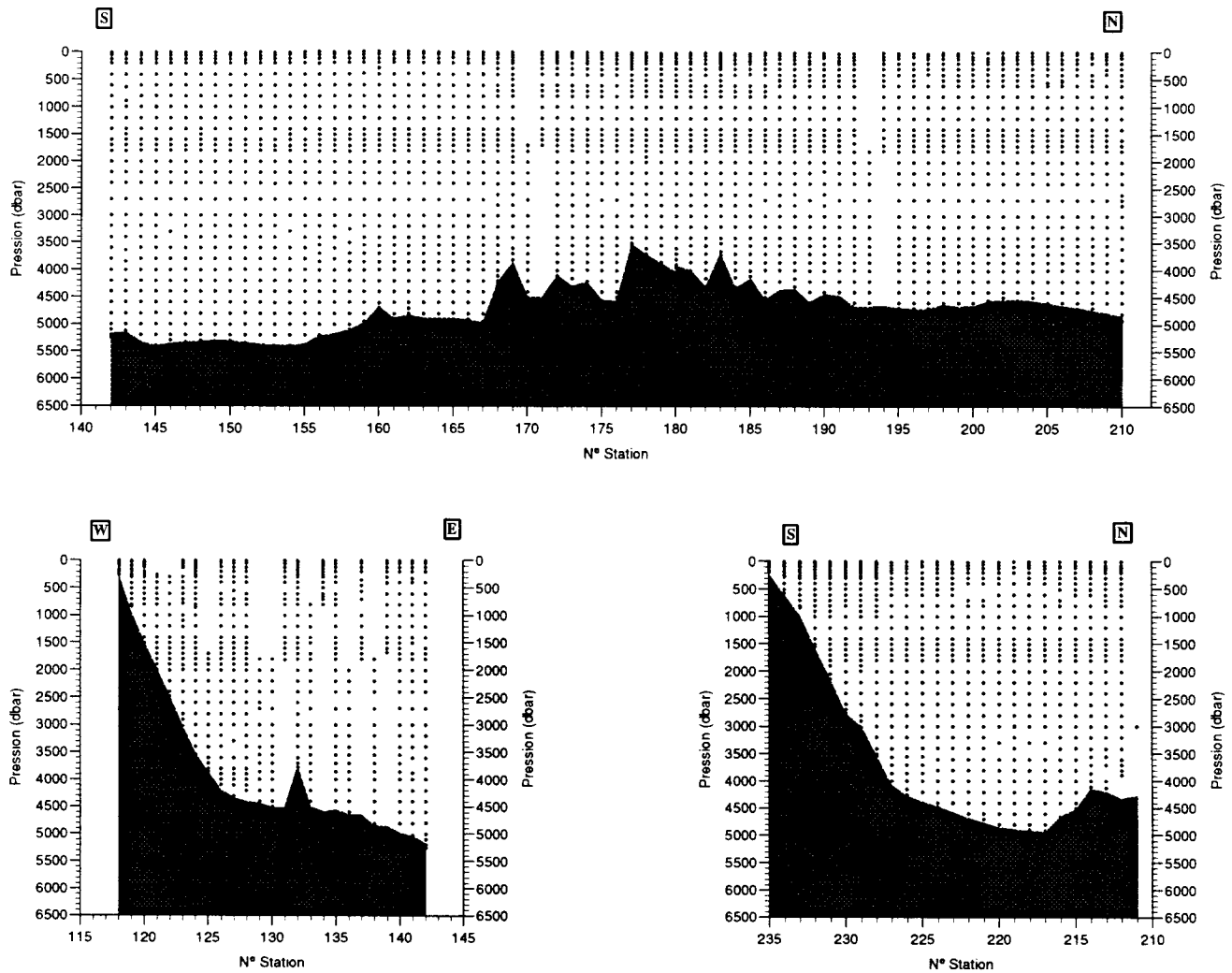
- Benson, B.B. and D. Krause, Jr., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29 (3), 620-632.
- Billant, A., 1985. Calibration des mesures d'une sonde CTD-O<sub>2</sub> Neil-Brown. Rapport Scientifique et Technique de l'IFREMER, n°1.
- Billant, A., 1990. Evaluation des thermomètres et pressiomètres SIS. Rapport interne de l'IFREMER, DRO-90.0 1/EO/B REST.
- 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.
- 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).
- 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.

Répartition des prélèvements



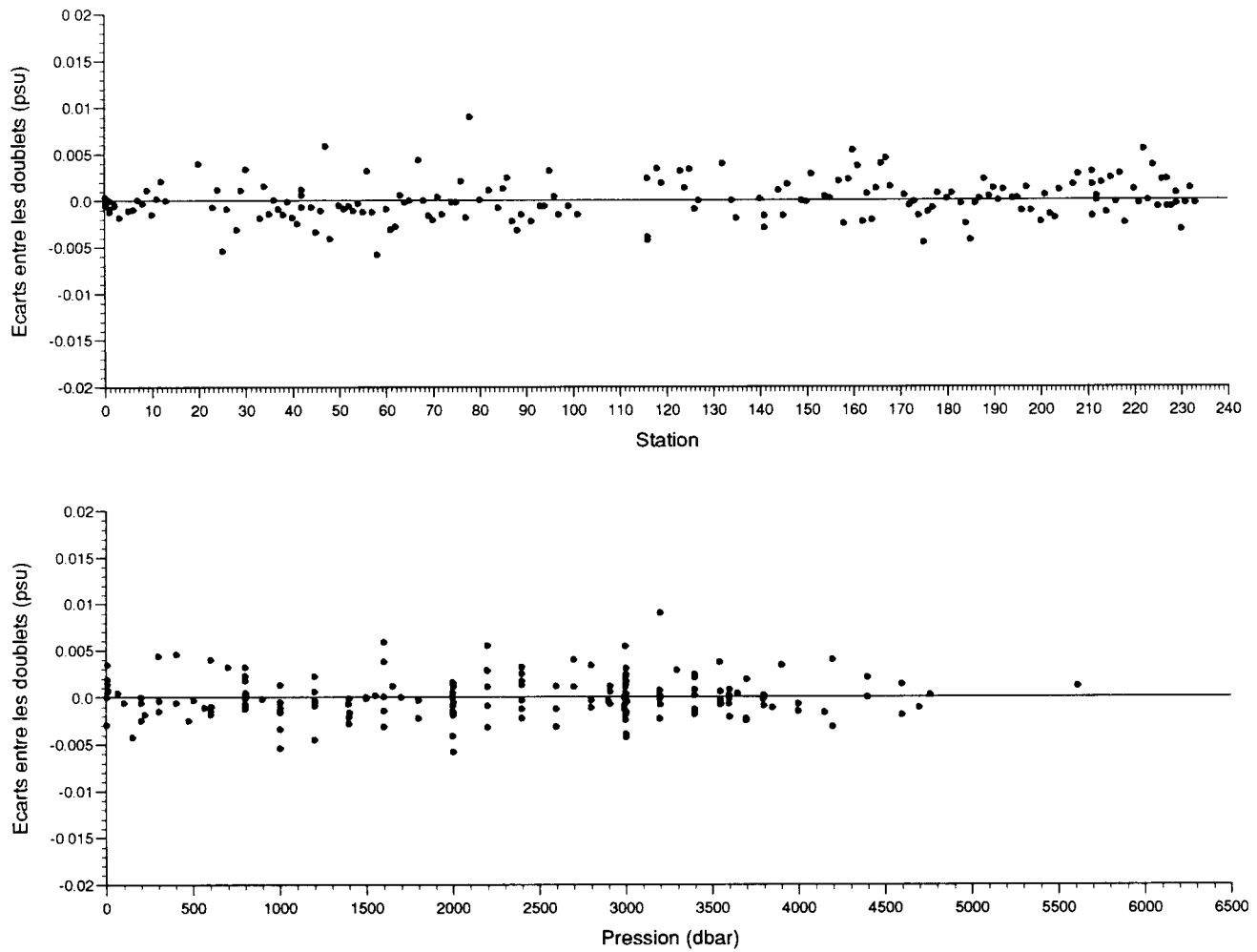
**Figure 2:** Coupes synoptiques indiquant le niveau des prélèvements à chaque station de la première partie de CITHER 2.

## Répartition des prélèvements



**Figure 3:** Coupes synoptiques indiquant le niveau des prélèvements à chaque station de la deuxième partie de CITHER 2.

## Répartition des écarts entre les doublets pour la Salinité

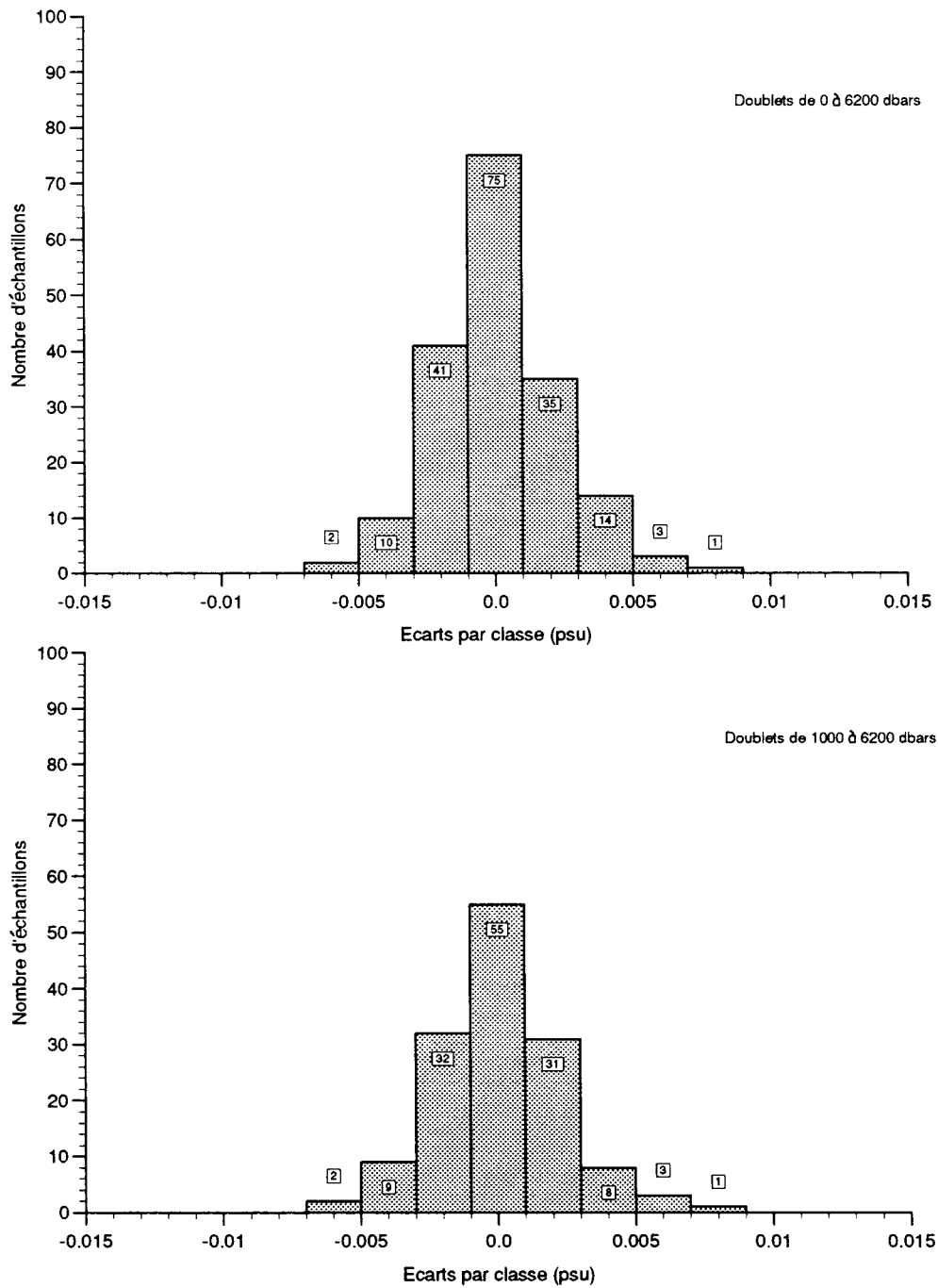


**Figure 4:** Ecart de salinité entre deux bouteilles fermées au même niveau:

- 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.



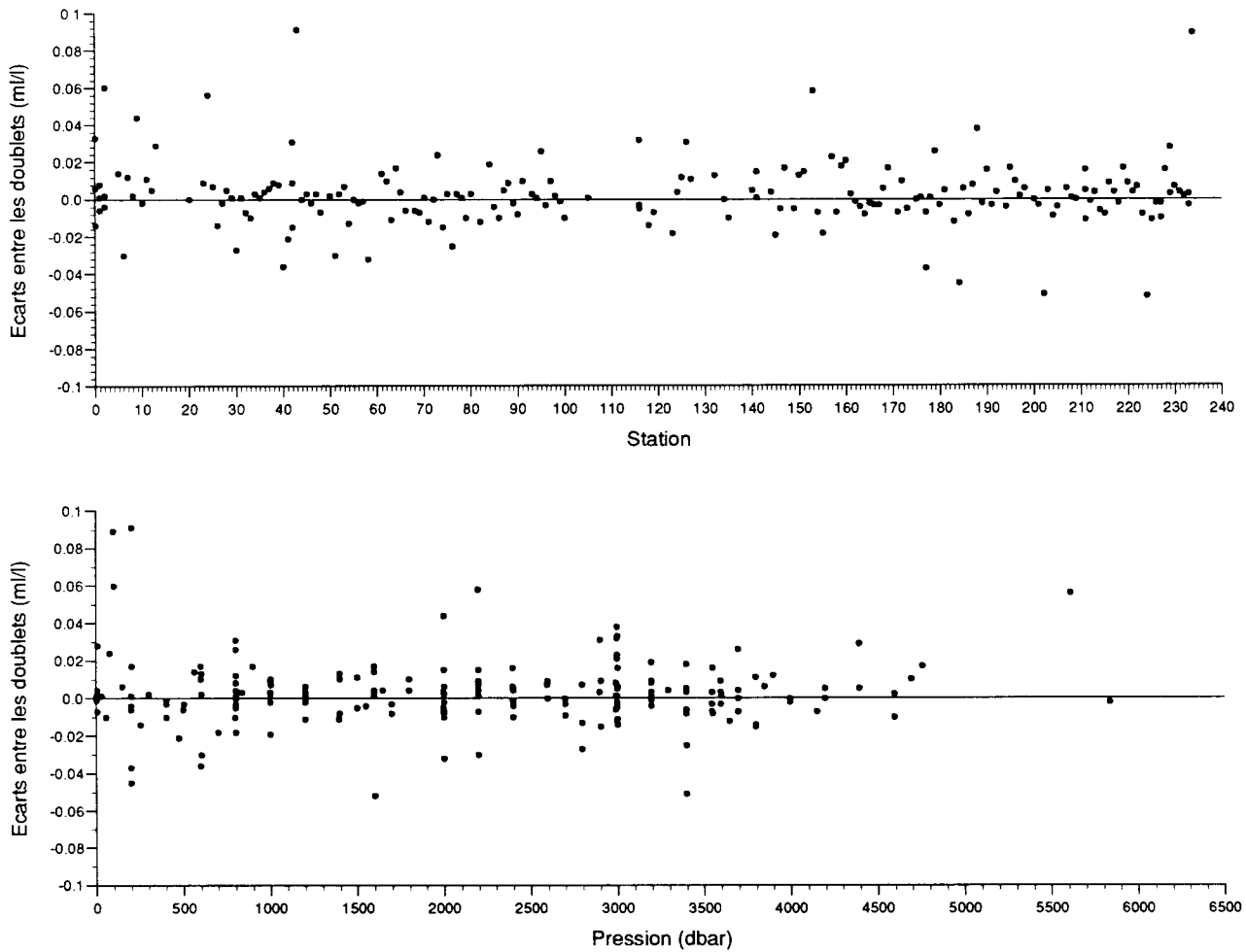
## Répartition des doublets en Salinité



**Figure 5:** Histogramme des écarts de salinité:

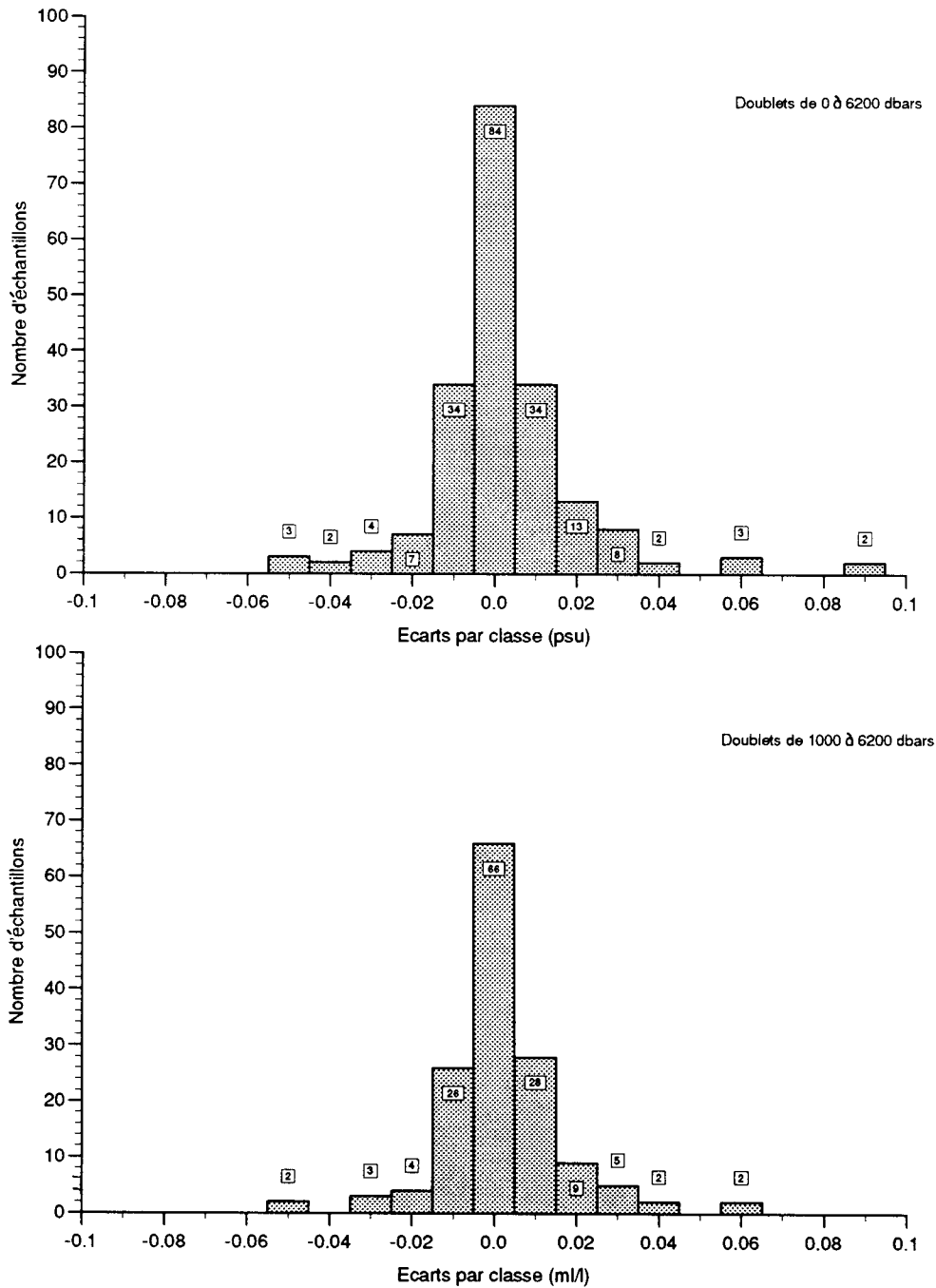
- a) pour les 181 doublets de la campagne,
- b) pour les 141 doublets réalisés à pression supérieure à 980 dbars.

## Répartition des écarts entre les doublets pour l'oxygène



**Figure 6:** Ecart 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.

## Répartition des doublets en Oxygène

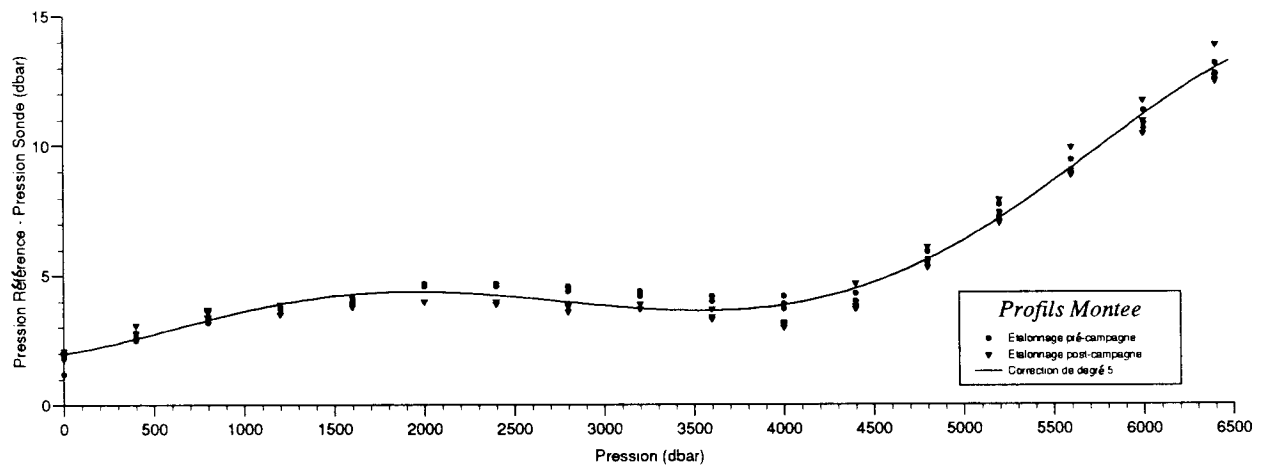
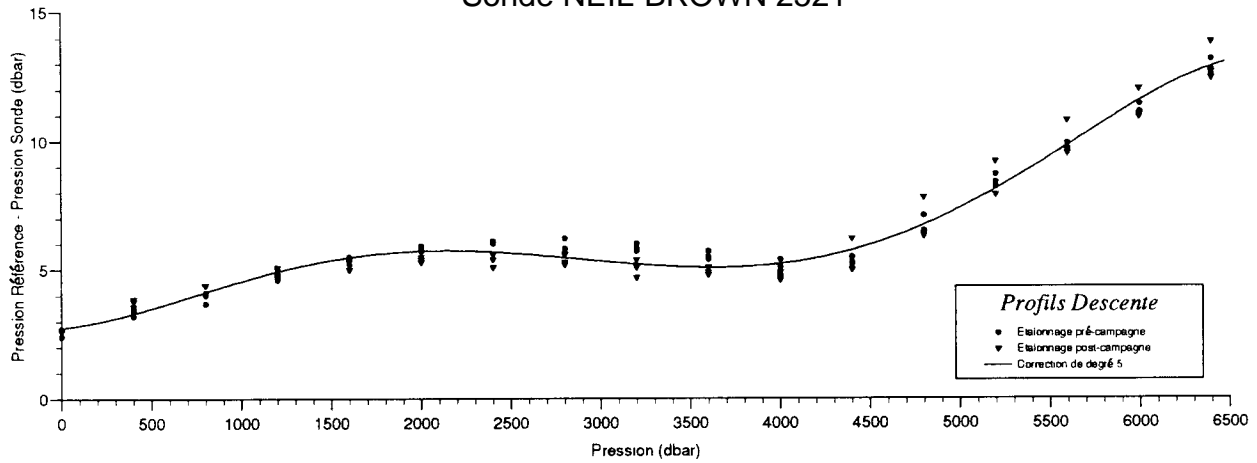


**Figure 7:** Histogramme des écarts en oxygène:

- a) pour les 196 doublets de la campagne,
- b) pour les 147 doublets réalisés à pression supérieure à 980 dbars.

## Etalonnage du capteur de pression à 200°C

## Sonde NEIL-BROWN 2521

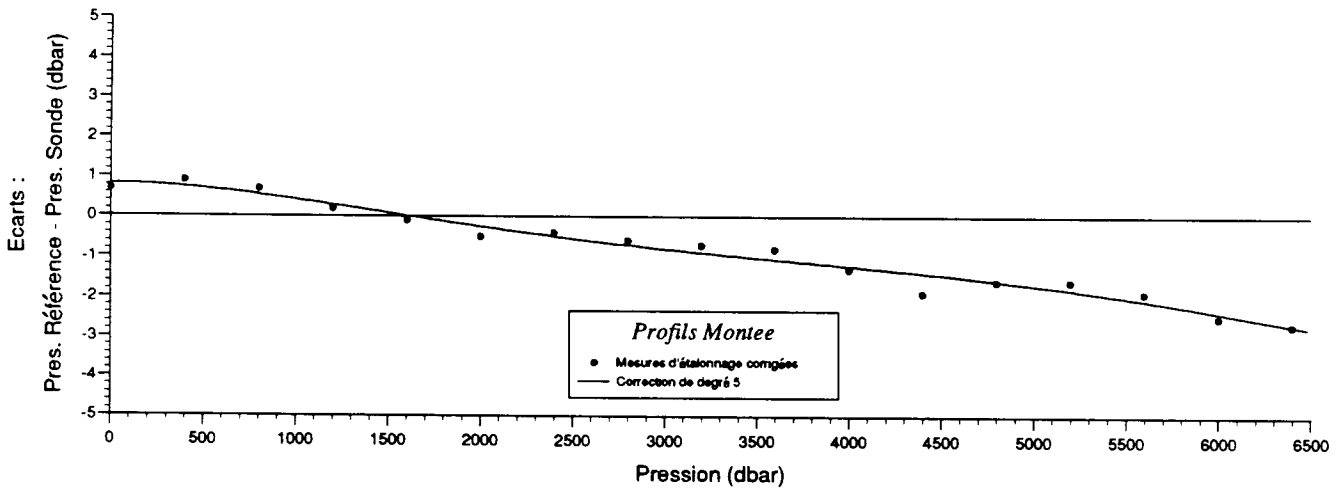
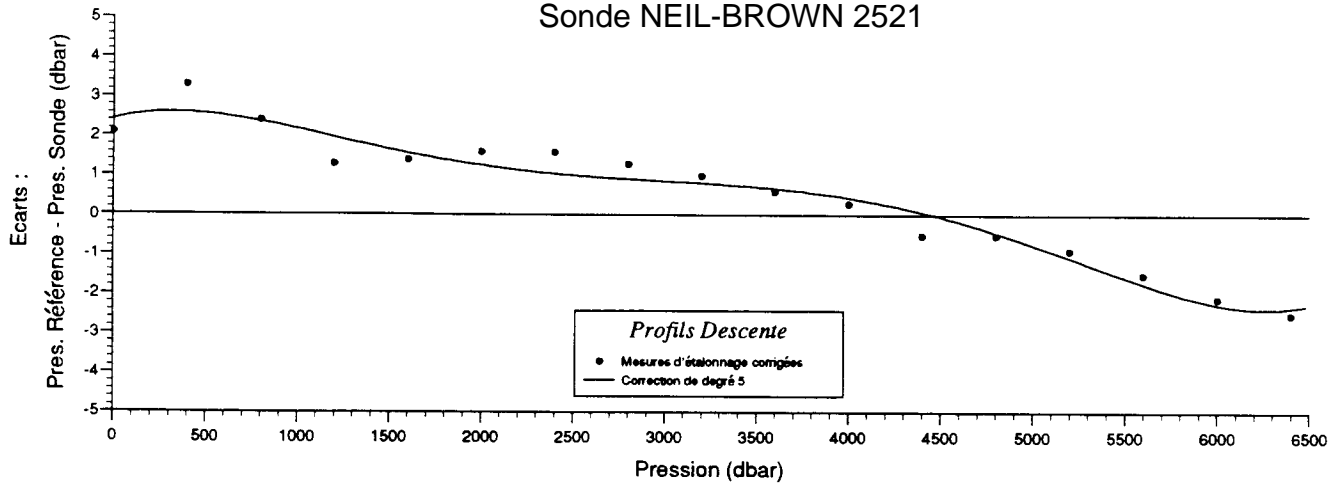


**Figure 8:** Répartition des écarts, tous les 400 dbars, entre la pression de référence et la pression indiquée par le capteur Neil-Brown (sonde 2521) lors de l'étalonnage pré- et post-campagne à la température de 20°C:

- cycles montée en pression (profil descente),
- cycles descente en pression (profil montée). La courbe de degré 5 qui réduit ces écarts est représentée.

## Correction de l'indication du capteur de pression

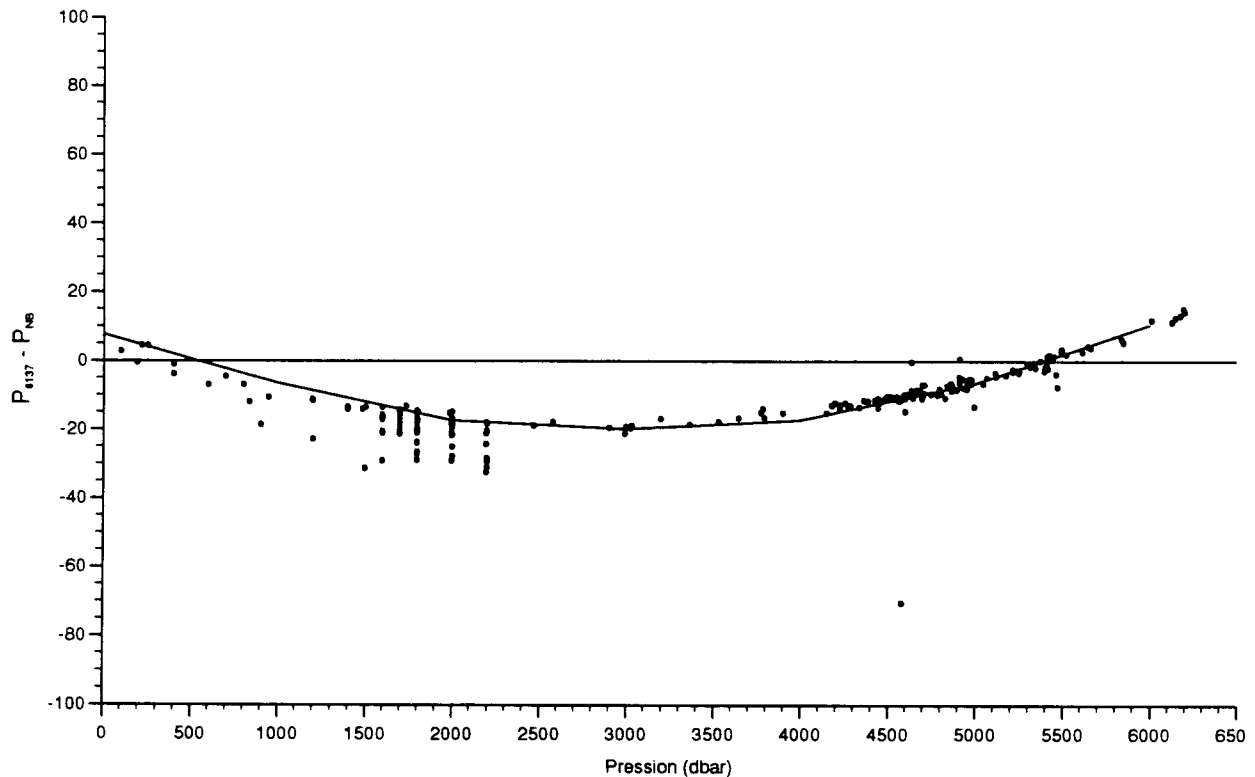
## Sonde NEIL-BROWN 2521



**Figure 9:** Ecart, tous les 400 dbars, entre la pression de référence et la pression indiquée par le capteur Neil-Brown (sonde 2521) après correction de la linéarité du capteur à 200 (figure 8), de l'influence de température statique et de l'effet dynamique de température.

- montée en pression (profil descente),
- descente en pression (profil montée). La courbe de degré 5 qui corrige la pression sur les profils est représentée.

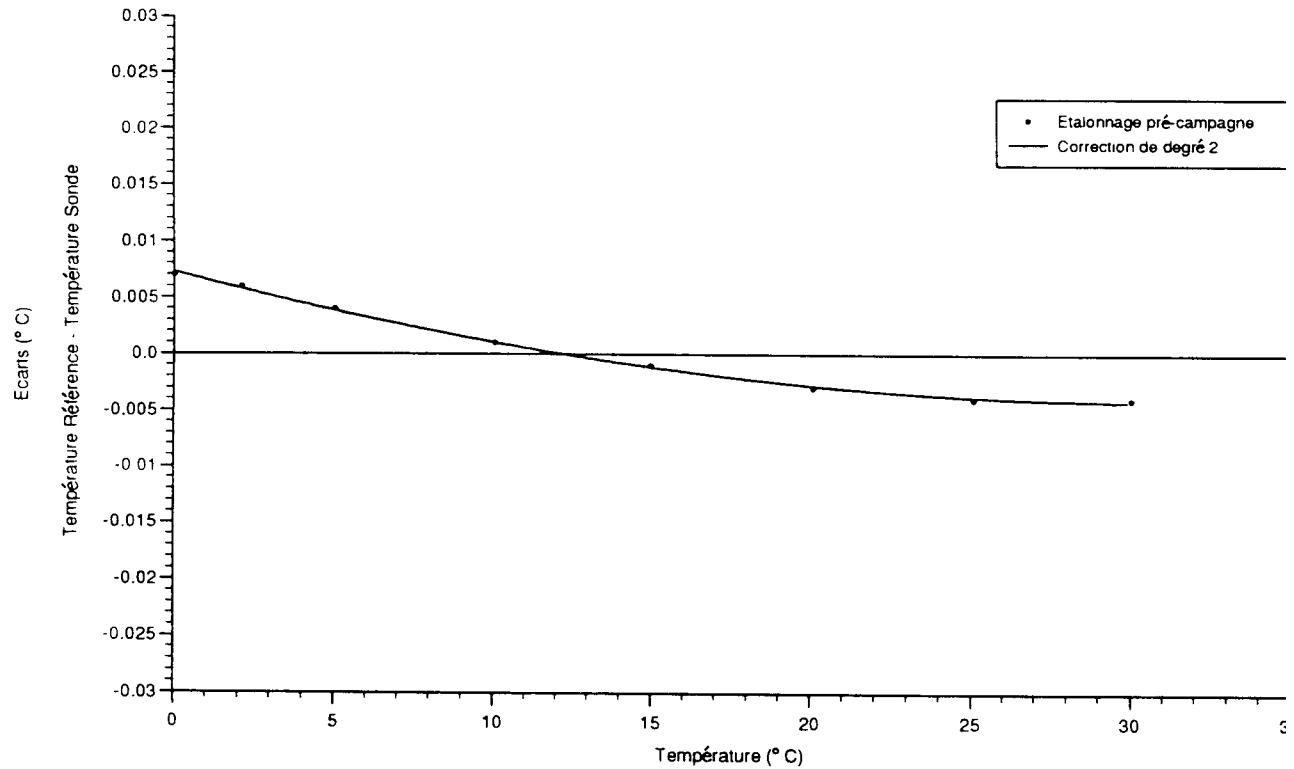
Ecart entre la lecture d'un pressiomètre SIS  
et l'indication du capteur de pression Neil-Brown



**Figure 10:** Ecarts obtenus, à chaque station, entre la lecture du pressiomètre SIS et la pression indiquée par le capteur Neil-Brown en fonction de la pression d'observation. Les segments de droite représentent la correction & étalonnage à apporter à la lecture des deux instruments comparés (SIS et Neil-Brown).

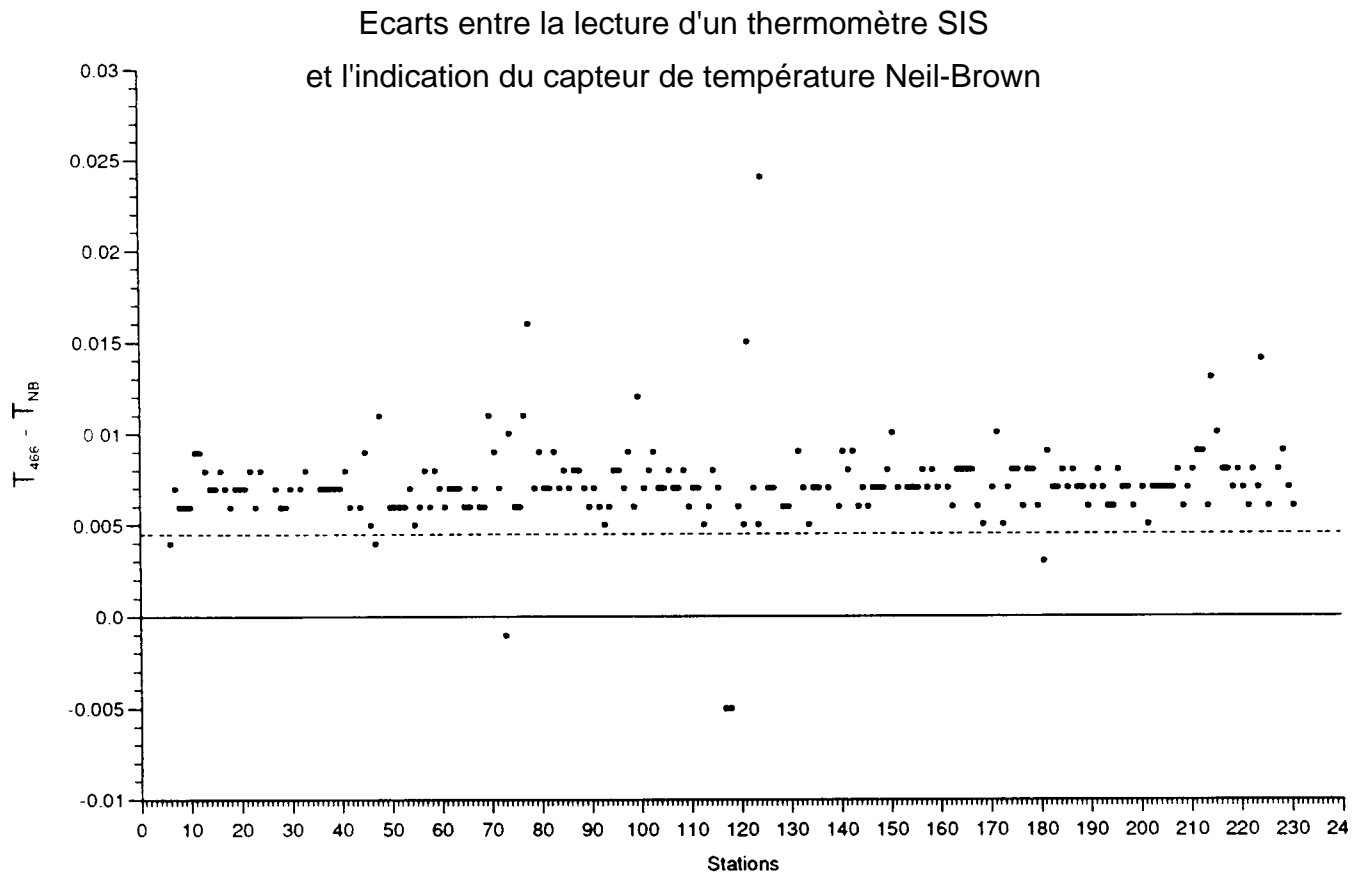
Les points comparés à ces courbes montrent que, après correction, la pression SIS est égale à la pression CID à 2 dbars près en dessous de 2500 dbars.

## Etalonnage du capteur de température pour la sonde Sonde NEIL-BROWN 2521



**Figure 11:** Ecarts entre la température de référence et la température indiquée par le capteur Neil-Brown lors de l'étalonnage qui précédait la campagne.

La courbe de degré 2 qui corrige la température sur les profils est représentée.

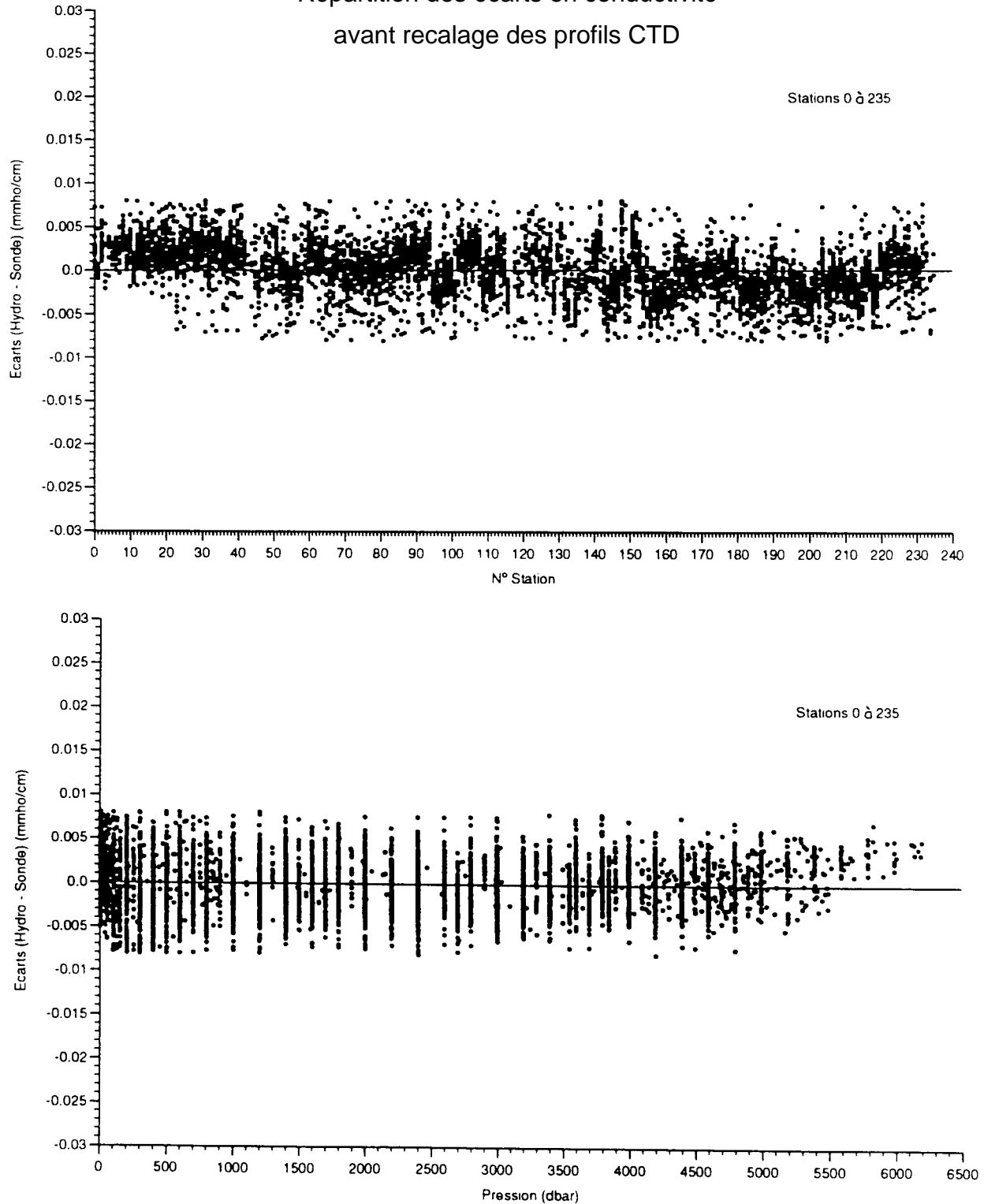


**Figure 12:** Ecarts obtenus, à chaque station, entre la lecture du thermomètre SIS, et la température indiquée par la sonde Neil-Brown: la température expérimentale est comprise entre 0 et 2.5°C.

La ligne en pointillé représente la correction d'étalonnage à apporter à l'indication du capteur Neil-Brown additionnée à celle du thermomètre SIS.



Répartition des écarts en conductivité  
avant recalage des profils CTD

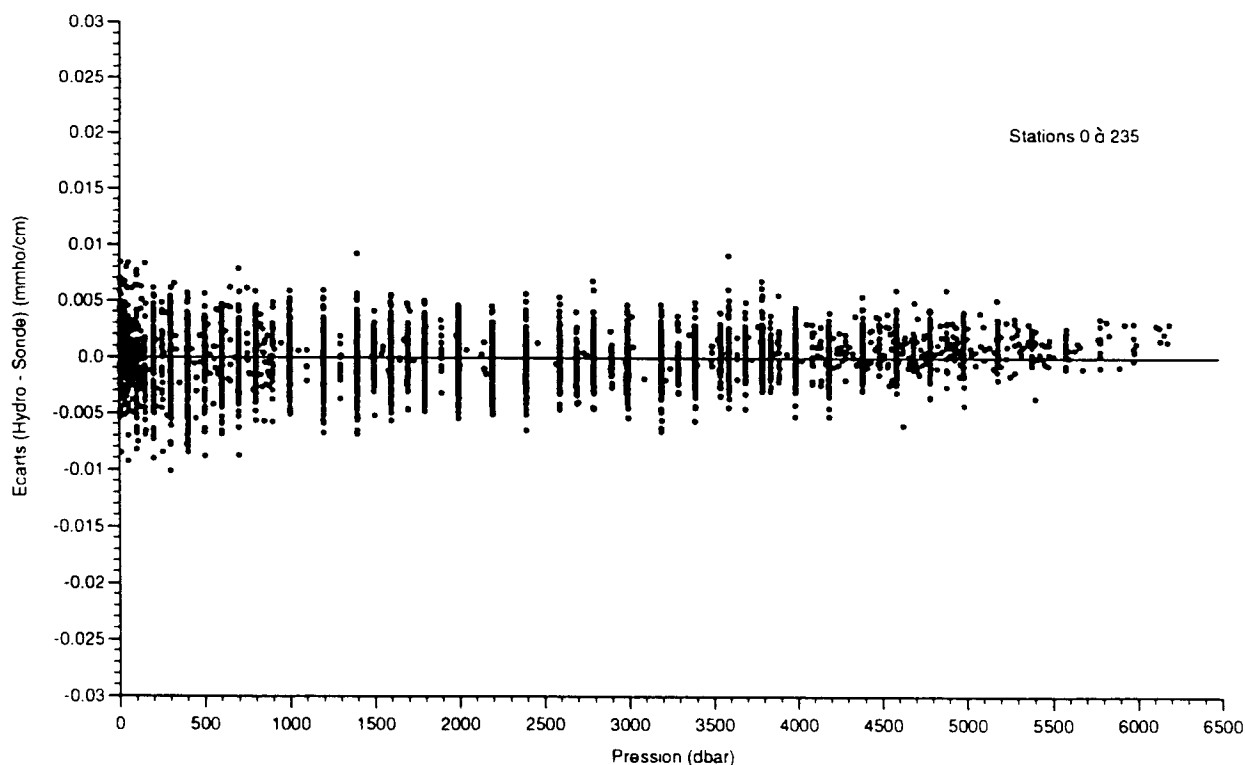
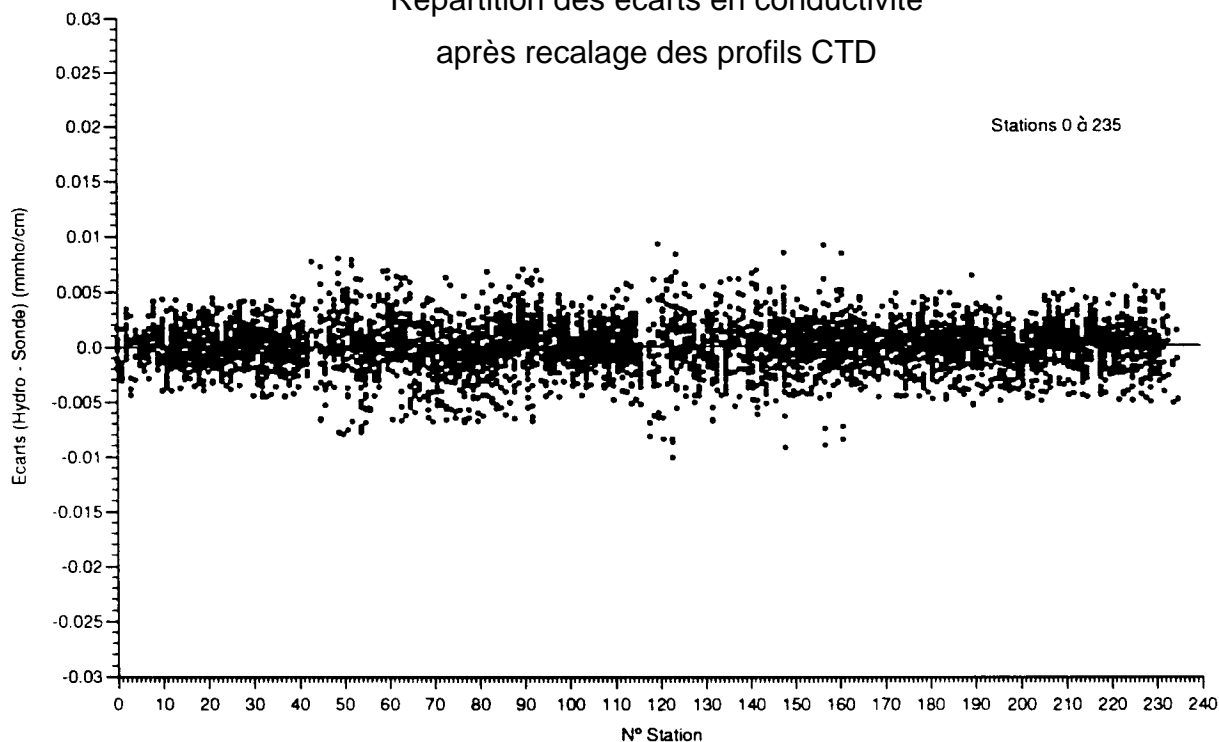


**Figure 13:** Ecarts entre la conductivité des échantillons et la conductivité "bathysonde", au niveau du prélèvement:

- 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.

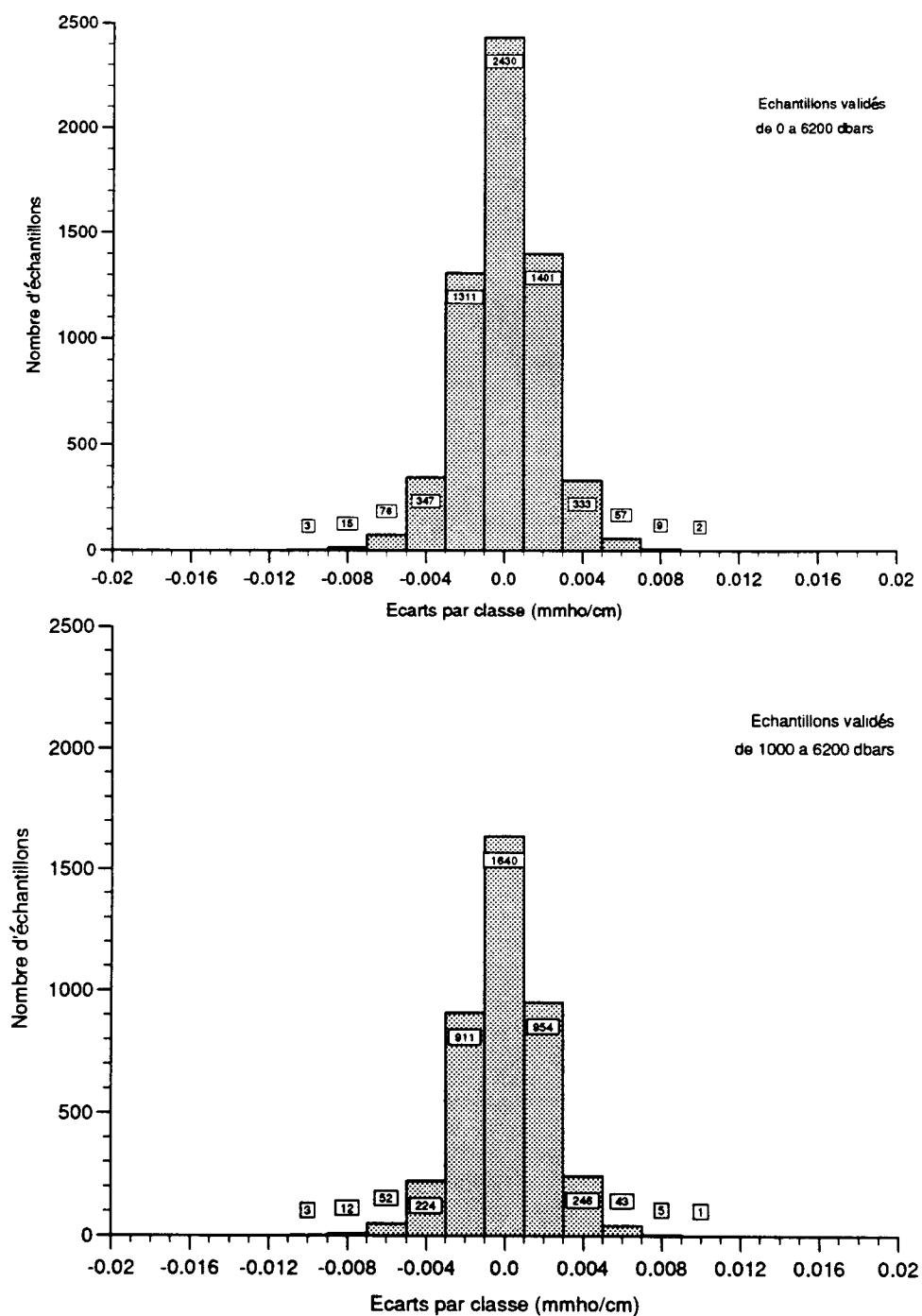
Répartition des écarts en conductivité  
après recalage des profils CTD



**Figure 14:** Ecart entre la conductivité des 5984 échantillons validés et la conductivité "bathysonde", au niveau 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.

## Répartition des écarts en Conductivité (Hydro - Sonde)



**Figure 15** Histogramme des écarts entre la conductivité des échantillons et la conductivité "bathysonde", au niveau du prélèvement, après recalage:

- pour la totalité des 5984 échantillons validés sur la campagne,
- pour les 4092 échantillons validés et prélevés à pression supérieure à 980 dbars.

## Répartition des écarts en Salinité (Hydro - Sonde)

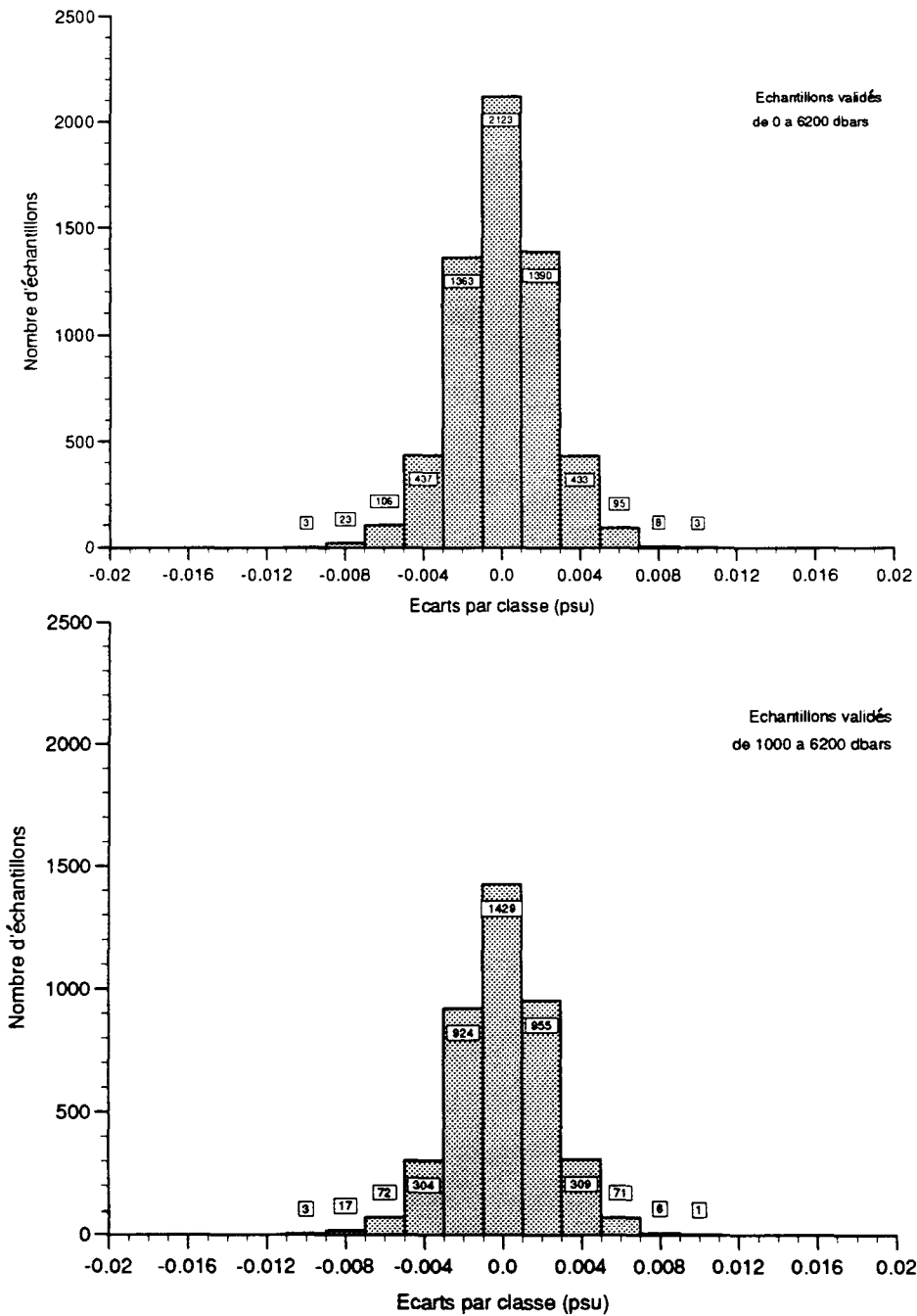
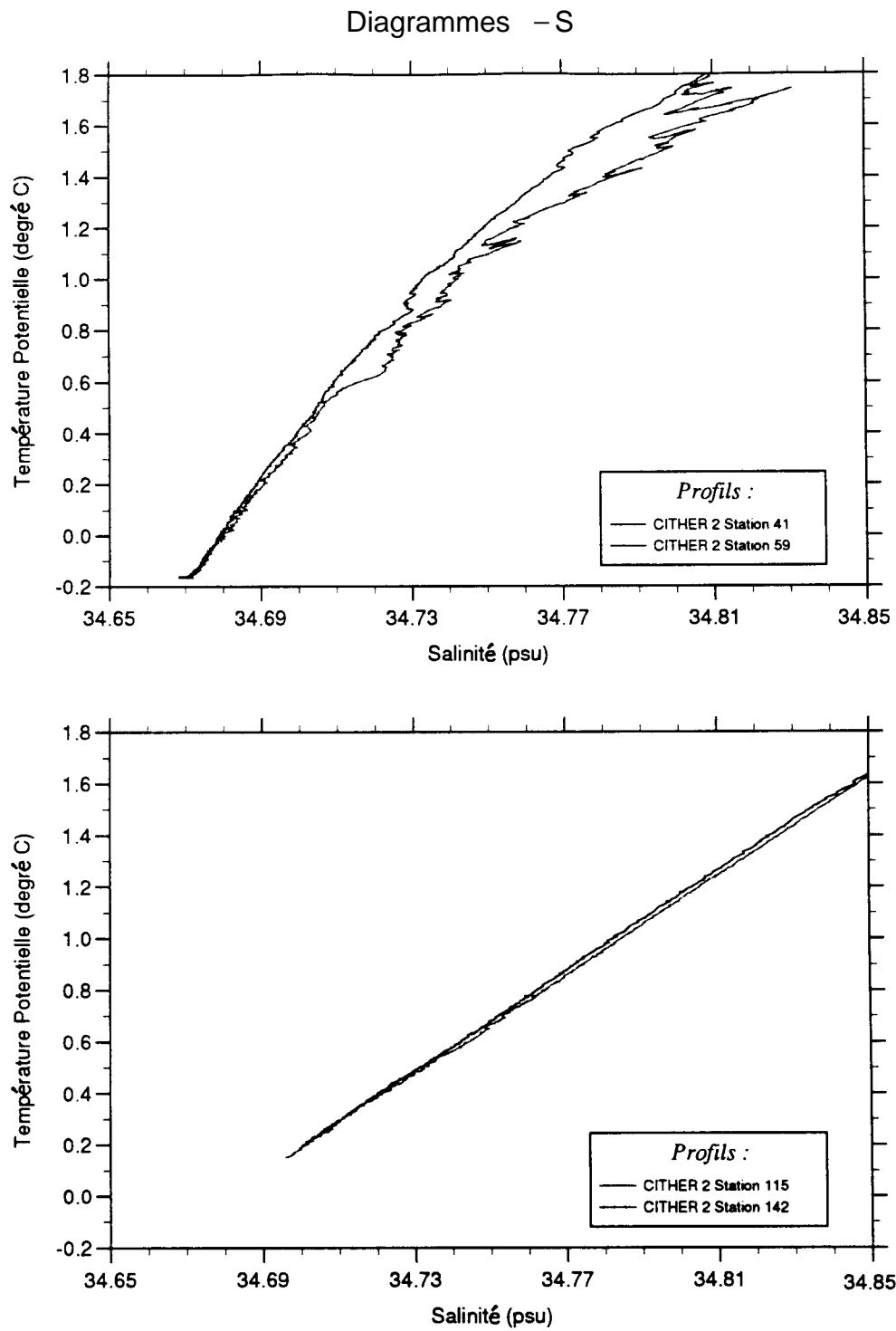


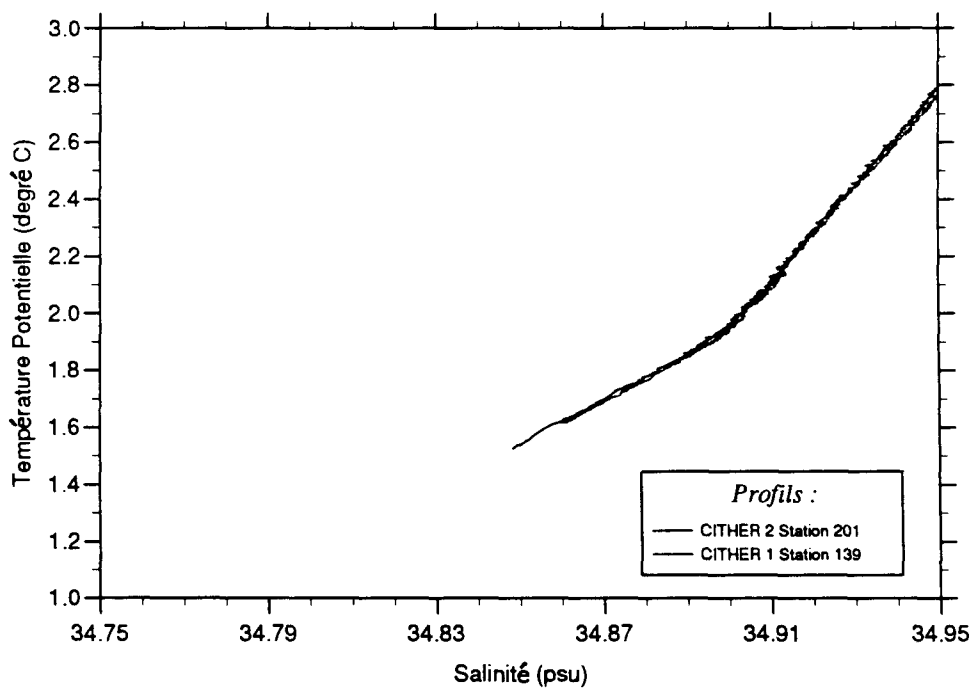
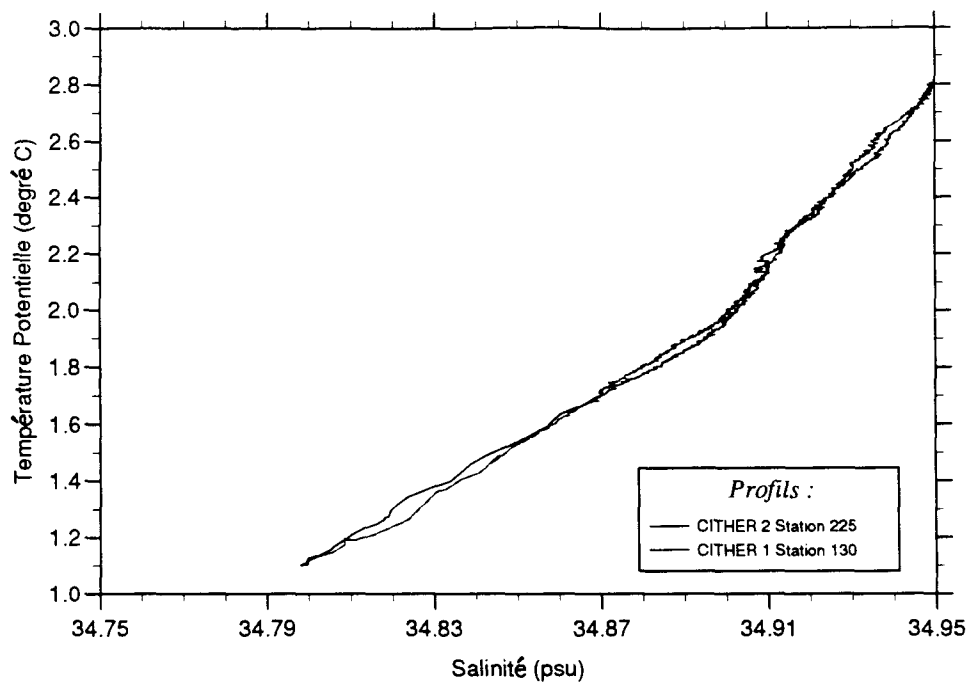
Figure 16: Même légende que figure 15 pour les écarts en salinité.



**Figure 17:** Comparaison de diagrammes – S tracés d'après les données de la campagne CITHER 2.

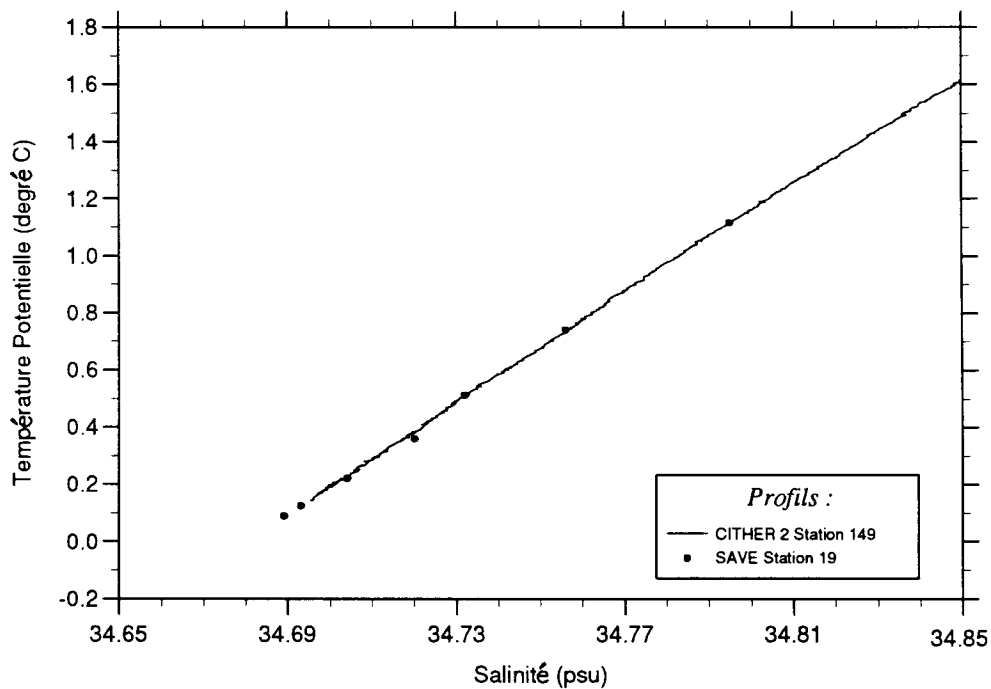
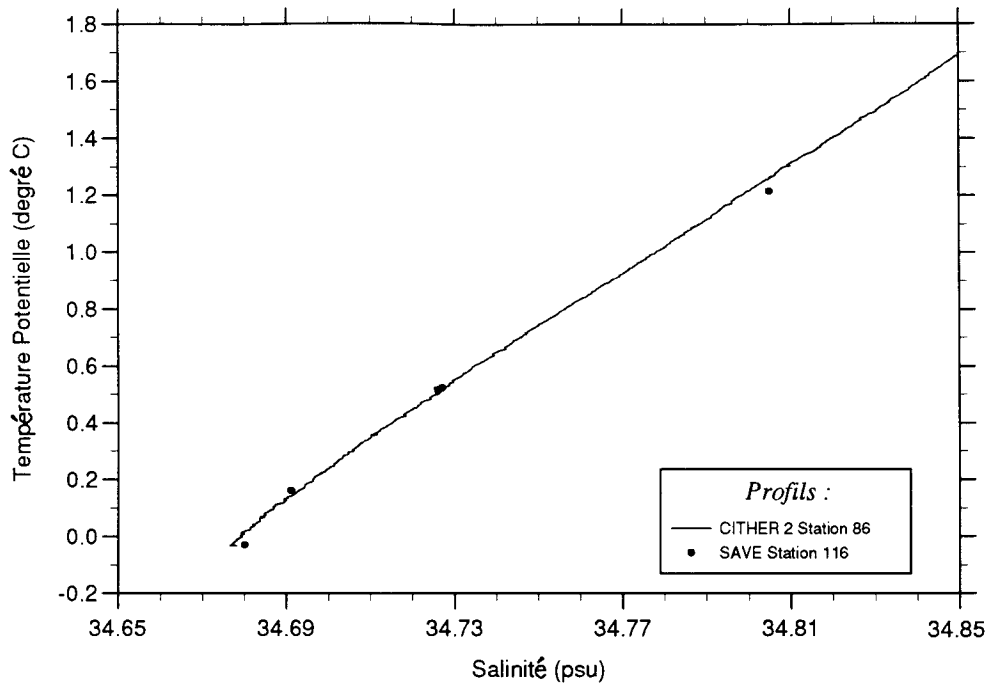
Dans les deux cas, les stations ont été réalisées à la même position géographique.

## Diagrammes -S

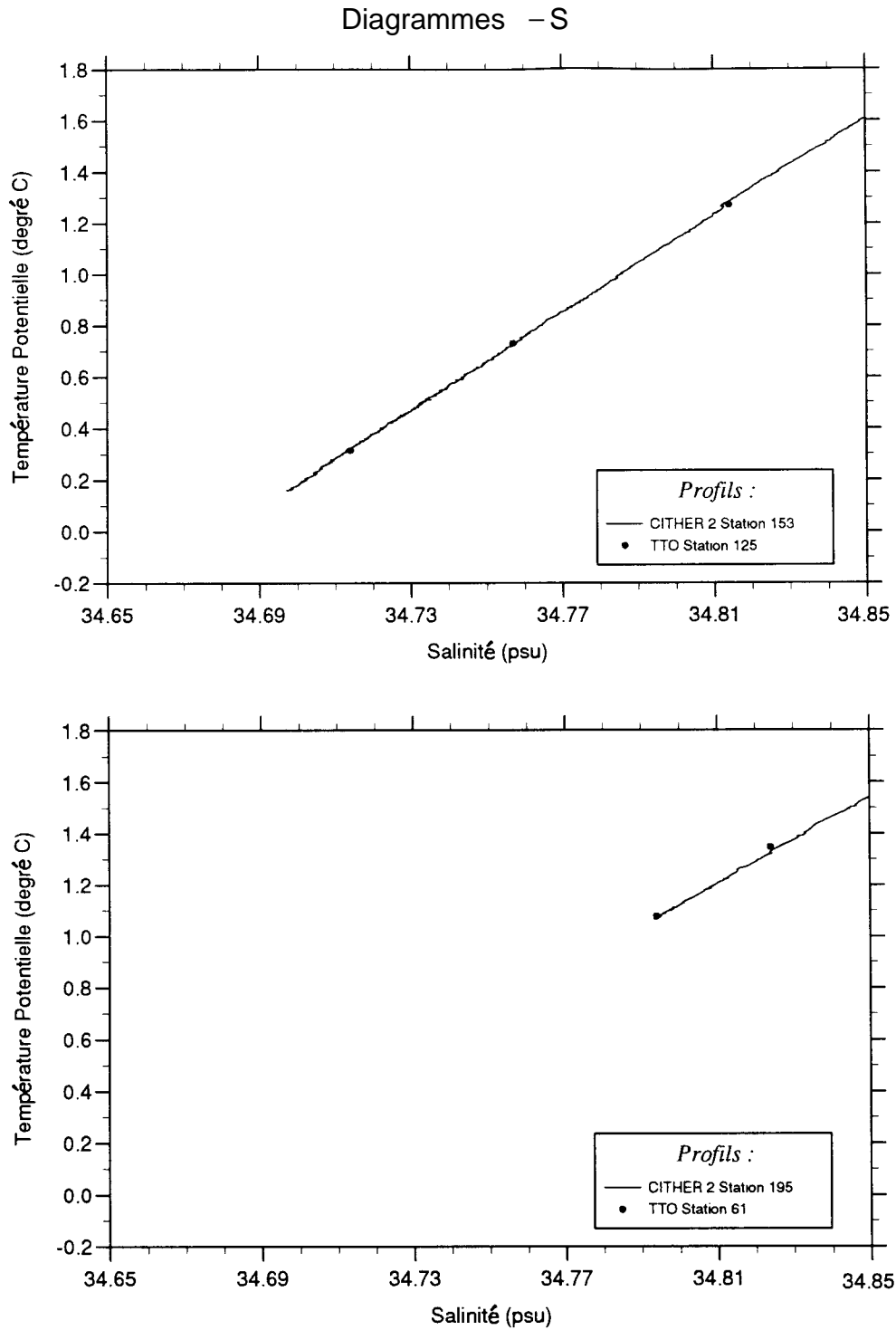


**Figure 18:** Comparaison de diagrammes -S de la campagne CITHER 2 avec les données d'autres campagnes obtenues à une position géographique proche:  
a) station 225 de CITHER 2 et station 130 de CITHER 1 (profil CID),  
b) station 201 de CITHER 2 et station 139 de CITHER 1 (profil CM).

## Diagrammes -S



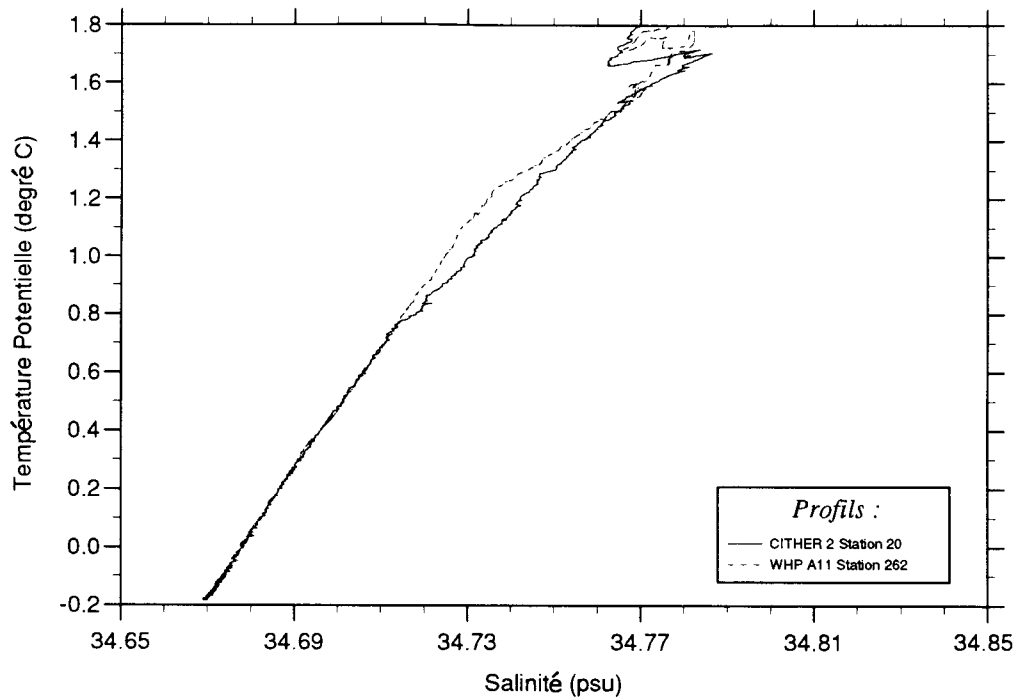
**Figure 19:** Comparaison de diagrammes -S de la campagne CITHER 2 avec les données d'autres campagnes obtenues à une position géographique proche:  
 a) station 86 de CITHER 2 et station 116 de SAVE (données "rosette"),  
 b) station 149 de CITHER 2 et station 19 de SAVE (données "rosette").



**Figure 20:** Comparaison de diagrammes –S de la campagne CITHER 2 avec les données d'autres campagnes obtenues à une position géographique proche:  
 a) station 153 de CITHER 2 et station 125 de TTO (données "rosette"),  
 b) station 195 de CITHER 2 et station 61 de TTO (données "rosette").

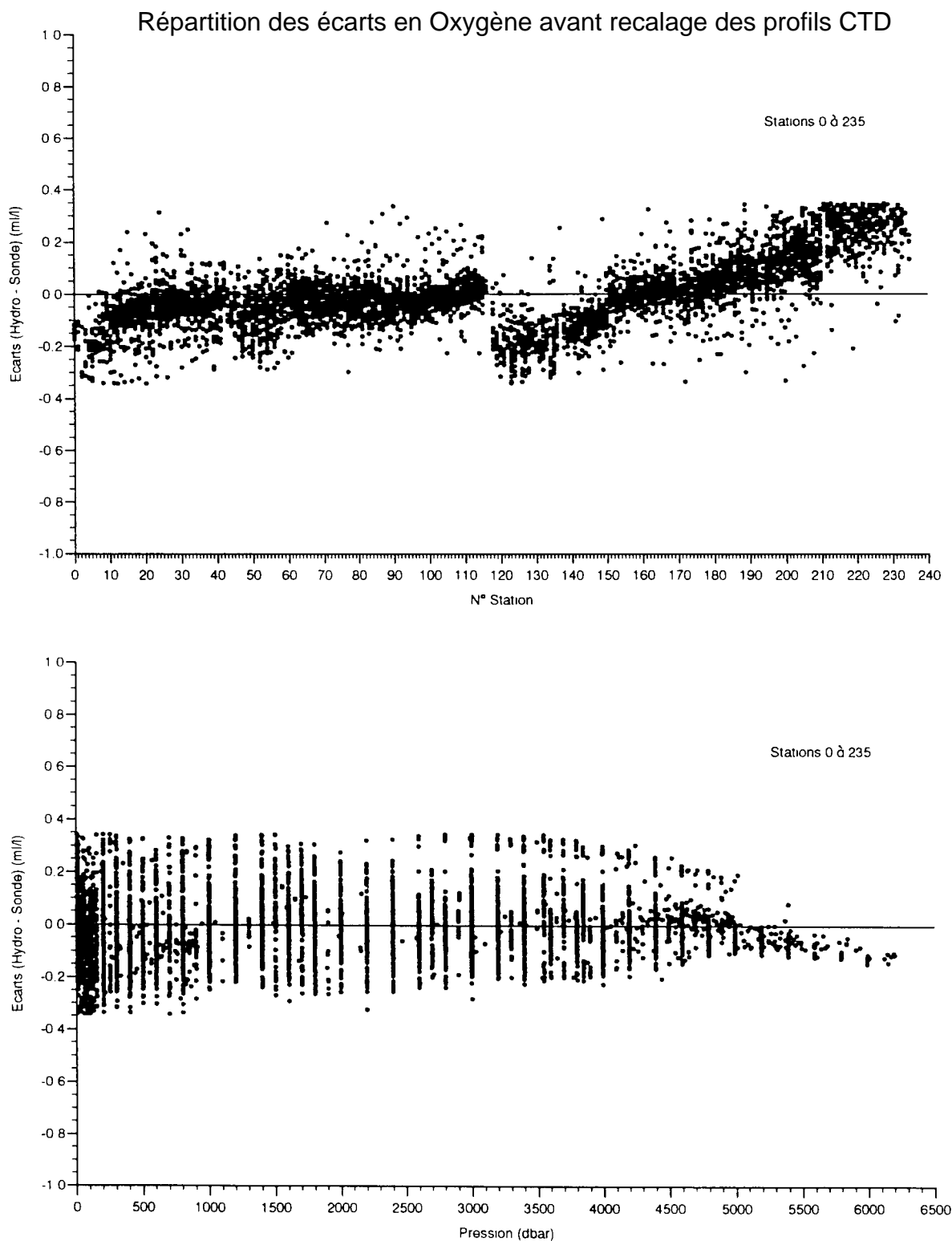


## Diagramme -S



**Figure 21:** Comparaison de diagrammes -S de la campagne CITHER 2 avec les données & autres campagnes obtenues à une position géographique proche:

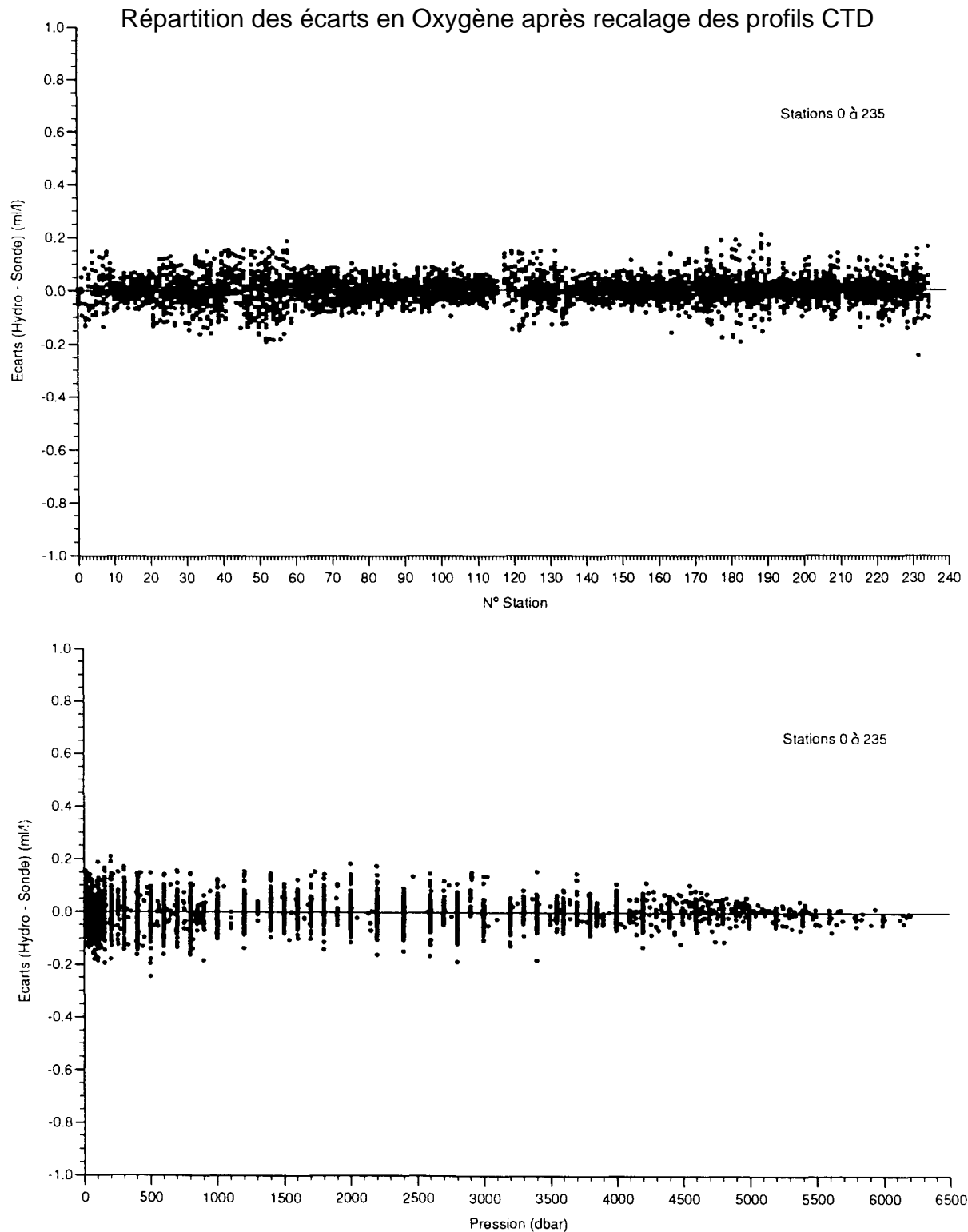
a) station 20 de CITHER 2 et station 262 de WHP (AI 1) (profil CTD).



**Figure 22:** 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.

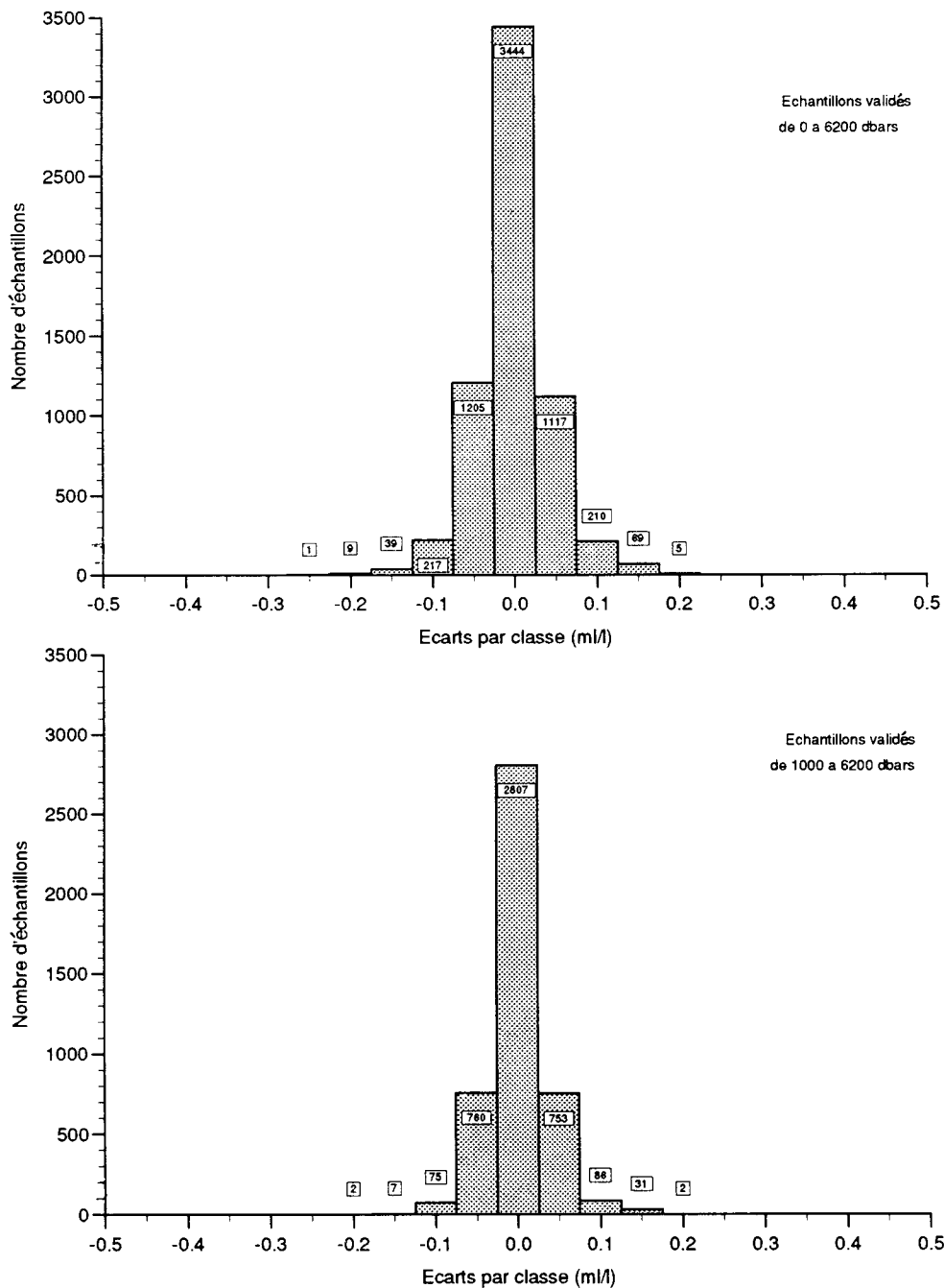
Ces écarts sont le résultat d'un calcul effectué sur l'ensemble des échantillons de la campagne.



**Figure 23:** Ecarts entre la valeur d'oxygène mesurée sur les 6316 échantillons validés et celle du profil descente "bathysonde" à la pression 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

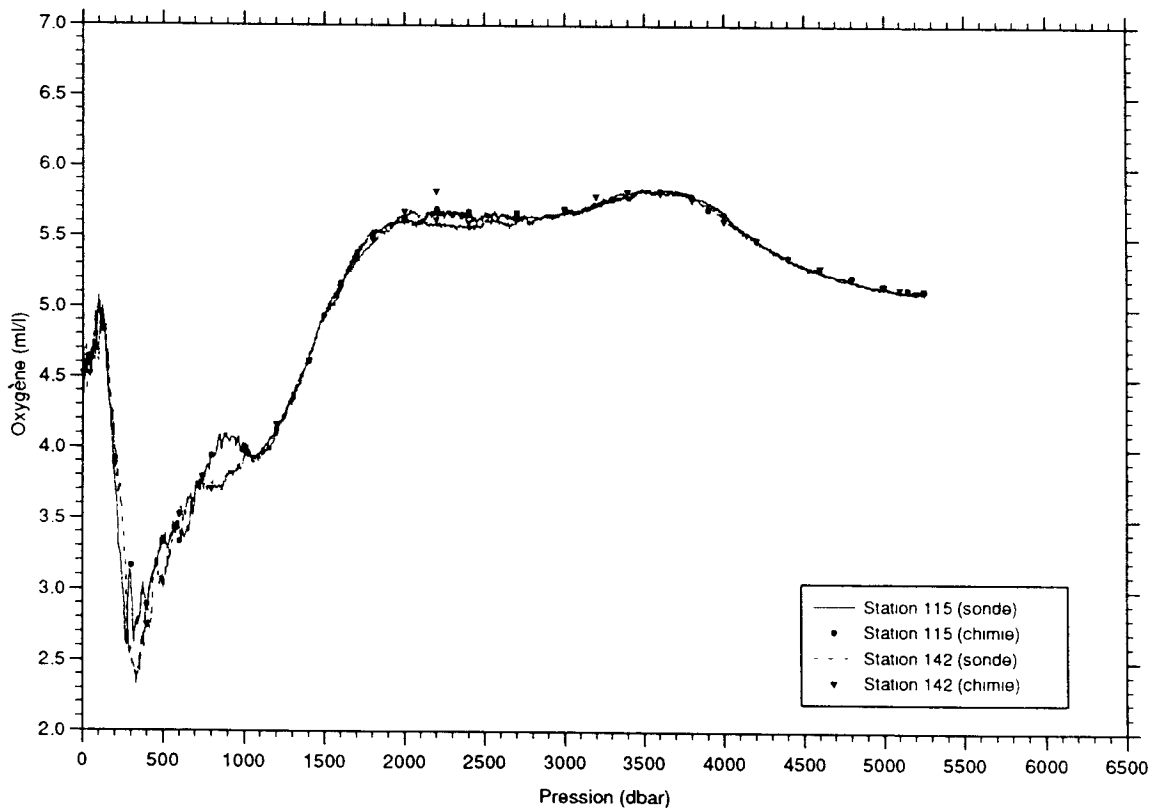
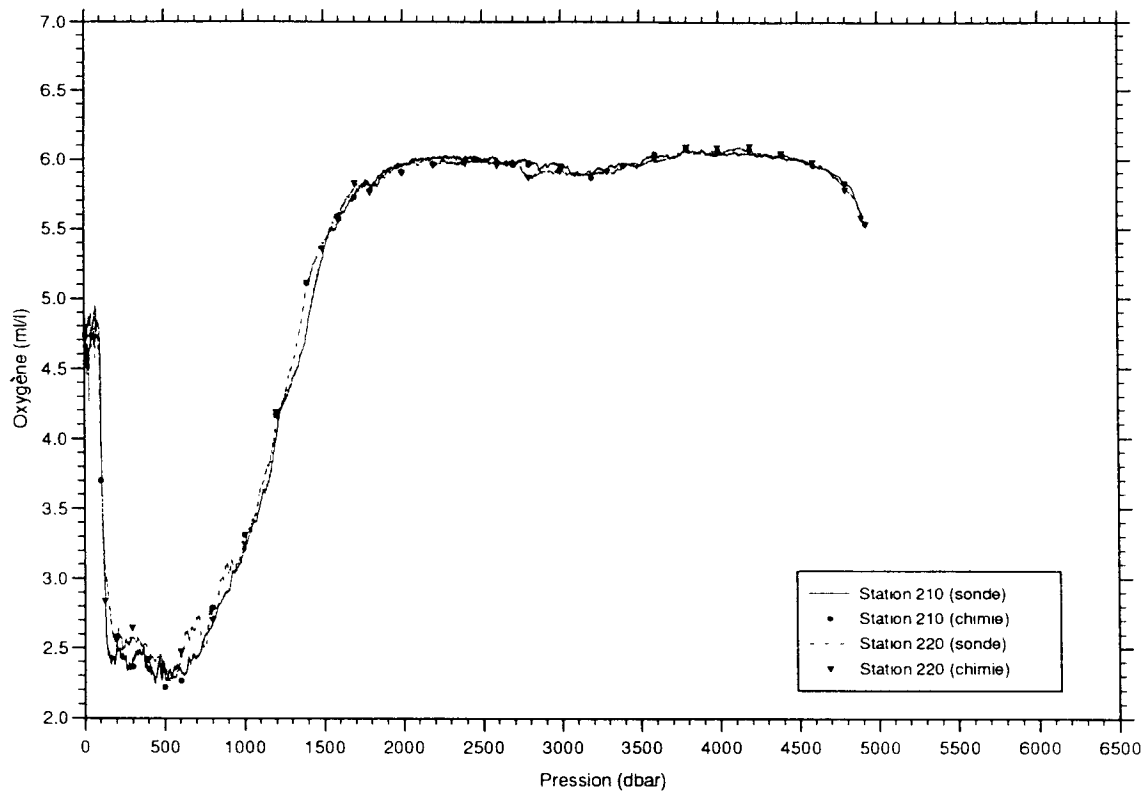
## Répartition des écarts en Oxygène (Hydro - Sonde) pour les profils descente



**Figure 24:** Histogramme des écarts en oxygène entre la valeur mesurée sur les échantillons valides et celle du profil descente "bathysonde" à la pression du prélèvement, après recalage

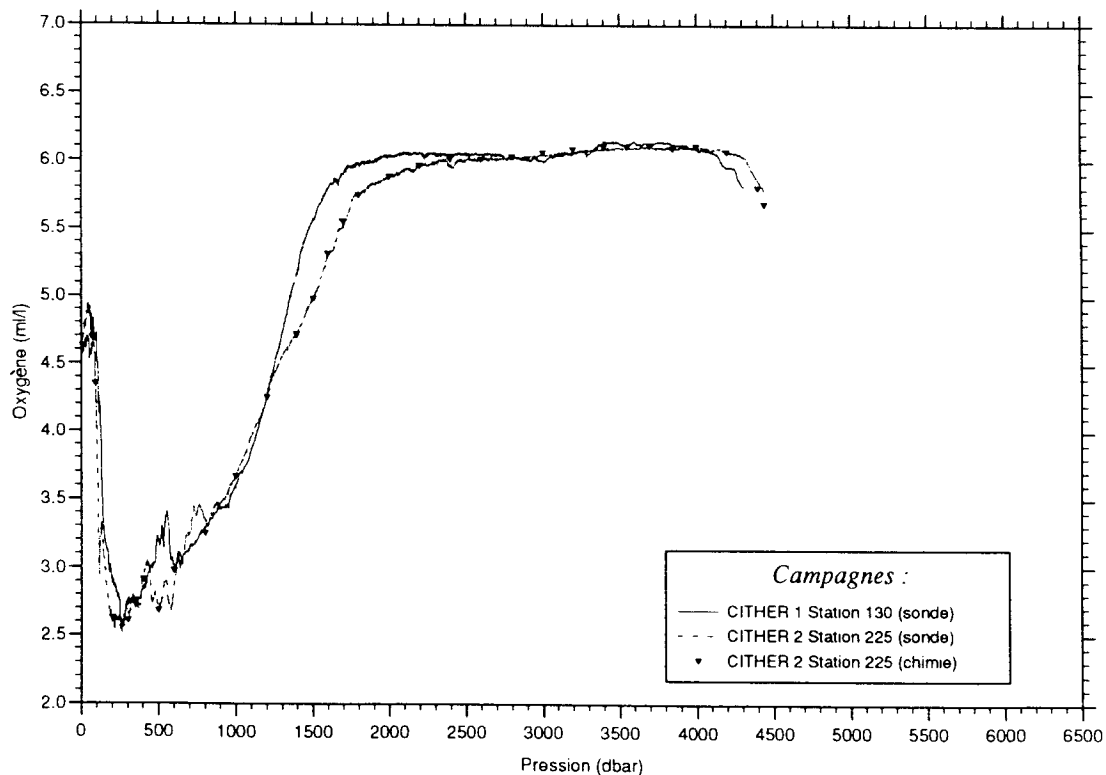
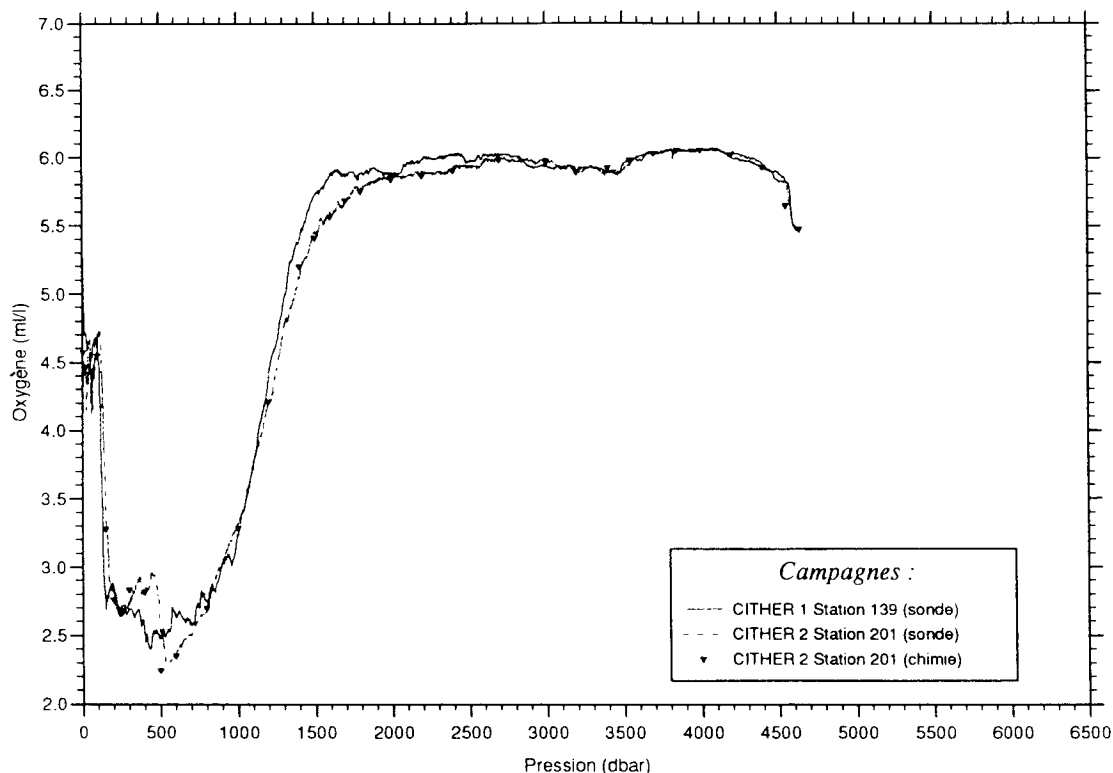
- pour la totalité des 6316 échantillons validés sur la campagne,
- pour les 4523 échantillons validés et prélevés à pression supérieure à 980 dbars.

## Profils d'Oxygène dissous avec report des mesures Winkler



**Figure 25:** Profils d'oxygène dissous obtenus à la campagne CITHER 2. Dans les deux cas, les stations ont été réalisées à la même position géographique. L'oxygène mesuré sur les prélèvements de chaque station est reporté sur les profils avec un signe distinctif.

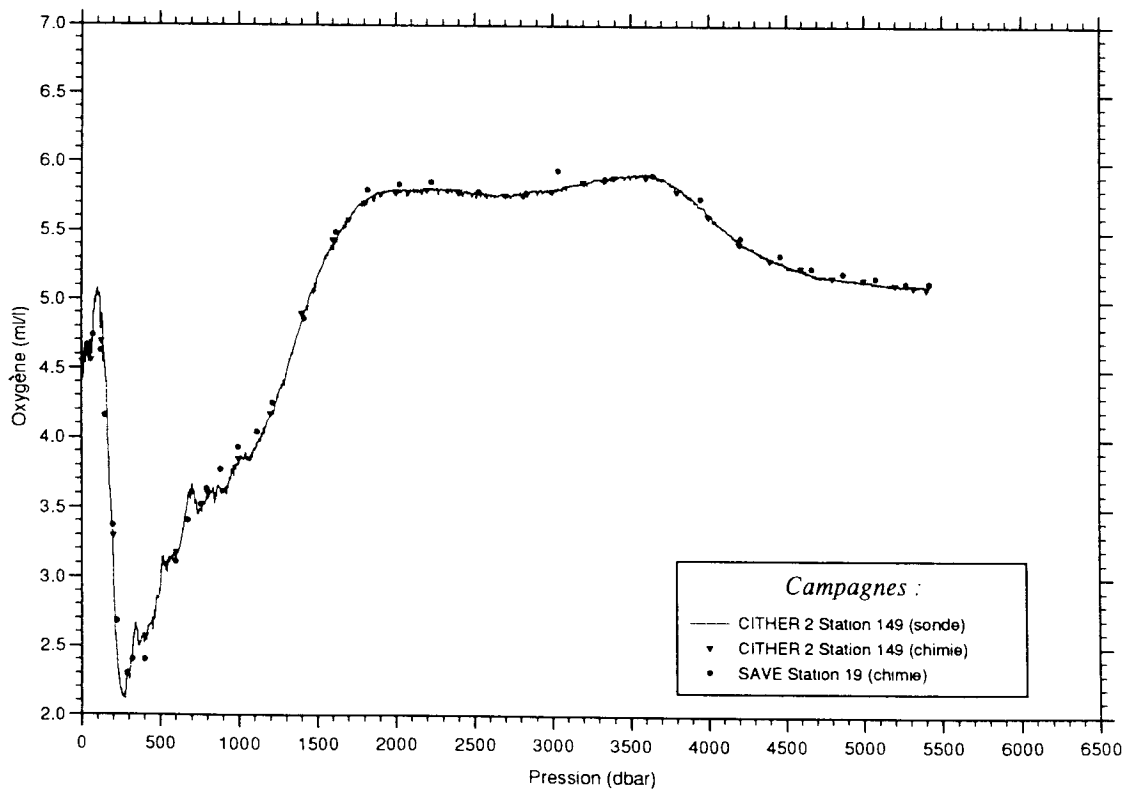
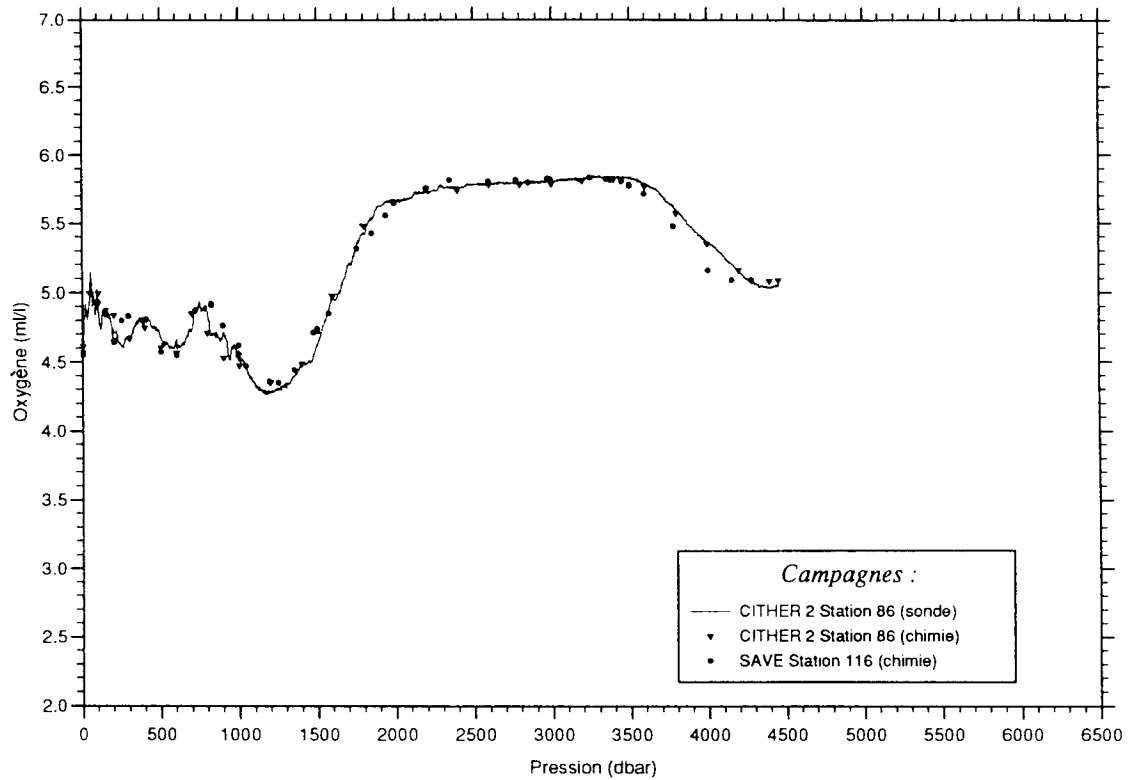
## Profils &amp; Oxygène dissous avec report des mesures Winkler



**Figure 26:** Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 201 et 225 de CITHER 2. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées.

Pour comparaison, les profils & oxygène des stations 139 et 130, réalisées à une position géographique proche, au cours de la campagne CITHER 1, sont portées sur ces figures.

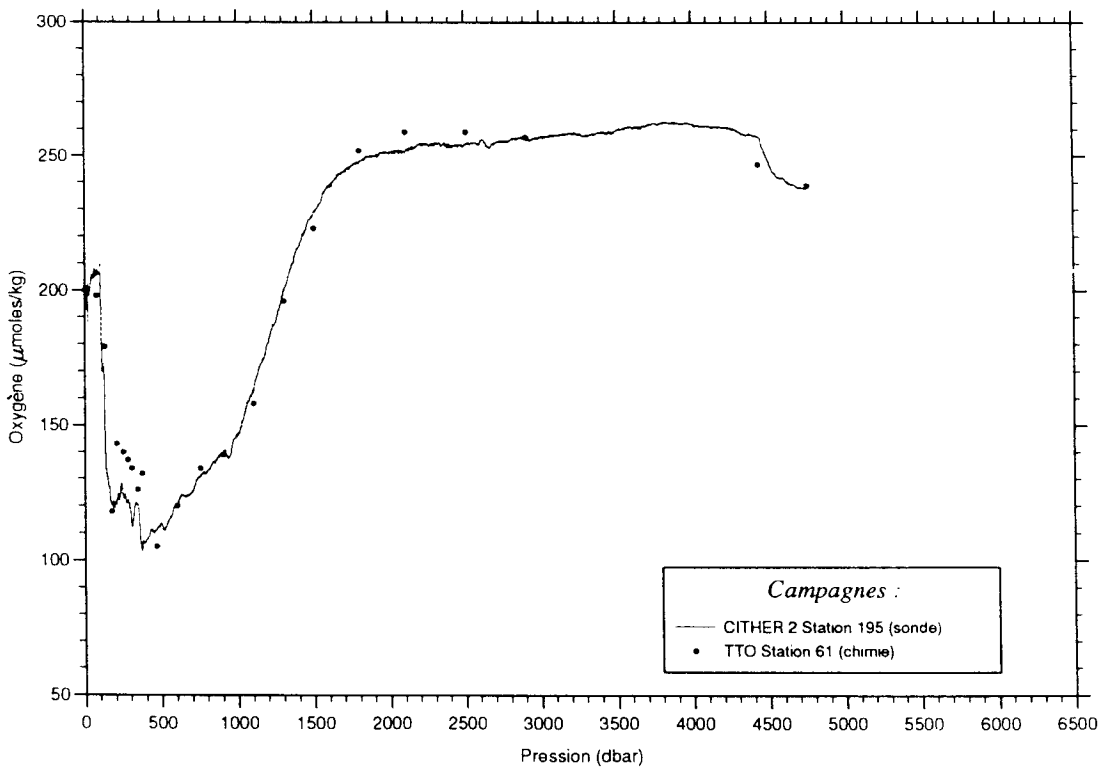
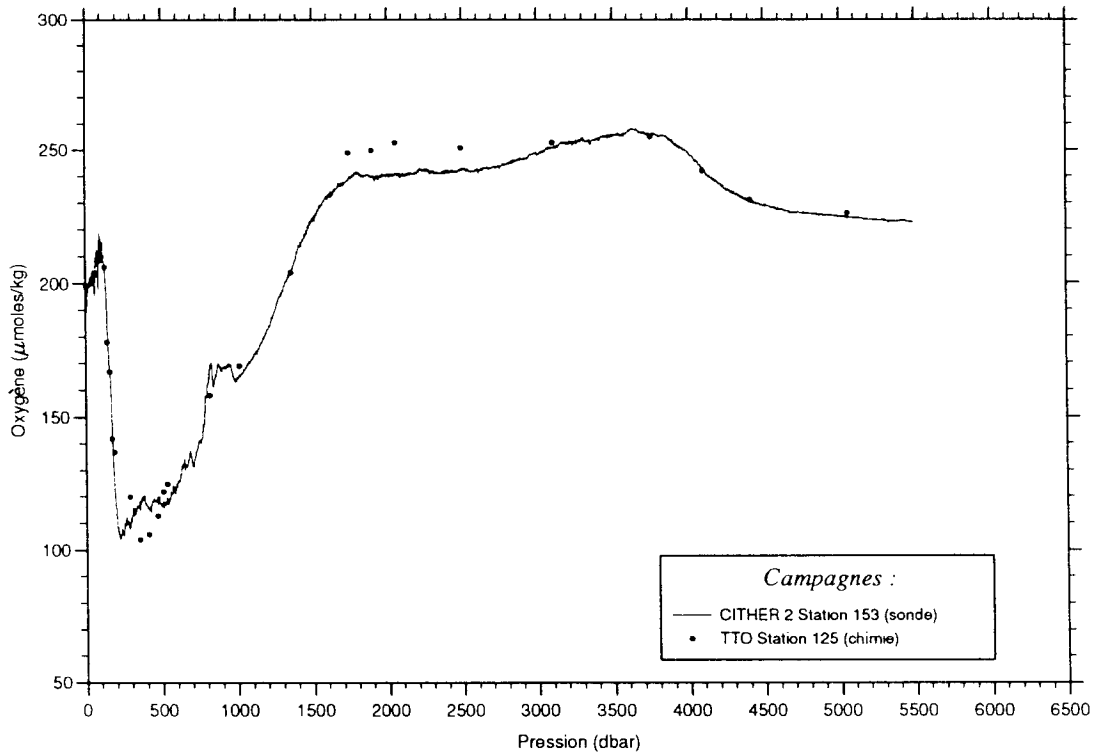
## Profils d'Oxygène dissous avec report des mesures Winkler



**Figure 27:** Les Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 86 et 149 de CITHER 2. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées.

Pour comparaison, les mesures «oxygène "rosette"» extraites des stations 116 et 191, réalisées à une position géographique proche, au cours des campagnes SAVE sont portées sur ces figures.

## Profils d'Oxygène dissous avec report des mesures Winkler



**Figure 28:** Profils d'oxygène dissous obtenus aux stations 153 et 195 de CITHER 2. Les valeurs d'oxygène mesurées sur les prélèvements de ces 2 stations sont indiquées.

Pour comparaison, les mesures d'oxygène "rosette" extraites des stations 125 et 61, réalisées à une position géographique proche, au cours des campagnes TTO sont portées sur ces figures.



## **CAMPAGNE CITHER 2; Volume 3 -Traceurs Géochimiques**

### **Résumé**

De janvier à mars 1994 s'est déroulée la campagne CITHER 2 du programme WOCE-France, dans le but d'étudier les écoulements le long du bord ouest de l'océan Atlantique Sud. Les paramètres hydrologiques et géochimiques requis par le Programme Hydrologique de WOCE (WHP) ont été mesurés de la surface au fond, à 235 stations situées le long d'une radiale quasi-méridienne allant de 52°S à 10°N à environ 600 km du talus continental et, transversalement à cette radiale, le long de trois segments reliant le talus continental à environ 35°S, 13°S et 10°N. Ce rapport, qui est le troisième volume de la série des recueils de données CITHER 2, présente les mesures des paramètres géochimiques mesurés sur prélèvements d'eau (salinité, oxygène dissous, sels nutritifs, chlorofluorométhane, paramètres du système carbonique). Les mesures des autres paramètres (paramètres "en route" et paramètres de la bathysonde) seront trouvés dans les deux autres volumes. Le volume 1 décrit également les objectifs du programme CITHER et de ses trois campagnes.

### **Summary**

From January to March 1994 the cruise CITHER 2 from the WOCE-France programme took place with the purpose of estimating and analyzing the oceanic volume transports in and out of the western boundary layer of the South Atlantic Ocean. The hydrologic and geochemical parameters of the WOCE Hydrographic Programme (WHP) were measured at 235 top to bottom stations along a quasi-meridional line from 52°S to 10°N at about 600 km from the continental slope and, perpendicular to this line, along three segments joining the continental slope at about 35°S, 13°S and 10°N. This report, which constitutes volume 3 of the CITHER 2 data report, presents the geo-chemical parameters measured from the water samples (salinity, dissolved oxygen, nutrients, freons, parameters of the carbonic system). The other parameters (underway and CTD<sub>02</sub> parameters) may be found in the two other volumes. Volume I also describes the general objectives of the CITHER programme and its three cruises (not available at time of publication).

### **Introduction**

CITHER 2 (A17) is part of the French component of WOCE focused on the South Atlantic Ocean (CITHER 1: WHP A6 - A7 in 1993 and CITHER 3: WHP A13 - A14 in 1995). The track has been elaborated taking into account several basic principles:

- optimal description of all the water masses and of their meridional evolution between 50°S and 10°N.
- definition of the western boundary conditions of the South Atlantic Ocean.
- resolution of the western boundary currents and definition of closed "boxes" in order to be able to use conservation constraints
- horizontal (30 nm) and vertical (32 bottles) coverage in agreement with the WOCE recommendations, with increased horizontal resolution (down to several nm) on the western boundary sections

## I - LE GROUPE CITHER 2

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 2 (**Figure I-1**) était de réaliser la radiale A17 du WHP, le long du continent Sud-Américain entre 52°S et 10°N, à une distance nominale du talus continental voisine de 600km. Des radiales transverses ont également été réalisées jusqu'au talus continental, aux latitudes nominales 35°S, 13°S et 10°N. Cette campagne, qui s'est déroulée sur le Navire Océanographique Maurice Ewing (en raison d'un échange de temps de navires entre la France et les États-Unis), a bénéficié d'une coopération étroite entre plusieurs laboratoires. La coordination en a été assurée par Laurent Mémery (CNRS/LODYC\*), également Chef de Mission des deux parties de la campagne. Aux plans technique et scientifique, les mesures des divers paramètres étaient sous la responsabilité des chercheurs dont les noms sont indiqués dans le tableau I-1 ci-dessous.

La campagne CITHER 2 a été financée par l'IFREMER\* et le CNRS\* à travers le Programme National d'Études de la Dynamique du Climat (PNEDC\*). L'IIM\* de Vigo (Espagne), le Centre d'études Nucléaires de Saclay et le BPNL\*/Sequim (USA). Nous remercions aussi les Commandants et l'équipage du Navire Océanographique MAURICE EWING pour leur concours précieux au cours de cette campagne.

## II - CONTRIBUTIONS À L'ACQUISITION DES DONNÉES GÉOCHIMIQUES ET À LA RÉDACTION DE CE RAPPORT

Ce troisième volume du recueil de données de CITHER 2 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-0<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 Les significations des acronymes utilisés dans le tableau sont indiqués ci-après.

<b>Nom</b>	<b>Contribution</b>	<b>Laboratoire</b>	<b>Partie de la campagne</b>	
Xosé Alvarez Salgado	Sels Nutritifs	HM/Vigo		2
Linda Arlen	TCO <sub>2</sub>	NOAA/JNMFS	1	2
Linda Bingler	TCO <sub>2</sub>	BPNL	1	2
Sadri Chihaoui	Fréons	LODY	1	2
Aïda Fernández Ríos	Alcalinité, pH	IIM/Vigo	1	2
Carmen Gonzáles Castro	Sels Nutritifs	IIM/Vigo	1	2
Jean-Pierre Gouillou	Élect. Rosette	LPO		2
Laurent Mémery	Fréons	LODYC		2
Marie-José Messias	Fréons	LODYC	1	2
Gabriel Rosón Porto	Alcalinité, pH	IIM/Vigo	1	2
Pierre Branellec	S, O <sub>2</sub>	LPO	1	
Emmanuelle Chartier	O <sub>2</sub>	LPO	1	
Jean-Claude Dutay	Tritium, S	LPO	1	
Philippe Le Bot	s	LPO	1	
André Billant	S, O <sub>2</sub>	LPO		2
Elisabete Braga	O <sub>2</sub>	USP		2
Marina Levy Fréons		LODYC		2
Olivier Marty	Tritium, S	LMCE		2
Jesús Pedreira	s	LPO		2

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'Étude 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 de Vigo (Espagne)  
LMCE: Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement  
BPNL/Sequim: Battelle Pacific Northwest Laboratories/Sequim (USA)  
CEA: Comn-àssariat à l'Énergie Atomique  
USP: Universidade de Sao Paulo (Brésil)

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  
BP70  
29280 Plouzané  
France  
email: [andre.billant@ifremer.fr](mailto:andre.billant@ifremer.fr)

### III - MESURES DE SALINITE ET OXYGENE DISSOUS

(André Billant et Pierre Branellec)

Laboratoire de Physique des Océans (IFREMER-Brest)

De manière générale, à chaque station, les 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, deux bouteilles étaient fermées au même niveau à chaque station. Les figures III-1 et III-2 présentent une vue synoptique des niveaux prélevés pendant la campagne CITHER 2.

## 1 - SALINITE

### 1.1 - Précautions de prélèvement

Les échantillons sont recueillis dans des flacons de 125 ml dont l'étanchéité est assurée par un joint de caoutchouc. Trois rinçages des flacons sont effectués. Dès que les 32 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 analysés 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 P123 (KI5 = 0.99994) fabriquées à Wormley le 10 juin 1993. Les 6778 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 de  $21^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la station 134 puis, en raison de l'élévation de la température atmosphérique, de  $22^{\circ}\text{C}$  de la station 135 jusqu'à la fin de la campagne. Le salinomètre est équipé d'une pompe péristatique 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 suffi d'ajuster la standardisation à deux ou trois reprises au cours de chacune des deux parties. La dérive maximum observée après une journée d'analyses était de 0.0010 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 6 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:

Niveau	STATION					
	1	2	42	116	117	211
de fermeture des bouteilles	2990	505	2900	3000	2990	3000
Nombre de bouteilles	10	21	32	32	31	32
Valeur moyenne de la salinité	34.7605	34.1824	34.8793	34.9090	34.9132	34.9295
Ecart maximum à la moyenn	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.0003
Ecart-type	0.0006	0.0010	0.0010	0.0013	0.0013	0.0016

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-3** qui montre qu'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-4** représente l'histogramme des écarts pour les 181 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: 41% des écarts sont inférieurs à 0.0010 et 83% inférieurs à 0.0030. L'écart-type obtenu pour ces 181 doublets est de 0.0022.

## **2 - OXYGENE, DISSOUS**

### **2.1 - Techniue 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 les 32 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 - Analvse 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).

Us 6756 échantillons prélevés pendant la campagne ont été analysés dans le conteneurlaboratoire 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 très dépendante des précautions dans le prélèvement des échantillons et 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.

- 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  $120 \pm 2 \text{ cm}^3$ .
- 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  $0.997 \pm 0.003 \text{ cm}^3$ .
- Le volume de la pipette automatique (prise d'essai d'iodate de potassium pour détermination de la normalité du thiosulfate de sodium) est:  $5.0087 \pm 0.0004 \text{ cm}^3$ .
- 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  $(.001 \text{ cm}^3 \sim$  la correction de volume de thiosulfate est prise en compte dans les calculs.

### 2.2.2.2 - Concentration des réactifs

- (a) 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".
- (b) 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 3.56675 g de  $\text{KIO}_3$  dans une fiole jaugée de 5000  $\text{cm}^3$  fournit une solution référence dont la normalité est de  $0.019993 \pm 0.000005 \text{ N}$ . 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 obtenu pendant la campagne est de 0.018 ml: 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 cm<sup>3</sup>) 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 applicable aux analyses du jour.

Le contrôle journalier a permis de constater que la normalité a varié entre 0.019944 N et 0.019896 N pour la première préparation puis entre 0.020058 et 0.019936 N pour la seconde. Ceci indique que la normalité du thiosulfate a évolué en 40 jours de 0.3% de sa valeur au cours de la première partie de la campagne et de 0.6% 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 2, 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
- $N_{\text{IO}_3}$  = 0.019993

### 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 ( $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ) en utilisant la formule

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

dans laquelle  $\text{sw}$  = 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, aux stations "test" en fermant plusieurs bouteilles au même niveau. A cinq d'entre elles, les prélèvements d'oxygène ont été effectués. Les résultats suivants ont été obtenus:

	STATION				
	1	42	116	117	211
Niveau de fermeture des bouteilles	2990	2900	3000	2990	3000
Nombre de bouteilles prélevées	10	24	31	15	30
Valeur moyenne d'oxygène	4.622	5.414	5.681	5.692	5.765
Ecart maximum à la moyenn	0.008	0.018	0.010	0.017	0.014
Ecart-type	0.004	0.008	0.005	0.007	0.008

On peut donc considérer que les mesures de la campagne sont reproductibles à 0.010 ml/l près.

La [figure III-5](#) montre les écarts obtenus sur les deux bouteilles fermées au même niveau: ces niveaux étaient répartis entre le fond et la surface et échantillonnaient donc toute la gamme de mesure. La [figure III-6](#) présente les histogrammes d'écarts obtenus pour les 196 doublets considérés.

Pour l'ensemble des 196 doublets, 43% des écarts sont inférieurs à 0.005 MIA et 78% sont inférieurs à 0.015 ml/l: l'écart-type est de 0.018 ml/l.

En ne considérant que les doublets effectués à une pression supérieure à 980 dbars, le pourcentage dans chaque classe est amélioré: 45% des écarts sont inférieurs à 0.005 ml/l et 82% sont inférieurs à 0.015 ml/l. Pour ceux-ci, l'écart-type est de 0.015 ml/l.

### 3 - VERIFICATION DES RESULTATS

La **figure III-7** présente la carte avec la position géographique des stations effectuées pendant la campagne CITHER 2. Trois couples de stations (41 et 59, 115 et 142, 210 et 220) ont été effectuées à une même position géographique. Il est intéressant de comparer les mesures répétées en ces trois sites.

Sur la **figure III-8** sont reportés les diagrammes  $\sigma_t$ -S obtenus sur chacun des trois sites la température potentielle est déduite de la température mesurée par la sonde CTD-0<sub>2</sub> Neil Brown au niveau du prélèvement et la salinité est celle mesurée sur l'échantillon prélevé. Une bonne répétabilité des mesures est vérifiée à ces trois points.

La **figure III-9** montre, pour ces mêmes stations, les valeurs d'oxygène dissous obtenues sur les prélèvements à pression supérieure à 1500 dbars. On observe dans l'ensemble une bonne répétabilité des mesures, notamment dans le cas des stations 115 et 142 effectuées au cours de l'une et de l'autre des deux parties de la campagne avec des opérateurs différents.

Les résultats de la campagne CITHER 2 ont été confrontés à ceux obtenus au cours de la précédente campagne du LPO (CITHER 1) et ceux d'autres laboratoires (SAVE et TTO) dans les mêmes zones géographiques. Us stations extraites de ces campagnes et utilisées pour comparaison sont indiquées sur la **figure III-5**.

Les mesures de salinité d'une station CITHER 2 sont comparées, en utilisant le diagramme  $\sigma_t$ -S, à celui d'une station réalisée à la position géographique proche. Trois stations de comparaison ont été choisies dans chacune des campagnes citées précédemment: les résultats sont présentés sur les **figures III-10, III-11 et III-12**. Ces figures montrent que, dans la plupart des cas, les diagrammes  $\sigma_t$ -S des stations CITHER 2 se superposent correctement à ceux des stations CITHER 1, SAVE et TTO.

Les mesures d'oxygène sont comparées à celles de ces mêmes campagnes, dans leur unité de publication, en les présentant, en fonction de la pression, au niveau du prélèvement, sur les **figures III-13, III-14 et III-15**. Dans l'ensemble, les valeurs d'oxygène de CITHER 2 sont proches de celles de CITHER 1, SAVE et TTO: les différences observées peuvent se justifier par une variabilité de la masse d'eau.

### 4 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Carpenter, J.H., 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 141-143.
- 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 n°68/91. July 1991.

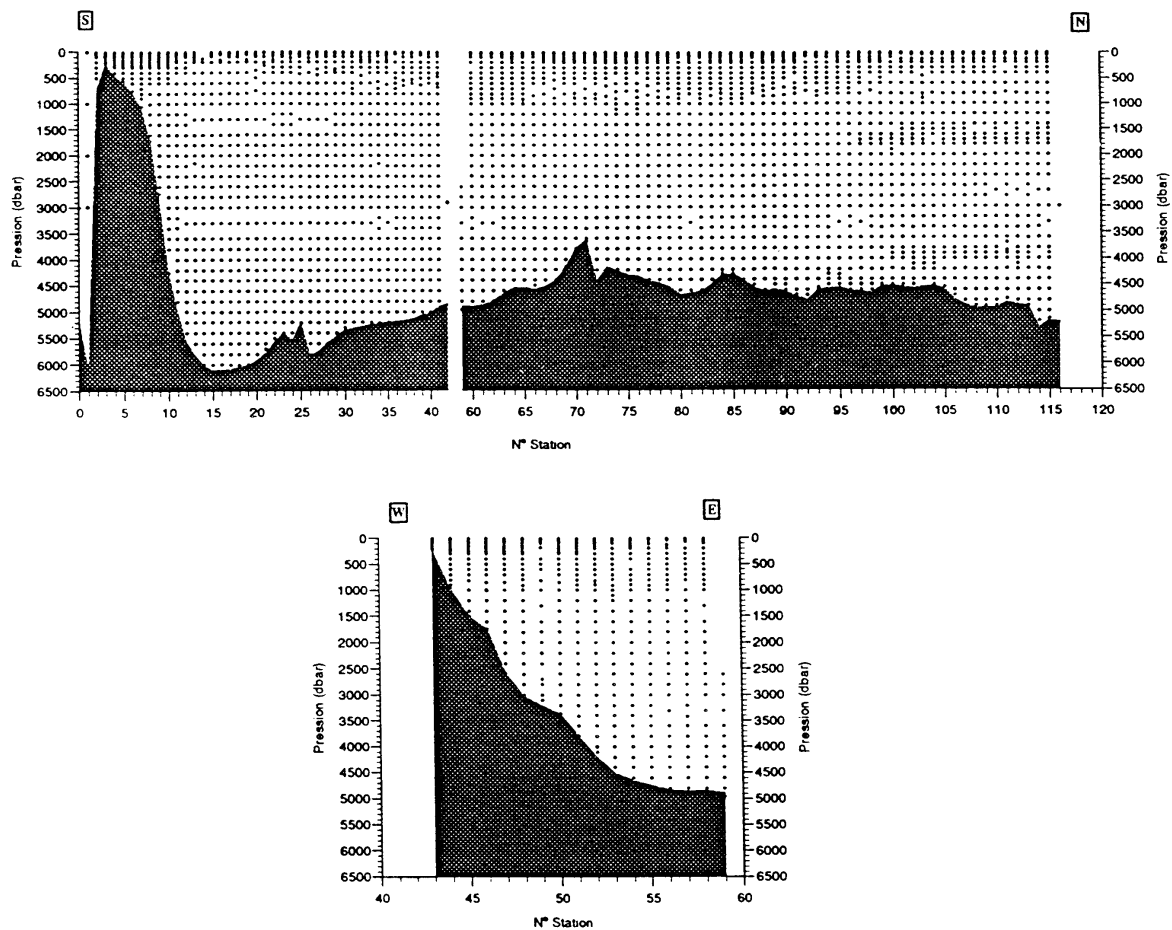


Figure III-1: Coupes synoptiques indiquant le niveau des prélèvements à chaque station de la première partie de Cither 2.

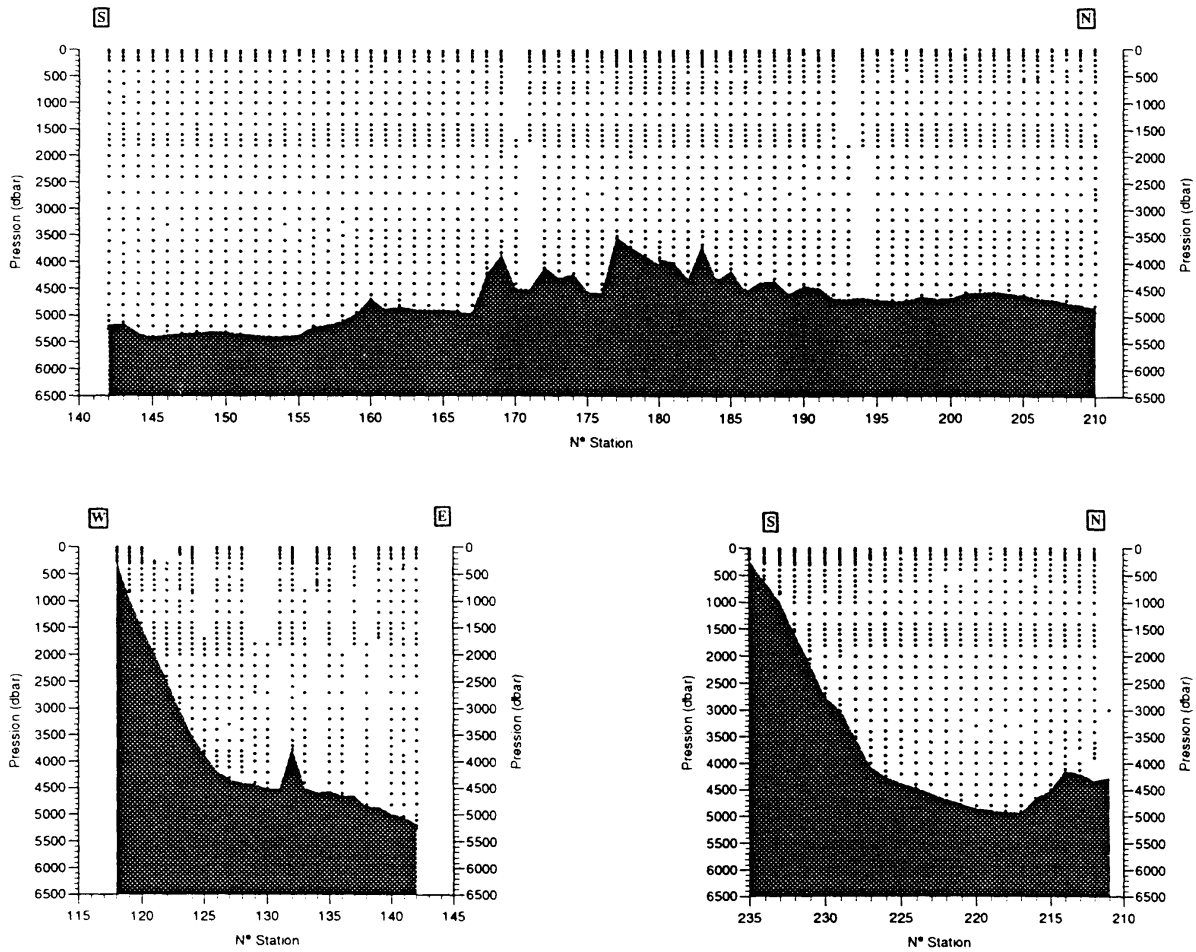


Figure III-2: Coupes synoptiques indiquant le niveau des prélèvements à chaque station de la deuxième partie de CITHER 2.

Campagne CITHER 2  
Répartition des écarts entre les doublets pour la Salinité

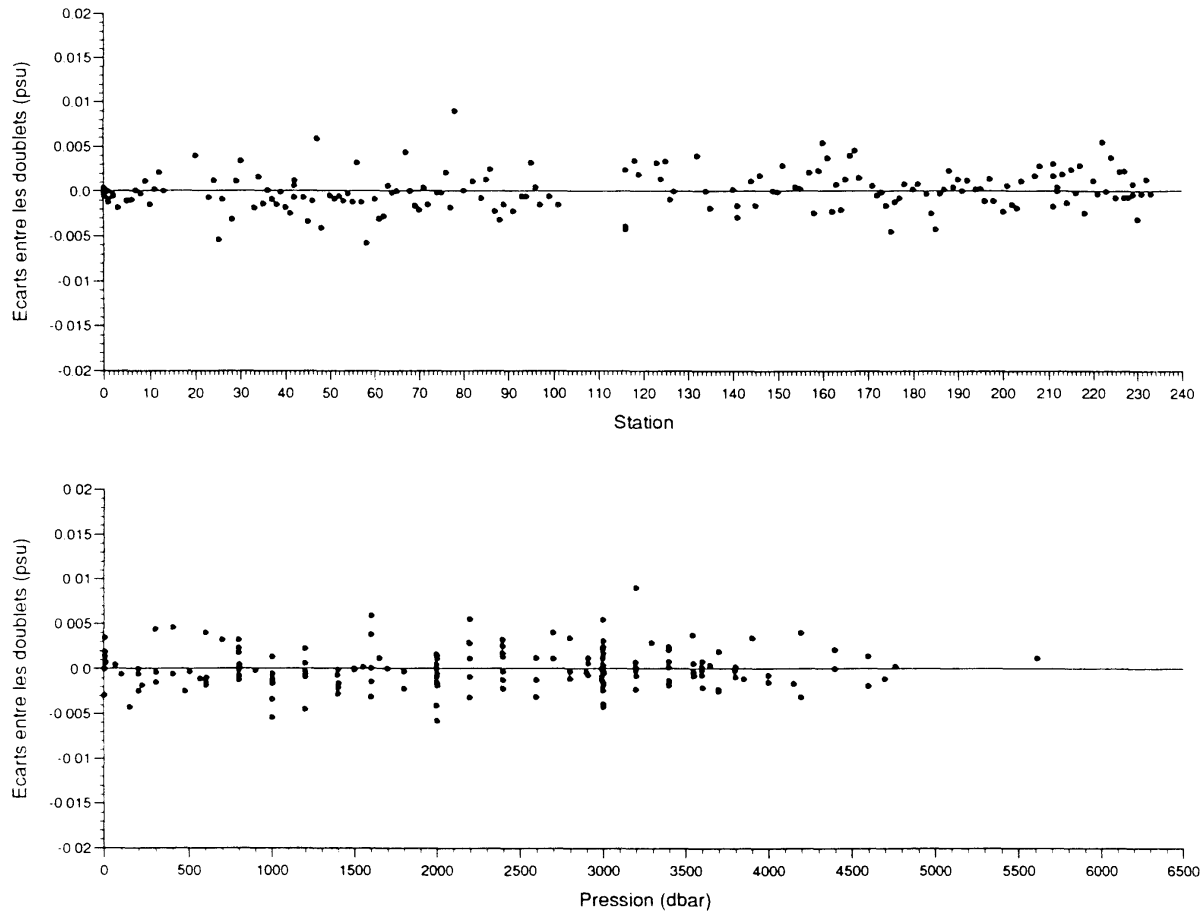


Figure III-3: Écarts de salinité entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
a) en fonction du numéro de station à laquelle est réalisée le doublet,  
b) en fonction de la pression à laquelle est réalisé le doublet.

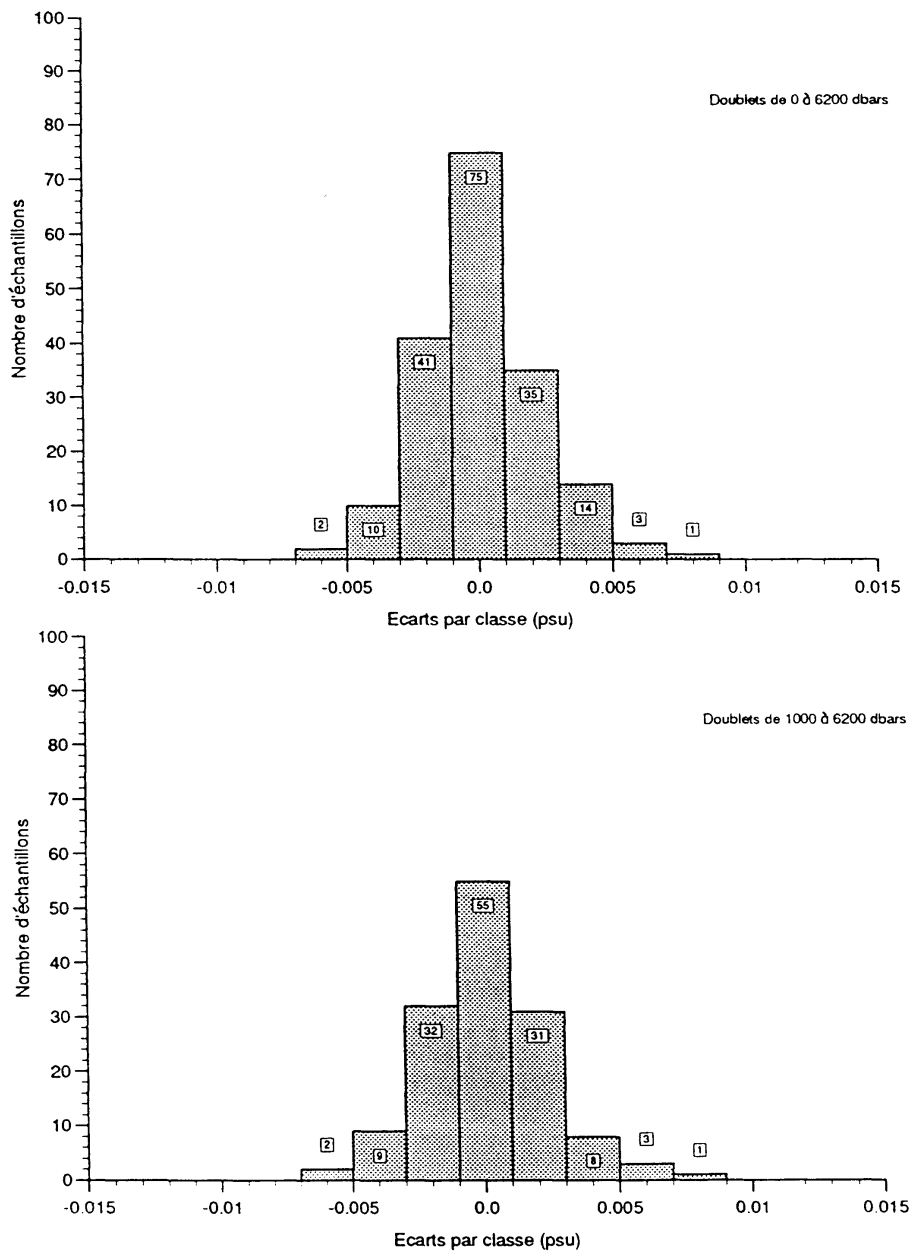


Figure III-4: Histogramme de différence de salinité entre deux bouteilles fermées au même niveau.

- pour l'ensemble des 181 doublets de la campagne,
- pour les 141 doublets réalisés à pression supérieure à 980 Mars.



Campagne CITHER 2  
Répartition des écarts entre les doublets pour l'oxygène

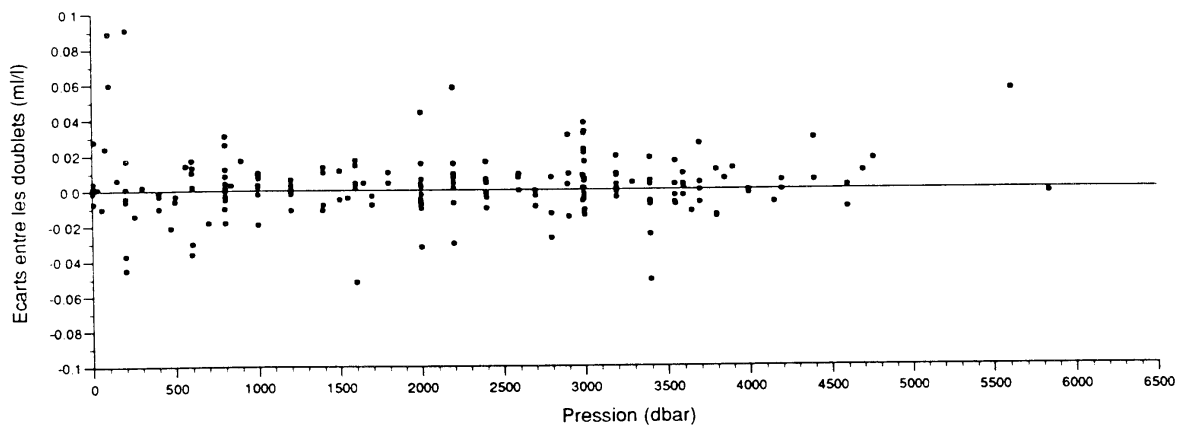
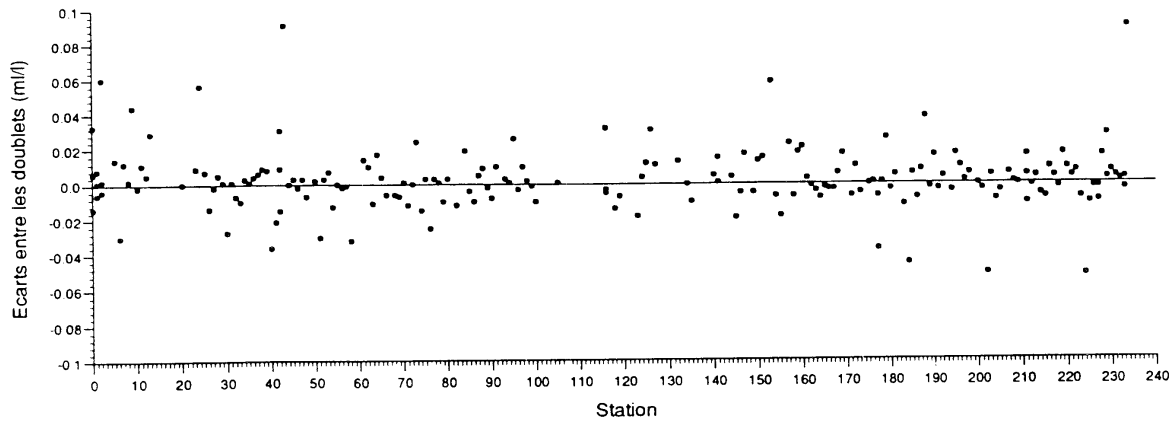


Figure III-5: Écarts en oxygène entre deux bouteilles fermées au même niveau:  
• en fonction du numéro de station à laquelle est réalisé le doublet,  
• en fonction de la pression à laquelle est réalisé le doublet.

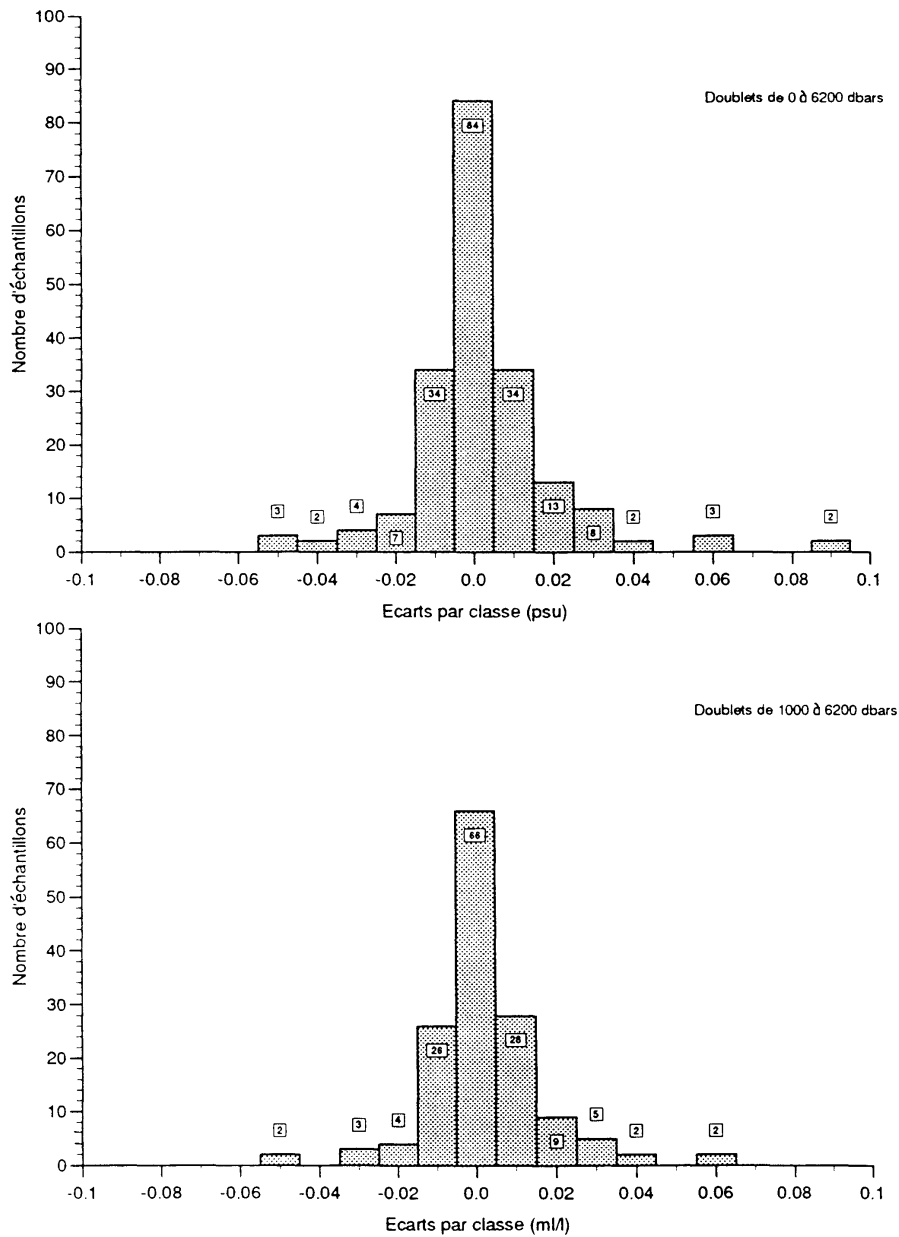


Figure III-6: Histogramme des écarts en oxygène entre 2 bouteilles fermées au même niveau:

- a) pour les 196 doublets de la campagne,
- b) pour les 147 doublets réalisés à pression supérieure à 980 Mars.

## CAMPAGNE CITHER 2 - Janvier/Mars 1994

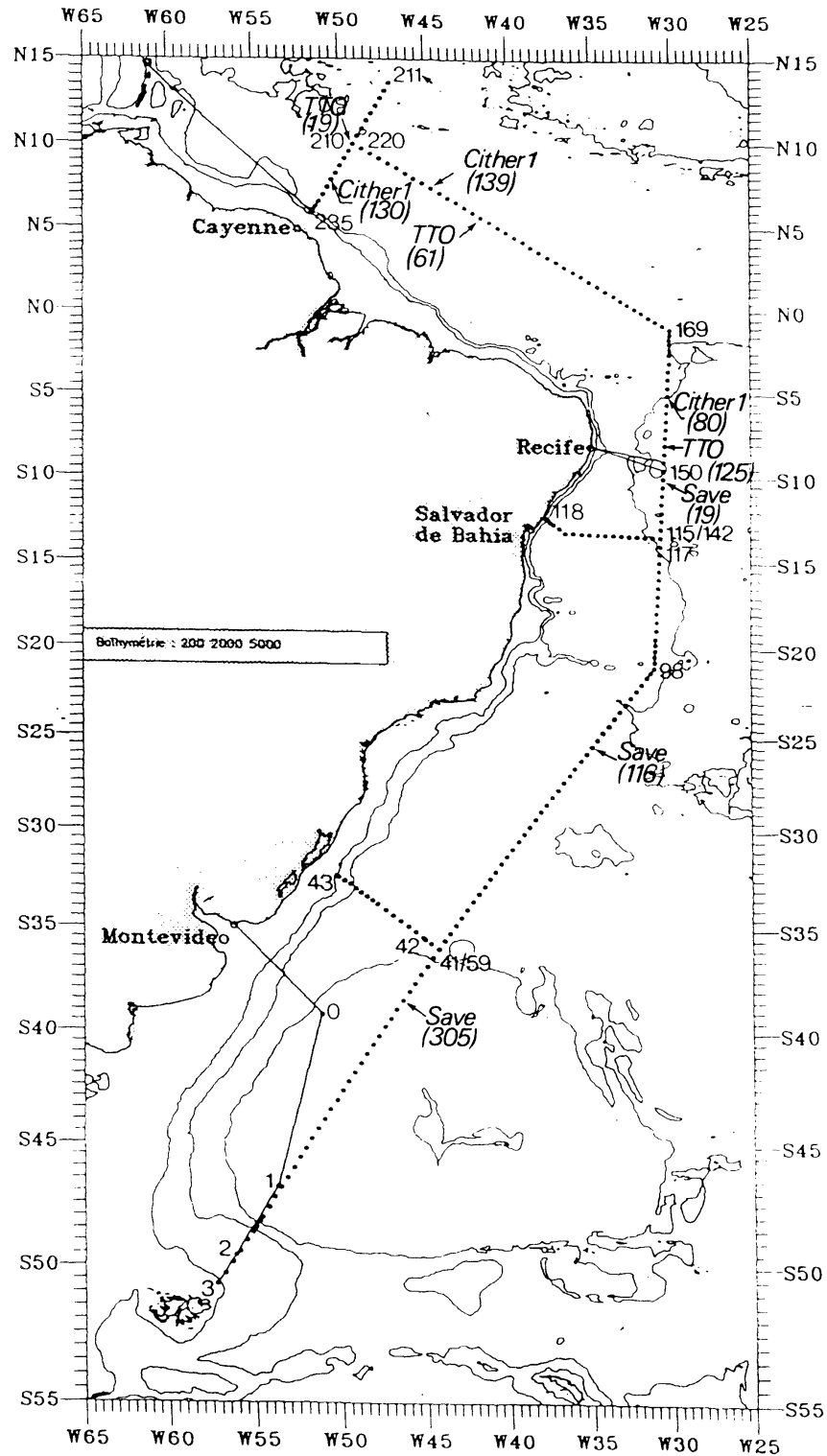


Figure III-7: Position géographique des 235 stations de la campagne CITHER 2. Les stations 41 et 59, 115 et 142, 210 et 220 ont été réalisées à la même position géographique. La position des stations CITHER 1, SAVE ET TTO utilisées pour comparaison est indiquée.

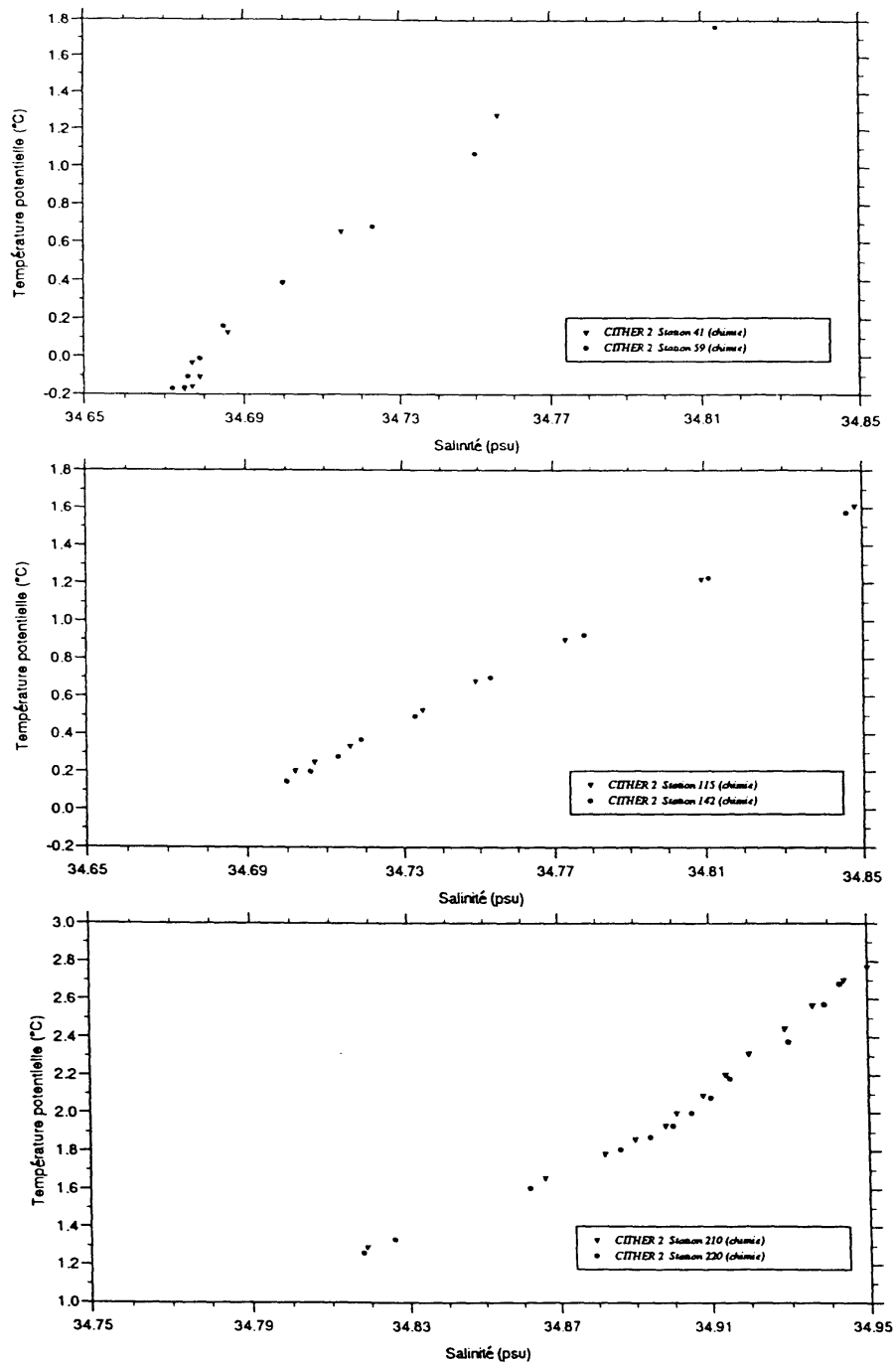
Diagrammes  $\theta$ -S

Figure III-8: Comparaison des diagrammes  $\theta$ -S à trois couples de stations de CITHER 2 réalisées à une même position géographique. La température potentielle est issue de la mesure de température de la sonde CTD au niveau du prélèvement.

## Profils d'Oxygène dissous

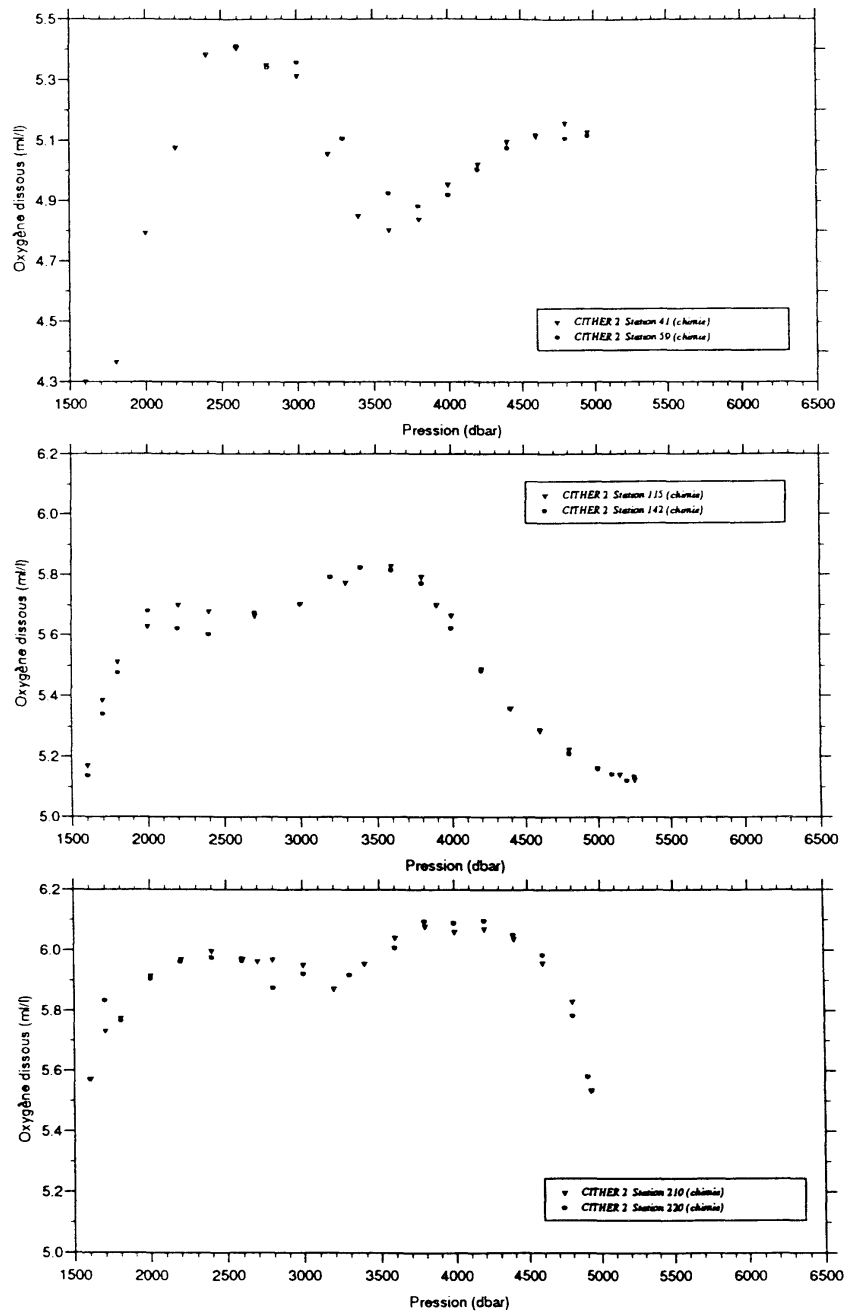


Figure III-9: Comparaison des mesures d'oxygène obtenues à trois couples de stations de CITHER 2 réalisées à une même position géographique.

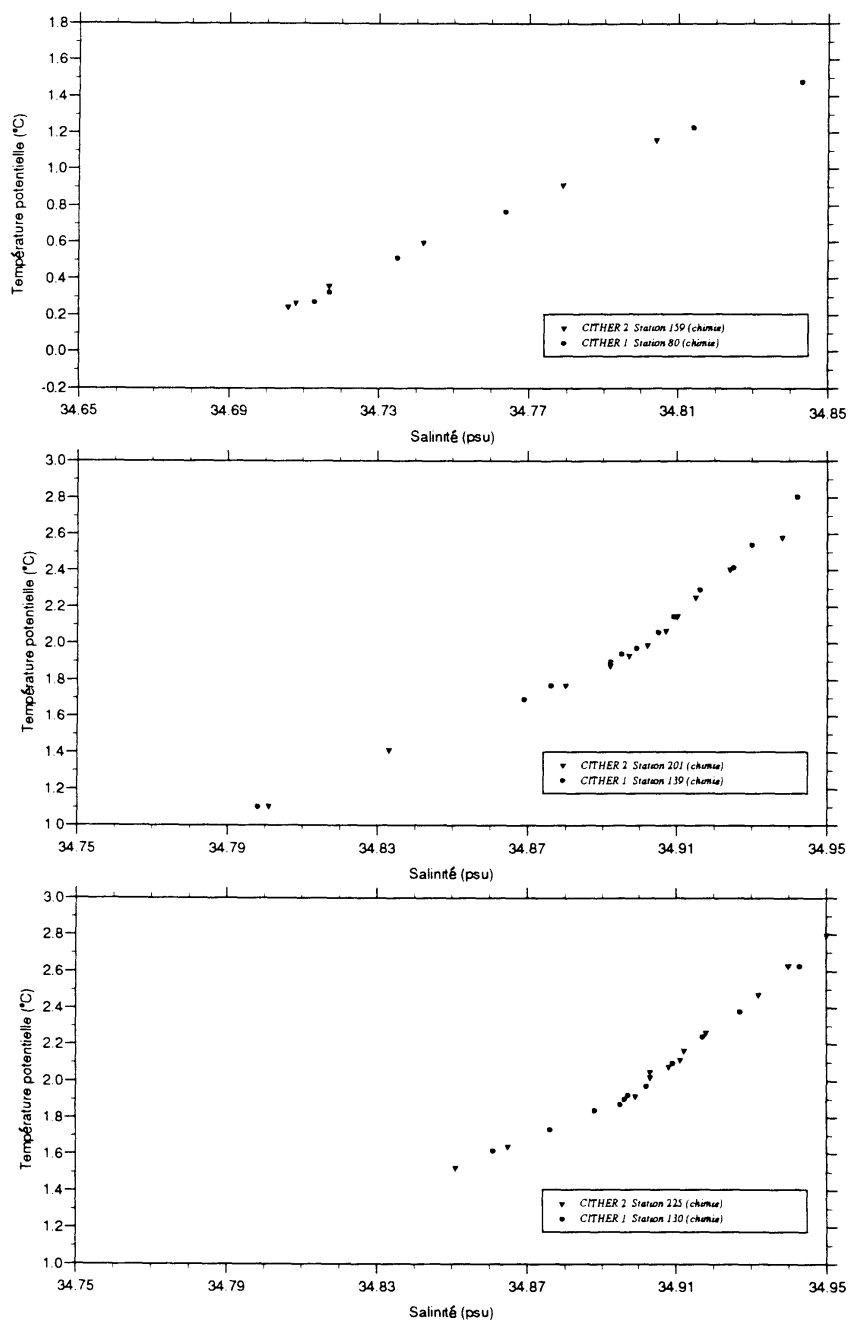
Diagrammes  $\theta$ -S

Figure III-10: Comparaison des diagrammes  $\theta$ -S à trois stations de CITHER 2 avec ceux obtenus à CITHER 1 à la même position géographique.

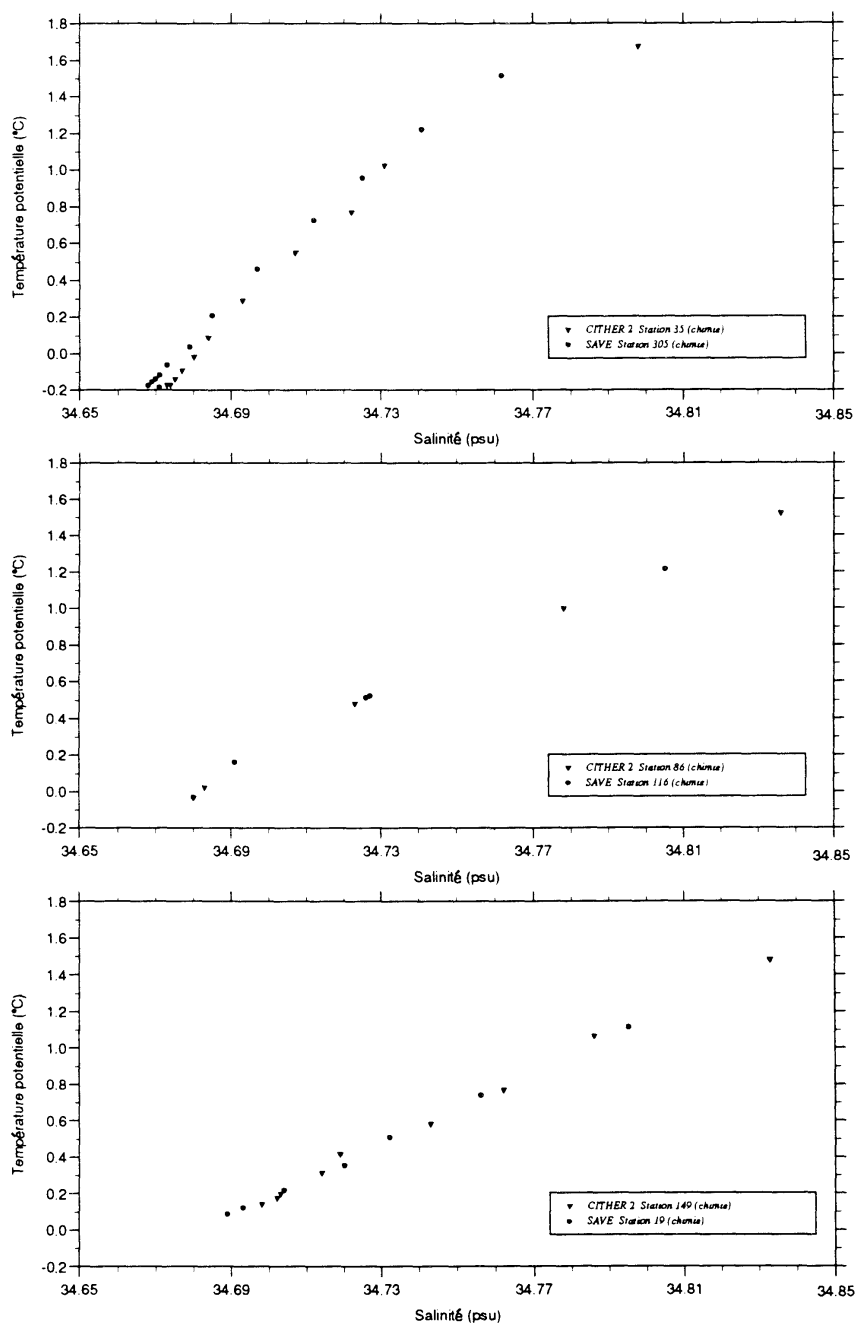
Diagrammes  $\theta$ -S

Figure III-11: Comparaison des Diagrammes  $\theta$ -S à trois stations de CITHER 2 avec ceux obtenus à SAVE à la même position géographique.

Diagrammes  $\theta$ -S

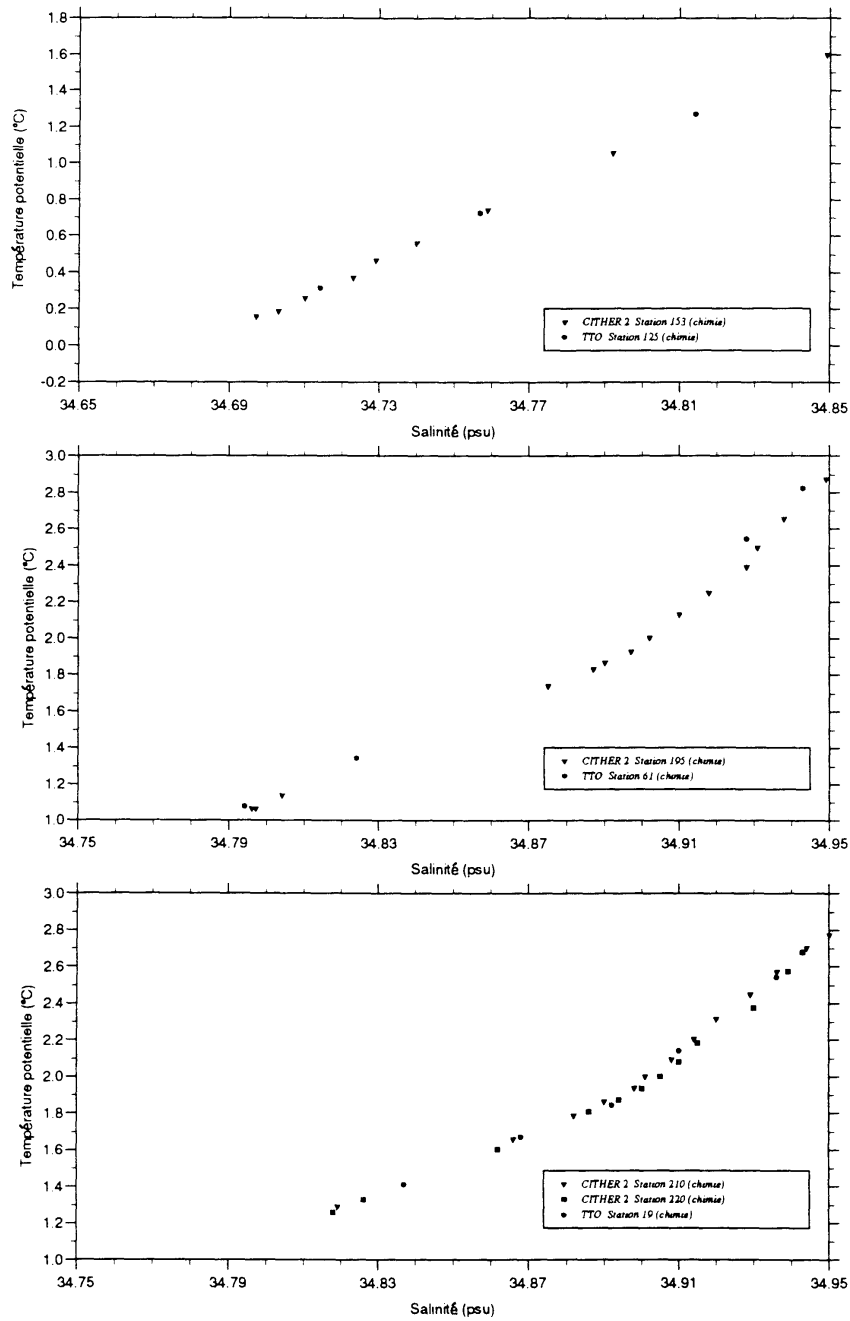


Figure III-12: Comparaison des diagrammes  $\theta$ -S à trois stations de CITHER 2 avec ceux obtenus à TTO à la même position géographique.



## Profils d'Oxygene dissous

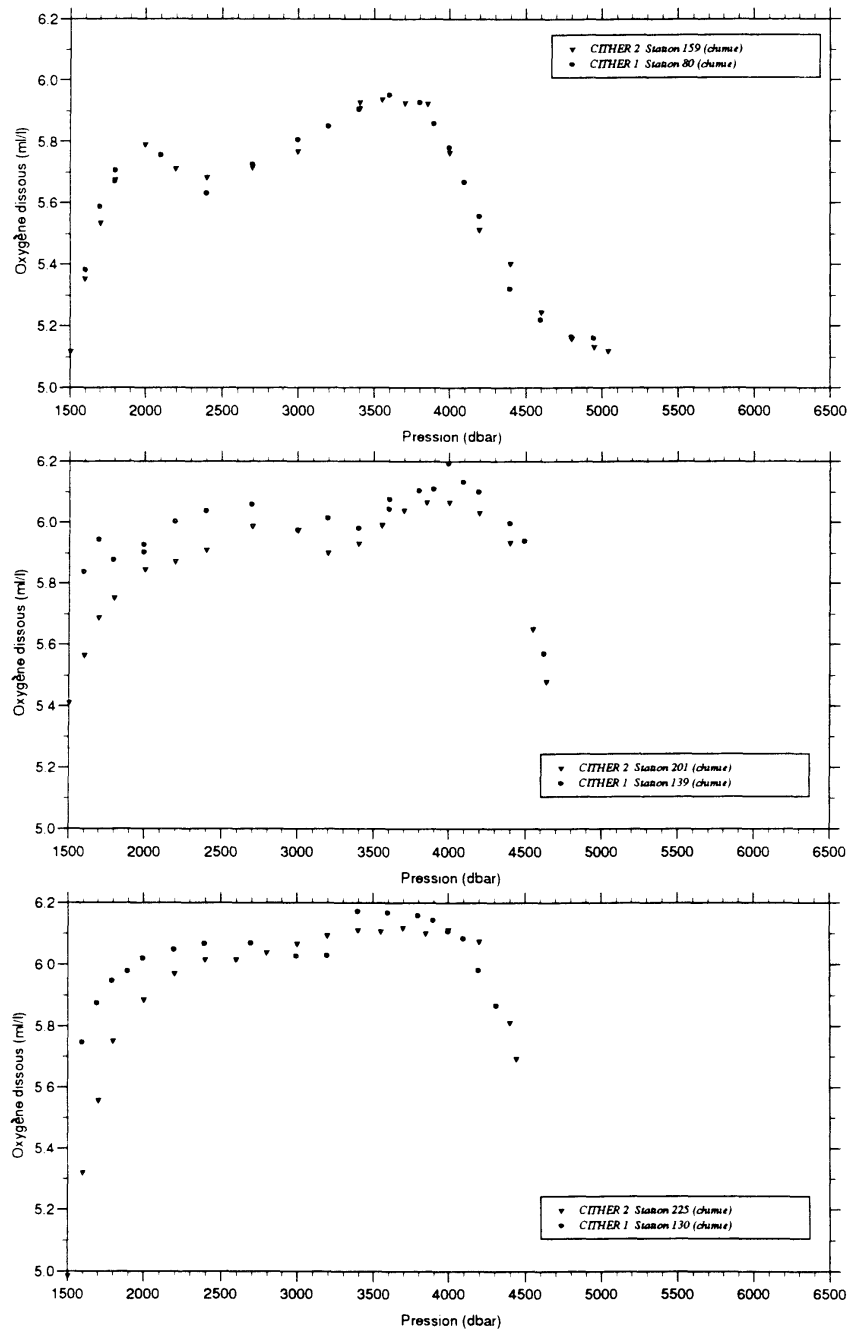


Figure III-13: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à trois stations de CITHER 2 avec celles de CITHER 1 à la même position géographique.

## Profils d'Oxygène dissous

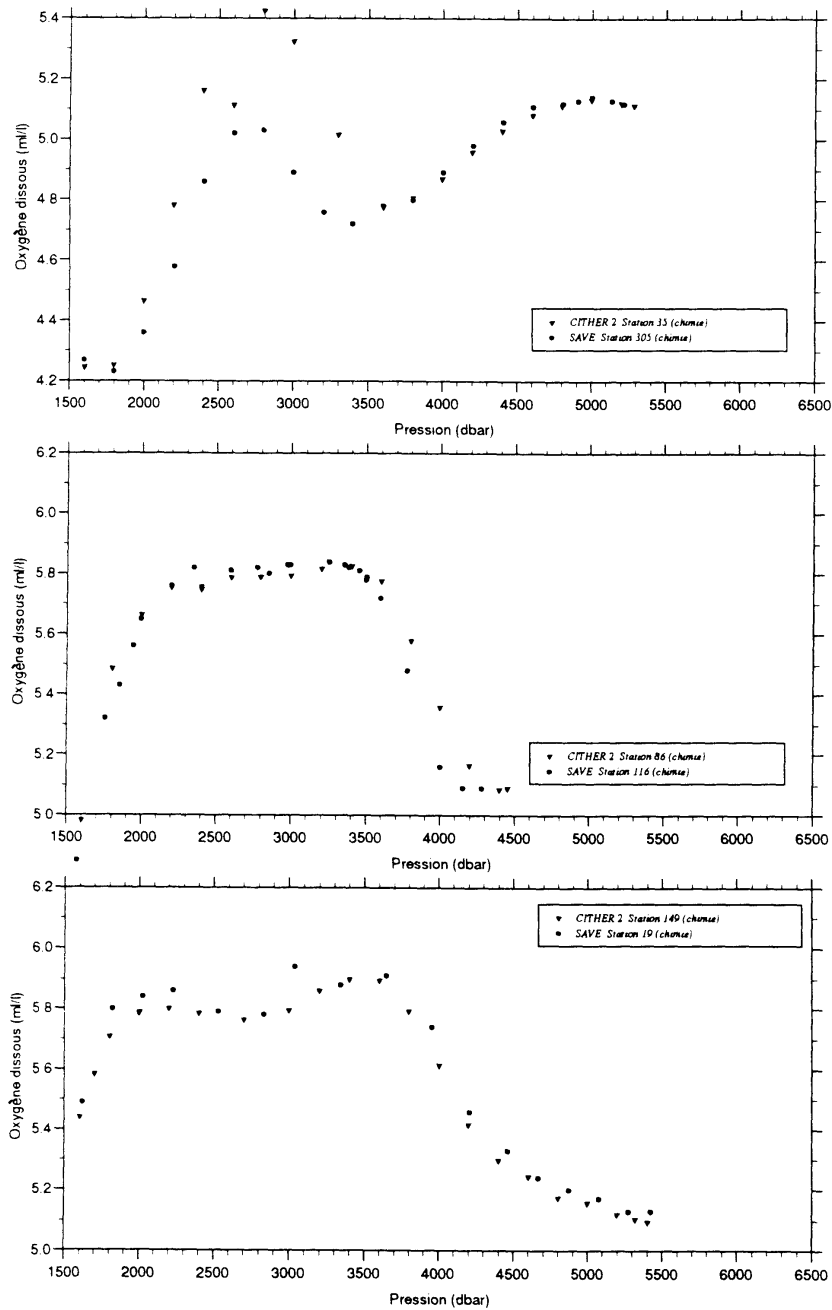


Figure III-14: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à trois stations de CITHER 2 avec celles de SAVE à la même position géographique.

## Profils d'Oxygene dissous

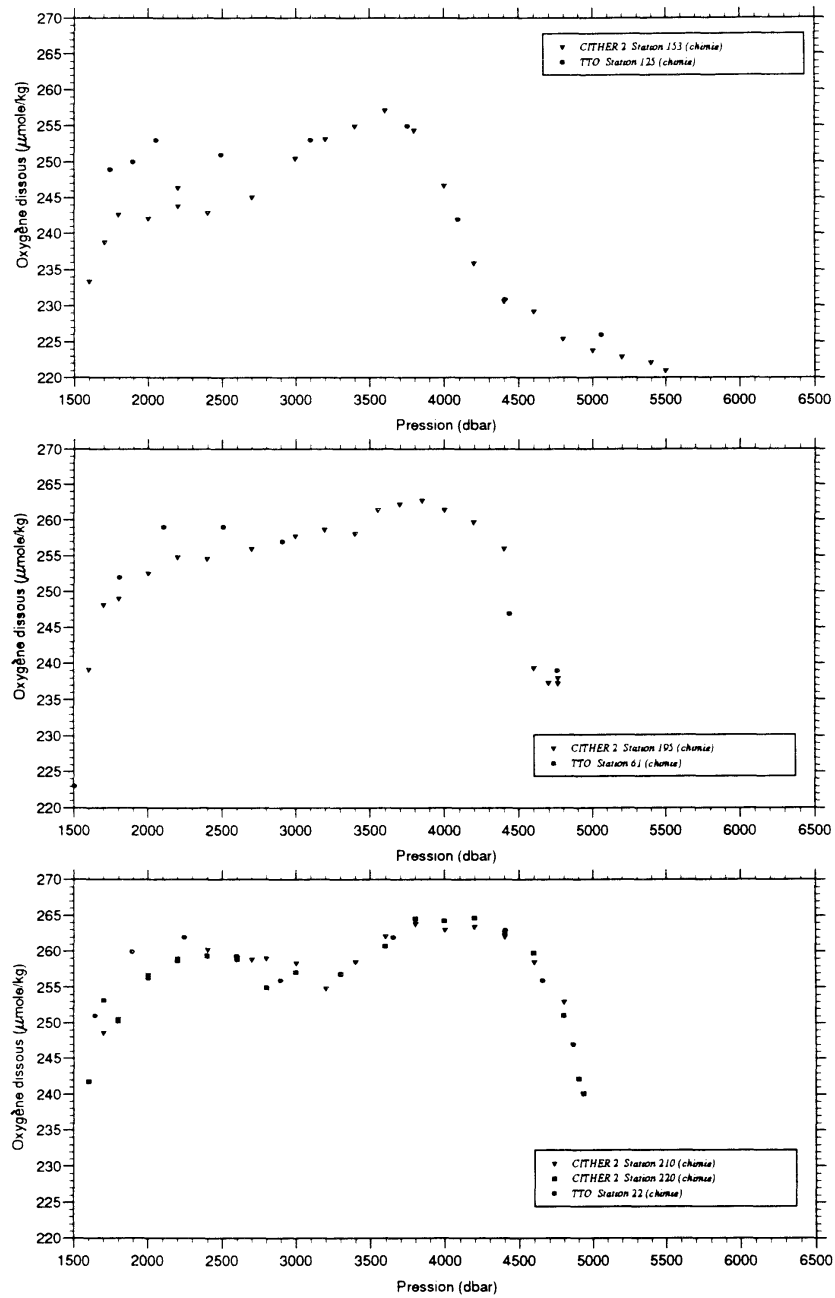


Figure III-15: Comparaison des mesures d'oxygène dissous obtenues à trois stations de CITHER 2 avec celles de TIO à la même position géographique.

## IV- NUTRIENT MEASUREMENTS

(Castro, C.G.\* and Alvarez-Salgado, X.A.\*)  
Instituto de Investigaci6ns Mariflas (C.S.I.C.)  
Eduardo Cabello 6, Vigo (SPAIN)

### 1 - SAMPLING PROCEDURE

Samples of nutrients followed those for trace gases, oxygen, total CO<sub>2</sub> alkalinity and pH. Samples were drawn into 60 ml polyethylene containers. These were rinsed twice before filling. Samples were then analysed as rapidly as possible after collection. When samples were analysed after an hour of their collection they were preserved at 4°C. In any case no more than 12 h elapsed before analysing.

### 2 - EQUIPMENT AND METHODS

Nutrient analyses were performed by segmented flow analysis with an autoanalyzer TECHNICON AAll 0. Nitrate+nitrite, phosphate and silicate were determined simultaneously. Samples were transferred into 20 ml Pirex tubes thoroughly rinsed, and set into a Gilson automatic sampler, provided with a stainless steel needle. A pumping cycle of 3.4 minutes taking sample and 0.6 minutes in a milli Q water reservoir was used. A typical analysis spent a volume of 14.62 ml, which allow us to do replicate analysis when required.

#### 2.1 - Methods

The determinations were carried out according to the methods described by Hansen and Grasshoff (1983) with some modifications. Thus, to avoid possible contamination problems when ammonium is determined simultaneously (i.e. in lab routine analysis), reagents usually 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 reacts with molybdate, in form of sodium molybdate, producing the b-1:12 silicomolybdic acid. Since the b-1:12 silicomolybdic acid is unstable and has also a low molar absorbance it is subsequently reduced to a blue heteropoly acid with a much higher molar absorbance at 660 nm. To carry out the reduction, ascorbic acid is employed. In order to avoid the possible interference due to the formation of similar 1:12 heteropoly acid with phosphate and arsenate, oxalic acid is introduced. Oxalic acid decomposes the phosphomolybdic and arsenomolybdic acids eventually formed. The reaction is performed at 37°C in order to reduce the temperature dependence problem caused by the very short time allowed for production of b-1:12 silicomolybdic acid. The colorimeter uses a 30 mm pathlength flowcell.

#### **Phosphate:**

The determination of phosphate is based on the reaction of the ions with an acidified molybdate reagent. Under acid conditions a phosphomolybdate complex is formed which is subsequently reduced to a phosphomolybdenum blue complex detectable at

880 rim. The reaction takes place at 37°C. As a reducing agent ascorbic acid is used. As surfactant agent a solution of dodecyl sulfate sodium salt is used instead of Levor IV, which is not recommended by Kirkwood et al. (1991). This is because of the precipitation problems that the latter gives rise to in samples of high salinity, which lead to an absorbance increase with respect to the 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 determined after reduction of nitrate to nitrite and the total nitrate + nitrite in the sample is measured as an azodye at an absorbance of 543 nm. A column of 5.38 cm<sup>3</sup> filled with copperized cadmium granules is used for nitrate reduction. Peak shape is strongly affected by column packing, compromising the accuracy of the measurements. During the CITHER 2 we had very serious problems of packing due to the ship-engines vibrations and we had to repack it frequently. The column efficiency was checked by comparing the response of the nitrate channel to a nitrite standard with a concentration as high as the nitrate standard. When the column efficiency was less than 90% it was replaced. During the cruise three columns were used. As buffer solution a mixture of citric acid / sodium citrate (55:45 M) is used (Mouriflo and Fraga, 1985) instead of a solution of ammonium chloride. Working with this buffer solution, the reduction takes place at pH 5.3 -5.7.

#### **2.2 - Calibration**

Nutrient primary standards were prepared from nutrient salt material dried for 24 h over silica gel in a desiccator before weighing ( $\pm 0.1$  mg). For nitrate 0.2476 g of potassium nitrate was dissolved in 100 ml of milli-Q in a calibrated volumetric flask. For nitrite 1.076 g of sodium nitrite was weighed and made up to 250 ml. For phosphate 0.1351 g of potassium dihydrogen phosphate was dissolved in 250 ml of milli-Q in a calibrated volumetric flask.

A stock standard solution is prepared by dissolving 0.3774 g of sodium silica fluoride in milli-Q and adding 50 ml of nitrate primary standard and 25 ml of phosphate primary standard and made up to 500 ml.

A stock standard solution of nitrite is prepared by adding 20 ml of nitrite primary standard with 25 ml of phosphate primary standard and made up to 500 ml.

The working standard solutions were prepared from the stock standard solutions with low nutrient seawater (LNSW). The working standard solutions were prepared every two days and preserved at 4°C. In [table IV-I](#) the concentrations of each nutrient in the working standard solution are shown.

Table IV-1. Working calibration standards

Volume (cc)			Concentration (umol/kg)			
STD	Stock STD	Final volume	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HP0 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>
1	5	500	24.483		1.987	39.540
2	15	1000	36.724		2.981	59.310
3	15	500				118.62
4	5	500		24.987	1.987	

Another set of nutrient primary standards were also done in order to intercalibrate the two sets and check the stability of the standards. The coherence between the two sets of standards was always good.

### Linearity:

The analytical system for phosphate showed a linear response in the working range. However, deviation from linearity has been found for nitrate (from 25 µmol/kg) and silicate (from 40 µmol/kg). Calibration curves performed in the lab before the cruise proved that the analytical system for nitrate can be accurately calibrated (within WOCE requirements) by considering two segments (0-25 and 25-40 µmol/kg). If a linear response in the working range could be considered then errors as high as 4.3% would be done. For silicate three segments (0-40, 40-60 and 60-120 µmol/kg) have been considered. Maximum errors of 2.3% are obtained if the calibration line is established with only two points. This procedure has been preferred than sample dilution with low nutrient seawater.

### Blank:

The systematic greater absorbances obtained with segmented flow systems in contrast with manual methods are due to variations in the refractive index. When blown glass flowcells are used, the variations in the refractive index provoke light scattering with the concomitant increase of the optical signal (Froelich and Pilson, 1978). In order to solve this problem, the blank (zero nutrient seawater), which is compared with the LNSW, was a solution of 35 g of sodium chloride calcined at 600°C in 1 L of milli-Q water with the same refractive index of LNSW. During calcination, the nitrate and ammonium are totally eliminated and the 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) in order to correct the refractive index effect.

## 2.3 - Data acquisition

The acquisition of the analog signal from the colorimeters was done by means of registers connected to the colorimeters. On the graphic register we measure the height of the samples and compare them with the height of the standards.

### 3 - PRECISION

The WOCE requirements for precision (Joyce et al., 1991) are silicate 0.2% full scale (150 µmol/kg); nitrate 0.2% full scale (40 µmol/kg) and phosphate 0.4% full scale (2.5 µmol/kg).

#### 3.1 - Analytical error. Duplicate analyses

In each station, replicate analyses of the same nutrient sample bottle were done. The replicates were analyzed at the end of the station samples set. In table IV-2 the absolute difference between replicate analyses and the absolute difference relative to the full scale (C.V.fs %) for each nutrient averaged over the all replicates are shown. In all case the C.V. fs % satisfied the WOCE requirements.

Table IV-2 Summary of differences between replicate analysis

	Nitrate	Phosphate	Silicate
Absolute differences average	0.06	0.005	0.21
C.V.fs (%)	0.16	0.19	0.14
WOCE requirements	0.2	0.4	0.2

#### 3.2 - Sampling error. Duplicate samples

Table IV-3 shows the absolute differences average between samples from pairs of bottles fired at the same depth. Overall, the absolute differences average relative to the full scale is about half of those required for the WOCE.

The distribution of absolute differences versus station number and depth for each nutrient are shown in figures IV-1, IV-2 and IV-3. In all cases, no trend can be seen for nitrate and phosphate. For silicate a greater dispersion is found at the beginning of the cruise. This can probably be attributed to the changes in the room temperature, where the analyses were carried out. Silicate measurement is very dependent of temperature. Room temperature fluctuations of 1°C can cause changes in peak height of around 1% (Joyce and Corry, 1994). During the rest of the cruise a stricter control of the lab temperature diminished the dispersion. The frequency distributions of the absolute differences (figures IV-1c, IV-2c and IV-3c) show that about 82% is lower than 0.10 µmol/kg for nitrate. For phosphate 92% of the cases, the difference is lower than 0.01 µmol/kg and for silicate 82% of the differences is lower than 0.15 µmol/kg.

Table IV-3. Summary of differences between samples fired at the same depth.

	Nitrate	Phosphate	Silicate
Absolute difference average	0.05	0.004	0.09
C.V.fs (%)	0.12	0.16	0.06
WOCE requirements	0.2	0.4	0.2

### 3.3 Consistency of measurements. Quality control

At stations 42, 116 and 211, the thirty two oceanographic bottles were fired at the same depth; 2907, 3001 and 3003 meters respectively. The results are shown in tables IV-4. For nitrate the standard deviation was lower than 0.07  $\mu\text{mol/kg}$ , for phosphate lower than 0.004  $\mu\text{mol/kg}$  and for silicate lower than 0.30  $\mu\text{mol/kg}$ . In all cases the standard deviation referred to full scale is lower than the WOCE requirements.

Table IV-4.- Summary of differences between quality control measurements

NITRATE				
Station	Average ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Std ( $\mu\text{mol/kg}$ )	C.V. (%)	C.V. fs (%)
42	23.68	0.07	0.31	0.17
116	21.25	0.07	0.32	0.17
211	21.05	0.03	0.13	0.07
PHOSPHATE				
Station	Average ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Std ( $\mu\text{mol/kg}$ )	C.V. (%)	C.V. fs (%)
42	1.591	0.004	0.24	0.16
116	1.433	0.006	0.41	0.24
211	1.391	0.005	0.35	0.2
SILICATE				
Station	Average ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Std ( $\mu\text{mol/kg}$ )	C.V. (%)	C.V. fs (%)
42	48.65	0.30	0.62	0.20
116	37.58	0.17	0.46	0.13
211	34.67	0.23	0.66	0.15

### 4 - COMPARISON BETWEEN CITHER 2 STATIONS

The pairs of stations 41/60, 115/142 and 210/220 were surveyed at the same geographical position but in different dates (table IV-5). In figures IV-4, IV-5 and IV-6 the superimposed profiles of nitrate, phosphate and silicate of the pair of stations surveyed at the same geographical position respectively are shown. It can be seen that in all the cases there is a good coherence between the profiles.

Table IV-5 Location and sampling date of stations surveyed at the same geographical position

Station	Latitude	Longitude	Date
41	36°00.13'	44°15.01'	21/01/94
60	35°35.76'	43°53.39'	28/01/94
115	13°26.36'	30°35.16'	10/02/94
142	13°26.32'	30°35.36'	23/02/94
210	10°02.51'	49°04.68'	13/03/94
220	10°02.45'	49°04.63'	17/03/94



The relationships between nitrate / phosphate and silicate / nitrate for the samples along the northsouth section are depicted in [figure IV-7](#). There is good consistency between nutrients. The nitrate/phosphate ratio for the samples of this main section is 15.3 ( $r^2 = 0.994$ ). Samples belonging to the western boundaries have been excluded as they present different ratios due to continental discharge.

## 5 - COMPARISON WITH HISTORICAL DATA

In this section, we do a comparison with historical data. With this purpose, we have resorted to data from TTO (1982-83) and SAVE (1987-88) cruises. Some positions occupied in both cruises are very close to stations sampled during CITHER 2 cruise.

Nitrate plots of the current data overlay the historical data in all the cases ([figures IV-8](#) and [IV-9](#)). However, in [figure IV-8c](#) it can be seen a discrepancy between TTO and CITHER 2 cruise at depths corresponding to North Atlantic Deep Water. The difference between TTO and CITHER 2 can be as high as 3  $\mu\text{mol/kg}$ . On the other hand, the [figure IV-9c](#) shows that nitrate concentrations for station 183 of SAVE cruise present systematic lower levels (0.69  $\mu\text{mol/kg}$ ) than CITHER 2 at levels below 4000 db. In contrast [figure IV-9a](#) does not show any deviation.

In [figures IV-10](#) and [IV-11](#) the overlaying profiles for phosphate are depicted. In all the cases the agreement with the historical data is good except in [figure IV-11c](#). As in the nitrate profiles ([fig. IV-9c](#)), below 4000 db the SAVE data are 0.05  $\mu\text{mol/kg}$  lower than our current data.

For silicate ([figs. IV-12](#) and [IV-13](#)) • CITHER 2 data do not show any deviation from the historical data. In all cases the consistency between the two data sets is maintained in the whole water column.

## 6 - REFERENCES

- Alvarez, X.A., Fraga, F. and Pérez, F.F. (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 Pilson, M.E.Q. (1978) Systematic absorbance errors with Technicon AutoAnalyzer 11 colorimeters. *Water Research*, 12, 599-603.
- Hansen, H.P. and Grasshoff, K. (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.
- Joyce, T. and Corry, C. (1994) Editors, Requirements for WOCE hydrographic programme data reporting, WHPO 90- 1, rev. 2, 144 pp.
- Joyce, T., Corry, C. and Stalcup, M. (1991) Editors, Requirements for WOCE hydrographic programme data reporting, WHPO 90 -1, 71 pp.
- Kirkwood, D., Aminot, A. and Pertierra, M. (1991) Fourth intercomparison exercise for nutrients in seawater. Cooperative Research Report No. 174. ICES, Copenhagen, 83 pp.

Loder, T.C. and Gilbert, P.M. (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.

Mouriflo, C. and Fraga, F. (1985) Detenninación de nitratos en agua de mar. Investigación Pesquera, 49, 81-96.

*Campagne CITHER 2*

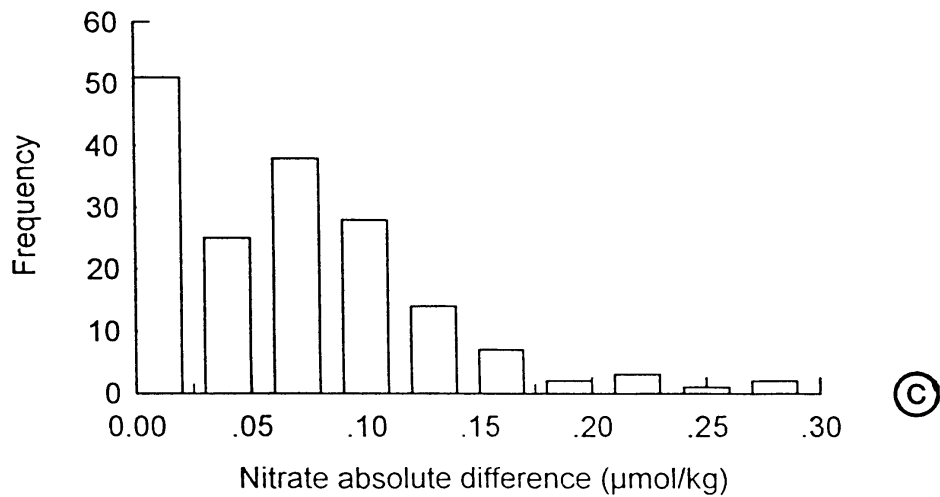
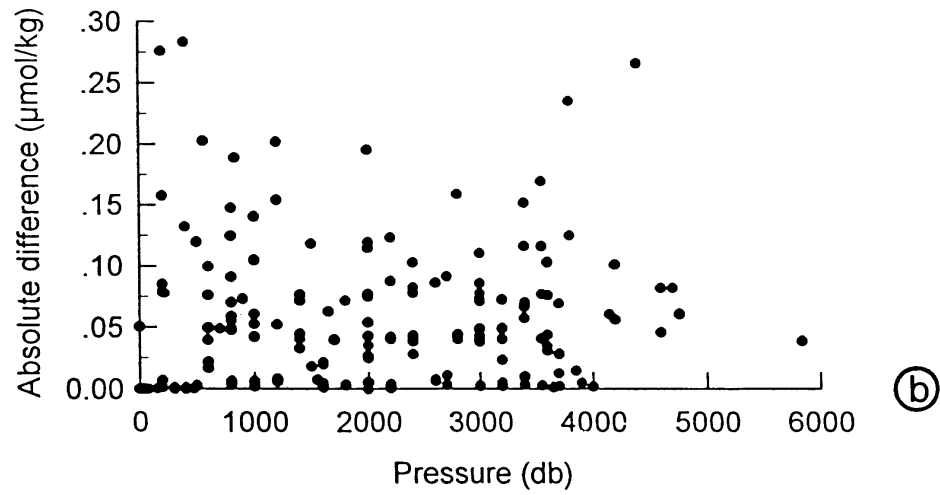
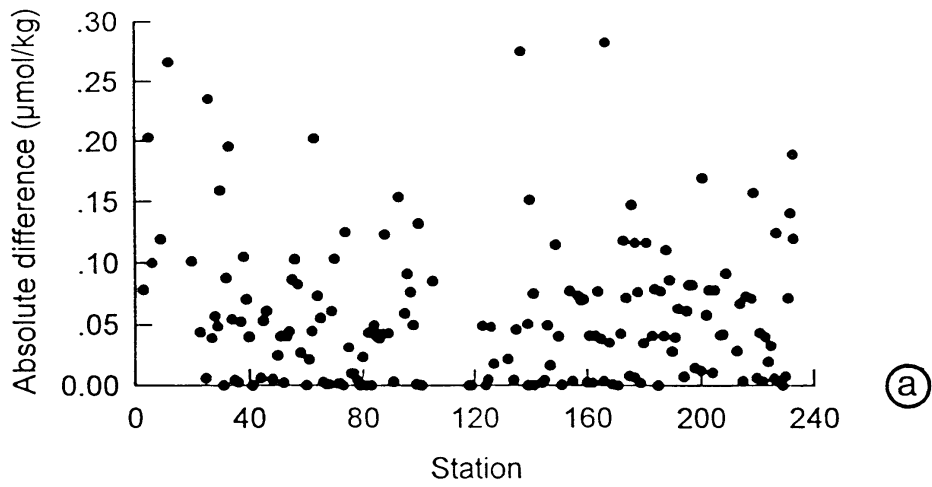


Figure IV-1: Absolute difference of nitrate concentrations for duplicate samples fired at the same level versus station number (a) and versus depth (b); and frequency distribution of the absolute difference (c).

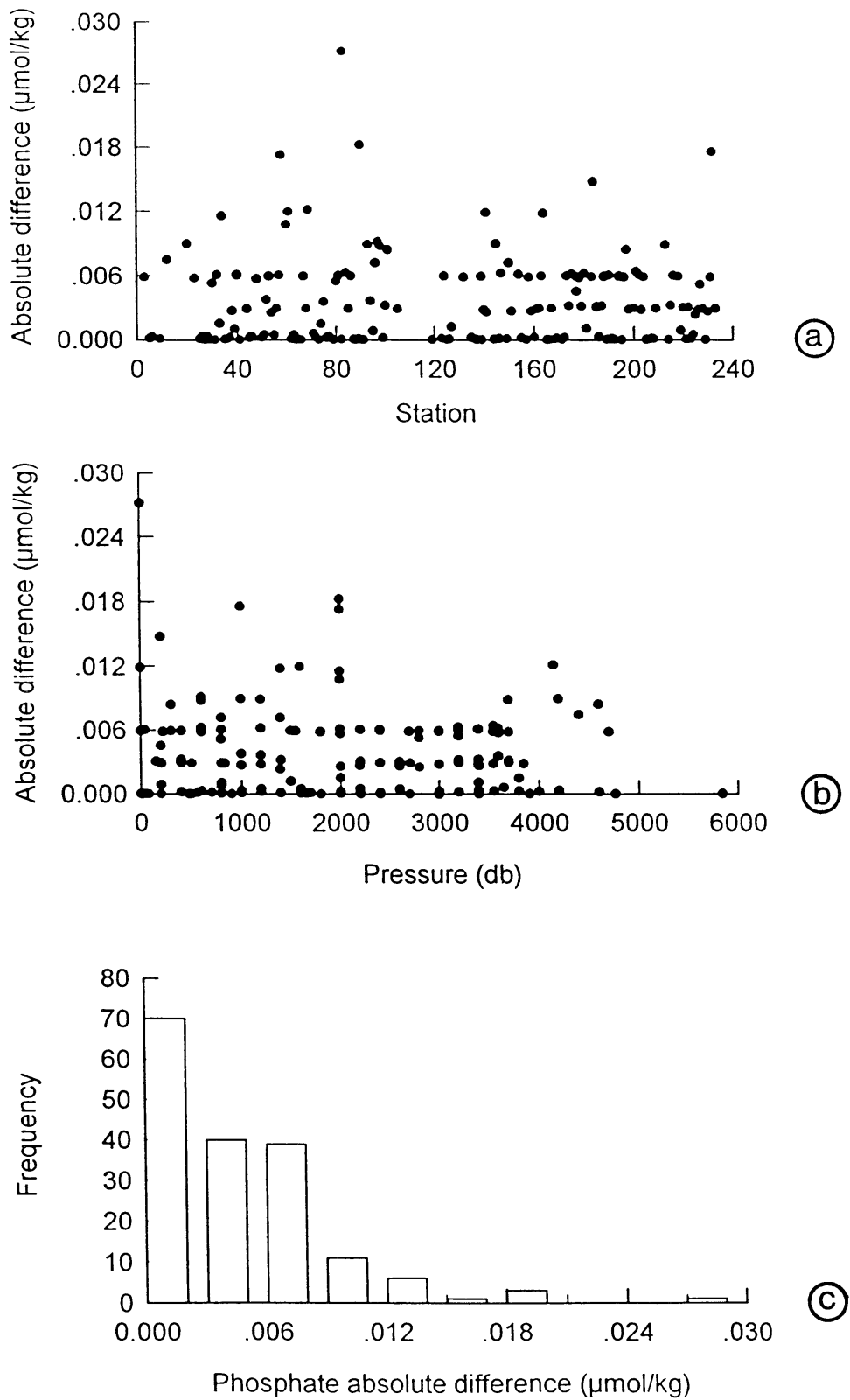


Figure IV-2: Absolute difference of phosphate concentrations for duplicate samples fired at the same level versus station number (a) and versus depth (b); and frequency distribution of the absolute difference (c).

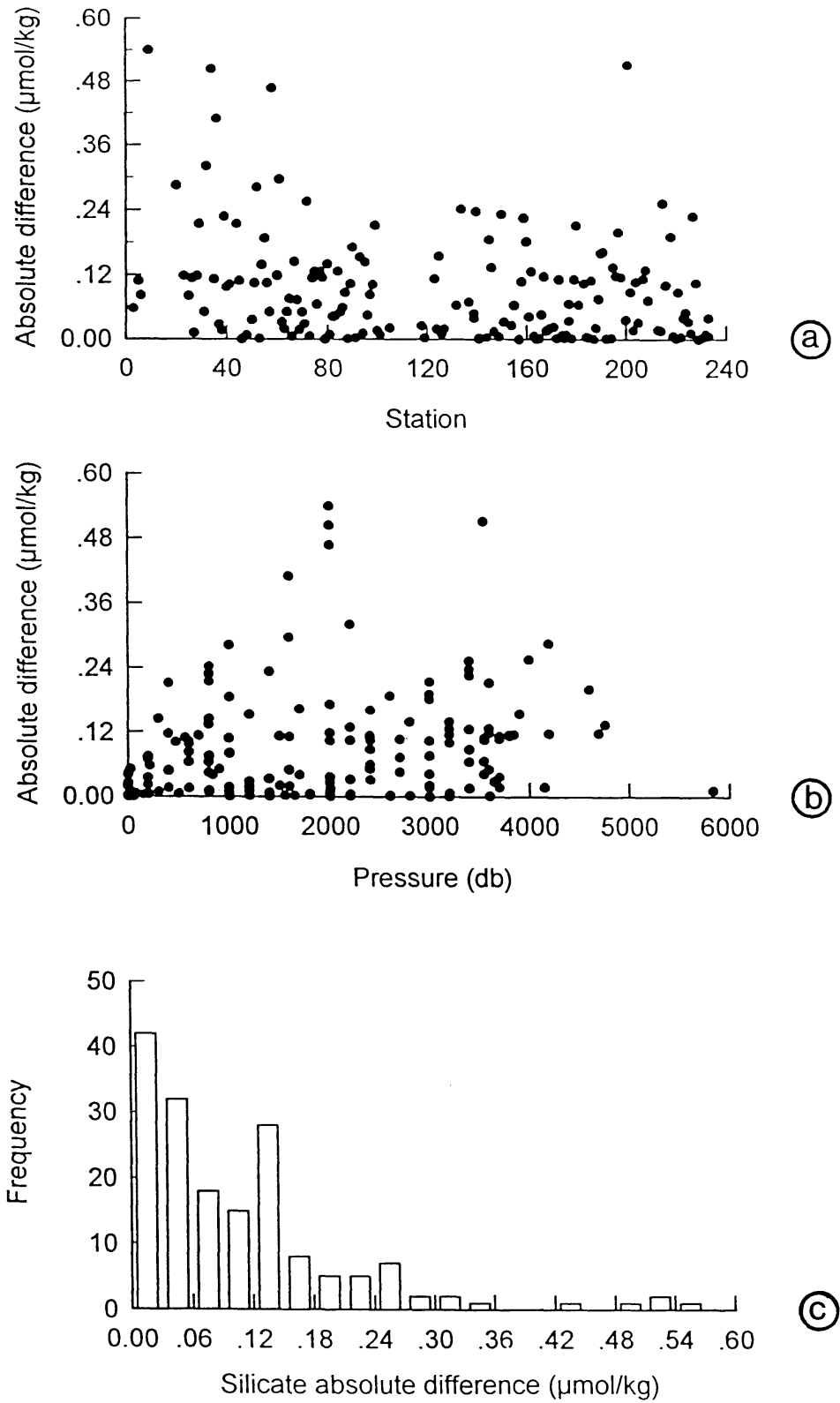


Figure IV-3: Absolute difference of silicate concentrations for duplicate samples fired at the same level versus station number (a) and versus depth (b); and frequency distribution of the absolute difference (c).

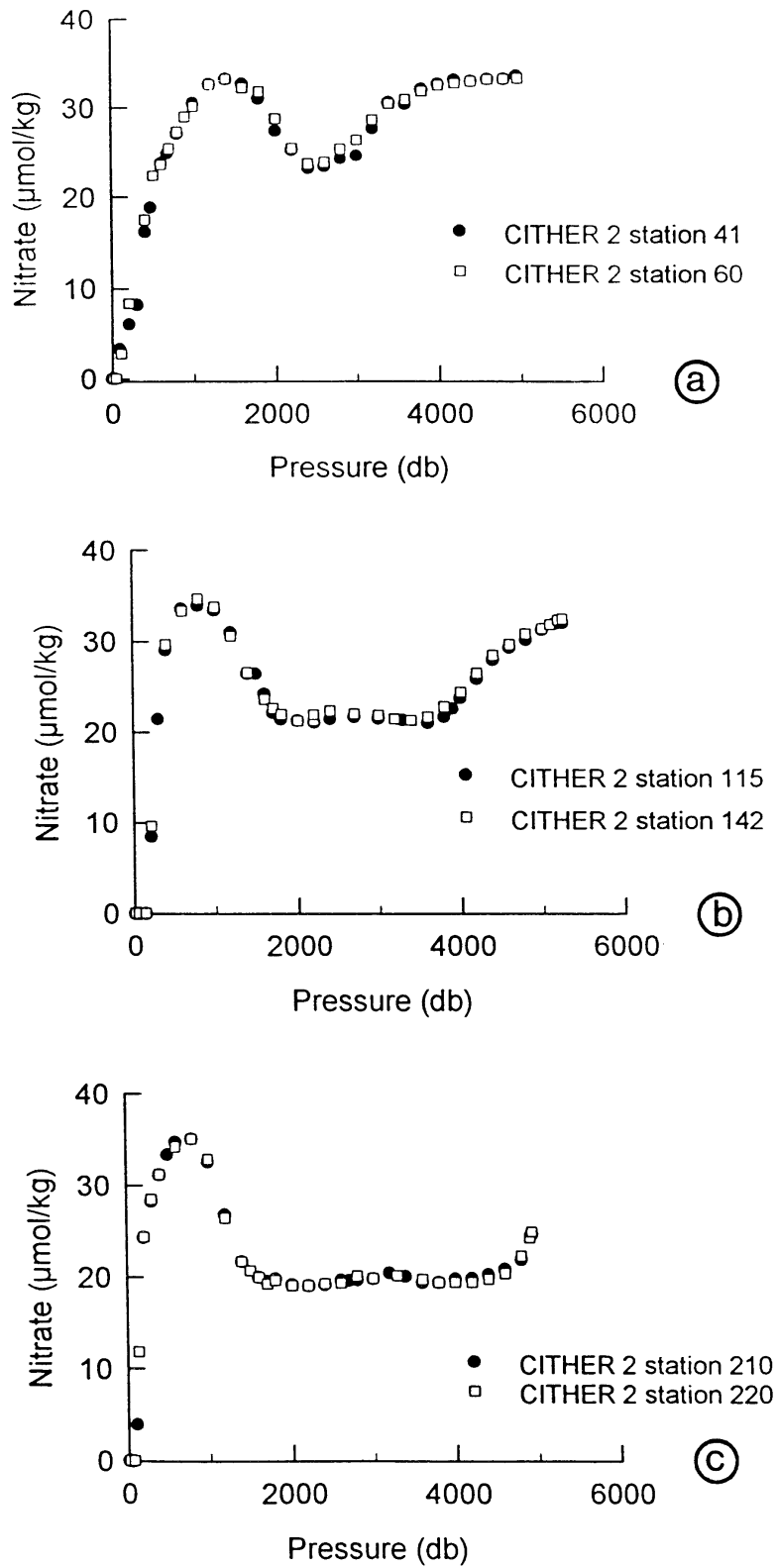


Figure IV-4: Comparison of nitrate profiles for the pairs of stations occupied at the same geographical position during the CITHER 2 cruise.

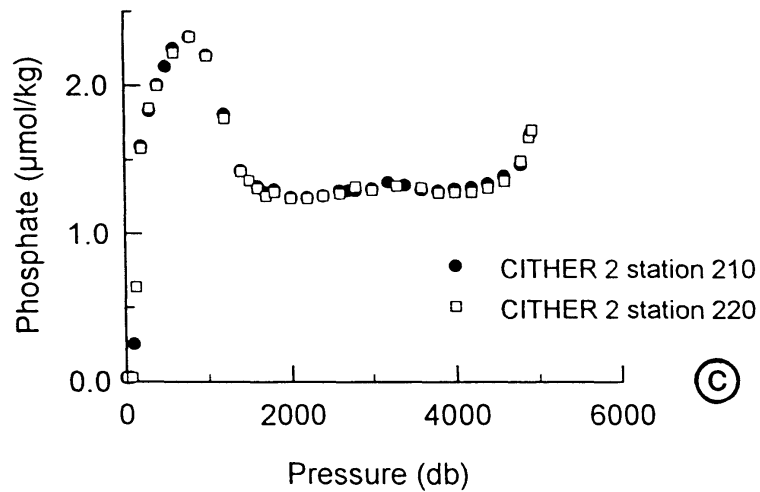
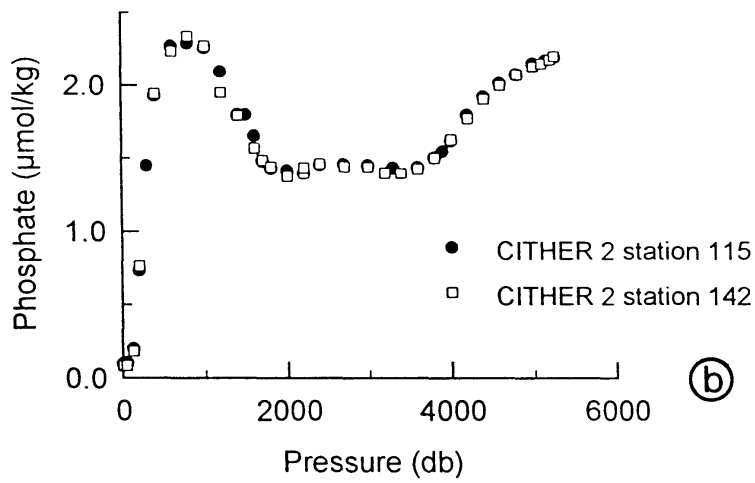
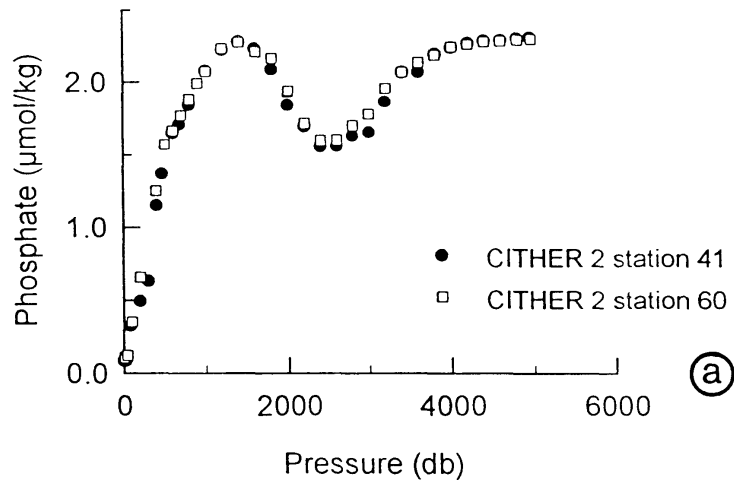


Figure IV-5: Comparison of phosphate profiles for the pairs of stations occupied at the same geographical position during the CITHER 2 cruise.

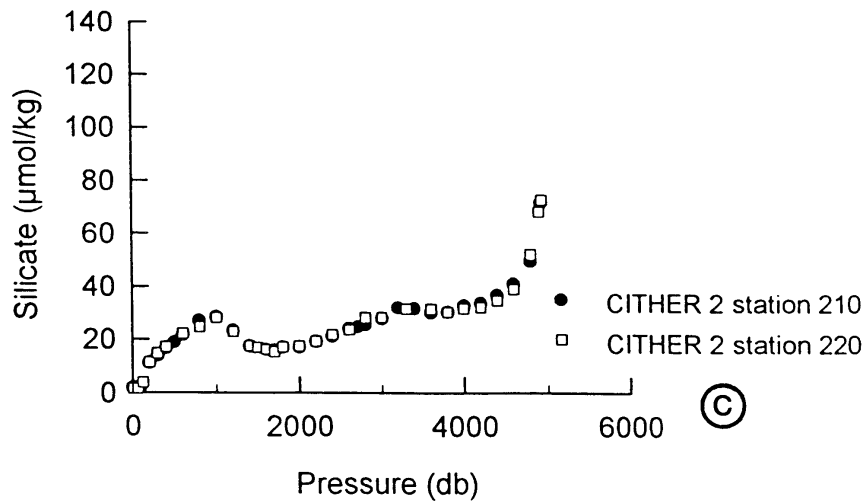
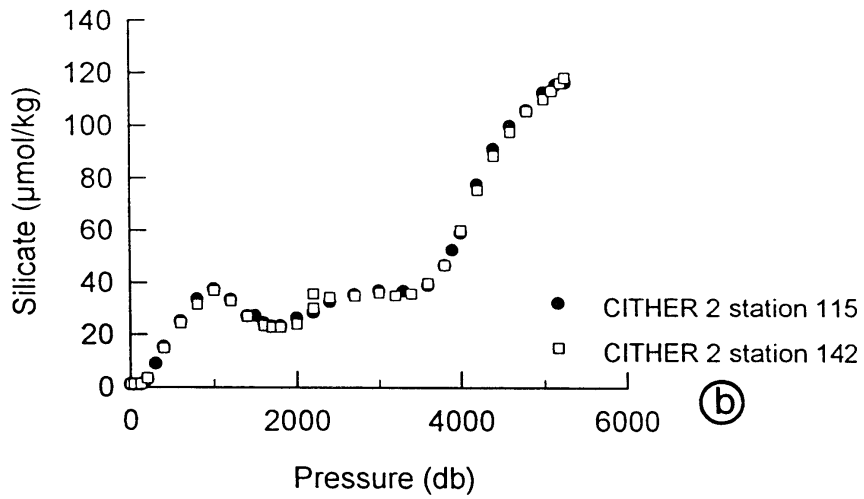
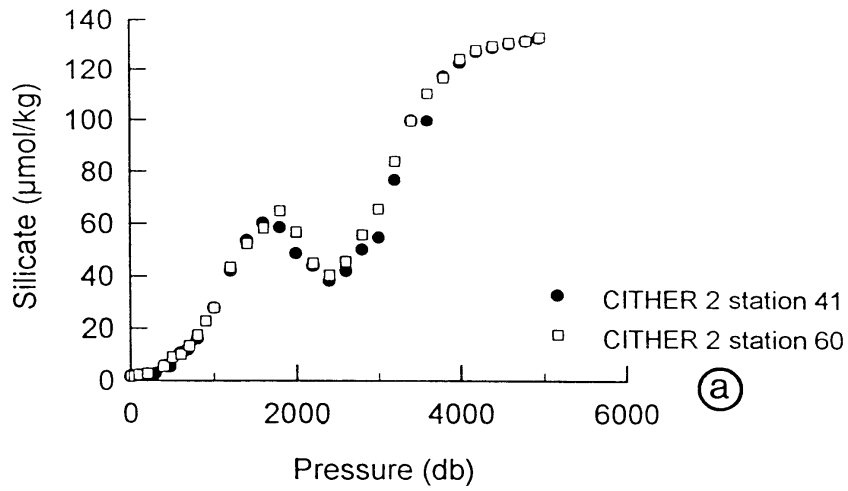


Figure IV-6: Comparison of silicate profiles for the pairs of stations occupied at the same geographical position during the CITHER 2 cruise.



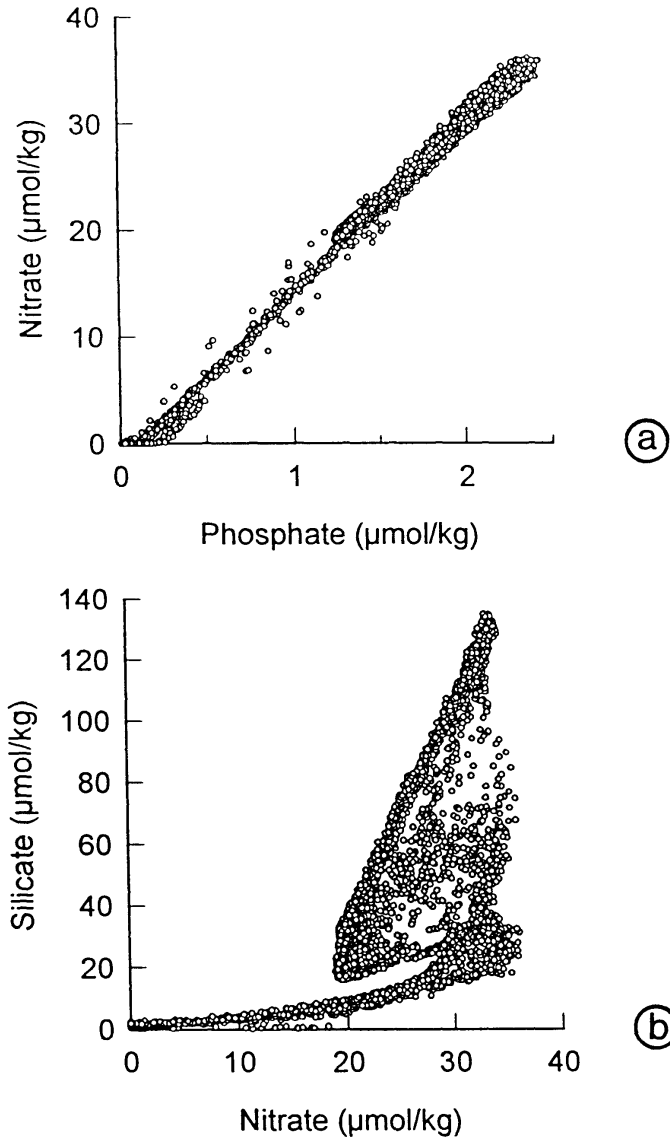


Figure IV-7: Relationship between salt nutrients for all samples of the main north-south section. Nitrate vs. phosphate (a); silicate vs. nitrate (b).

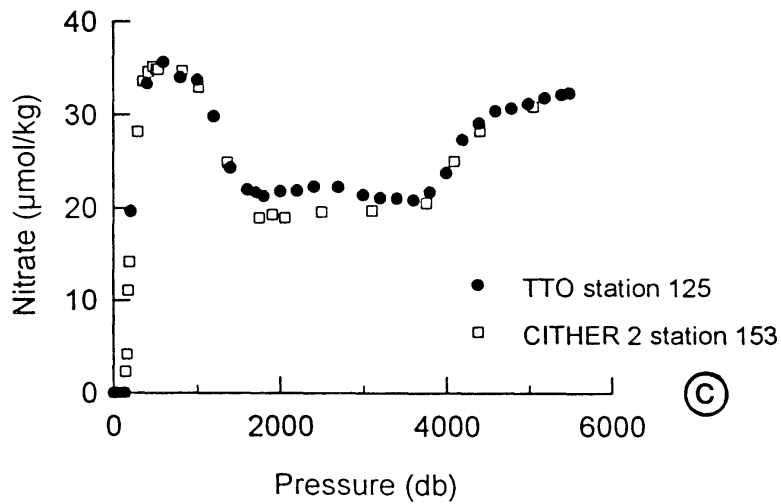
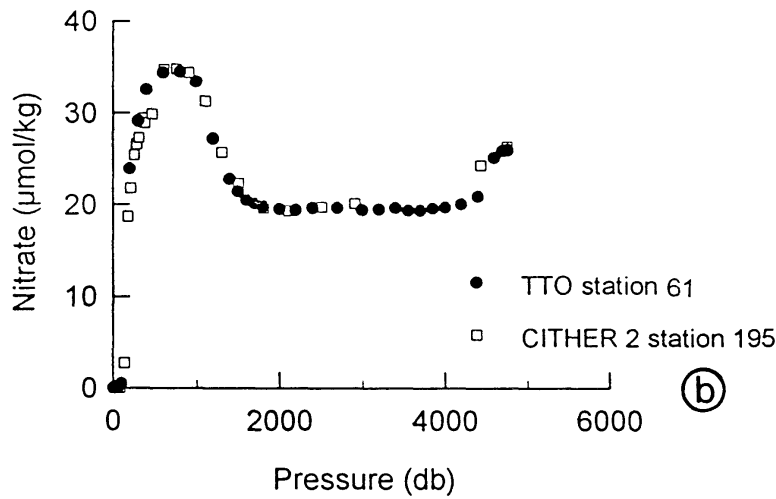
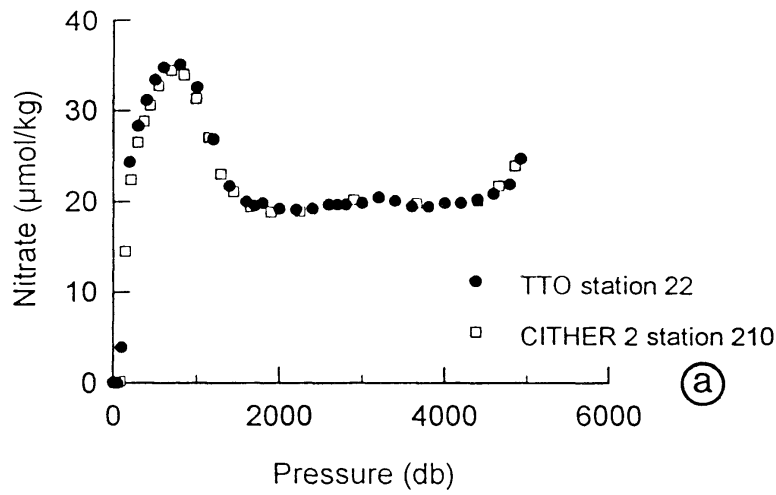


Figure IV-8: Comparison of nitrate profiles for the stations occupied at the same geographical position during CITHER 2 and TTO cruises.

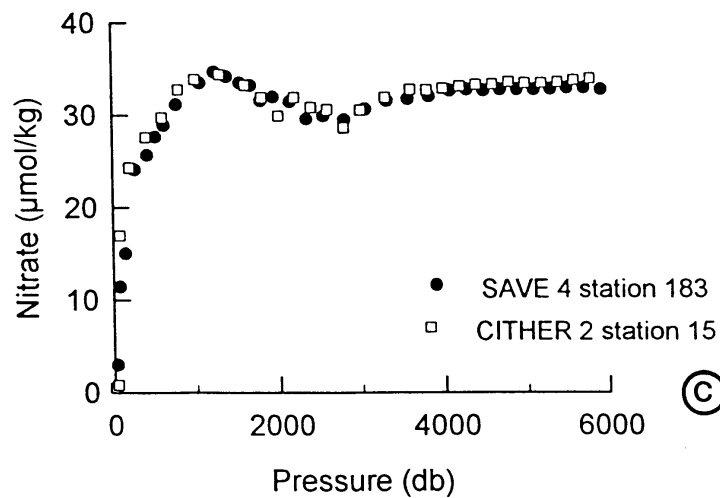
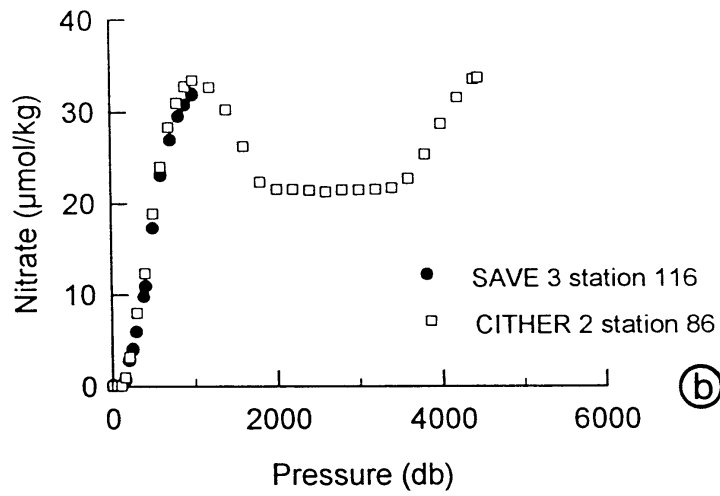
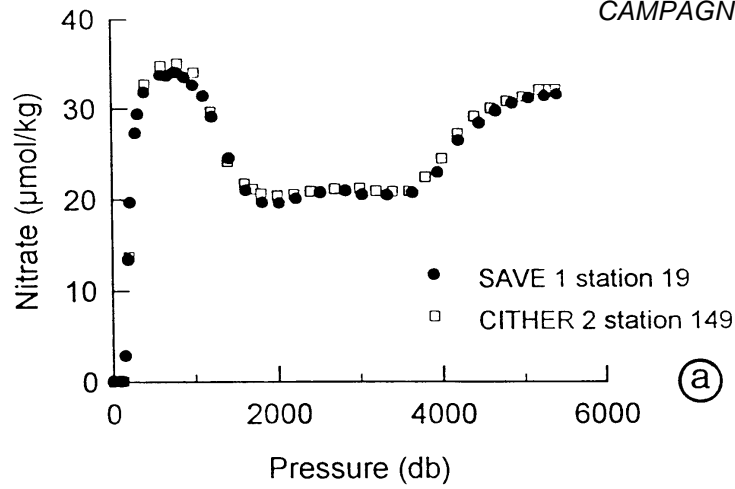


Figure IV-9: Comparison of nitrate profiles for the stations occupied at the same geographical position during CITHER 2 and SAVE cruises.

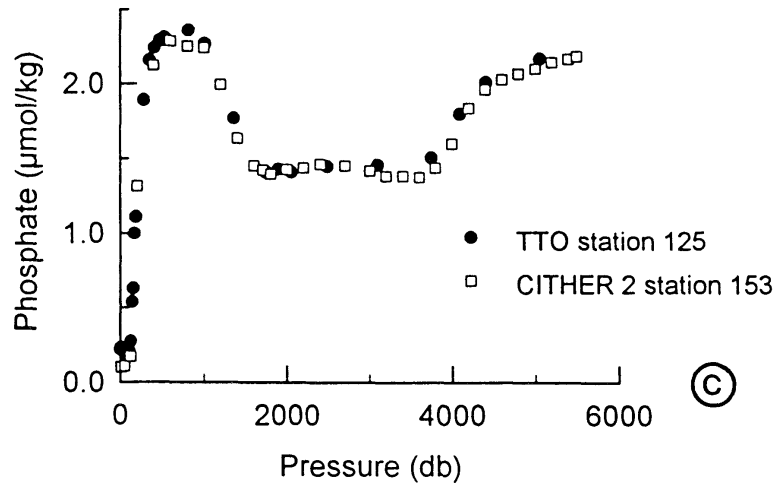
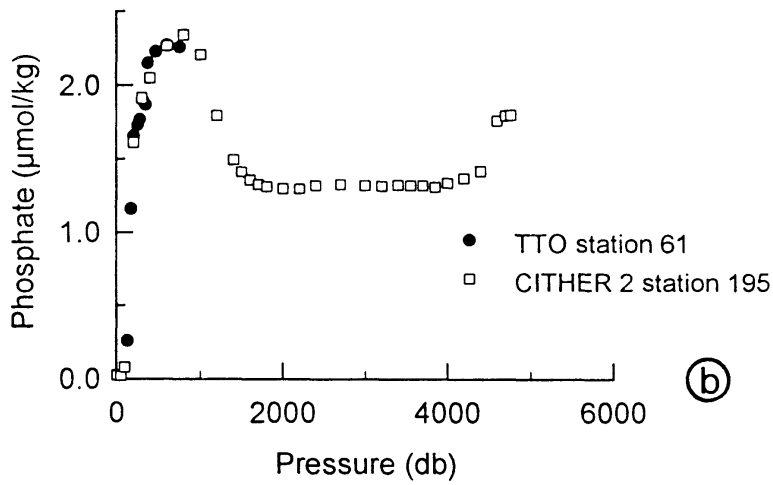
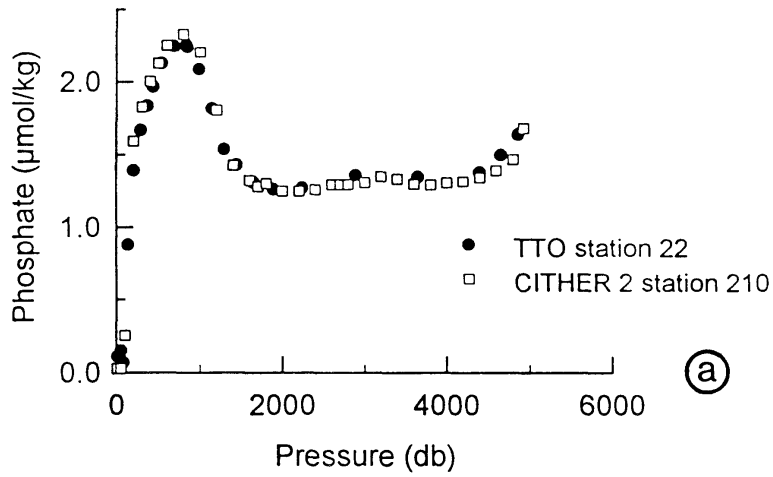


Figure IV-10: Comparison of phosphate profiles for the stations occupied at the same geographical position during CITHER 2 and TTO cruises.

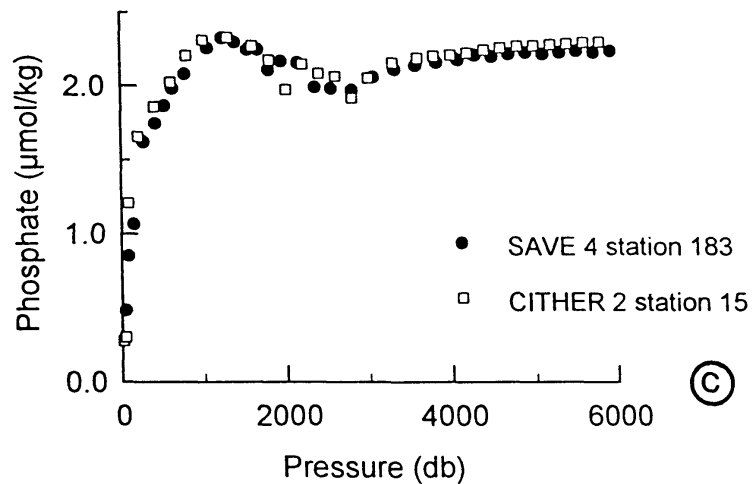
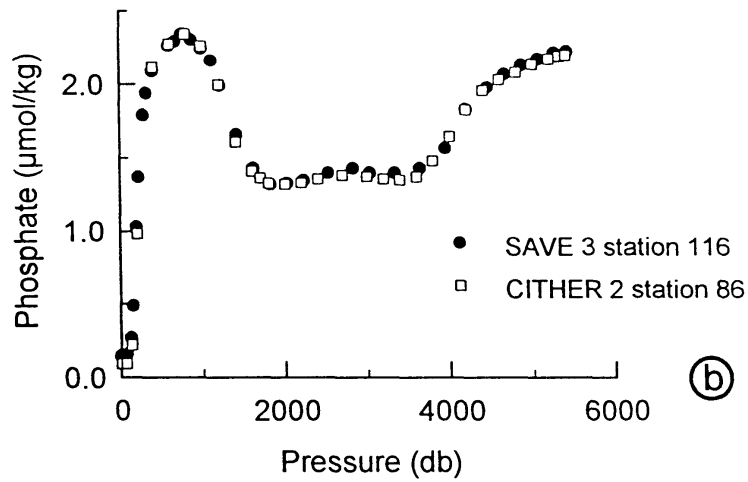
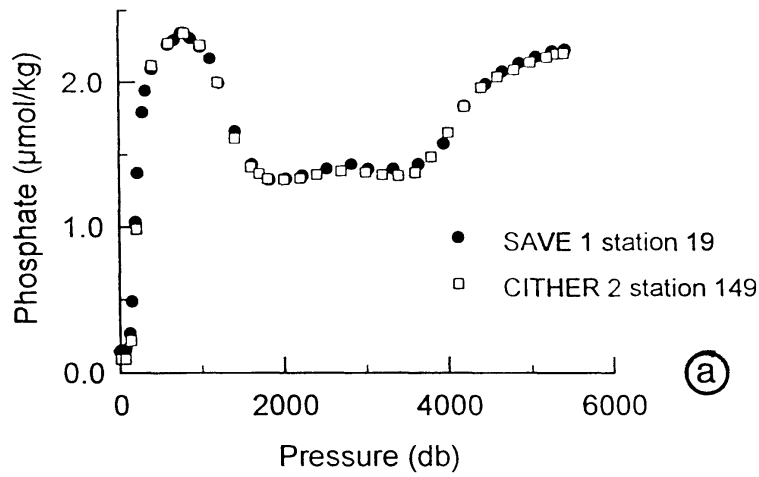


Figure IV-11: Comparison of phosphate profiles for the stations occupied at the same geographical position during CITHER 2 and SAVE cruises.

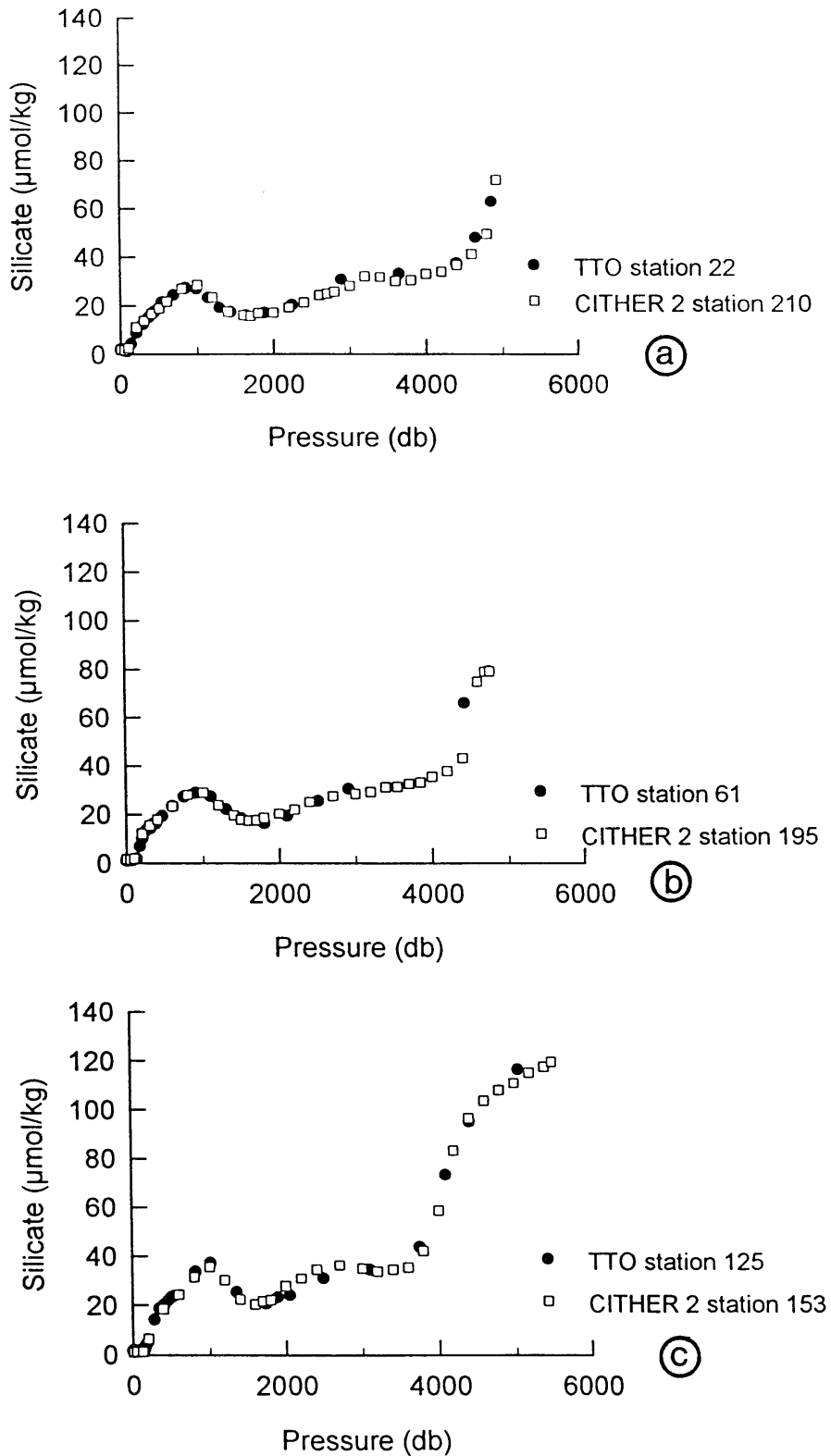


Figure IV-12: Comparison of silicate profiles for the stations occupied at the same geographical position during CITHER 2 and TTO cruises.

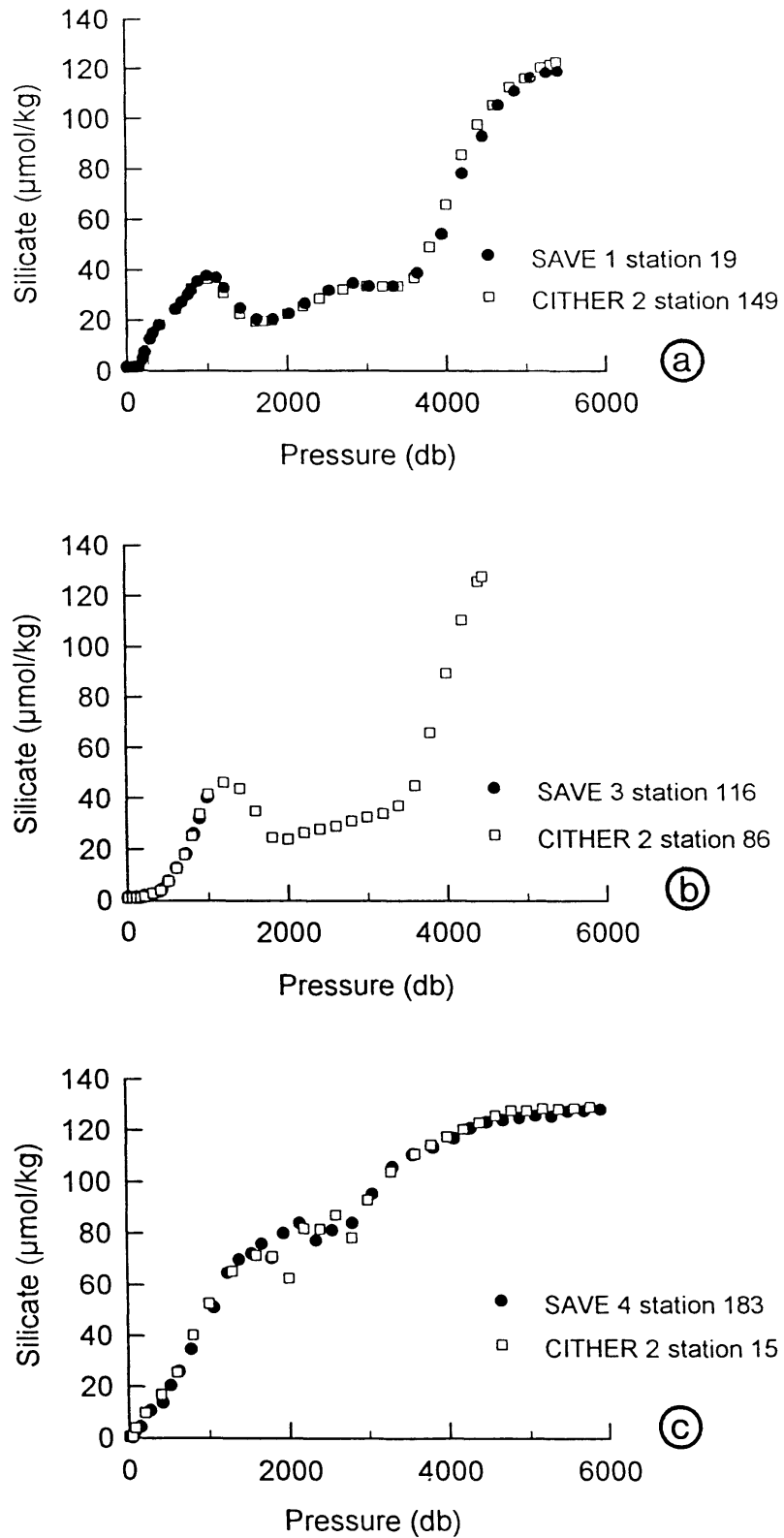


Figure IV-13: Comparison of silicate profiles for the stations occupied at the same geographical position during CITHER 2 and SAVE cruises.

## V - MESURES DES CHLOROFLUOROMETHANES ("fréons")

(Marie-José Messias et Laurent Memery)

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

### *Participants*

*Une équipe de 3 personnes permanentes (M.J. Messias, L. Mémery, S. Chiaoui) plus 2 personnes (M. Levy et A. Fontainhia) ont assuré les prélèvements et les analyses sur la base d'un travail continu organisé par quarts.*

234 stations ont été échantillonnées en chlorofluorométhane (CFMs ou fréons). Normalement, tous les niveaux sur la colonne d'eau ont été échantillonnés, sauf pour une trentaine de stations rapprochées où les niveaux de surface d'une station sur deux n'ont pu être analysés faute de temps. Au total, 6759 échantillons d'eau de mer ont donc été analysés dont 172 doublons et 7 stations test. Les mesures des concentrations atmosphériques en fréons, effectuées tout le long de la campagne, comptabilisent par ailleurs 288 échantillons d'air atmosphérique.

## 1 PRECAUTIONS D'INSTALLATION ET PREPARATION DU MATERIEL DE PRELEVEMENT

La détermination des faibles concentrations en fréons présentes dans l'eau de mer (8 10-12 mole/kg dans les eaux froides de surface les plus riches, à 10-15mole/kg dans les eaux profondes pauvres en CFM) et dans l'atmosphère (centaine de partie par trillion ou ppt ou 10-12) est particulièrement difficile du fait des problèmes de contamination liés à l'utilisation importante de ces composés à l'état pur dans les activités humaines (bombe aérosol, système réfrigérant, mousses ...). Des précautions draconiennes sont à prendre à tous les niveaux (nettoyage et décontamination du matériel avant utilisation, choix de matériaux "non-polluants", choix du laboratoire, suivi des concentrations en fréons dans les locaux utilisés).

**Les bouteilles hydrographiques** de la rosette ont été lavées à haute pression avec du détergent DEACON. Les caoutchoucs centraux normalement utilisés, ont été remplacés par des ressorts en acier inoxydable au molybdène et reliés aux capuchons des bouteilles par du fil de nylon serti. Les ressorts et le fil de nylon ont été préalablement lavés à l'alcool. Les joints toriques en caoutchouc des bouteilles, le fil de nylon, les joints des robinets ont été étuvés sous vide à 60°C pendant au moins 12 heures afin d'en désorber les fréons. La graisse silicone des robinets des bouteilles a été éliminée à l'alcool au début de la mission. Notons que vers la fin du premier leg, pour assurer le bon fonctionnement de ces robinets, il a fallu parfois rajouter un minimum de graisse minérale.

Les seringues de prélèvements sont en verre et leur fermeture est assurée par des robinets en métal au verrouillage luer lock. Les robinets sont fournis avec de la graisse au niveau du rodage. Les robinets ont été démontés et nettoyés successivement dans des bains d'acétone puis d'alcool.

**Le suivi de la qualité de l'air** et la ventilation par de l'air propre marin, ont permis de maintenir des gammes de concentration dans le laboratoire correctes pour des



analyses dans de bonnes conditions, comprises entre 620 à 850 ppt en F12 et 410 à 740 ppt en F11 .

## 2 - ÉQUIPEMENT ET TECHNIQUE

Les prélèvements d'eau de mer pour les analyses des fréons ont été collectés les premiers sur les bouteilles hydrographiques par des seringues en verre de 100ml. Les échantillons ont ensuite été stockés, en attendant l'analyse (maximum 8 heures) dans des bacs à circulation d'eau de mer placés près de la rosette. Les prélèvements d'air atmosphérique, également réalisés via les seringues en verre, ont été effectués face au vent et analysés immédiatement après.

Les mesures des chlorofluorométhane F11 (trichlorofluorométhane) et F12 (dichlorofluorométhane) ont été réalisées à bord suivant la méthode décrite par Bullister (1988). La chaîne d'analyse est celle qui a déjà été utilisée lors de la campagne Manche 1. Les échantillons d'eau de mer (quantité calibrée d'environ 30 ml) sont dégazés par bullage du gaz vecteur (95% Argon/5% Méthane). Les fréons extraits des échantillons d'eau de mer ou contenus dans les échantillons atmosphériques sont ensuite piégés sélectivement à  $-40^{\circ}\text{C}$  pendant 4 minutes sur une colonne Porasil C-Porapak T. Après un dépiégeage à  $+100^{\circ}\text{C}$ , ils sont séparés et mesurés par chromatographie en phase gazeuse à détecteur à capture d'électron (GC-8A Shimadzu).

L'acquisition et le traitement des signaux du chromatographe sont informatisés grâce au logiciel *Winner on Windows* sur un micro-ordinateur couplé à la chaîne d'analyse.

## 3 - CALIBRATIONS ET STANDARDS

La concentration des fréons F11 et F12 est déterminée à partir de l'aire des pics par étalonnage externe par rapport à un standard secondaire "atmosphérique". Les courbes de calibration (polynomiales et passant par l'origine) sont ajustées à partir de l'injection de 5 volumes différents de gaz standard choisis pour couvrir l'étendue des concentrations rencontrées sur les échantillons océaniques (figure V-1). En moyenne au moins 2 courbes de calibration par jour ont été réalisées.

Les volumes calibrés sont les suivants:

- volumes des boucles externes d'injection de gaz =  $1.010\text{ cm}^3$  et  $2.962\text{ cm}^3$
- volumes calibrés pour les injections d'eau de mer =  $26.995\text{ cm}^3$ ,  $29.787\text{ cm}^3$  et  $34.319\text{ cm}^3$

Les concentrations obtenues en pmol/l sont converties en pmol/kg en utilisant la salinité de l'échantillon et la température des bacs de stockage des échantillons (déterminant normalement la température de l'échantillon).

### *Suivi de la stabilité du standard secondaire*

Le standard "atmosphérique" secondaire AL92 utilisé pendant la campagne correspond à de l'air comprimé du commerce fourni dans une bouteille en acier par AIR LIQUIDE en 1992. Des tests de répétabilité des mesures d'échantillons standard

pendant la campagne ont montré des écarts inférieurs à 0,3% pour F11 et F12, ce qui est tout à fait satisfaisant. 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 SIO 1986) ont été réalisées, l'une avant (décembre 1993) et l'autre après la campagne (novembre 1994). Les résultats de la calibration du standard secondaire AL92 par rapport au standard primaire SIO (F12= 592,4 ± 1,2 ppt et F11 = 315,2 ± 0,5 ppt) sont reportés sur le tableau ci-après. Les écarts pré-post campagne en F11 et F12 ne sont pas significatifs et montrent une bonne stabilité du standard secondaire. Nous avons retenu comme teneur du standard 599,1 ppt en F12 et 327 ppt en F11 correspondant à la valeur obtenue lors de la calibration effectuée en décembre 1993 et plus proche dans le temps de la mission CITHER 2.

Tableau V-1: Suivi de l'évolution des concentrations en fréons du standard atmosphérique AL92.

Date	Mesures	F12 (ppt)	±	F11 (ppt)	±
sept. 1993	10	598,8	0,5%	326,7	0,2%
déc. 1993	10	599,1	0,4%	327,0	0,2%
nov. 1994	10	600,2	0,4%	327,0	0,3%

#### 4 - SUIVI DES TENEURS ATMOSPHERIQUES

Des prélèvements d'air ont été réalisés quotidiennement pour assurer un suivi des teneurs atmosphériques (figure V-2) et une estimation ultérieure des écarts à la solubilité théorique des concentrations en fréons mesurées en surface. Un gradient méridien est observé tout le long de la campagne lié à une différence de l'activité industrielle dans l'hémisphère nord et l'hémisphère sud et ceci malgré un rapide mélange à l'échelle globale de la basse atmosphère. Estimé autour de 10% entre 10°N et 10°S (WARNER, 1988) lors des campagnes TTOITAS en 1983 (*Transient Tracer Ocean/Tropical Atlantic Study*), nous avons observé une diminution de ce gradient de l'ordre de 5% entre 50°S et 50°N durant la campagne CITHER 2. Les mesures de fréons (figure V-2) à 4°30'S et 7°30'N comparées à celles obtenues lors de la campagne CITHER 1 (F12=508,3 ppt et F11=272,4 à 4°30'S et F12 = 513,8 et F11 = 276,0 à 7°30'N ; Le Groupe Cither 1, 1994) à la même latitude, montrent une faible augmentation de la teneur en F12 et une stabilisation de la teneur en F11. Ceci traduit la diminution des émissions industrielles en fréons notamment dans l'hémisphère nord ces dernières années, suite au Protocole de Montréal (accords de 1975 et 1988), et ayant abouti en 1993/1994 à une augmentation annuelle moyenne de +0,5% en F12 et une stabilité en F11 des concentrations atmosphériques (communication R.F. Weiss, 1995).

## 5 - ÉVALUATION DE LA PART DE CONTAMINATION DES BOUTEILLES ET LIMITE DE DETECTION

Un point critique dans l'analyse des fréons réside dans le contrôle et l'estimation de la part de contamination (= blanc, essentiellement dû aux bouteilles de prélèvement) qui doit être retranchée aux valeurs brutes mesurées. Cette estimation se fait à partir de stations "test" où les bouteilles sont toutes fermées à une même profondeur, supposée correspondre à une masse d'eau "sans fréon" (masse d'eau ayant été équilibrée avec l'atmosphère avant l'introduction anthropogène des fréons). Se situant sur le bord Ouest de l'Atlantique Sud, "chemin" privilégié des masses d'eau profondes récemment ventilées et donc marquées en fréons, la campagne CITHER 2 a présenté peu d'opportunités de faire ce type de test dans de l'eau de mer sans fréon. La station test 116 (Tableau V-2) prélevée dans des eaux apparemment dépourvue de fréons est celle retenue pour l'évaluation de la contamination pour l'ensemble de la campagne avec  $0,003 \pm 0,002$  pmol/l en F12 et de 0,007 et \* 0,003 pmol/l en F11 soit, une limite de détection de la méthode de 0,003 pmol/l pour F12 et F11.

Tableau V-2: Niveaux de concentrations moyens et écarts types associés obtenus pour les stations test.

Stations test	Date	F12 (pmol/l)	±	F11 (pmol/l)	±	Mesures
0 (3000m)	6/01	0.05	0.008	0.06	0.01	25
1 (3000m)	8/01	0.045	0.006	0.06	0.004	13
2 (500m)	9/01	2.190	0.8	4.140	0.6	21
42 (2900m)	21/01	contamination de la chaîne d'analyse				
116 (3000m)	10/02	0.003	0.002	0.007	0.003	32
211 (3000m)	15/03	0.008	0.002	0.011	0.002	32

## 6 - PRECISION DES MESURES

La précision des mesures est appréciée comme la répétabilité des résultats

- des stations test où plusieurs bouteilles sont fermées au même niveau (tableau V-2)
- des doublets effectués en moyenne à chacune des stations en fermant deux bouteilles au même niveau.

Les stations test effectuées ont permis de vérifier la bonne répétabilité des mesures sur toutes les bouteilles à une même station. Les forts écarts à la moyenne des concentrations observées en début de campagne à la station 0 et 1 (de  $\pm 0,008$  à  $\pm 0,006$  en F12 et  $\pm 0,01$  à  $\pm 0,004$  pmol/l en F11) sont dus au fait que les bouteilles de prélèvement nécessitent plusieurs rinçages successifs avant d'être "propres". La diminution des écarts à la moyenne des concentrations entre les stations 0, 1 puis 116 et 211 montre l'effet de ces rinçages qui nettoient les bouteilles lors de leur utilisation. Les mesures des stations tests 116 et 211, prélevées dans des eaux profondes sont reproductibles à  $\pm 0,002$  pmol/l en F12 et  $\pm 0,003$  pmol/l en F11. La station test 2 a été effectuée dans des eaux de surface. Les écarts des concentrations mesurées à la

moyenne sont inférieurs à 1% pour les fréons F11 (0.8%) et F12 (0.6%). Ces résultats sont tout à fait satisfaisants notamment en début de campagne.

Les niveaux de prélèvement des doublets étaient répartis entre le fond et la surface et échantillonnaient donc toute la gamme de mesure. La **figure V-3** présente les écarts obtenus entre les doublets. La répétabilité moyenne pendant toute la campagne obtenue à partir des doublons est de  $\pm 0.005$  pmol/l pour F12 et F11 (**figure V-3-a**). En considérant les doublets effectués à une pression supérieure à 1000 dbars (**figure V-3-b**), les écarts sont plus importants, en relation aux fortes concentrations mesurées, et l'incertitude sur les mesures en F11 et F12 pour les eaux de surface reste meilleure que 1%, en accord avec les recommandations WOCE ( $< \pm 0.02$  pmol/l en F11 et  $< \pm 0.01$  pmol/l en F12 pour les concentrations les plus élevées, mesurées dans les eaux froides de surface).

Par ailleurs, la comparaison des stations 142/115 et 210/220 répétées à la même position géographique à des dates différentes atteste de la qualité des mesures et de leur reproductibilité (**figure V-4**).

## 7 - VALIDATION

Us valeurs hors gamme (comparativement à la moyenne des valeurs rencontrées pour une masse d'eau définie et pour des stations proches) sont rejetées. Les données ont été individuellement vérifiées par comparaisons des profils F11 et F12. Certaines données pour lesquelles les valeurs semblent problématiques sont affichées d'un code de qualité "d".

D'éventuelles corrections sont à attendre après confrontations avec toutes les données d'hydrologie et exploitation des résultats.

*Remarque: Les profils dans ce rapport utilisent une échelle logarithmique en abscisse afin de pouvoir illustrer sur le même graphe les teneurs de surface et les teneurs des eaux profondes (jusqu'à 100 fois plus faible).*

## 8 - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bullister, J. L. and PLF. Weiss, 1988. Determination Of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in seawater and air, *Deep Sea Research*, 35 (5), 839-853.

Le Groupe Cither 1, 1994. Campagne Cither 1 (2 janvier- 19 mars 1993) - Recueil de données, volume 3/4, *Documents Scientifiques du Centre de ORSTOM de Cayenne, O.P.* 15, 67-77.

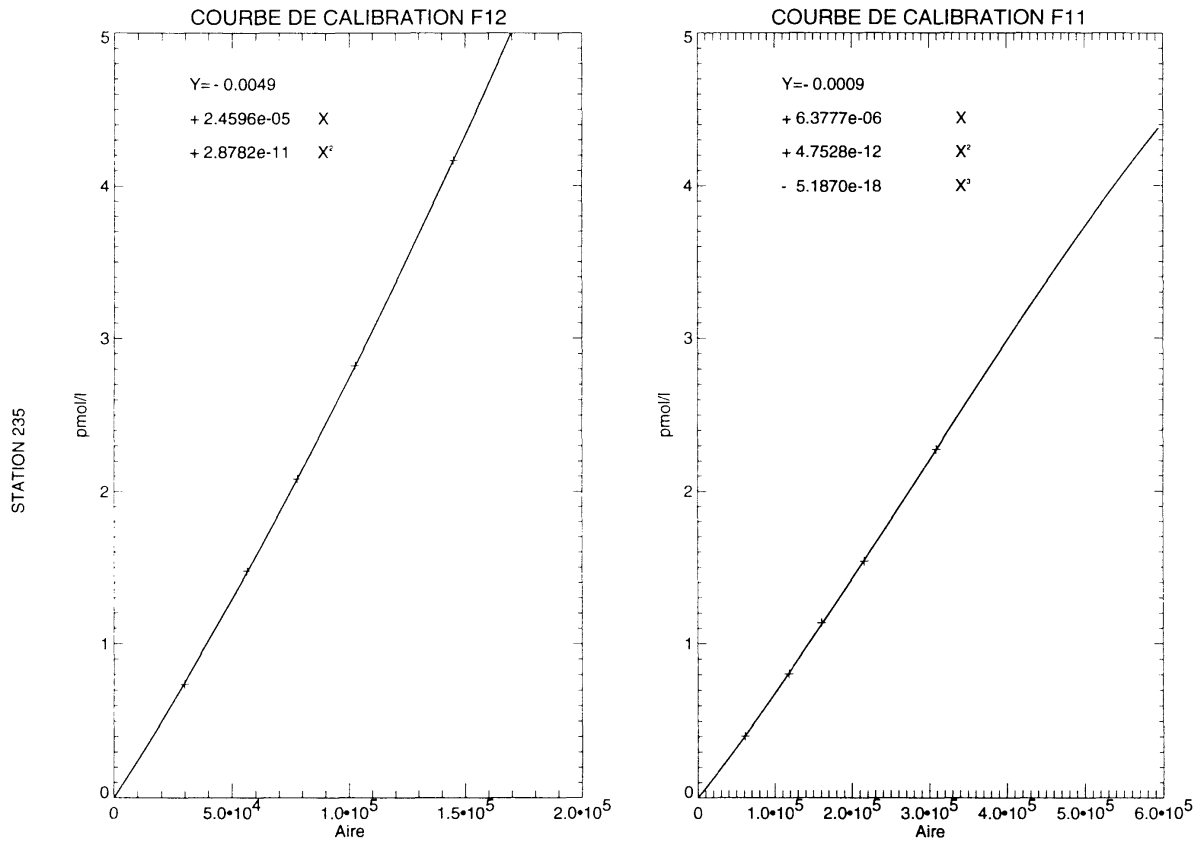


Figure V-1: Exemples de courbes de calibration obtenues pour les fréons F12 et F11 (station 235).

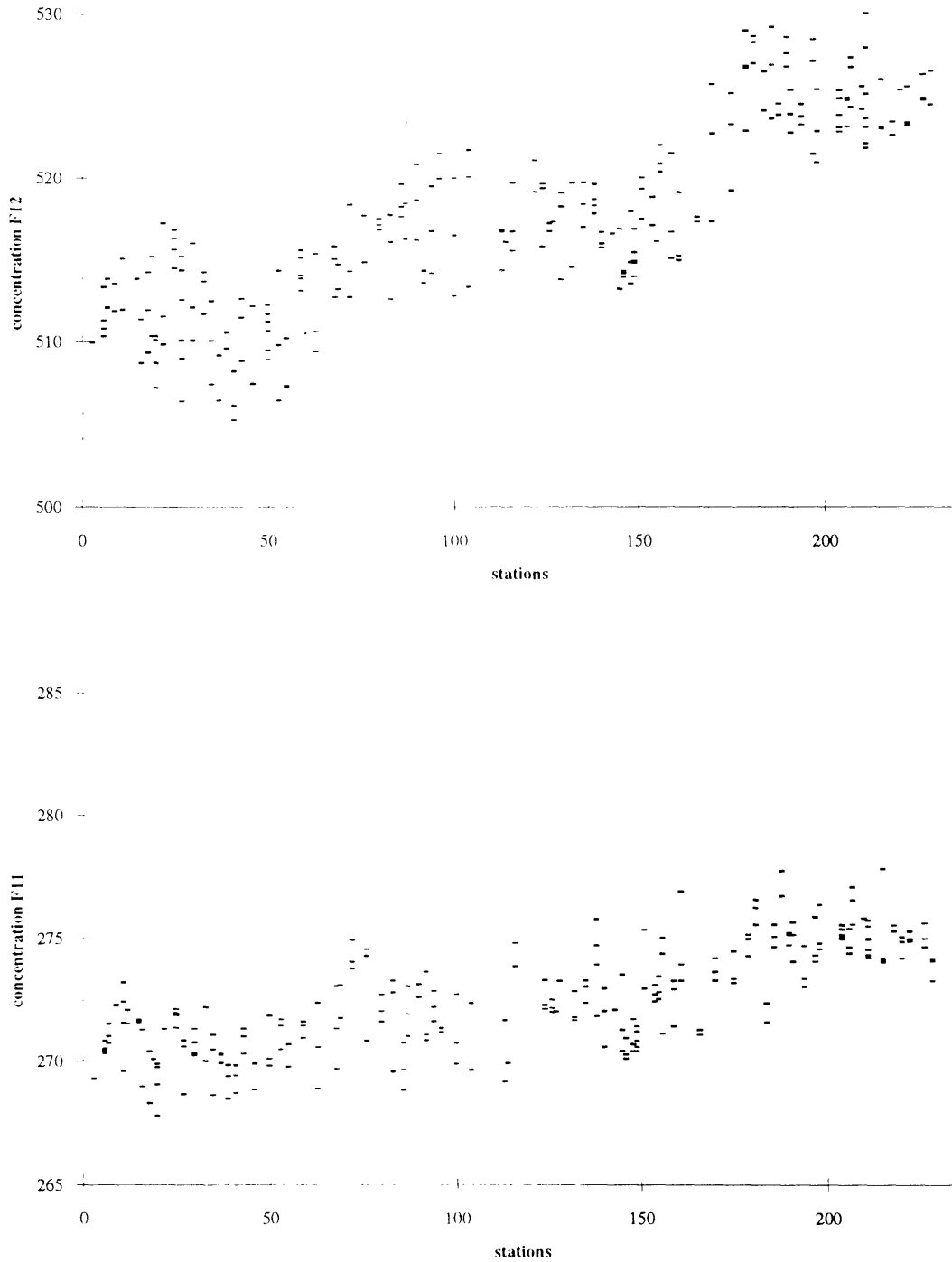


Figure V-2: Distributions des teneurs atmosphériques brutes (blancs non retranchés) des fréons F12 et F11 en ppt pendant la campagne CITHER 2.

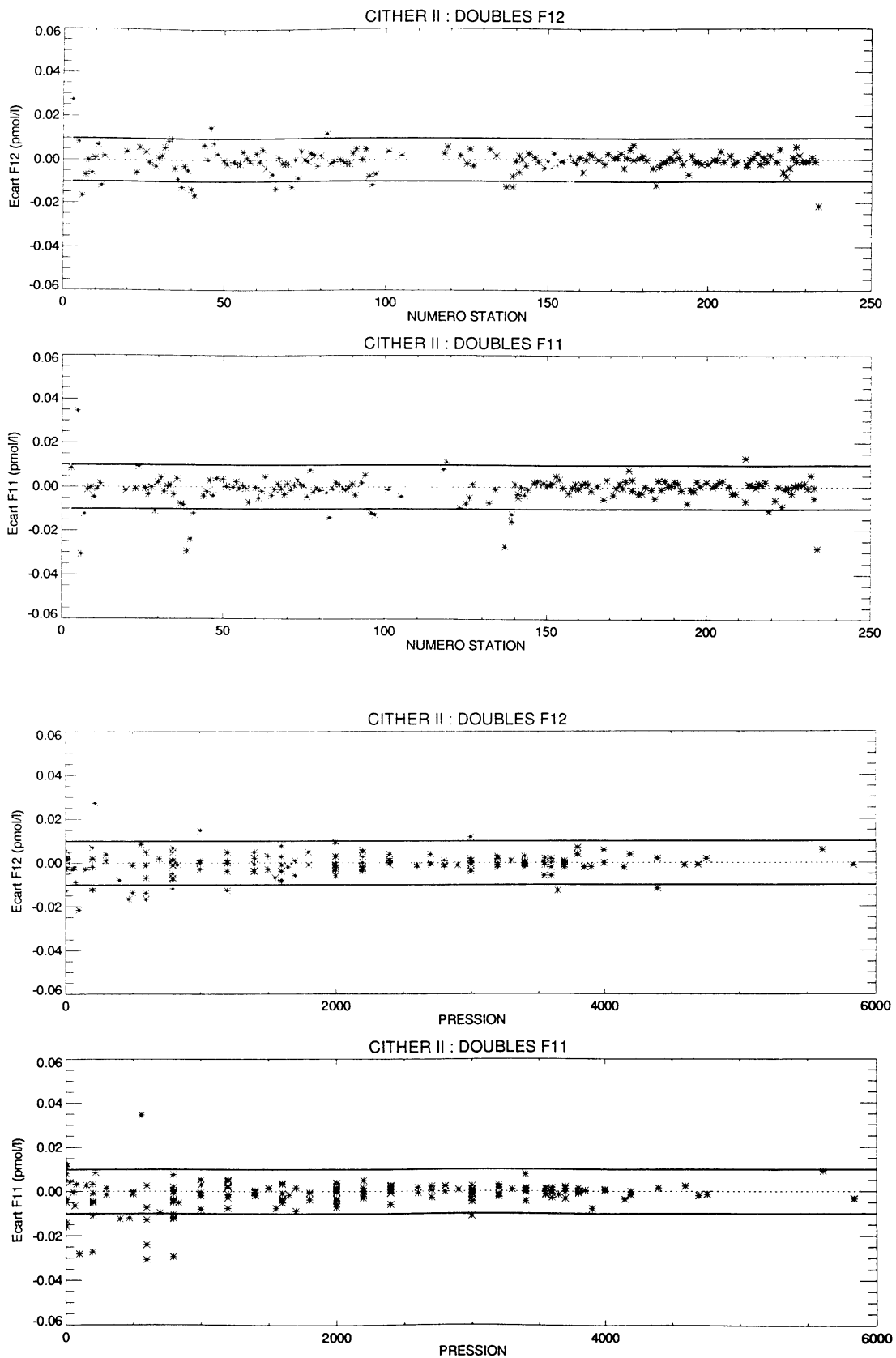


Figure V-3: Écarts en F12 et F1 1 mesurées sur deux bouteilles fermées au même niveau: a) en fonction du numéro de station à laquelle est réalisé le doublet. b) en fonction de la pression à laquelle est réalisé le doublet.

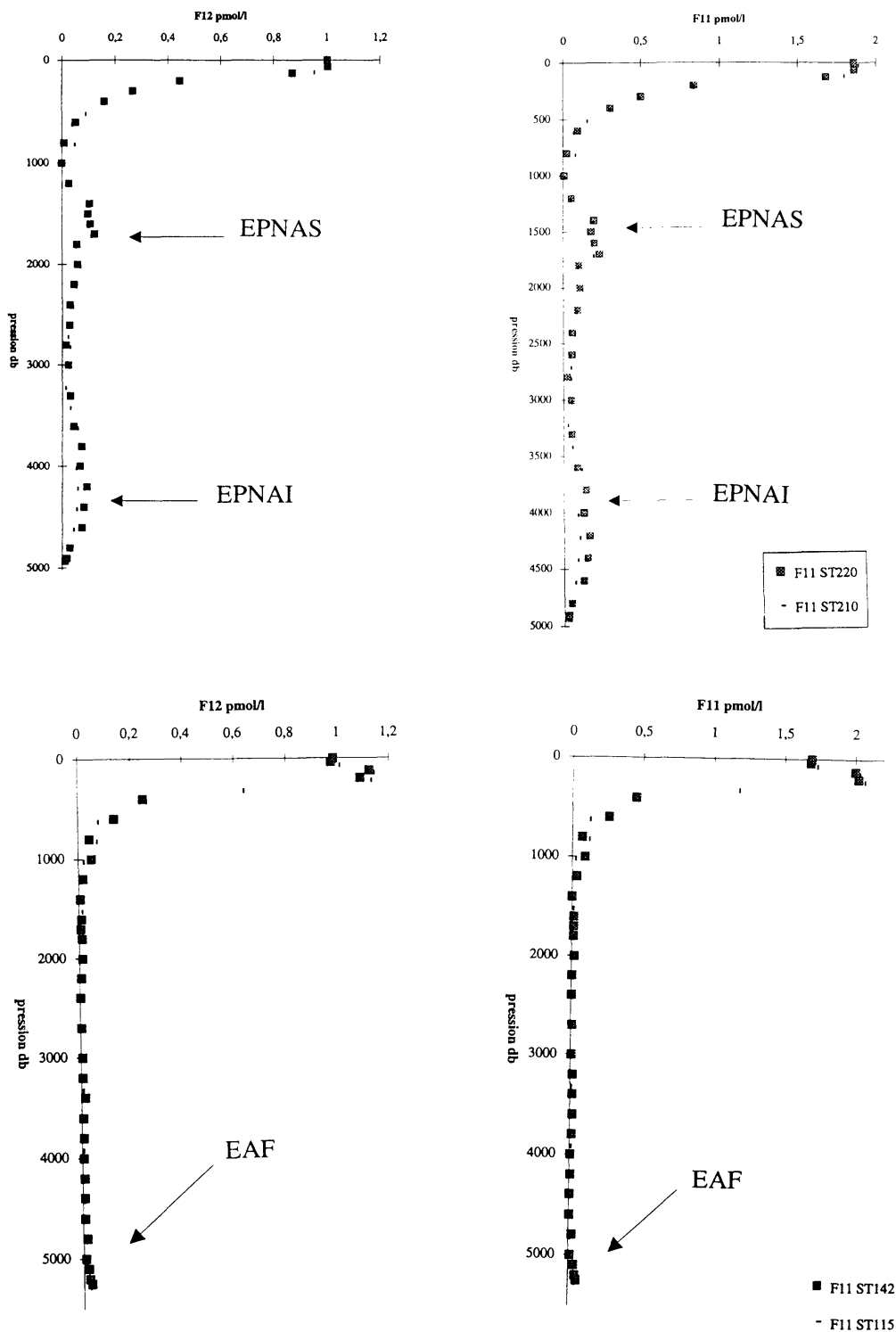


Figure V-4: Profils comparés en données brutes de FI 1 et F12 des stations 142/115 et 210/220 répétées à la même position géographique. On observe:

- stations 142/115, les signaux de l'Eau Profonde Nord Atlantique Supérieure (EPNAS) vers 1600 dbars et Inférieure (EPNAI) vers 4000 dbars progressant vers le sud
- stations 210/220, les signaux de L'Eau Antarctique de Fond (EAF) progressant vers le nord vers 5000 dbars de profondeur.



## VI - CARBON SYSTEM

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

### 1 - TOTAL INORGANIC CARBON MEASUREMENTS

(Linda S. Bingler\* and Linda Arlen\*\*)

\*Battelle Pacific Northwest Laboratories

\*\*United States Department of Commerce NOAA/NMFS

#### 1.1 - Equipment and Techniques

Seawater samples were collected at 87 of 145 stations to provide full profiles of total inorganic carbon ( $C_T$ ) data. Samples were collected from a depth of 200 meters to the surface at eight stations and from a depth of 1000 meters to the surface at 50 stations to provide upper water column  $C_T$  data. Station sampling information appears in [Table VI-1](#).

Seawater samples for  $C_T$  were collected following the procedure described in the DOE  $\text{CO}_2$  Analysis Handbook in 500 ml ground-glass stoppered bottles. Samples were preserved immediately after collection by adding 100  $\mu\text{l}$  of a saturated mercuric chloride solution to prevent biological production or consumption of  $\text{CO}_2$ . Samples were filled to overflowing, preservative was added when 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  $\text{CO}_2$  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 dimethylsulfoxide (DMSO). 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 OH<sup>-</sup> required to titrate the acid. This number was then used to calculate the number of moles of CO<sub>2</sub> absorbed to form the acid. Results are expressed as μmoles/kg.

Table VI-1. Station sampling information Total Inorganic Carbon

	Number of stations
Full Profiles	87
0-1000 m	50
0-200 m	8

## 1.2 - Calibration and Corrections

Following the analysis of one full profile and one partial profile, 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 DMSO (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 (Figure VI-1). The CRM results show an overall average of 2116.55 ± 2.01 μmoles/kg with increased variability toward the end of the cruise. Stations 198 through 235 were examined for higher than expected results and flagged accordingly. The coulometer was calibrated at sea a minimum of every ten samples by dispensing a known mass of CO<sub>2</sub> 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) were averaged by cell, providing one calfactor for calculation of data generated with each cell (Figure VI-2). The average calfactor for the entire cruise was 4.7719 x 10<sup>+9</sup> per mole with a standard deviation of ± 0.0025 x 10<sup>+9</sup> per mole.

### (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)

Usually, the SOMMA is operated as a closed system, using valve 11 to determine the barometric pressure. Because the SOMMA's pinch valve 11 (going to the barometer) was not functioning properly, we bypassed valve 11, operating the SOMMA as an open system. As a closed system, the gas sample loop recovery difference averaged 0.09%; as an open system, the gas sample loop recovery difference averaged 0.17%.

The SONIMA pipette was calibrated in the laboratory prior to the beginning of the cruise and again weekly while at sea. 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 in the laboratory were weighed and recorded immediately. Calibrations performed at sea were stored in boxes until they could be weighed and recorded in the laboratory. The mass of each pipette calibration was calculated from the calibration weight using equation 2. The mass obtained from each calibration was converted to volume at a given temperature using equation 3. The volume delivered was calculated using equation 4. The pipette calibration volumes are shown in [Figure VI-3](#). An average volume of  $28.9315 \pm 0.0117$  ml was obtained and used to calculate the  $C_T$  concentration in each sample using equation 5.

$$(2) \quad m(\text{DI}) = \frac{w(\text{DI}) * (1 - p(\text{air})/ p(\text{weights}))}{(1 - p(\text{air})/ p(\text{sample}))}$$

where:  $m$  = mass in grams  
 $w$  = weight in grams  
 $p(\text{air}) = 0.0012 \text{ g/cm}^3$   
 $p(\text{weights}) = 8 \text{ g/cm}^3$   
 $p(\text{sample}) = \text{density of the sample in g/cm}^3$

$$(3) \quad V(t) = m(\text{DI})/ p(\text{DI}, t)$$

where:  $V(t)$  = volume at a given temperature

$$(4) \quad V(t_2) = V(t_1) \{1 + a_v (t_2 - t_1)\}$$

where:  $V(t_2)$  = volume delivered at one temperature  
 $V(t_1)$  = volume delivered at an alternate temperature  
 $a_v$  = coefficient of volumetric expansion ( $\text{Å}^3 \text{ a/}$ )

$$(5) \quad C_T = \text{Calfactor} * \mu\text{mol } C_{(\text{meas})} * (1000/P(\text{sample}) * V)$$

where:  $P(\text{sample}) = \text{density of the sample (g/cm}^3)$   
 $V = \text{pipette volume (ml)}$

### 1.3 - Precision

Replicate samples were collected at-sea and analyzed by Dr. Peter Guenther at Scripps Institution of Oceanography. The average relative difference for all replicates analyzed was 0.21%. Results appear in [Table VI-2](#).

Table VI-2: C<sub>T</sub> Replicate Results

Station	Cast	Niskin	Depth	At-Sea analysis	SIO Analysis	RPD (%)
12	1	14	3036	2259.39	2260.48	0.17
30	1	13	3048	2210.31	2217.38	0.41
30	1	32	2	2024.69	2027.72	0.23
63	1	10	3060	2207.34	2209.67	1.24
63	1	32	4	2030.89	2034.28	0.29
93	1	12	2674	2171.02	2173.42	0.22
93	1	32	0	2059.74	2062.25	0.23
114	1	13	3044	2179.56	2184.92	0.33
114	1	32	0	2061.08	2059.25	0.00
145	1	14	3051	2176.39	2181.92	0.34
163	1	12	3248	2179.63	2180.82	0.07
163	1	32	0	2002.12	2001.88	0.00
179	1	32	0	2017.07	2018.74	0.08
191	1	11	3049	2172.09	2174.80	0.18
204	1	32	0	2019.58	2021.04	0.10
210	1	32	0	2020.95	2019.84	0.01
215	1	11	3051	2179.51	2180.43	0.14
215	1	32	0	2026.14	2025.71	0.07
223	1	32	5	2022.29	2021.35	0.07
228	1	6	3061	2175.59	2179.40	0.17
228	1	3	0	2019.37	2019.70	0.01

N/A = Not available

Duplicates consisted of two samples collected sequentially from one Niskin bottle. A duplicate was collected at the surface and the bottom of each full profile station and at the surface at each partial profile station. Each duplicate was analyzed at-sea. **Figure VI-4** shows the relative percent difference (RPD) calculated for each pair of duplicates vs time in Julian date. The average relative difference for the cruise was 0.080%.

#### 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.
- Johnson, K.M., P.J. leB. Williams, L. Brändström, and J. McN. Sie3burth (1987). Coulometric TCO<sub>2</sub> 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

(Aida F. Ríos\* and Gabriel Rosón\*\*)

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

\*\* Dep. Física Aplicada. Universidad de Vigo

### 2.1 - Equipment and Techniques

#### 2.1.1 - pH

At each station, seawater samples were collected for pH in 50 ml plastic bottles after alkalinity sampling, following the WOCE sequence. Samples were filled to overflowing and immediately stoppered.

A Metrohm 654 pH meter with a Metrohm 6.0233.100 combination glass electrode was used to determine pH. The standardization procedure of pH measurements was: 1) calibrate the combined electrode with the pH 7.413 NBS buffer solution, 2) check the electrode response with a pH 4.008 NBS buffer as described by Pérez and Fraga (1987a), 3) 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  $C_8H_5KO_4$  and 1.52568 g of  $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$  (borax) in 1 kg of sea water purged of  $CO_2$ .

Temperature was measured with a Pt-100 probe and pH values were normalized to 15°C ( $pH_{15}$ ).

#### 2.1.2 - Alkalinity

Following the sequence of sampling proposed by WOCE, seawater samples for alkalinity were collected after TIC sampling, in 300 ml plastic bottles. Full profiles were analyzed at 89 stations and the surface water at each station.

Alkalinity was measured using an automatic potentiometric titrator "Titrino Metrohm", with a separate glass electrode and a reference electrode. Potentiometric titrations were carried out with hydrochloric acid (HCl) to a final pH of 4.44 (Pérez and Fraga, 1987b). The electrodes were standardized using NBS buffer of pH 7.413 and checked using an NBS buffer of 4.008. As for pH measurements, a pH 4.4 buffer, made in sea water, was used to adapt the electrodes to the strong ionic strength of sea water. Concentrations are given in micromol/kg-sw.

### 2.2 - Calibrations and Corrections

#### 2.2.1 - $pH_{15}$

In order to determine the systematic errors produced by variations of residual liquid-junction potential by estimating the apparent activity coefficient of hydrogen ions, two titration curves for sea water with hydrochloric acid, at salinity 34.655 and temperature 25.7°C, were made at the end of the cruise, according to Culberson (1981). The curves were linearized and a mean value of  $0.026 \pm 0.001$  was obtained from the inverse slope. The  $pH_{15}$  results have been corrected by adding this experimental value.

The pH is (pH isoelectric) is the pH recorded at zero potential. This pH is can vary because of the real variations of the electrode, changes in the buffer and/or an error during the calibration. The electrode variation is continuous showing an evolution that is

shown in [figure VI-5](#). The anomalies from each calibration and the regressions shown in [figure VI-5](#) have been used to correct the pH<sub>15</sub> results obtained.

## 2.2.2 - Alkalinity

Each week, during the cruise, nineteen titration curves were obtained for sea water with hydrochloric acid, according to Culberson (1981), in order to determine the systematic errors produced by variations of residual liquid-junction potential. The curves were linearized and the values obtained from the inverse slope ( $f_H$ ) are shown in table VI-3, representing the pH difference between the activity coefficients of our electrode and those given by Mehrbach et al. (1973) at the same salinity and temperature with their electrode. The final pH of titrations was corrected adding these differences (Table VI-3) to allow comparison with results calculated using the Mehrbach equations.

Alkalinity analysis of 146 Dickson reference materials (batch 18) were made during the cruise to verify the alkalinity analyses. [Table VI-4](#) shows the alkalinities of Dickson reference materials analyzed and once corrected with Culberson curves. Alkalinity results have been averaged for each station. Surface seawater, stored in 25 liters plastic containers, was used as a standard. These standards were analyzed at the beginning and end of each station in order to verify the calibrations.

**Table VI-3:** Results for pH values corresponding to the inverse slope calculated from linearized Culberson curves linearized used to correct the total alkalinity system.

Number	Date	Salinity	T (°C)	Slope	$f_H$	$f_M$	$-\text{Log}(f_H / f_M)$
1	13-Jan	34.344	23.3	1.358	0.736	0.689	0.029
2	13-Jan	34.344	23.1	1.356	0.738	0.690	0.029
3	21-Jan	34.308	23.8	1.357	0.737	0.686	0.031
4	21-Jan	34.308	23.4	1.344	0.744	0.688	0.034
5	31-Jan	34.414	23.9	1.368	0.731	0.686	0.028
6	31-Jan	34.414	24.1	1.373	0.728	0.684	0.027
7	31-Jan	34.414	24.1	1.373	0.728	0.684	0.027
8	06-Feb	34.573	28.4	1.495	0.669	0.660	0.006
9	06-Feb	34.573	28.1	1.488	0.672	0.661	0.007
10	10-Feb	34.573	28.2	1.387	0.721	0.661	0.038
11	10-Feb	34.573	28.2	1.387	0.721	0.661	0.038
12	25-Feb	34.513	27.8	1.369	0.730	0.663	0.042
13	25-Feb	34.513	28.0	1.372	0.729	0.662	0.042
14	4-Mar	34.560	25.5	1.345	0.744	0.677	0.041
15	4-Mar	34.560	26.0	1.344	0.744	0.674	0.043
16	11-Mar	34.624	26.5	1.356	0.737	0.671	0.041
17	11-Mar	34.624	26.5	1.366	0.732	0.671	0.038
18	20-Mar	34.655	25.6	1.306	0.766	0.676	0.054
19	20-Mar	34.655	25.4	1.295	0.772	0.677	0.057

$f_H = 1/\text{slope} =$  activity coefficient of our electrode

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

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

Table VI-4: Alkalinities of Dickson reference material analyzed and after correction using the Culberson curves. Stations indicate when Dickson alkalinities were analyzed.

Station	Number of analysis	Average Alk $\mu\text{mol/kg}$	Average Alk corrected $\mu\text{mol/kg}$
12	6	2295.1	2301.0
15	3	2294.4	2300.3
21	5	2295.2	2301.4
36	8	2294.0	2300.7
49	7	2293.0	2299.6
60	9	2291.8	2297.9
69	5	2293.2	2299.0
81	6	2300.0	2301.3
93	7	2295.5	2296.8
96	3	2297.3	2297.9
108	5	2299.0	2299.6
115	7	2291.2	2298.7
128	8	2293.0	2302.0
140	6	2289.4	2299.0
148	5	2291.8	2301.6
160	6	2291.4	2301.0
176	7	2289.6	2299.3
185	5	2288.9	2298.3
195	11	2292.4	2301.5
210	8	2288.3	2297.9
212	3	2287.8	2297.6
218	7	2288.9	2299.5
226	5	2290.6	2302.6
235	4	2290.7	2303.1
Average		2292.6	2299.9
STD		3.2	1.7

## 2.3 - Precision

### 2.3.1 - $\text{pH}_{15}$

The precision of the pH method was estimated using the analyses of 184 couples of samples corresponding to two different oceanographic bottles closed at the same depth at each station. **Figure VI-6** shows the absolute difference versus station number and pressure, and the frequency distribution in Junction of the difference intervals. The analysis of the histograms shows that 90% of the differences are lower than 0.005 units of  $\text{pH}_{15}$ . The mean absolute difference is 0.002 that in terms of percentage of difference represents 0.023%.



### 2.3.2 - Alkalinity

The precision of the alkalinity method was estimated using the analyses made to 59 couples of samples corresponding to two different oceanographic bottles closed at the same depth at each station. Figure VI-7 shows the absolute difference versus station number and pressure, and the frequency distribution in function of the difference intervals. The analysis of the histograms shows that 90% of the differences are lower than 2.7  $\mu\text{mol/kg}$ . The mean absolute difference is 1.2  $\mu\text{mol/kg}$  that in terms of percentage of difference represents 0.02%.

### 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 VI-5 appears the error transmission of pH<sub>15</sub> and alkalinity to pCO<sub>2</sub> and TIC. A variation of 0.002 -average value of duplicates- in pH<sub>15</sub> transmits 2.2  $\mu\text{atm}$  to pCO<sub>2</sub> (0.55%) and 0.8  $\mu\text{mol/kg}$  to TIC (0.04%). While a variation of 1.2  $\mu\text{mol/kg}$  -average value of duplicates- transmits 0.22  $\mu\text{atm}$  to pCO<sub>2</sub> (0.06%) and 1.2  $\mu\text{mol/kg}$  to TIC (0.05%).

Silicate and phosphate contribute to increase the total alkalinity (Millero, 1995), especially in deep waters when their concentrations are higher. Given that TIC is calculated using pH<sub>15</sub> and alkalinity, the effect of silicate and phosphate must be subtracted. This effect has not been taken into account in the calculation of the TIC that appears in the present data base. At any rate, the range expected to be corrected is 0 in surface and about 5  $\mu\text{mol/kg}$  in deep waters.

Table VI-5: 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.

ERROR TRANSMISSION OF pH <sub>15</sub> & pH <sub>15</sub> = 0.002 (duplicate bottles)		
pH <sub>15</sub>	pCO <sub>2</sub>	TIC
8.005	421.8	2189.5
8.003	424.0	2190.4
8.007	419.6	2188.7
Transmission	2.2	0.8

(S=34.957; T = 5.93; Alk = 2345)

ERROR TRANSMISSION OF ALKALINITY & Alk = 1.2 (duplicate bottles)		
Alk	pCO <sub>2</sub>	TIC
2345	421.8	2189.5
2343.8	421.6	2188.4
2346.2	422.0	2190.7
Transmission	0.22	1.2

(S = 34.957 ; T = 5.93 ; pH<sub>15</sub> = 8.005)



## 2.4 - Validation of results pH<sub>15</sub> and alkalinity

In order to verify the results of pH<sub>15</sub> and alkalinity between the first and the second leg of Cither 2 cruise, a comparison between stations 115 and 142 surveyed at the same geographical position is shown in [figure VI-8](#). It can be seen a good coherence between the profiles. The average difference is  $0.9 \pm 2.3$   $\mu\text{mol/kg}$  in alkalinity and  $0.005 \pm 0.006$  in pH.

With regard to the alkalinity, the comparison between station 148 of Cither 2 and station 18 of SAVE ([fig. VI-9](#)) shows that our results are slightly higher than those obtained 6 years ago. The average difference of all vertical profile is  $1.3 \pm 7.4$   $\mu\text{mol/kg}$  (0.06%). The higher differences were found in the first 100 db where our data are lower than SAVE data ( $18.5 \pm 3.2$   $\mu\text{mol/kg}$ , 0.77%). Beneath this pressure, the difference became lower  $3.6 \pm 2.9$   $\mu\text{mol/kg}$  (0.30%).

## 2.5 - References

- Culberson, C.H. (1981). Direct potentiometry in marine electrochemistry. In: Marine Electrochemistry. Ed. Whitfield and Jagner. J. Wiley and sons Ltd., 522 pp.
- Mehrbach, C., C.H. Culberson, L.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 (1987a). The pH measurements in seawater on NBS scale. *Mar. Chem.*, 21, 315-327.
- Pérez, F.F. and F. Fraga (1987b). 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 CARBONATE SYSTEM MEASUREMENTS

(Aida F. Ríos\*, Linda S. Bingler\*\*, Gabriel Rosón , Linda Arlen )

\*Instituto de Investigaciones Marinas (11M). Vigo. (CSIC)

\*\*Battelle Pacific Northwest Laboratories

Dep. Física Aplicada. Universidad de Vigo

United States Department of Commerce NOAA/NMFS

A cooperative effort between the alkalinity/pH team and the total inorganic carbon team was initiated to compare reference material between CO<sub>2</sub> parameter instrumentation. The alkalinity/pH team analyzed Dickson reference materials while the TIC team analyzed standards made by the alkalinity/pH team. Results appear in [Table VI-4](#).

[Figure VI-10](#) shows the difference between TIC measured and TIC calculated using the Mehrbach equations. The mean difference obtained is  $4.6 \pm 5.5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ . Using the new constants of Roy et al. (1993) the mean difference is  $6.5 \pm 5.5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ . This difference seems to be due, as Bradshaw and Brewer (1988) have suggested, to the unknown organic acids or "dirty acids". Probably these unknown organic acids could be humic acids. Dissolved organic carbon have been also analyzed at seven levels of depth in eight stations during WOCE section A17 cruise. The mean values obtained was  $78 \pm 13 \text{ mM}$  (Section 5).  $\pm$  The difference found between measured and calculated TIC could be explained by the presence of the humic acids (Esteves and Duarte, submitted).

A comparative study of TIC between station 2 10 of Cither 2 and station 22 of TTO ([fig. VI-11](#)) shows that our results are higher than those analyzed 11 years ago. The average difference of all profile between TIC (TTO) and TIC measured (Cither 2) is  $4.0 \pm 11.9 \mu\text{mol/kg}$  (0.18%), while the difference between TIC (TTO) and TIC calculated (Cither 2) is  $9.6 \pm 11.7 \mu\text{mol/kg}$  (0.44%). The average difference of this profile between TIC measured and TIC calculated in Cither 2 maintains the same value reported before ( $4.9 \pm 2.8 \mu\text{mol/kg}$ ). Considering only the pressures higher than 4000 db, the difference became lower for TIC calculated:  $1.1 \pm 8.3 \mu\text{Mol/kg}$  (0.05%) and slightly higher and with opposite sign for TIC measured:  $-5.3 \pm 9.4 \mu\text{mol/kg}$  (0.24%). On the basis of the results the TIC data are rather coherent with those obtained 11 years before.

#### 3.1 - References

Bradshaw, A.L. and P.G. Brewer (1988). High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 2. Measurements on standard solutions. *Marine Chemistry*, 24, 155-162.

Esteves, V.I. and A.C. Duarte. Speciation of dissolved organic carbon in the North Atlantic Ocean: Preliminary results.

Roy, R.N., L.N. Roy, K.M. Vogel, C. Porter-Moore, T. Pearson, C.E. Good, F.J. Millero, D.M. Campbell (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Mar. Chem.*, 44, 249-267.

#### 4. - SURFACE pCO<sub>2</sub>

(Aida F. Ríos\* and Gabriel Rosón\*\*)

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

\*\* Dep. Física Aplicada. Universidad de Vigo

##### 4.1 - Calculation and distribution of surface pCO<sub>2</sub>

The pCO<sub>2</sub> in surface was calculated from alkalinity and pH using published equations for the oceanic carbon system (Mehnbach et al., 1973 ; Weiss, 1974). All the results are given in  $\mu\text{atm}$ . The **figure VI-12** shows the distribution the pCO<sub>2</sub> in surface along the track of the Cither 2 cruise. The mean partial pressure of CO<sub>2</sub> in the atmosphere given by Keeling et al. (1995) for the year 1994 is 357.7 ( $\mu\text{atm}$ ) being also represented in the **figure VI-12**. The pCO<sub>2</sub> in surface increases until station 94. The values are rather constants between stations 94 and 190 and, after this station the values decrease. The stations further to the south (stations 3 to 75) show pCO<sub>2</sub> values lower than pCO<sub>2</sub> in the atmosphere which means that this zone is a potential sink for atmospheric CO<sub>2</sub>.

##### 4.2 - Validation of results

In order to validate our surface pCO<sub>2</sub> results we have compared our data in function of the temperature with those collected in Focal 2, 4, 6 and 8 cruises (Andrié et al., 1986). Stations located along 35°W between 5°N and 5°S were compared. The **figure VI-13** shows surface pCO<sub>2</sub> versus temperature of 220 stations (Cither 2) and 76 stations (Focal 2, 4, 6 and 8). The values obtained during Cither 2 at higher temperatures, close to the equatorial zone, and in general higher than the atmospheric pCO<sub>2</sub> (357.7  $\mu\text{atm}$ ) and in agreement with the data of the four Focal cruises that even shown lower values. It is interesting to note that during the Focal cruises carried out between 1982 and 1984, the atmospheric pCO<sub>2</sub> values was between 330.6 and 334.6 (Andrié et al., 1986). Therefore also in these cruises the equatorial surface pCO<sub>2</sub> showed higher values than atmospheric pCO<sub>2</sub>.

##### 4.3 - References

- Andrié, C., C. Oudot, C. Genthon and L. Merlivat (1986). CO<sub>2</sub> fluxes in the Tropical Atlantic during FOCAL cruises. *Journal of Geophysical Research*, 91, 11741-11755.
- 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, L.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.
- 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 MEASUREMENTS

(Xosé Antón Alvarez-Salgado\*)

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

### 5.1 - Equipment and Technique

Selected samples for the determination of Total Organic Carbon (TOC) were taken at 7 depths in 8 stations along the north-south section. Pyrex 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 water. Unfiltered samples were collected directly, after rinsing the bottles three times. Immediately after sampling, samples were acidified to pH~2 by adding 0.5 ml of a 2.5N hydrochloric acid solution, covered up with parafilm below tie top, and stored in the darkness.

Samples were analysed in the laboratory after ~6 months. The new High Temperature catalytic Oxidation (HTCO) technique was used, which involves direct injection of the decarbonated sample onto a 0.5% platinum over alumina catalyst at 680°C, under an atmosphere of high purity air, flowing at 150 ml/min, 5 bars pressure. Quantitatively produced CO<sub>2</sub> gas is measured using a Non-Dispersive Infra-Red (NDIR) detector and the resulting area estimated with a peak integrator. Analyses were performed in a commercially available Shimadzu TOC-5000.

Intense bubbling of high purity air throughout the sample for half an hour allows complete decarbonation. At least 3 to 5 injections are needed for precise measurements. As a typical injection cycle takes ~4 minutes, each sample requires between 12 and 20 minutes for completion.

### 5.2 - Calibration

Potassium Hydrogen Phthalate (KHP) was used for calibrating the system. A concentrated standard of KHP (200 mM of carbon) was prepared in UV irradiated Milli-Q plus water and preserved in the darkness at 4°C. A 2-points calibration (0 µM-C and 200 µM-C) was performed every 20 sample with freshly prepared running standards.

TOC in Milli-Q plus water has been assumed to be zero. Consequently the area of UV Milli-Q water is the system blank and subtracted to all samples. This area never represents more than 10-15 µM. Measurements made with the high sensibility catalyst produced values lower than 1 µM.

### 5.3 - Precision

The coefficient of variation (C.V.) of the peak areas for the 3 to 5 replicates of each sample was ~2-4%, i.e., the precision can be estimated as about 1 and 4 µM. The C.V. for the whole set of measurements of the 200 µM KHP standard (n = 20) was 1.8%. The precision usually reported for both wet chemical oxidation and high temperature catalytic oxidation methods ranges between 1.5 and 5 µM (Williams, 1992).

#### 5.4 - Distribution of TOC and validation of results

Figure VI-14 shows the profiles of TOC for the eight stations occupied. Surface water has an averaged TOC concentration of  $78 \pm 13 \mu\text{M}$ , ranging between 56 and 98  $\mu\text{M}$  and showing a gradual increase from South to North. TOC concentration decreases with depth up to 400 db. From there to the bottom TOC remains almost constant, ranging between 50 and 57  $\mu\text{M}$ .

Our values are similar to those recently obtained by Thomas et al. (1995) in the Equatorial Atlantic, using the same technique. These values are close to those previously obtained using the traditional wet oxidation methods and very far away from the higher values reported by Sugimura and Suzuki (1988), Suzuki et al. (1992) and Martin and Fitzwater (1992).

#### 5.5 - References

- Martin, J.H. and S. Fitzwater (1992). Dissolved organic carbon in the Atlantic, Southern and Pacific Ocean. *Nature*, 356: 699-700.
- Sugimura, Y. and Y. Suzuki, (1988). A high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of liquid sample. *Mar. Chem.*, 24, 105 -13.
- Suzuki, Y., E. Tanone and T. Itoh (1992). High temperature catalytic oxidation method for dissolved organic carbon determination in seawater - examination and improvement. *Deep-Sea Res.*, 39, 185-198.
- Thomas, C., G. Cauwet and J.-F. Minster (1995). Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean. *Mar. Chem*, 49: 155-169.
- Williams, P.M. (1992). Measurement of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. *Oceanography*, 5, 107-116.
- Williams, P.J. leB. (1995). Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate material and the consequential effect on net C/ assimilation ratios. *Marine Chemistry*, 5, 107-116.

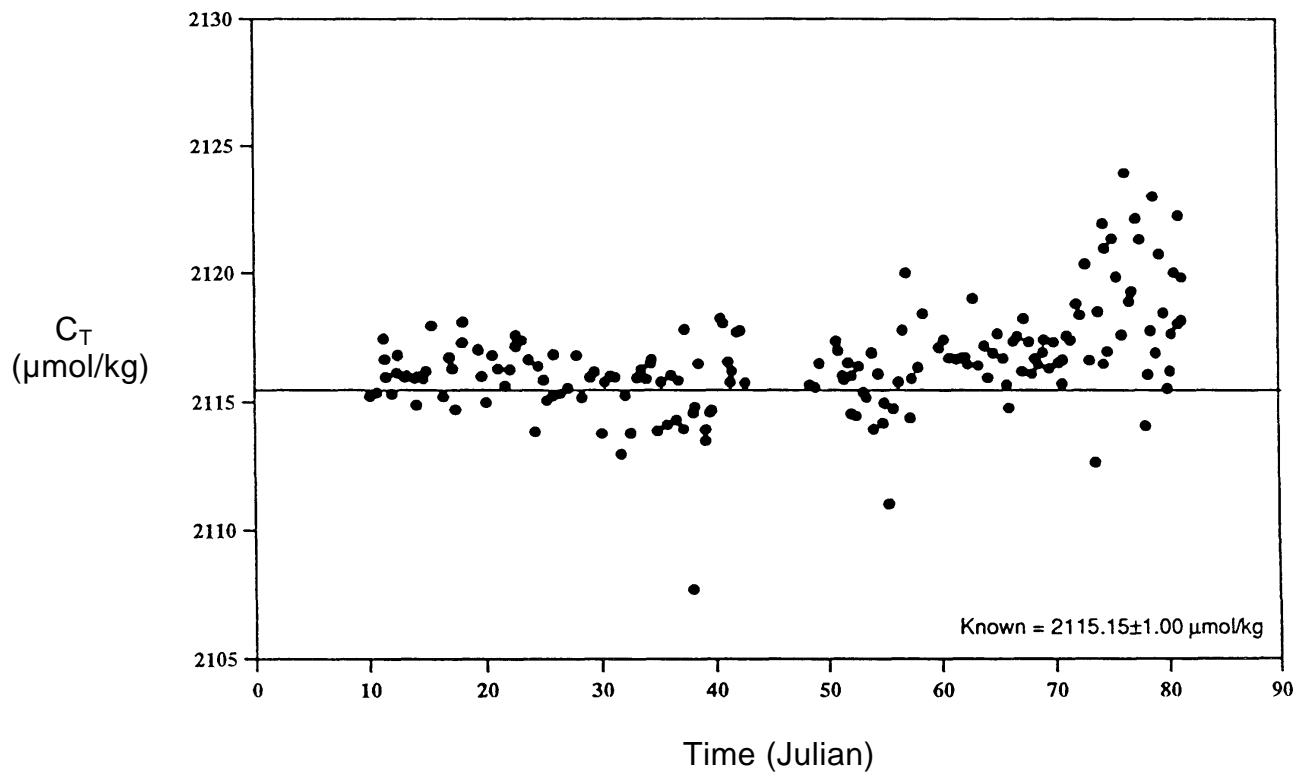


Figure VI-1: Certified Reference Material results for  $C_T$  vs time.

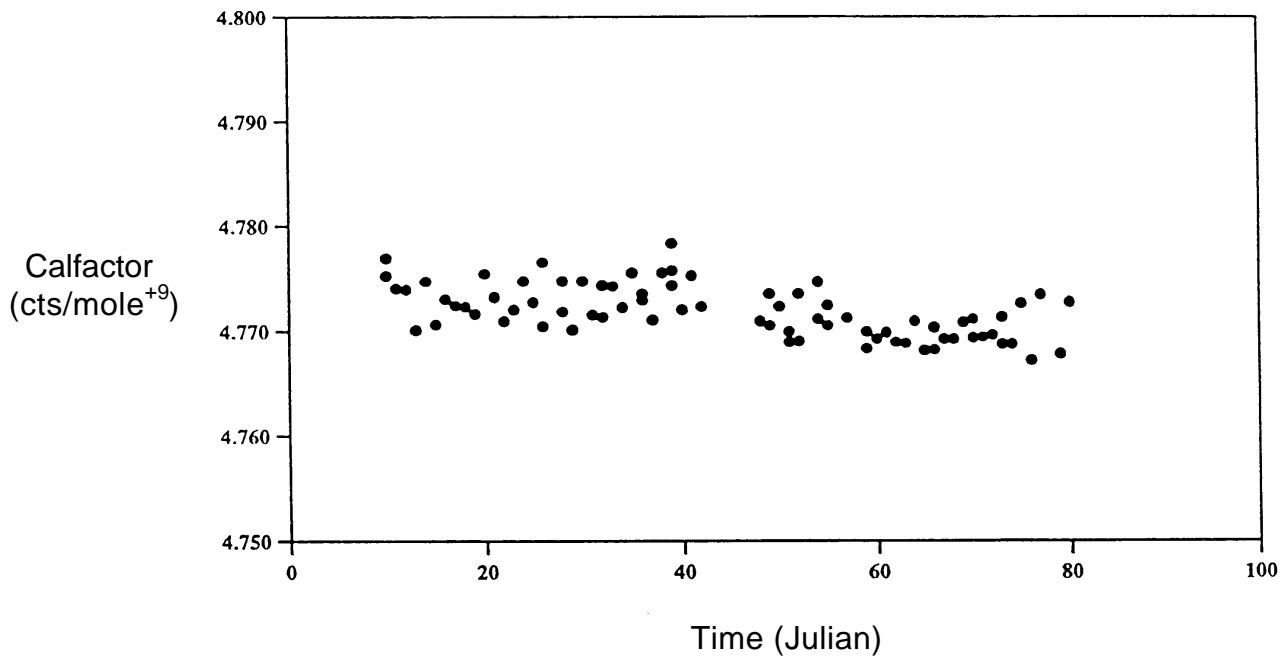


Figure VI-2: Gas sample loop calibration results (averaged per cell; used to calculate  $C_T$ ) vs time

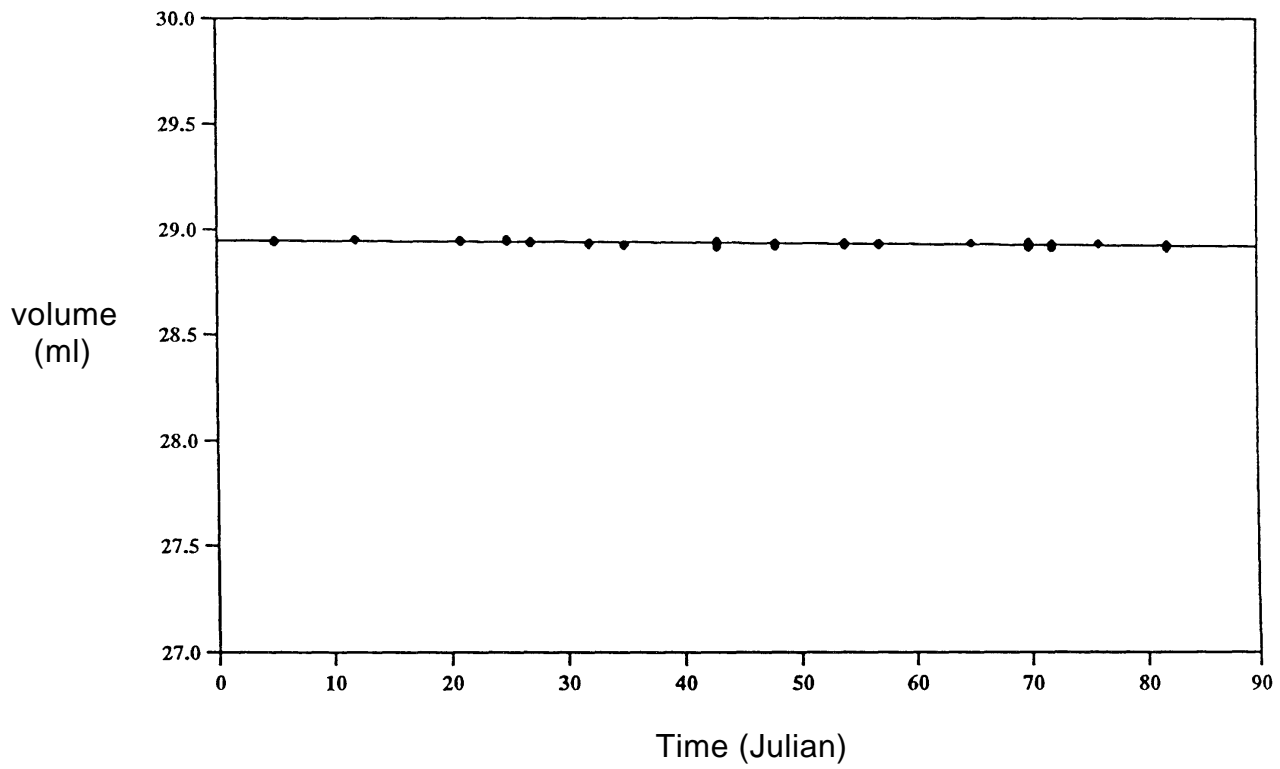


Figure VI-3: C<sub>T</sub> pipette calibrations vs time.



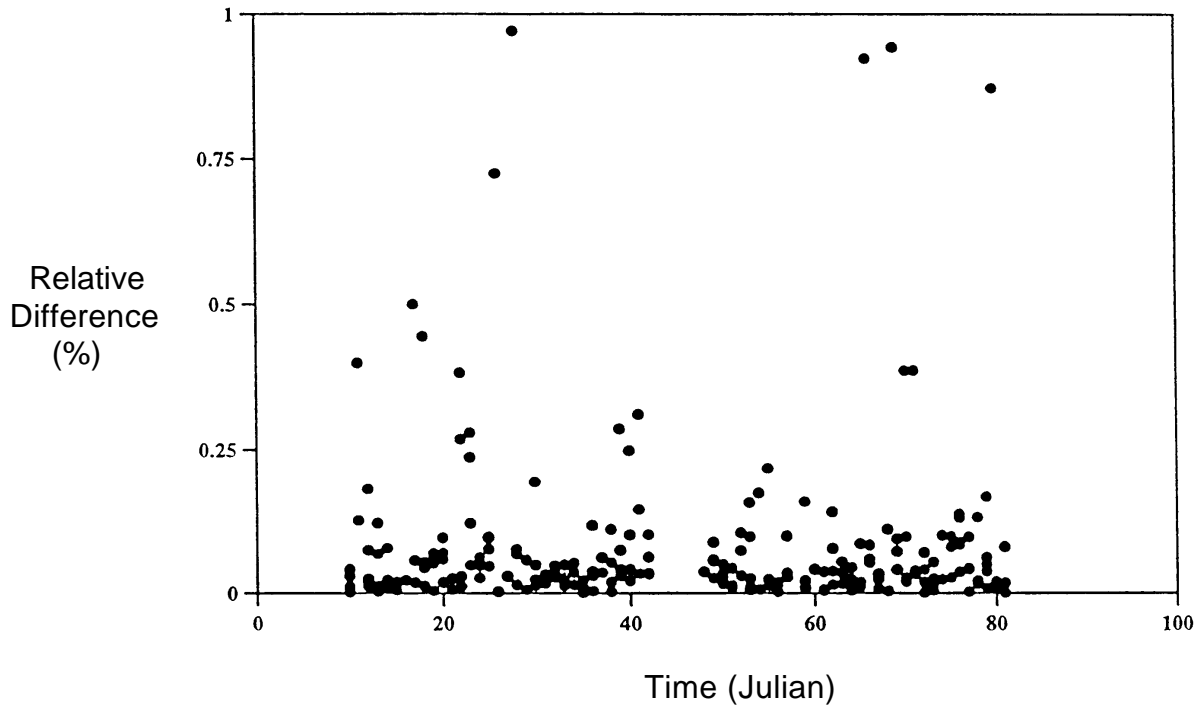


Figure VI-4: Percent difference Of  $C_T$  duplicate results vs time.

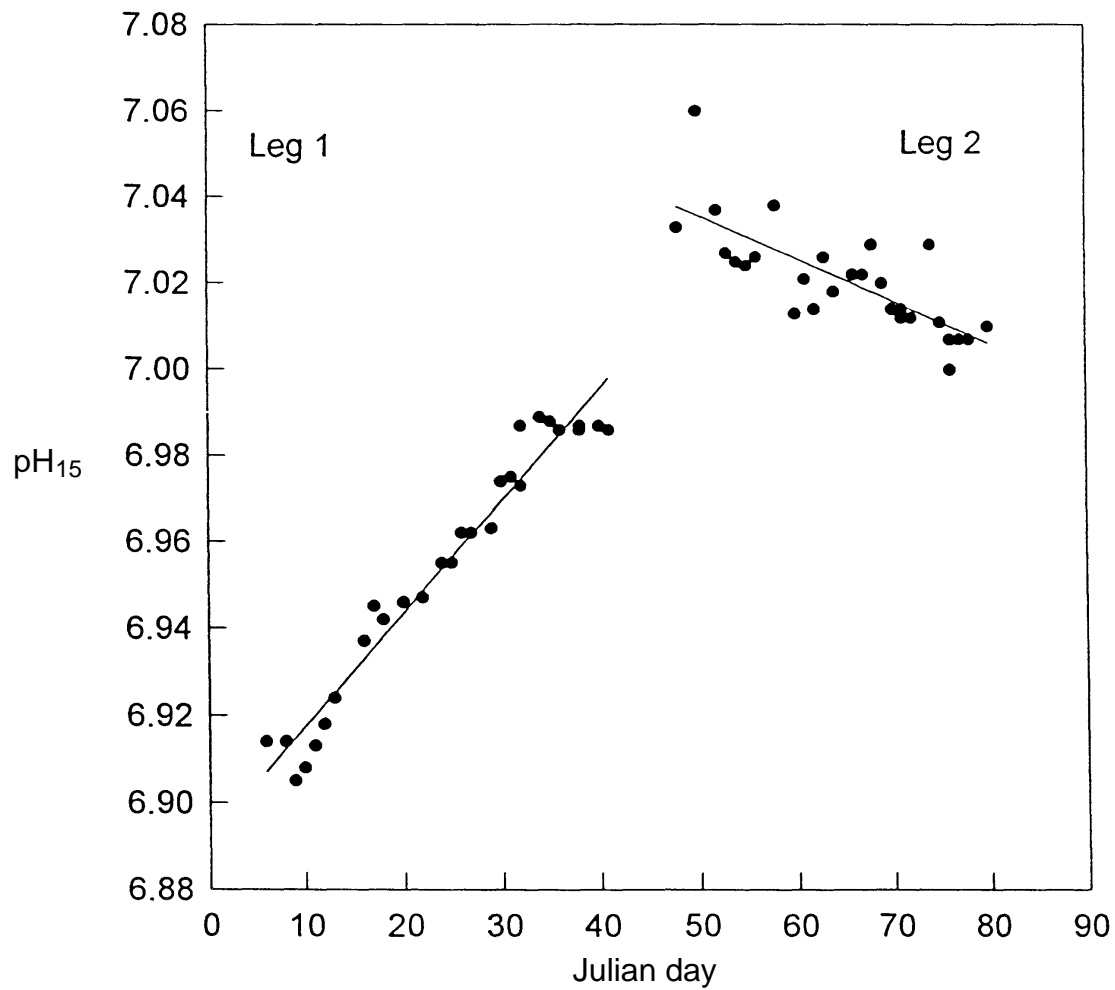


Figure VI-5: Results for pH<sub>15</sub> at zero potential at each calibration vs time.

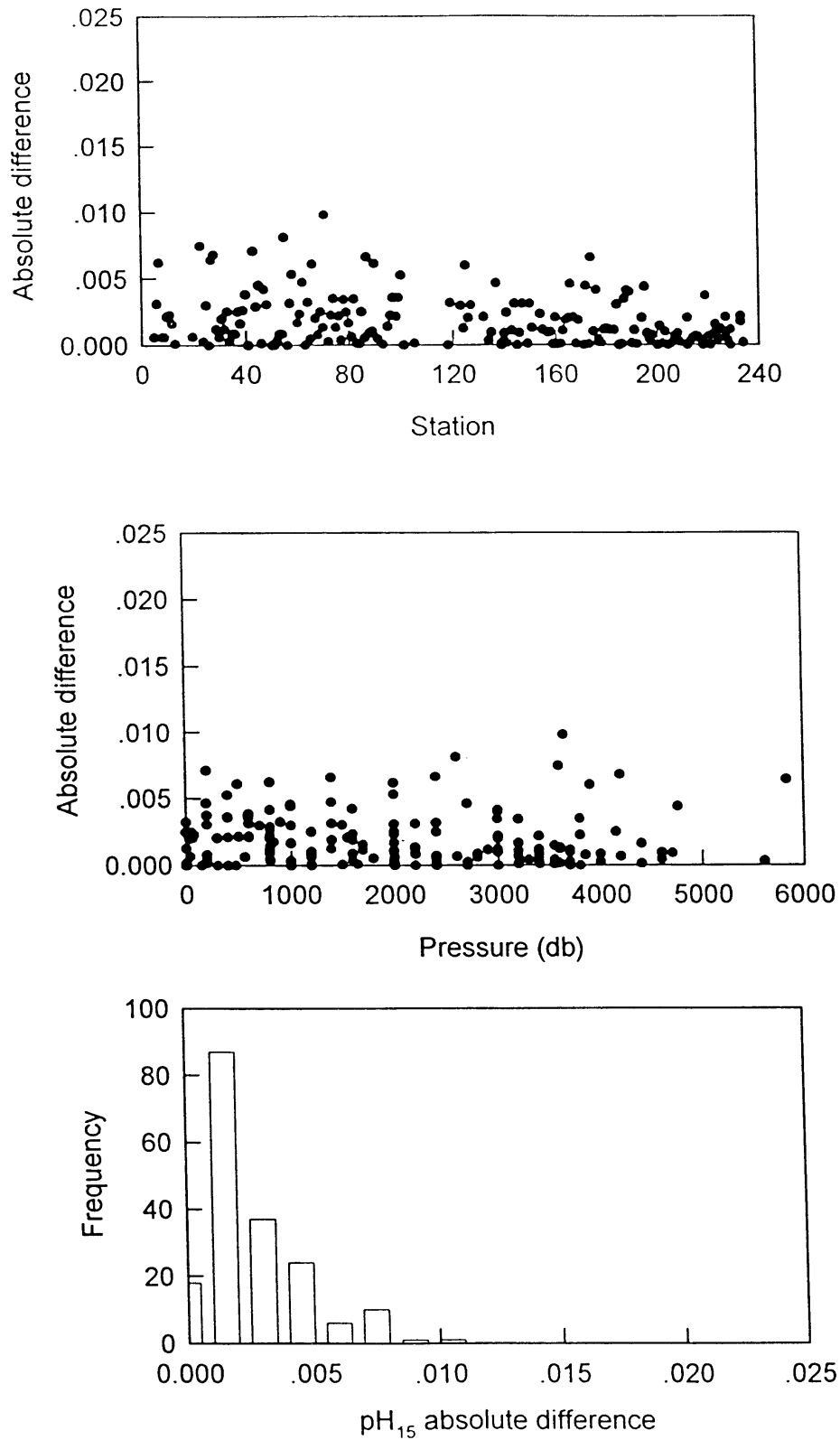


Figure VI-6: Absolute difference of pH duplicate results versus:  
(a) station number,  
(b) pressure,  
(c) frequency distribution in function of difference intervals.

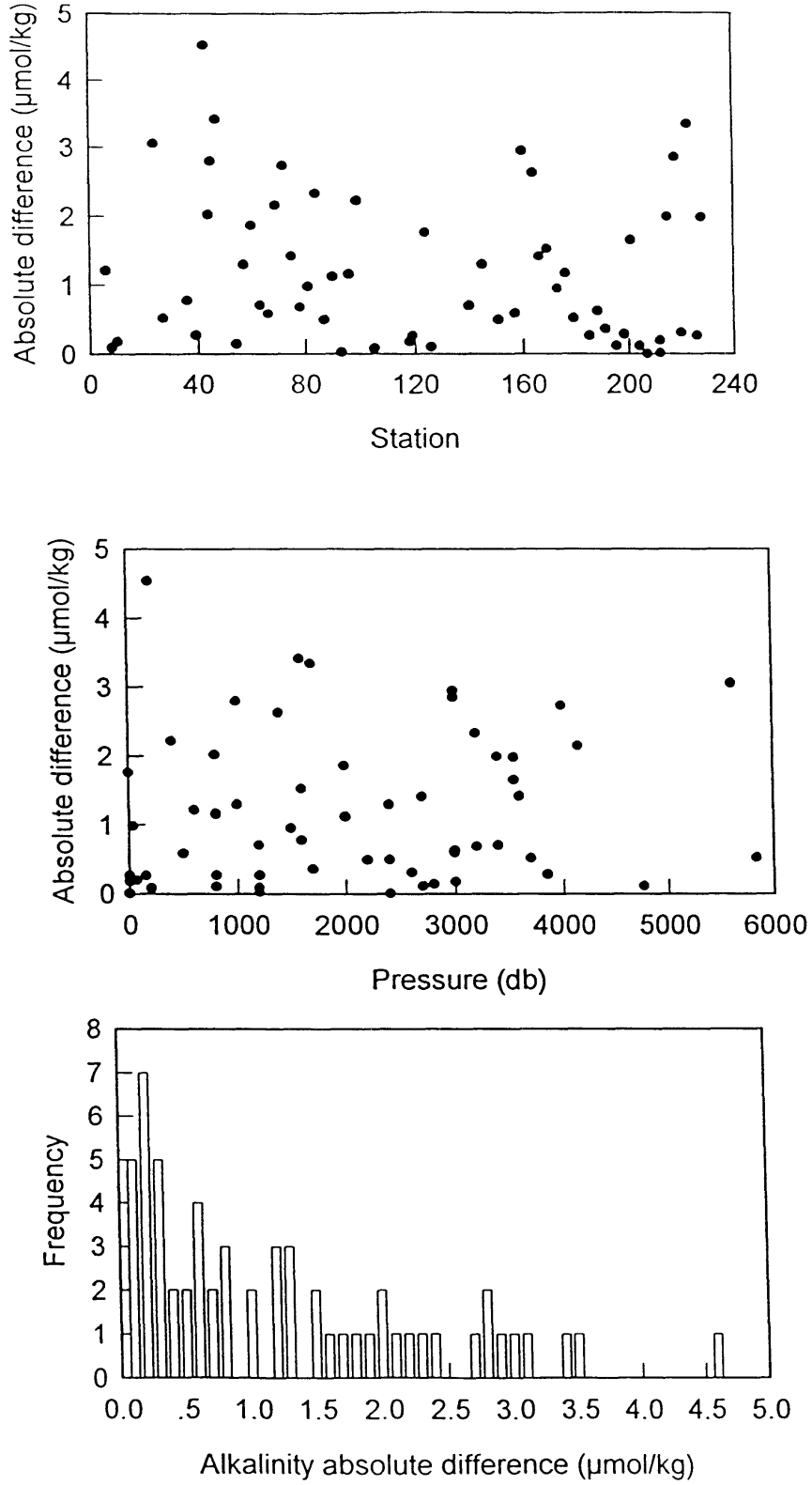


Figure VI-7: Absolute difference of Alkalinity results versus:  
(a) station number,  
(b) pressure,  
(c) frequency distribution in function of difference intervals.

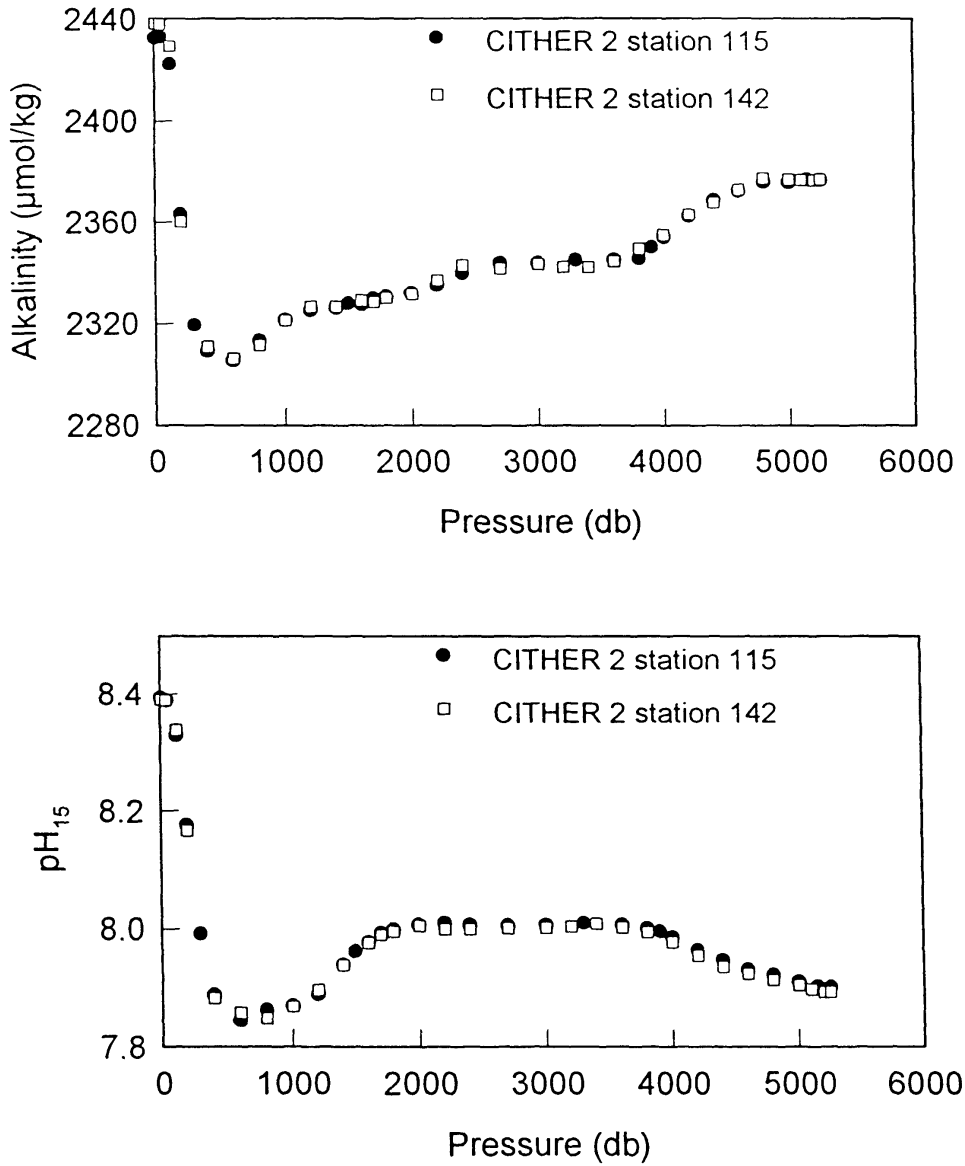


Figure VI-8: Comparison of vertical distributions of pH<sub>15</sub> and alkalinity between stations 115 and 142 surveyed at the same geographical position.

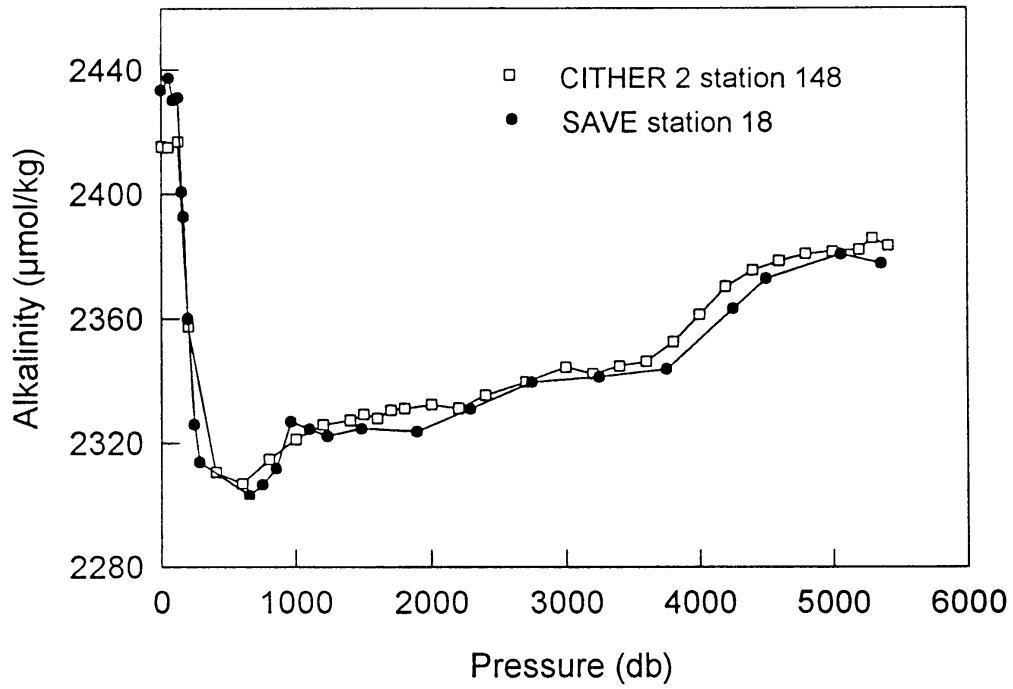


Figure VI-9: Comparison of vertical distributions of alkalinity between Cither 2 (station 148) and SAVE (station 18) surveyed at the same geographical position.

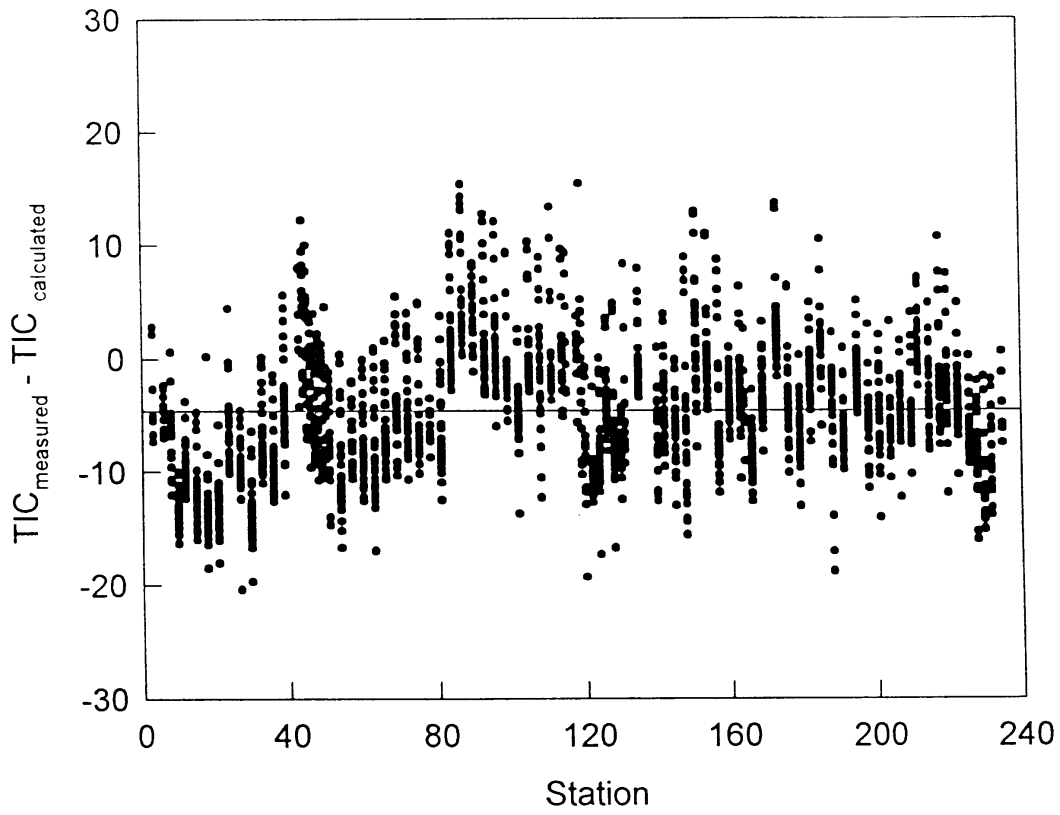


Figure VI-10: Internal consistency Of  $CO_2$  parameter measurements plotted as difference between TIC measured and TIC calculated.

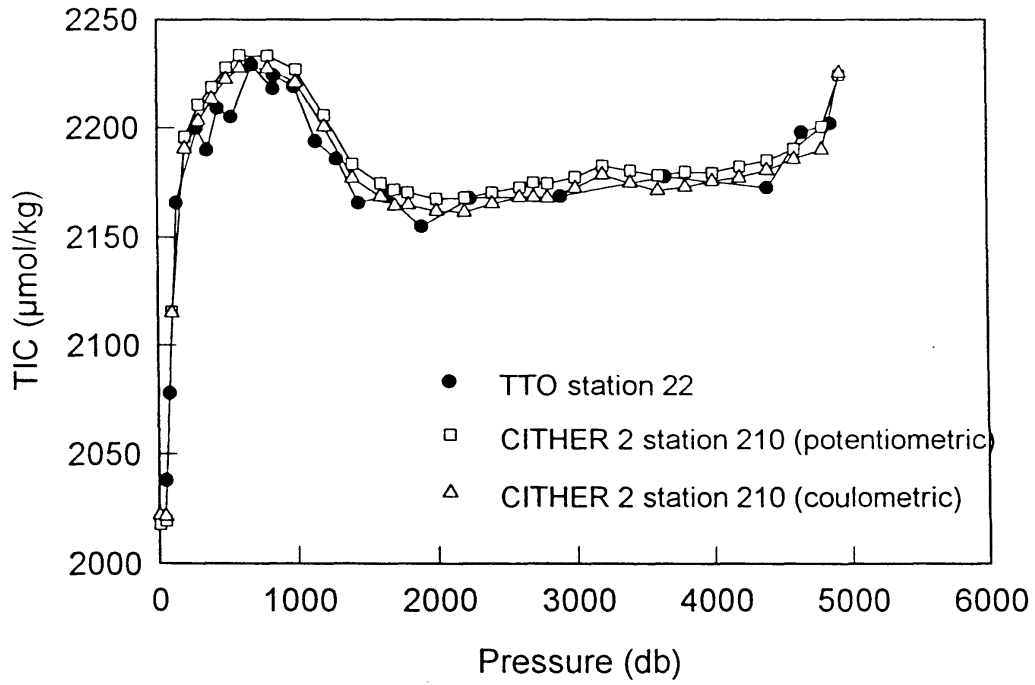


Figure VI-11: Comparison of vertical distributions of TIC between Cither 2 (station 220) and TTO (station 22) surveyed at the same geographical position.



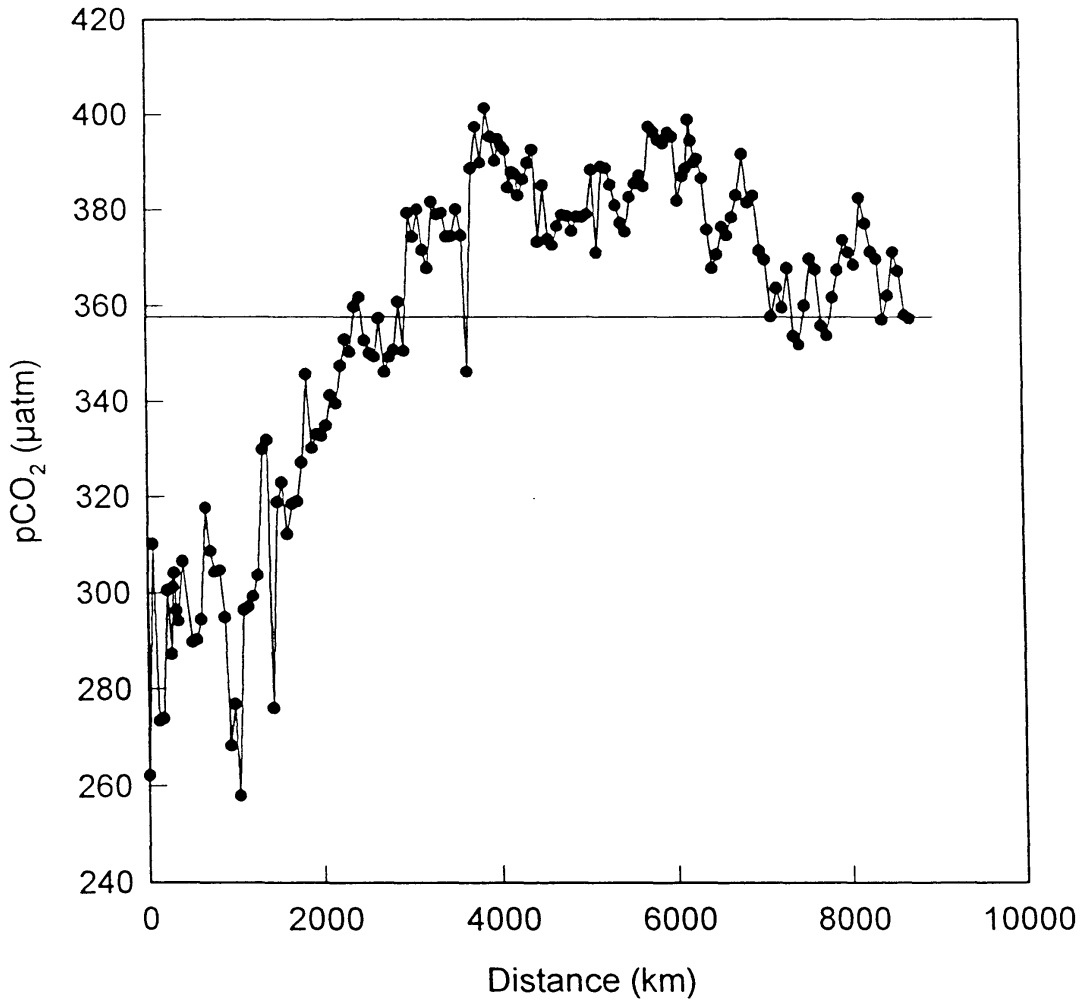


Figure VI-12: Distribution of surface pCO<sub>2</sub> along the main section. The straight line at 357.7 is the atmospheric pCO<sub>2</sub> for 1994 according to Keeling et al.(1995).

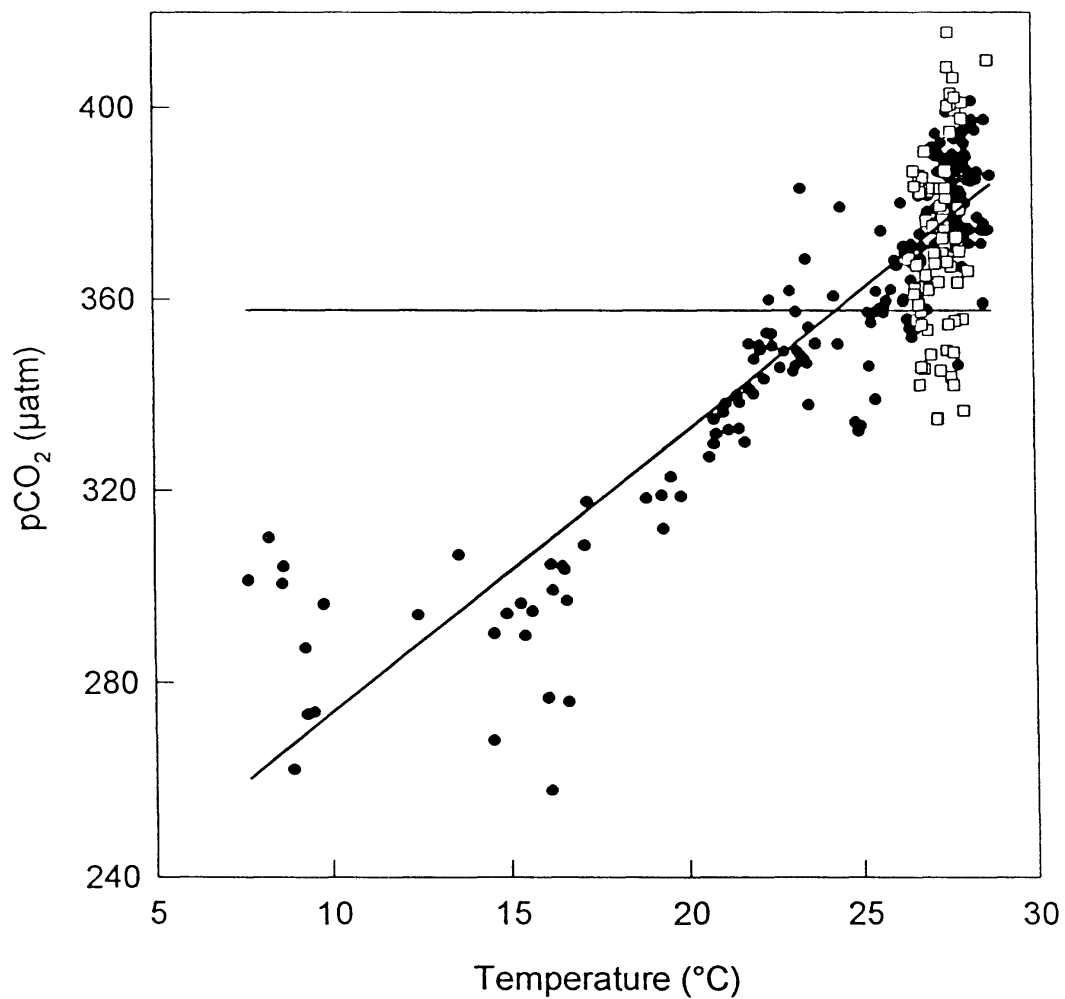


Figure VI-13: Surface pCO<sub>2</sub> versus temperature. Dots represent CITHER 2 stations, white squares are FOCAL stations.

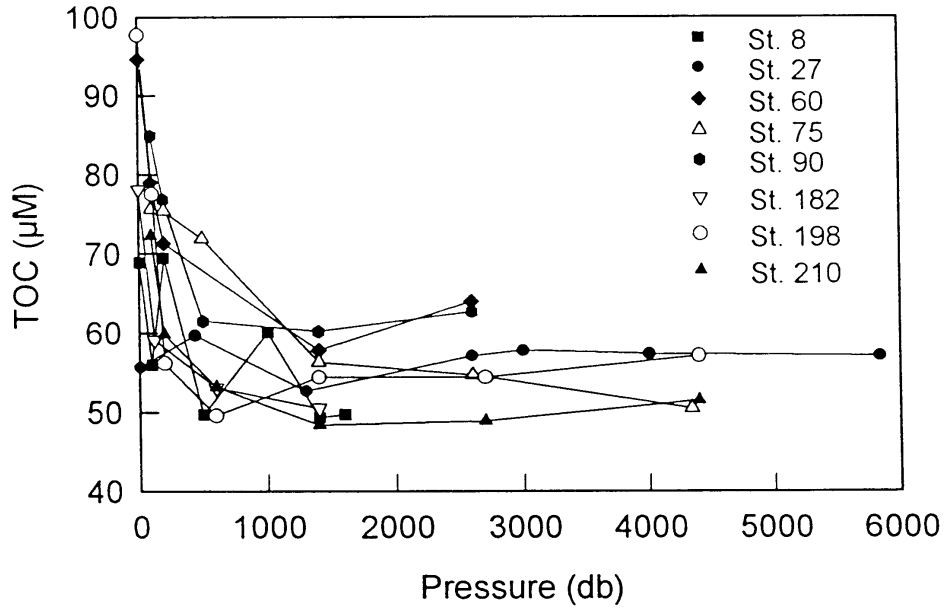


Figure VI-14: Vertical distributions of Total Organic Carbon in the eight stations analyzed.

## **Acknowledgments**

Despite some problems encountered during that cruise (weather, wire, etc.), CITHER 2 has been a total success. All the objectives of the program have been reached in terms of spatial coverage, types of measurements and data quality. Obviously, those results should have not been obtained without the very efficient help and the availability of every member of the crew. The work has always been done in a very constructive and nice atmosphere. Moreover, some work on the ship was needed before the beginning of the cruise (concerning the CTD lab or the electrical alimentation). Everything was done when we arrived at Montevideo, and without those modifications, the cruise would have been much more difficult: we thank the technical team who has done that very useful work. During the first leg, the role of the captain Ian Young and of the first mate Louis Mello were crucial. Moreover, the science officer Bruce Francis (and his team) must be more specifically thanked. He has made a fantastic job during the whole cruise: with kindness and efficiency, he has always been present to help us as soon as we were facing a problem. Finally, that program could not have been possible without Michael Rawson, who has received us when the "Maurice Ewing" was in Florida to understand our needs and make the modifications needed on the ship, and who has been obliged to deal with extremely difficult administrative problems.

## Data Quality Evaluation: CTD/Salinity/Oxygen: A17C [Leg 1]

(Robert C. Millard)

2002.JAN.02

The cruise track of WOCE line A17C is a South to North section from the Falkland Islands paralleling the South American coast between 52 °S and 15 °S. A17C ends in Brazil as indicated in the track plot shown in [figure 1](#). The position data of [figure 1](#) is from the station summary file and 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. The Argentine Basin is crossed between stations 10 and 40.

The CTD salinity and oxygen data of the individual 2-decibar profiles are compared with one another and are also compared with the “good” up cast bottle file water sample salinity and oxygen data. There are no CTD observations in the bottle file except for pressure. [Figure 2a](#) is an over plot of all good PI CTD and bottle file salinities. The solid lines are 2-decibar down casts (up cast CTD salinity data is missing) and (+) are bottle salinities. The 2-decibar CTD salinity data appears consistent among profiles and looks 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 a hint that a few deep bottle salts might be high. [Figure 3a](#) shows an overall plot of good CTD and bottle file oxygen data. A problem can be seen with the 2-decibar near surface oxygen values for stations 36 (>300 uM/kg @ 18C), 58, 77 and 112 (>240 @ 27C). The near surface CTD oxygen values of these four stations are anomalously high compared to neighboring stations and need to be flagged as questionable in the 2-decibar data 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 questionable bottle oxygen values (+) that lay outside of the envelope of oxygen data (both CTD & bottle) in the deepwater.

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 was used throughout the cruise. The average RMS salinity noise for all deep (4000 decibar) stations is 0.00039 psu with a minimum salinity noise estimate of 0.00033 psu at station 21. The RMS salinity noise estimate is 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 0.18 uM/kg and a minimum oxygen noise estimate of 0.14 uM/kg at station 13. This compares with values ranging from 0.10 uM/kg to 0.20 uM/kg for other WOCE cruises examined.

Plots comparing the difference of the up cast water sample salinities and the pressure interpolated 2-decibar down profile salinities are shown in [figure 4a-c](#). All bottle water sample salinity values are flagged as either good or missing (there are 13 of the 3404 bottle observations flagged = 5) in the water sample file. Because only the down cast salinity comparisons are available, a higher than usual scatter is observed in the mean deep salinity differences of 0.0049 psu versus a more typical 0.002 psu is shown in [figure 4b](#). The lower panel, [figure 4c](#) suggests that the CTD salinity is lower than the bottle salts in the deepest part of the water column below 5000 decibars. Panel 4b shows the mean salinity difference below 1500 decibars (solid black curve) and indicates that the down cast 2-decibar CTD salinity is generally well matched to the deep bottles salts. Histograms of salinity differences for various deep intervals are shown in [figure 5 a-f](#). [Figure 5](#) suggests that the CTD salinity may be slightly fresher than the water sample salts at all pressures. The calculated mean salinity difference ( $D_s = (CTD-WS)$ ) at all depths equals - 0.0012 psu.

The upper panel of [figure 6](#) is the difference of all good water sample oxygen values compared with the down profile CTD oxygen data interpolated to the bottle stop pressures. All of the water sample oxygen values are flagged either as good or missing (38 of a total of 3404 are flagged either 5 or 9) in the water sample file. The center panel plots the oxygen differences for  $P > 1500$  decibars (black line equals station mean) and shows the deep water CTD oxygen to be pretty well matched to the water sample oxygen values across all stations with a tight standard deviation of 1.9  $\mu\text{M}/\text{kg}$ . The lower panel suggests that down cast CTD oxygen matches the bottle oxygen values well at all depths. Examining histograms of oxygen differences ( $D_{ox} = CTD-WS$ ) for various deep intervals as shown in [figure 7 a-f](#) suggests that the CTD oxygen values may be slightly low in the 1500:3000 and 4500:6000 decibar pressure intervals and perhaps the CTD oxygen is slightly high in the 3000:4500 decibar pressure interval.

A problem with the near surface 2-decibar oxygen values was noted earlier in conjunction with [figure 3a](#). Plots of oxygen versus pressure for stations 36, & 112 along with adjacent oxygen profiles are shown in [figures 8a & b](#). Additionally stations 58 and 77 indicate excessive near surface oxygen values when compared to neighboring stations and also stations 87, 90, 94, 95, 104, 105, & 106 appear to have low surface oxygen values. These CTD oxygen data need further examination and probably should be flagged as questionable in the 2-decibar files.

### **Comparison of Intersecting WOCE sections**

To check and validate the salinity and oxygen data from WOCE line A17C against other WOCE sections, bottle salinity and oxygen data from 2 intersecting WOCE cruises A11 & A10 are compared with corresponding A17C stations at crossover stations found around latitudes 45 S, and 28S. A comparison of the water sample salinities of WOCE lines A11 [45 S] and A10 [28 S] (black squares) are plotted along with neighboring stations of WOCE line A17C at corresponding geographic locations in [figures 9a](#) and [9b](#). The water sample salinities values for both A11 and A10 closely match the bottle and CTD salinities values of at section crossovers with A17C and the bottler salinities of A11 match the CTD salinity of A17C more closely that does the A17C bottle salinities.

## Comparisons of intersecting WOCE sections for Oxygen

The oxygen data from two intersecting WOCE sections A10 (28 S) and A11 (45S) are compared at crossover stations to WOCE line A17C. The water sample oxygen values for A10 and A11 match the bottle and CTD oxygen values of A17C to better than 2 uM/kg as shown in the theta/oxygen plots of [figures 10a](#) and [10b](#).

## Stability tests

A list of the density instabilities is displayed in [Figure 11](#) with a list of values following. All of the density inversions are in the upper water column in regions of higher temperature gradient and likely due to sensor lag mismatches between temperature and conductivity. The number of questionable observations found is small compared to other cruises examined.

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

The A17C water sample data file is combined with A17N in a single bottle file A17hy.txt. The up cast CTD temperature, salinity and oxygen values are missing from all observations in the bottle file. The lack of CTD temperature seems odd since potential temperature is available and presumably derived from the up cast CTD temperature. The lack of up cast CTD salinity and oxygen values complicated checking the bottle values of these parameters. The bottle salinity and oxygen data at depths greater than 3000 decibars was screened against the down cast CTD values at bottle pressures and any differences in salinity exceeding  $|Ds| \Rightarrow 0.01$  psu and  $Dox \Rightarrow 4.35$  uM/kg flagged in a second DQE quality word (Q2) added in the new bottle file A17NC.HYD (also a combination of bottle data from A17C and A17N) to indicate changes to the (Q1) Quality word. The water sample salinity and oxygen values at less than 3000 decibars were checked against a very coarse edit criteria of  $|Ds| < .7$  psu and  $|Dox| < 30$  uM/kg which all observations of A17C passed. The bottle levels in which the water sample salinity and oxygen data flags differ from the PI's Q1 are listed below also in file A17Cx.chg:

**Salinity Q2 changes:**

The information below is duplicated in an ASCII file A17Cx.CHG. Note that I have added interpolated down cast CTD salinity and oxygen values to the listings below and also A17Cx.chg.

<b>Dsg/dp = -0.01kg/m3/dbar</b>			
<b>Dsg/dp</b>	<b>Sta#</b>	<b>P_dbar</b>	<b>Salinity</b>
-0.0130	1	2000	34.6840
-0.0162	20	100	35.2650
-0.0448	33	166	35.0340
-0.0146	37	144	35.2990

<b>Dsg/dp = -0.0075kg/m3/dbar</b>			
<b>Dsg/dp</b>	<b>Sta#</b>	<b>P_dbar</b>	<b>Salinity</b>
-0.0130	1	2000	34.6840
-0.0162	20	100	35.2650
-0.0079	21	50	34.1240
-0.0092	27	278	34.2030
-0.0448	33	166	35.0340
-0.0098	33	306	34.9450
-0.0146	37	144	35.2990
-0.0077	52	562	34.4170



**Salinity Q2 changes:**

Changed WS Salts flags ds> 0.01 psu for pw > 3000 dbars; change qsw to "3" = ??

XXXXX: note CTD salt added from down cast

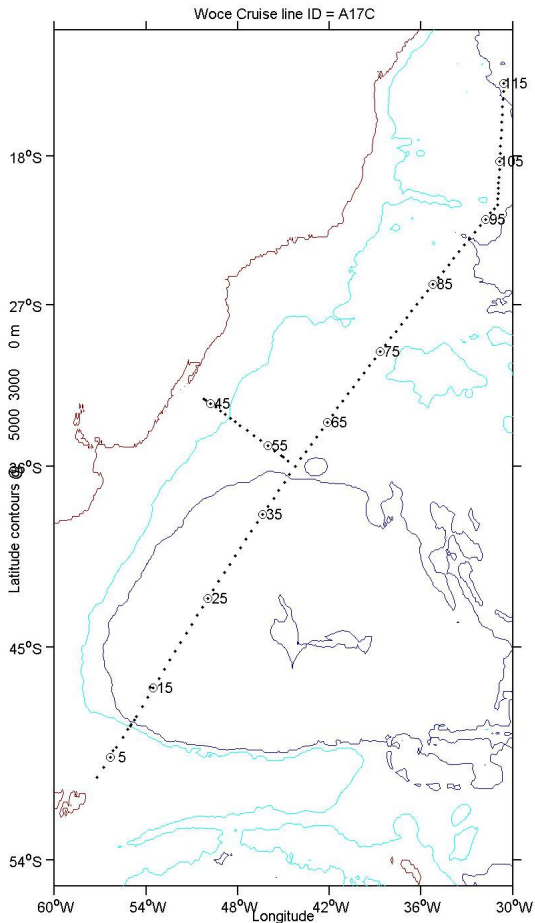
			*****	DBAR	ITS-90	PSS-78	UMOL/KG	DEG C	PSS-78	UMOL/KG U		
			*****			*****	*****		*****	***** *		
25	1	11	11	3800.1	-9.0000	34.7330	-9.0	0.9640	34.7460	208.8	55522	55532
37	1	5	5	4399.8	-9.0000	34.6820	-9.0	0.0630	34.6700	219.3	55522	55532
38	1	11	11	3199.6	-9.0000	34.9050	-9.0	2.1700	34.8580	-9.0	55525	55535
52	1	8	8	3000.3	-9.0000	34.8510	-9.0	2.0020	34.8330	-9.0	55525	55535
54	1	7	7	3599.2	-9.0000	34.7500	-9.0	1.1710	34.7740	218.3	55522	55532
57	1	10	10	3197.5	-9.0000	34.7320	-9.0	1.3090	34.7180	196.2	55522	55532
58	1	1	1	4910.3	-9.0000	34.6740	-9.0	-0.1420	34.6890	222.6	55522	55532
59	1	9	9	3298.4	-9.0000	34.8030	-9.0	1.7640	34.8140	221.8	55522	55532
64	1	6	6	3599.1	-9.0000	34.7870	-9.0	1.4930	34.8100	230.4	55522	55532
81	1	6	6	3799.4	-9.0000	34.8370	-9.0	1.5200	34.8230	242.0	55522	55532
102	1	6	6	3997.7	-9.0000	34.8290	-9.0	1.4720	34.8040	241.7	55522	55532

**Oxygen Q2 changes:**

Changed WS oxygen flags dox > 4.35 Um/kg for pw > 3000 dbars; change qoxw to "3" = ??

XXXXX: note CTD oxygen added from down cast

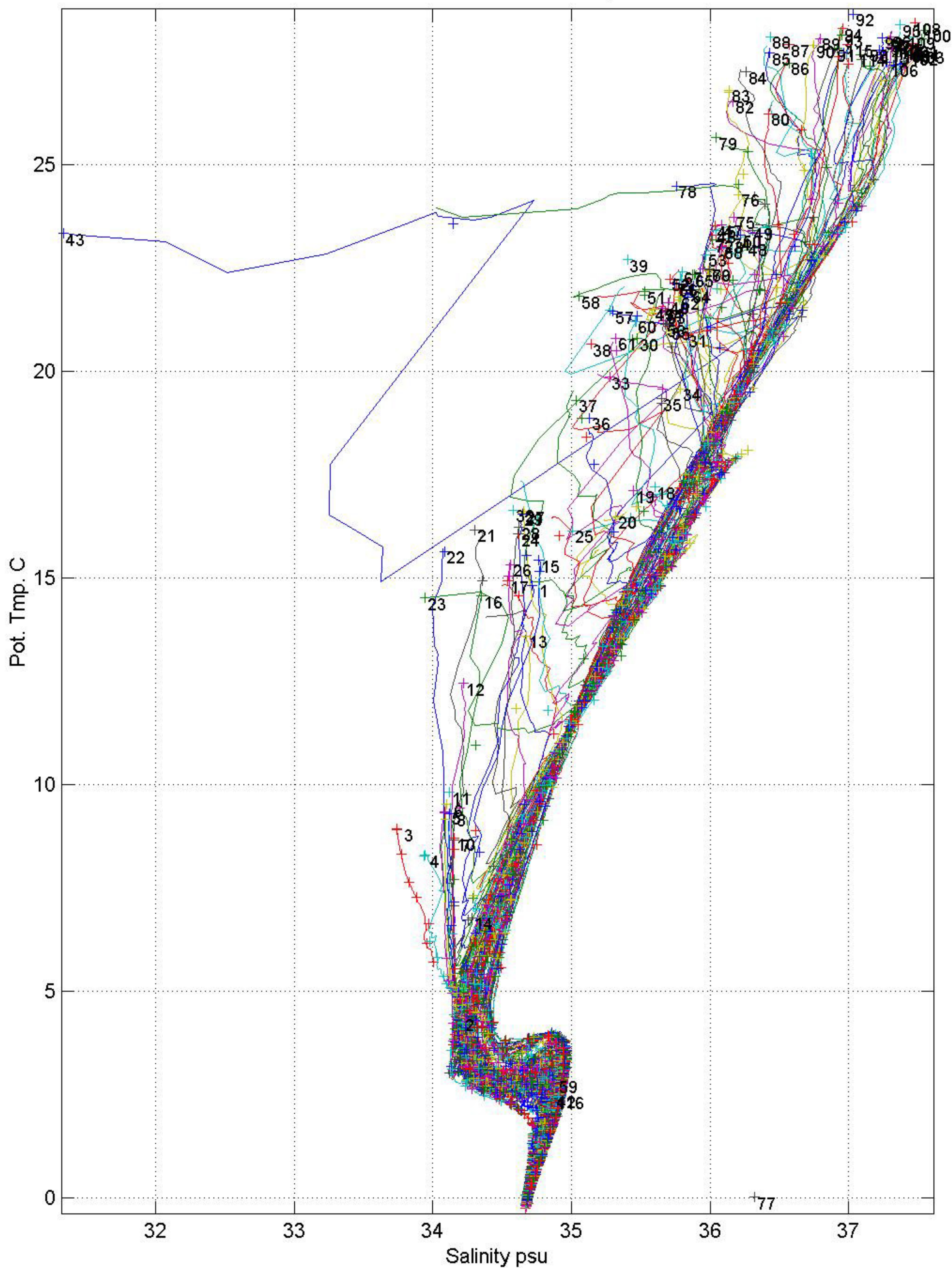
			*****	DBAR	ITS-90	PSS-78	UMOL/KG	DEG C	PSS-78	UMOL/KG U		
			*****			*****	*****		*****	***** *		
14	1	15	15	3299.3	-9.0000	-9.0000	203.5	1.3640	-9.0000	208.0	55552	55553
16	1	13	13	3800.3	-9.0000	-9.0000	204.5	0.8500	34.7130	199.2	55522	55523
24	1	13	13	3300.7	-9.0000	-9.0000	210.3	1.4850	34.7640	205.8	55522	55523
48	1	2	2	3000.0	-9.0000	-9.0000	232.9	1.7970	34.8280	228.2	55522	55523
51	1	4	4	3197.1	-9.0000	-9.0000	219.1	1.5960	34.7870	214.4	55522	55523
52	1	7	7	3199.1	-9.0000	-9.0000	221.4	1.3230	34.7720	215.5	55522	55523
52	1	3	3	3999.0	-9.0000	-9.0000	219.8	-0.1080	-9.0000	228.4	55552	55553
52	1	1	1	4226.8	-9.0000	-9.0000	218.0	-0.1650	34.6720	223.1	55522	55523
53	1	7	7	3398.6	-9.0000	-9.0000	224.9	1.4140	34.7820	216.9	55522	55523
61	1	9	9	3297.9	-9.0000	-9.0000	214.4	1.3510	34.7680	209.0	55522	55523
63	1	9	9	3198.7	-9.0000	-9.0000	231.6	1.9630	34.8290	224.3	55522	55523
72	1	8	8	3197.6	-9.0000	-9.0000	253.0	2.4510	-9.0000	259.2	55552	55553
76	1	1	1	4364.2	-9.0000	-9.0000	223.9	0.6190	34.7370	228.5	55522	55523
95	1	9	9	3299.5	-9.0000	-9.0000	256.1	2.3620	34.9170	251.0	55522	55523
97	1	3	3	4497.7	-9.0000	-9.0000	227.0	0.4900	-9.0000	232.1	55552	55553



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



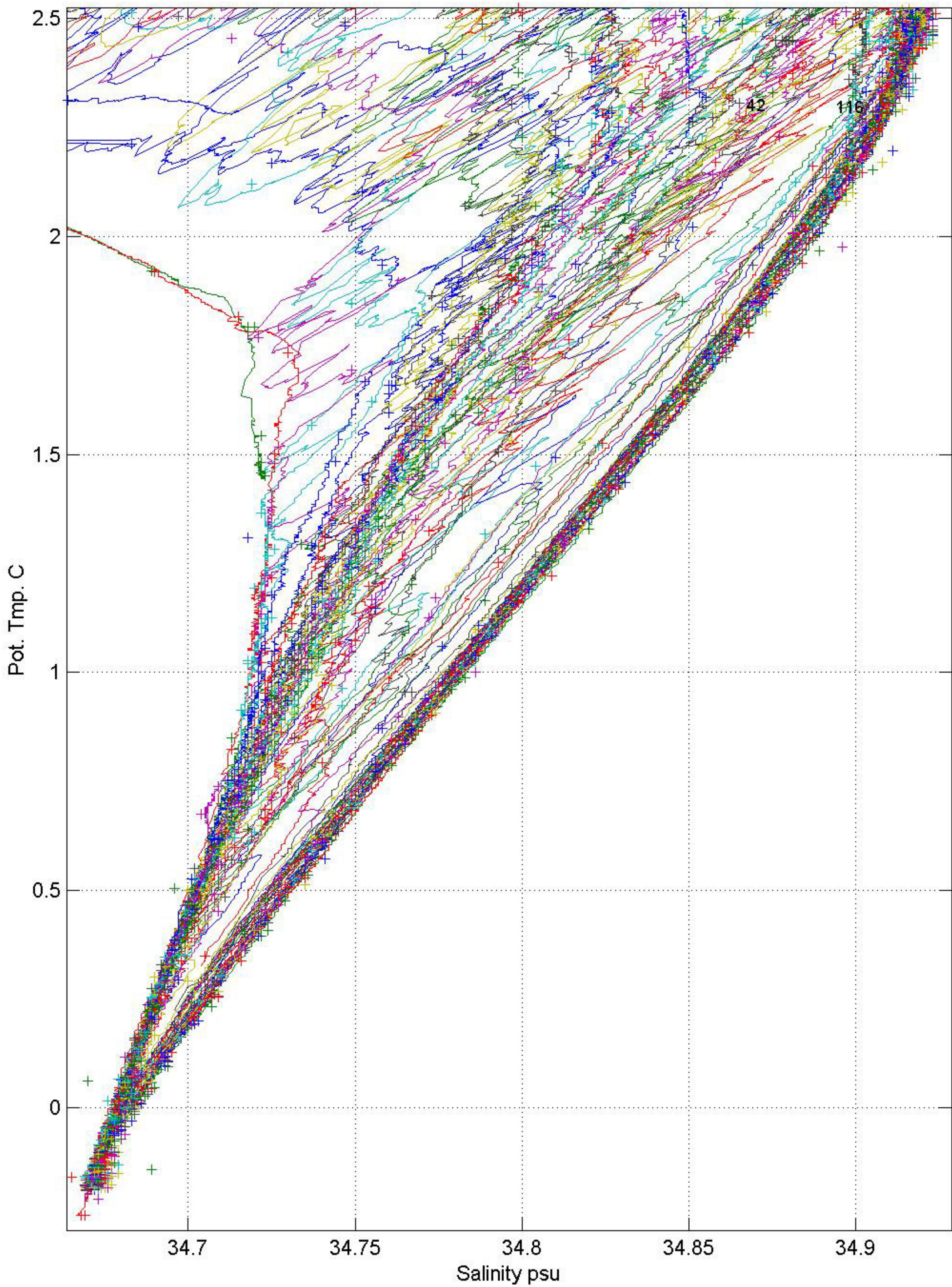
A17C: stations 1 to 116 o= Scw; +=Sw



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



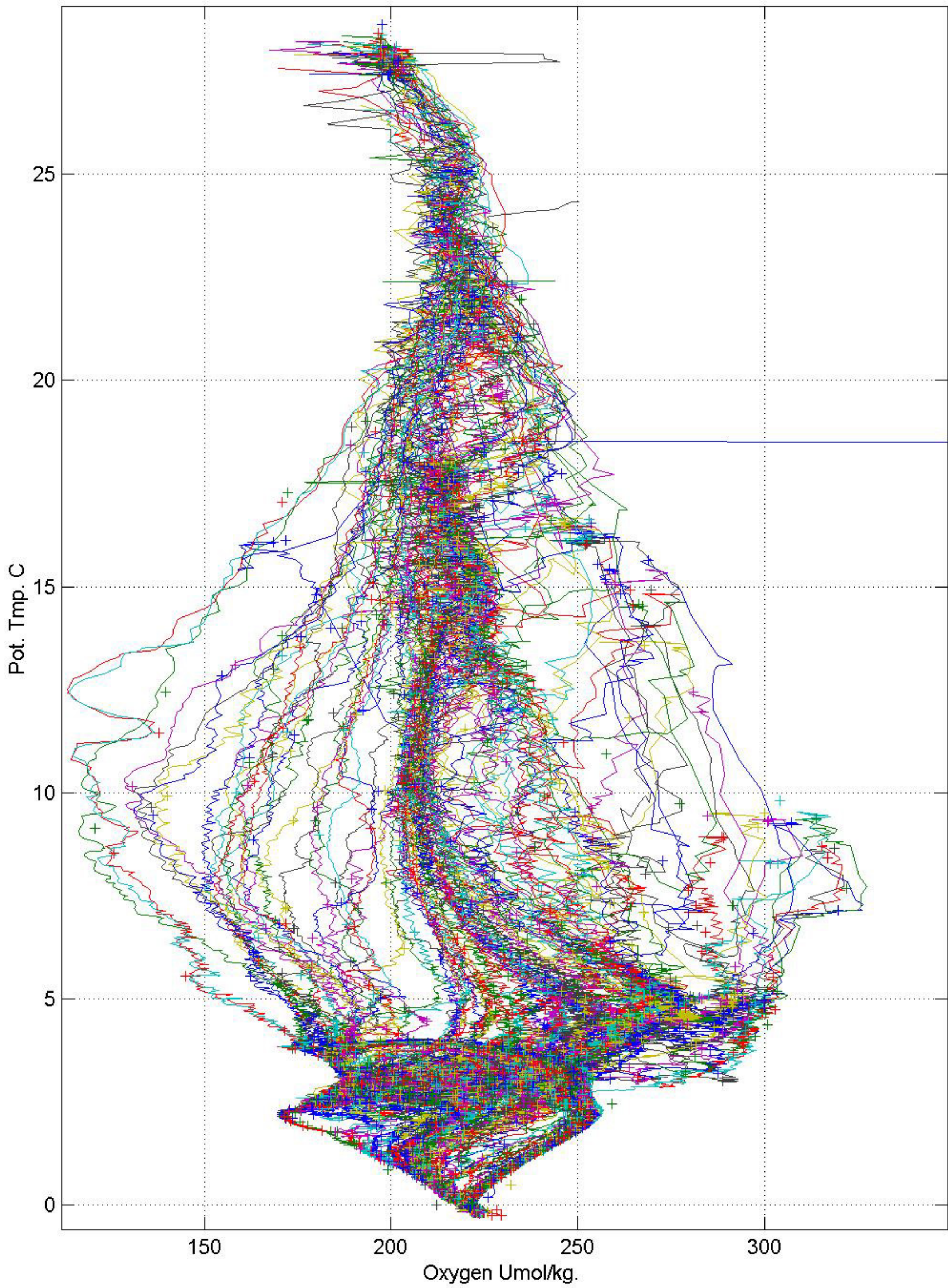
A17C: stations 1 to 116 o= Scw; +=Sw



**Figure 2b:** A deep-water plot of salinity versus potential temperature.



A17C: stations 1 to 116 o= Oxcw; +=Oxw



**Figure 3a:** Overall plot of oxygen versus potential temperature.



A17C: stations 1 to 116 o=Oxcw; +=Oxw

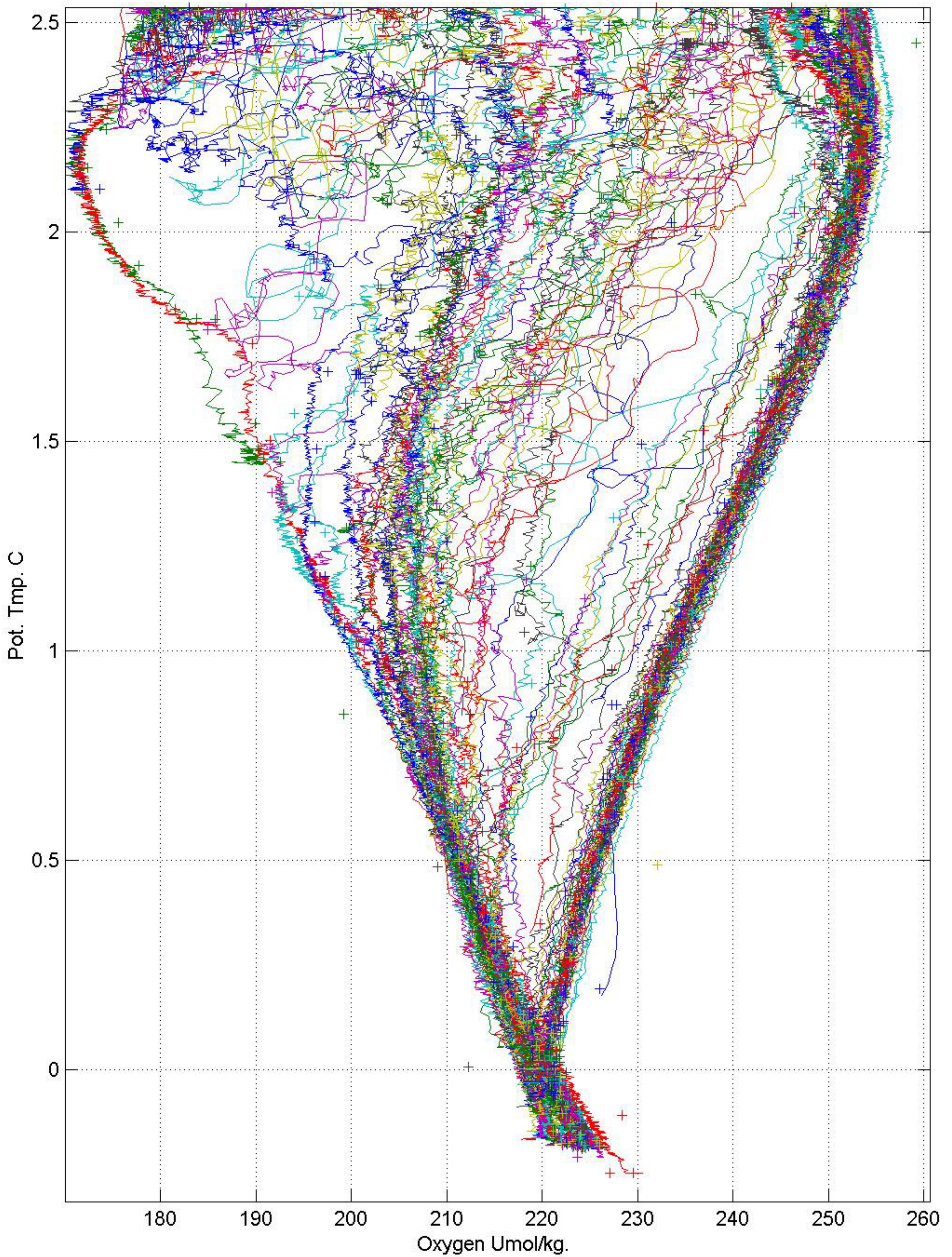
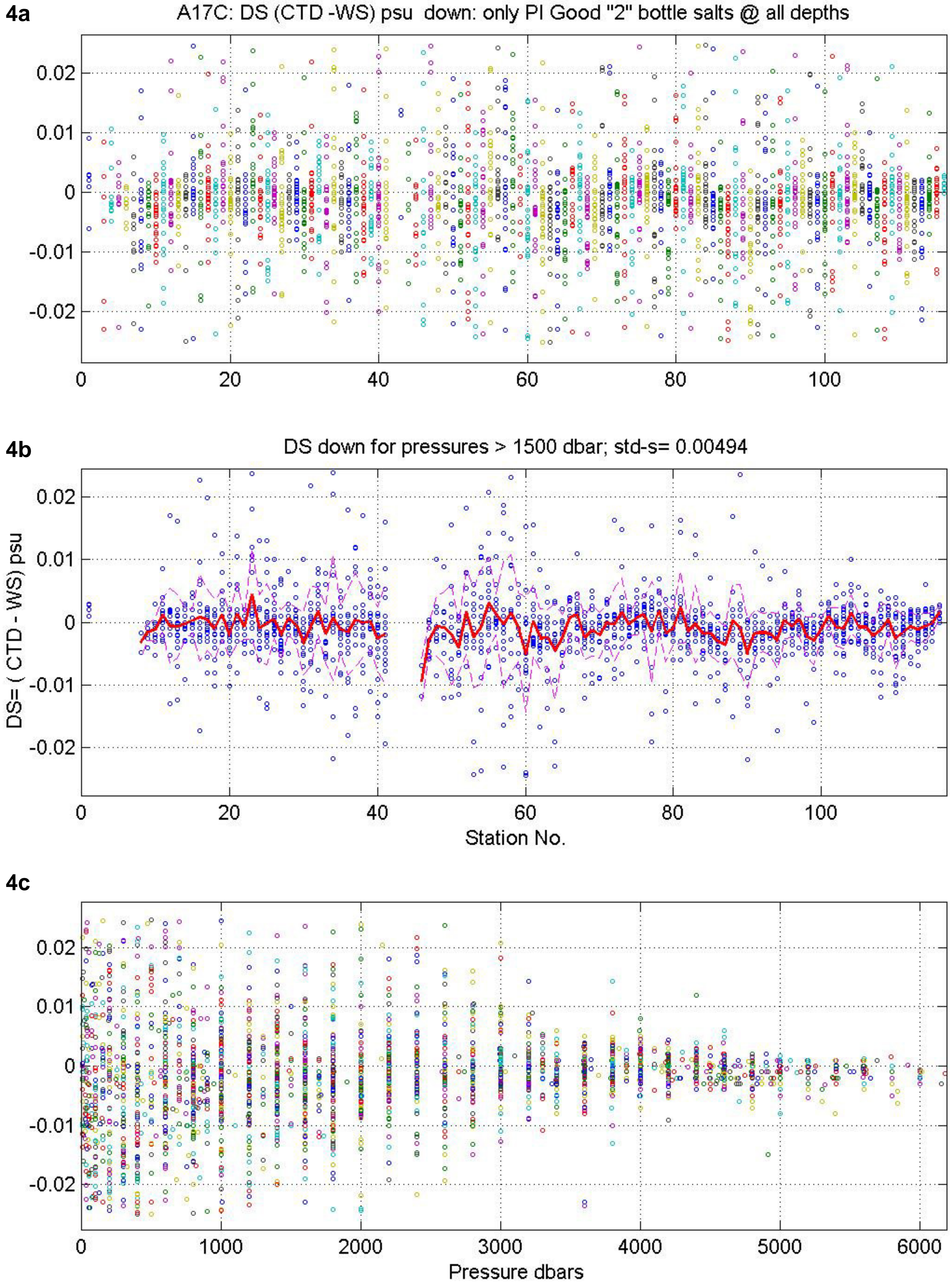


Figure 3b: deep-water plot oxygen versus Pot. Temperature.

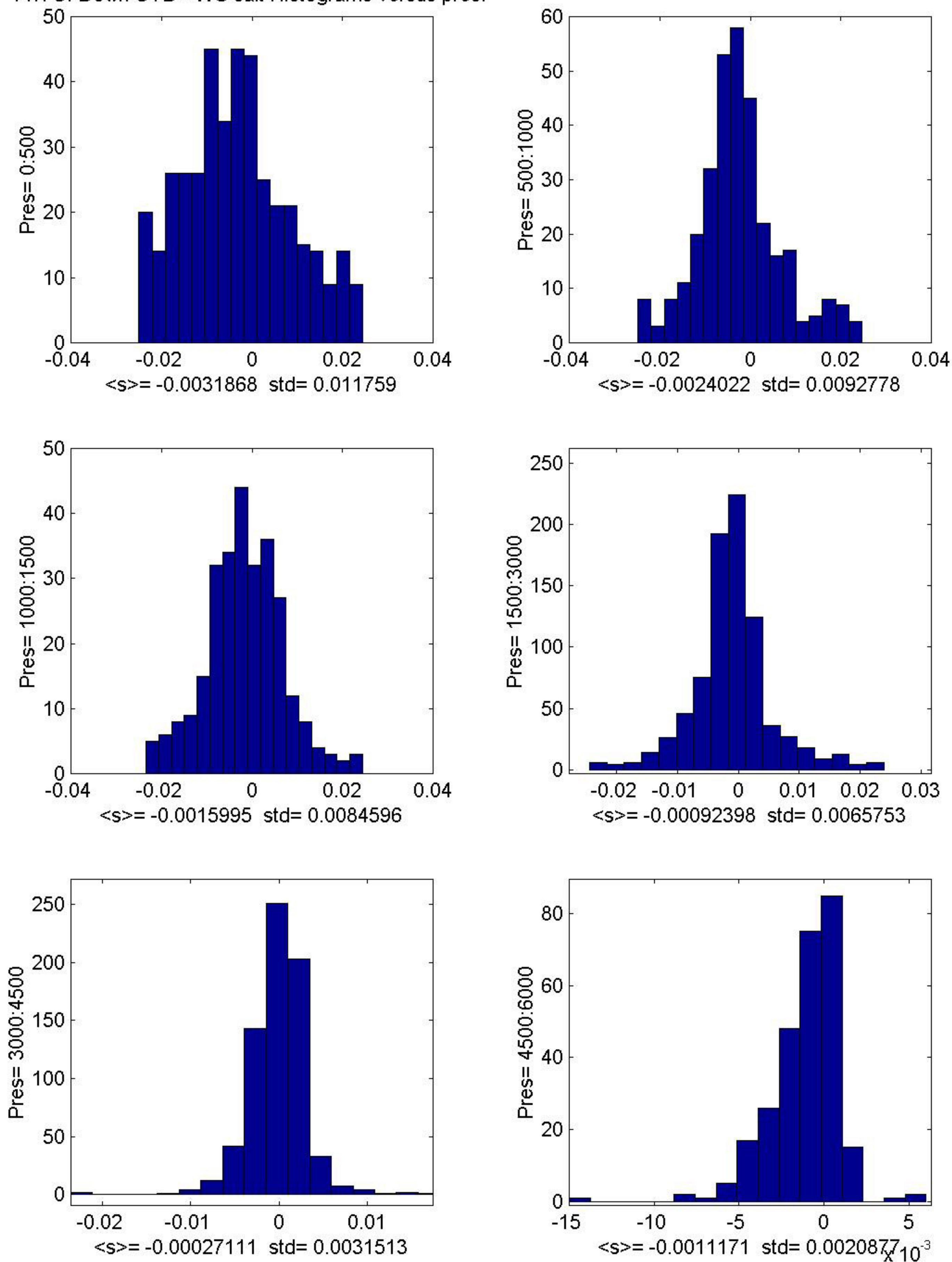




**Figure 4a, b, & c:** Only the “Good” water sample salinities as marked by the PI & CTD down profile at matching pressure levels. The lower panel versus pressure indicates that the 2 decibar down profile salinities are well matched to the water sample salts.



A17C: Down CTD - WS salt Histograms versus pres.

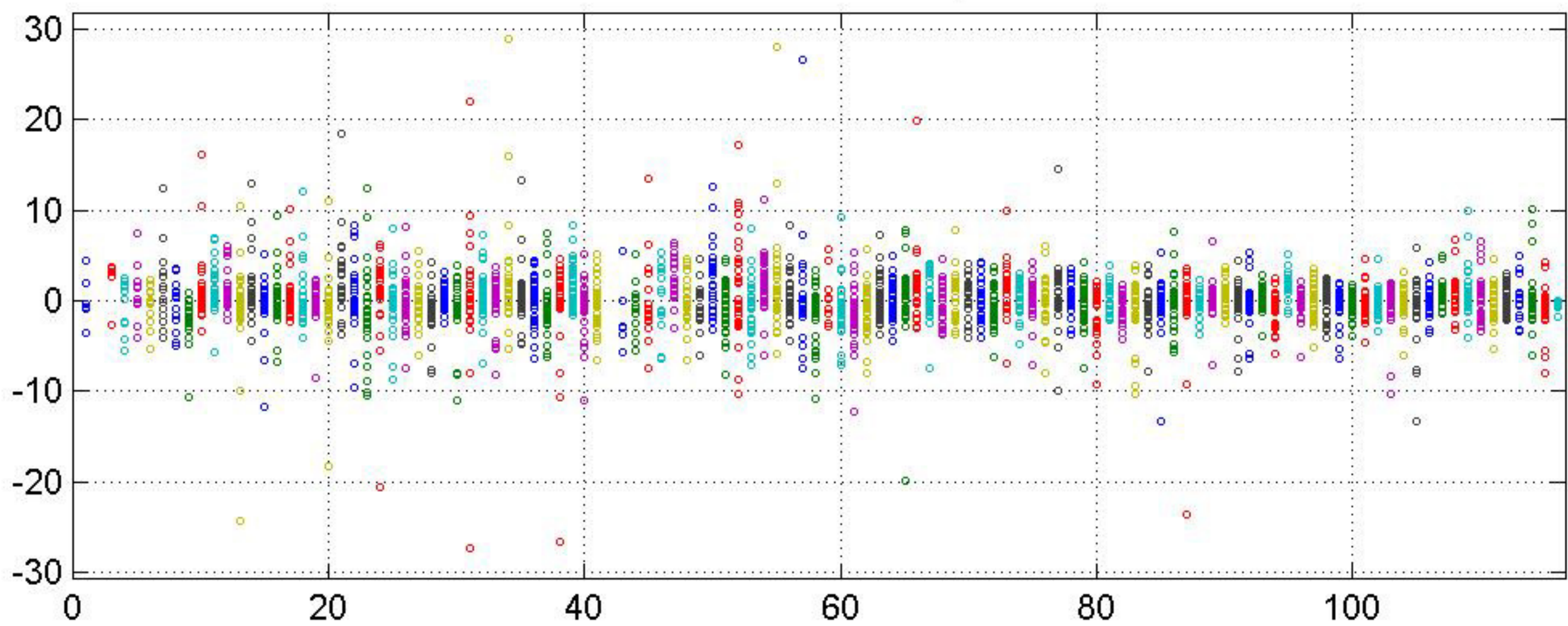


**Figure 5a-f:** Histograms of water sample salinities & CTD down profile salinity differences (DS= CTD-WS) at various pressures. The average salinity difference for all pressure intervals is  $-0.0012$  psu and the 6 histograms with increasing pressure in figure 5 suggest that the CTD salinity is slightly too low at all pressures.



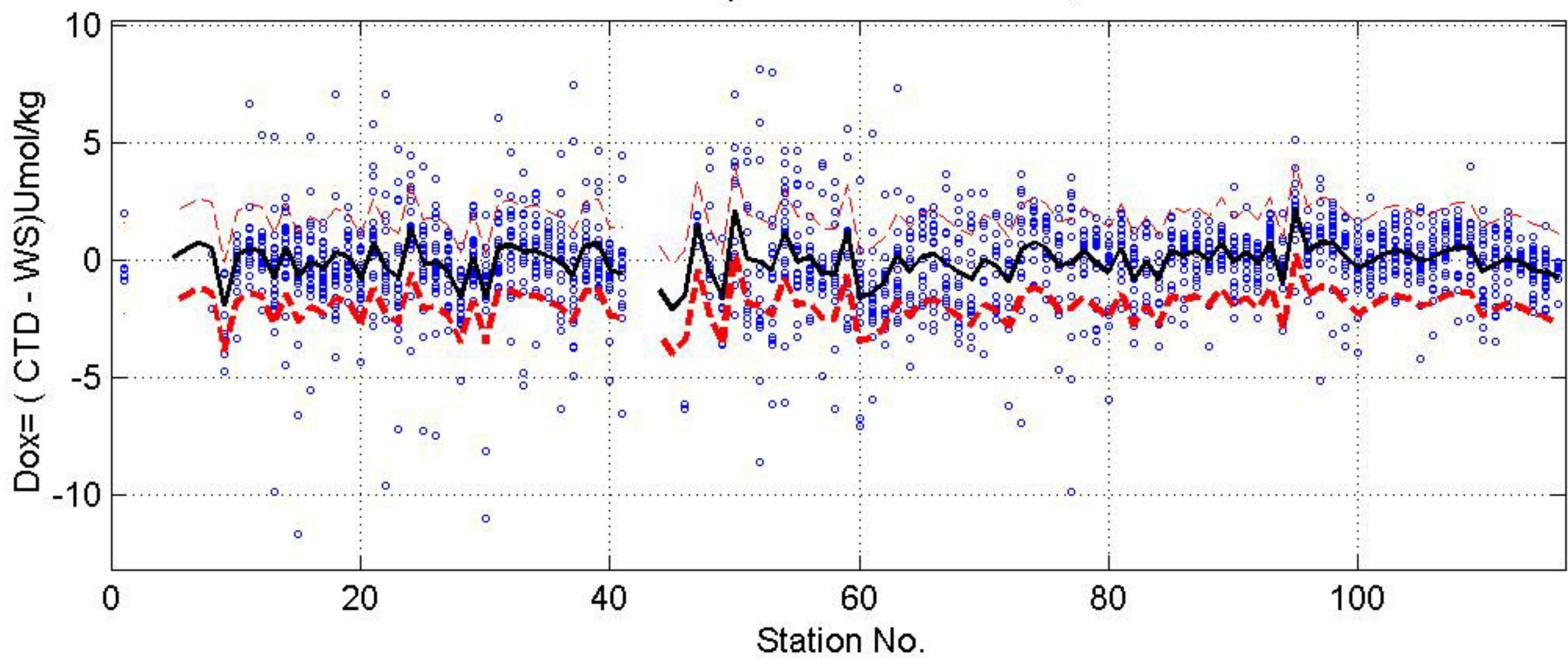
6a

A17C: Dox down all depths

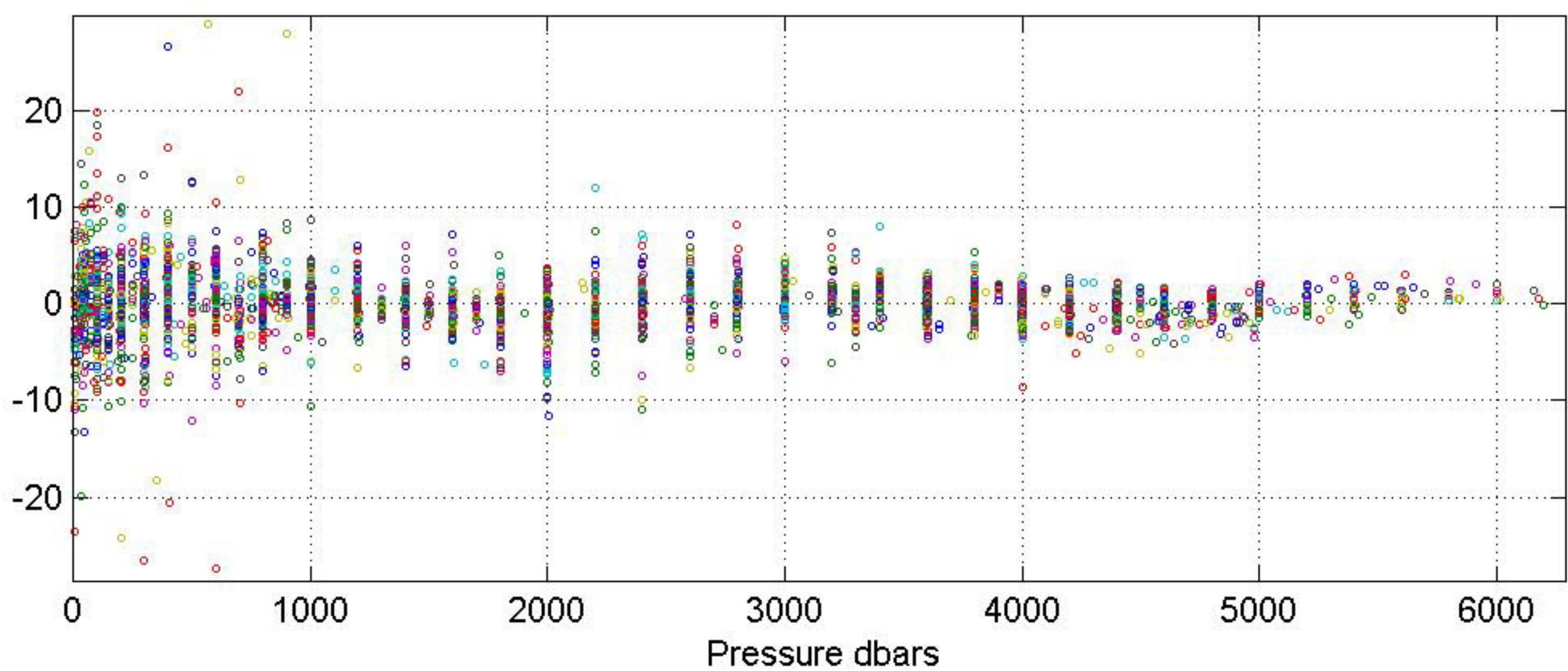


6b

A17C: Dox down for pressures &gt; 1500 dbar; std-ox= 1.91



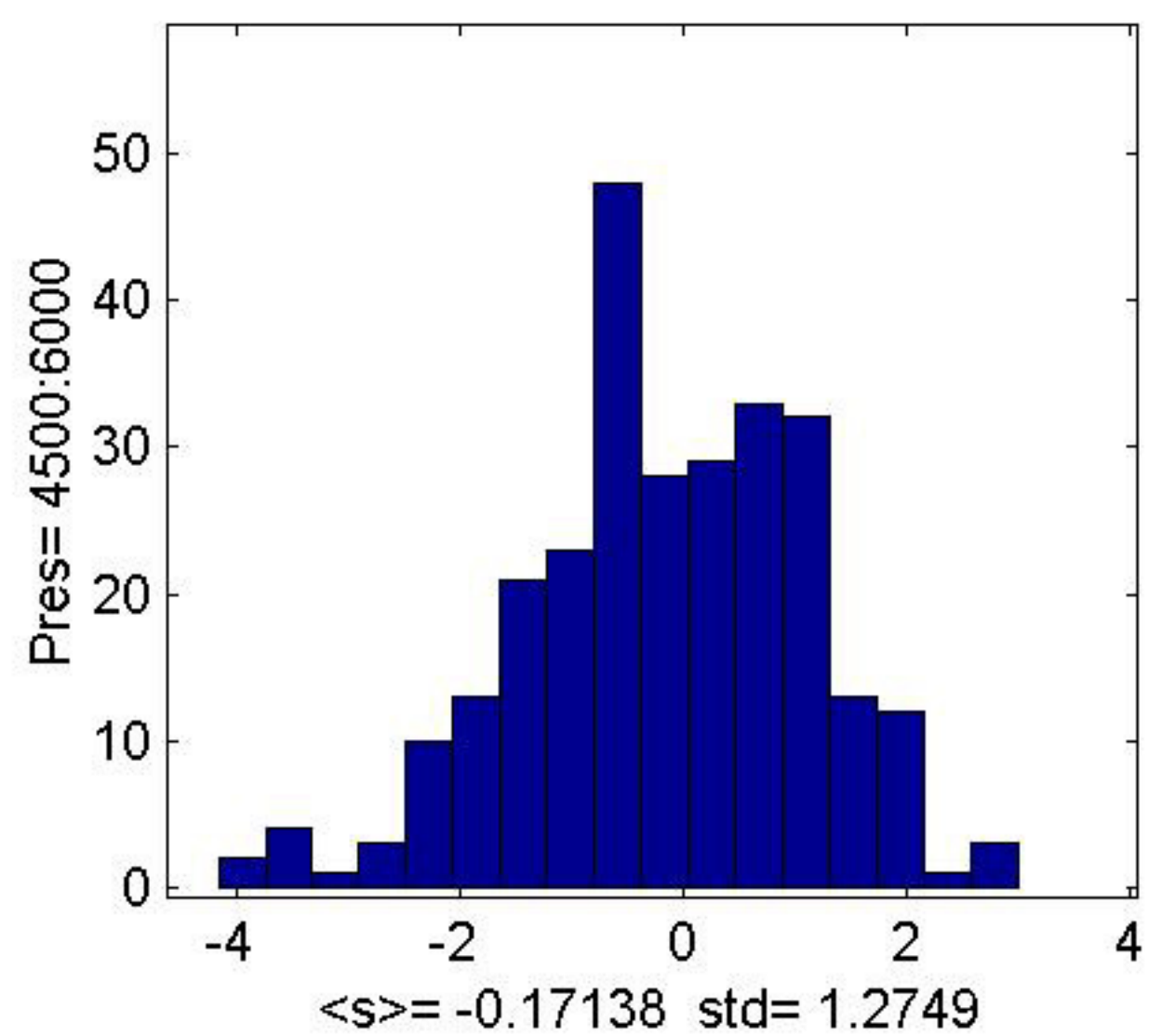
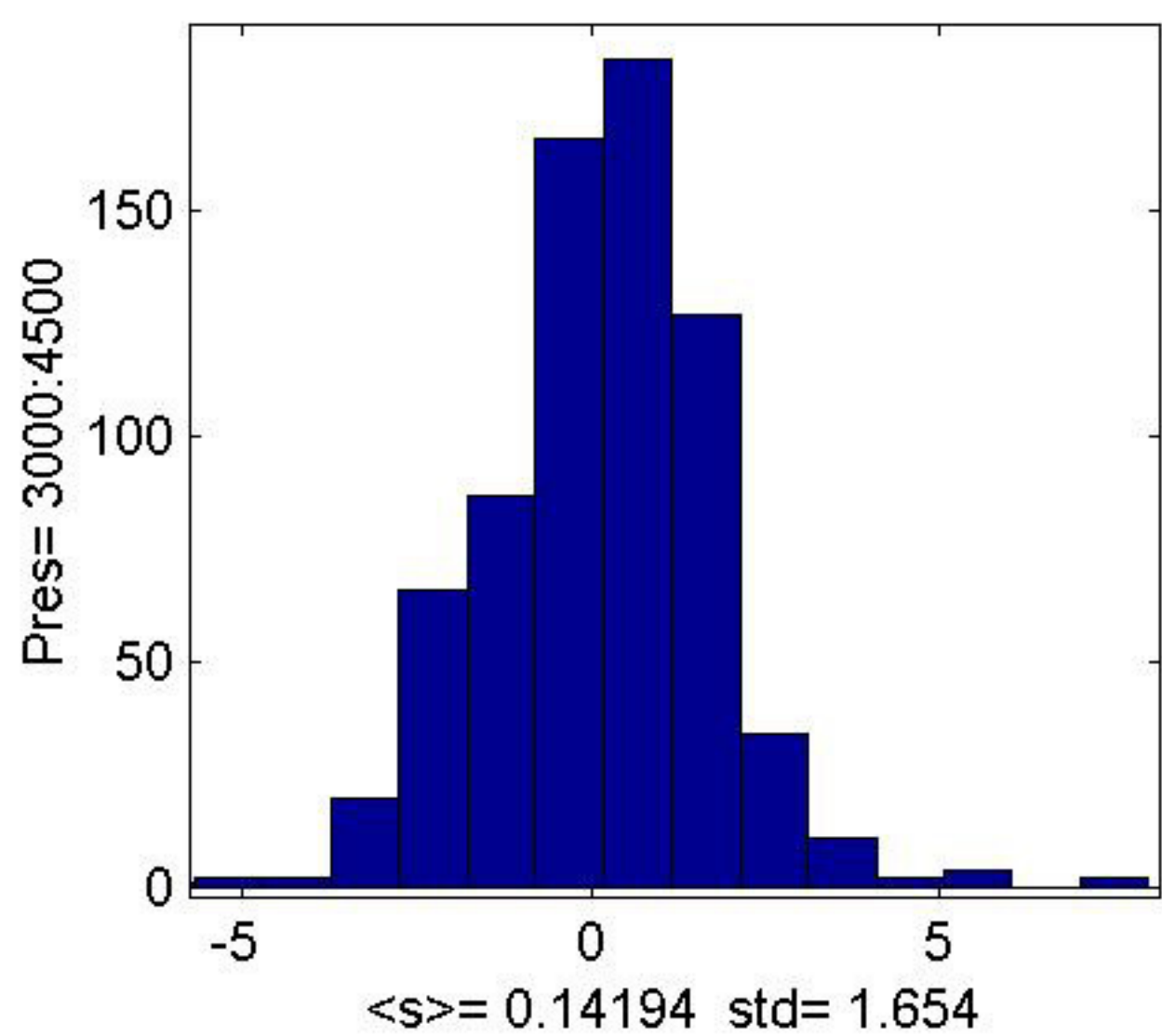
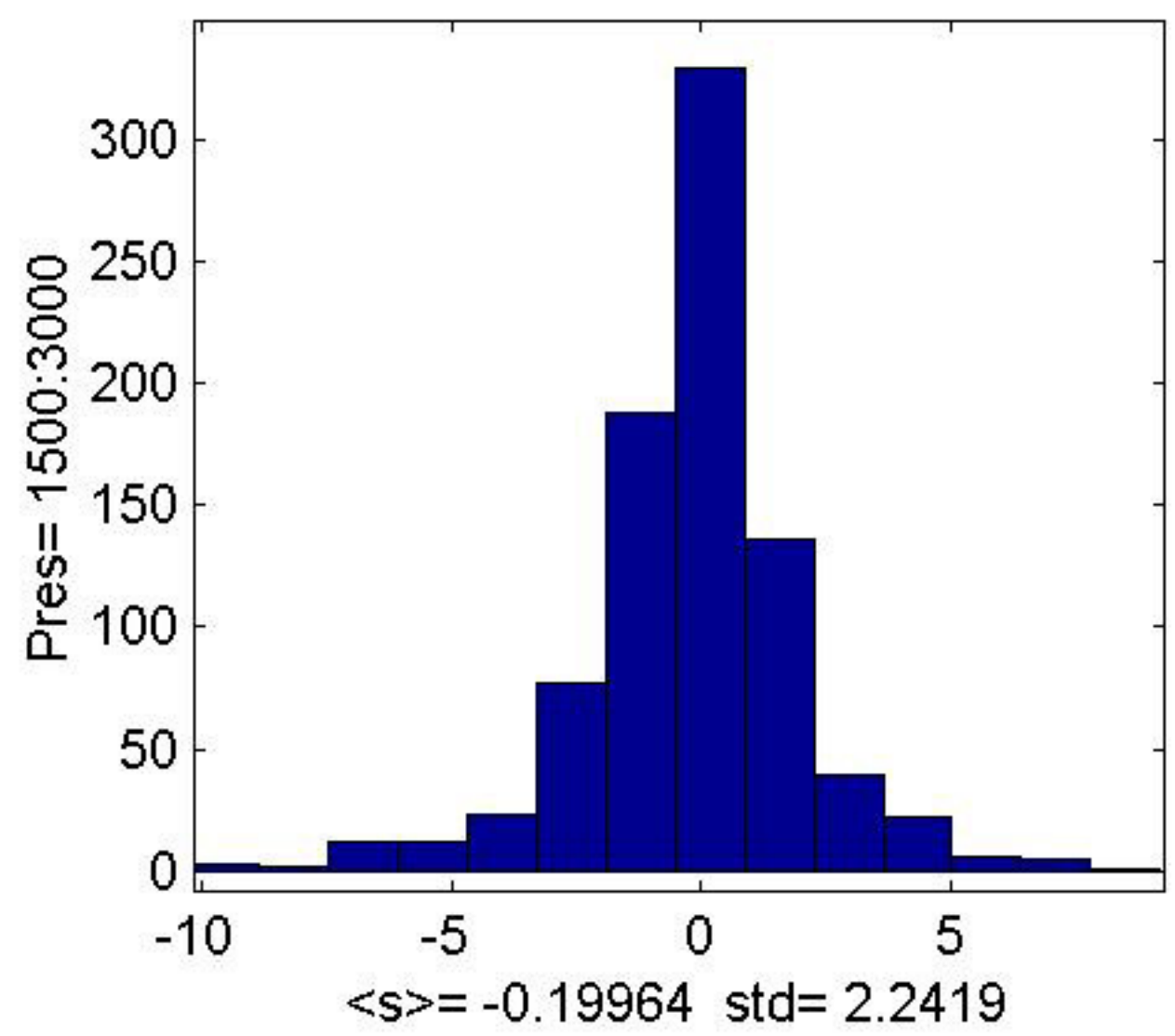
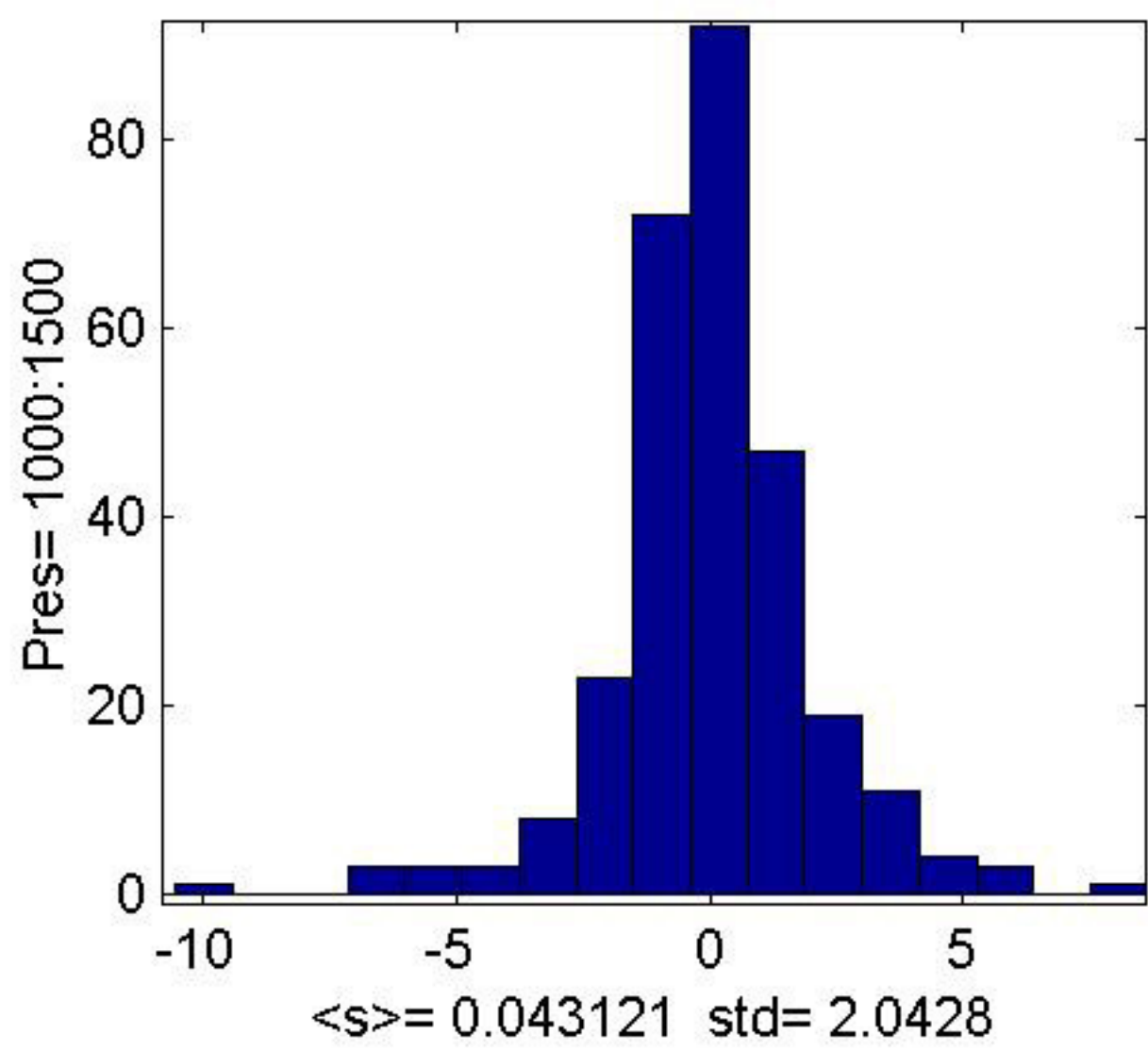
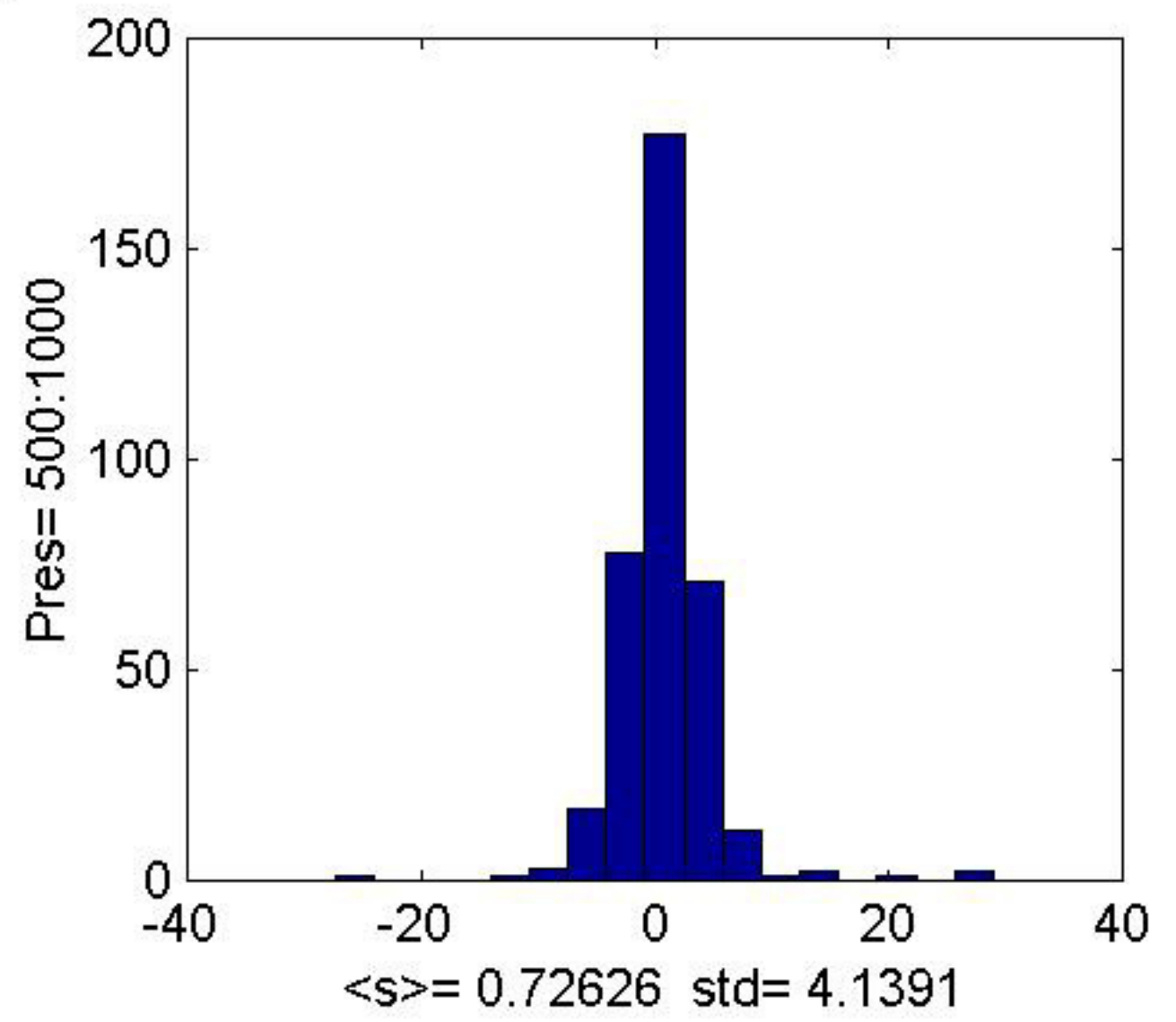
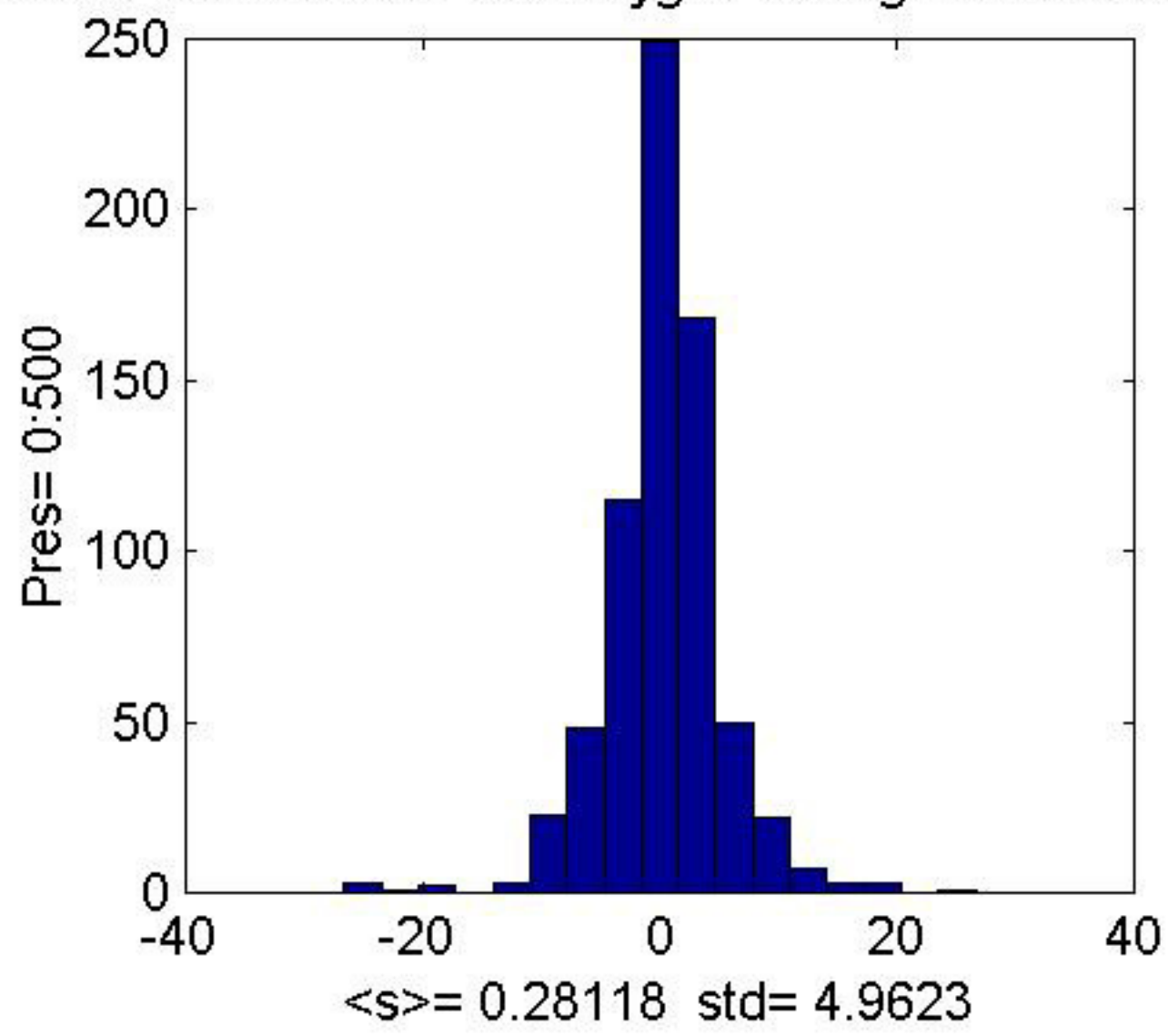
6c



**Figure 6a, b, & c:** Water sample oxygen and CTD down profile data matched at pressure levels of water samples. Center panel ( $P > 1500$  decibars) shows a good match of CTD and bottle oxygen values with a low standard deviation of 1.9  $\mu\text{mol/kg}$ .



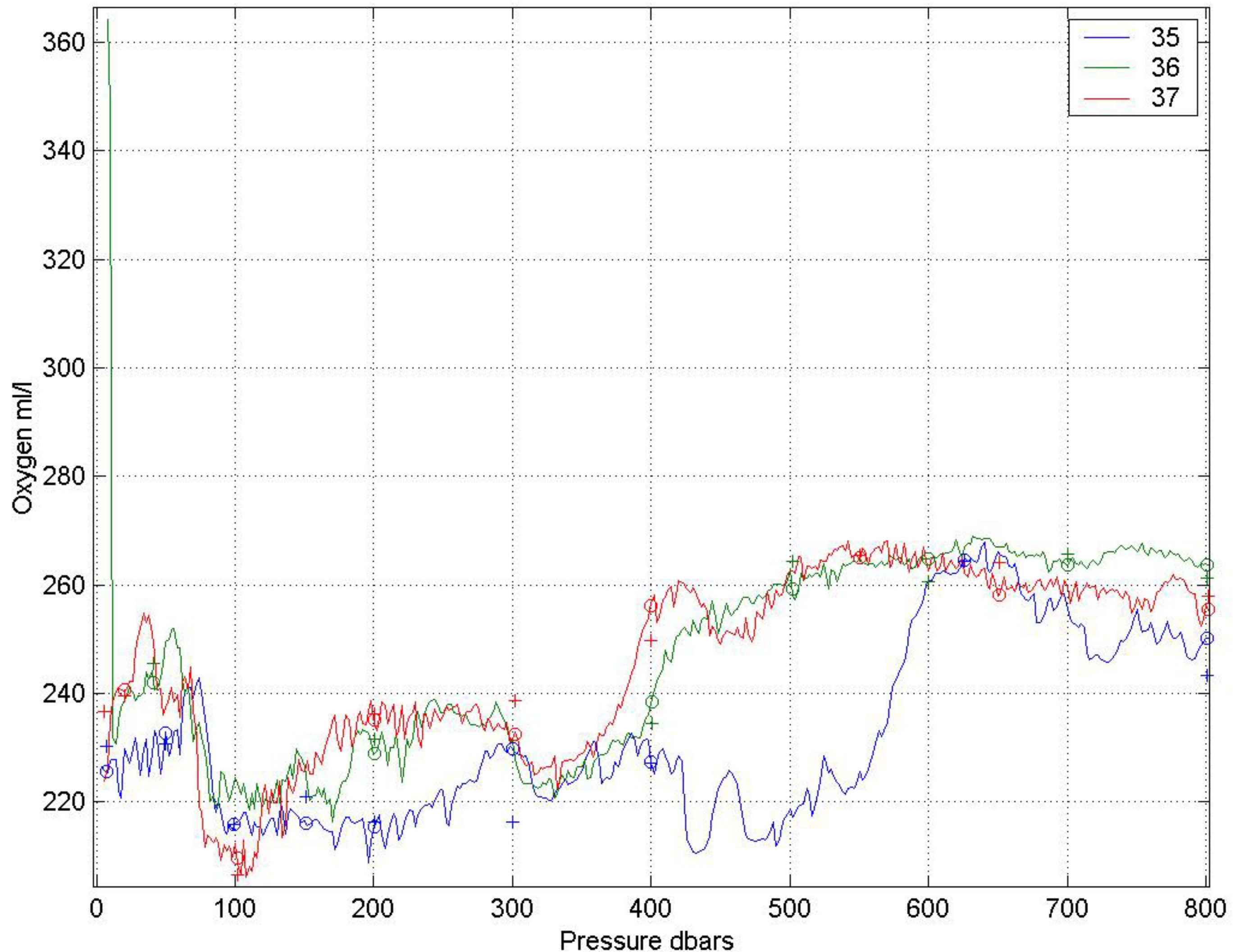
A17C: Down CTD - WS Oxygen Histograms versus pres.



**Figure 7a-f:** Histograms of water sample & CTD down profile oxygen differences ( $DO_x = CTD - WS$ ) for various pressure levels.

8a

A17C : stations 35 to 37 x= Oxcw dwn; +=Oxw

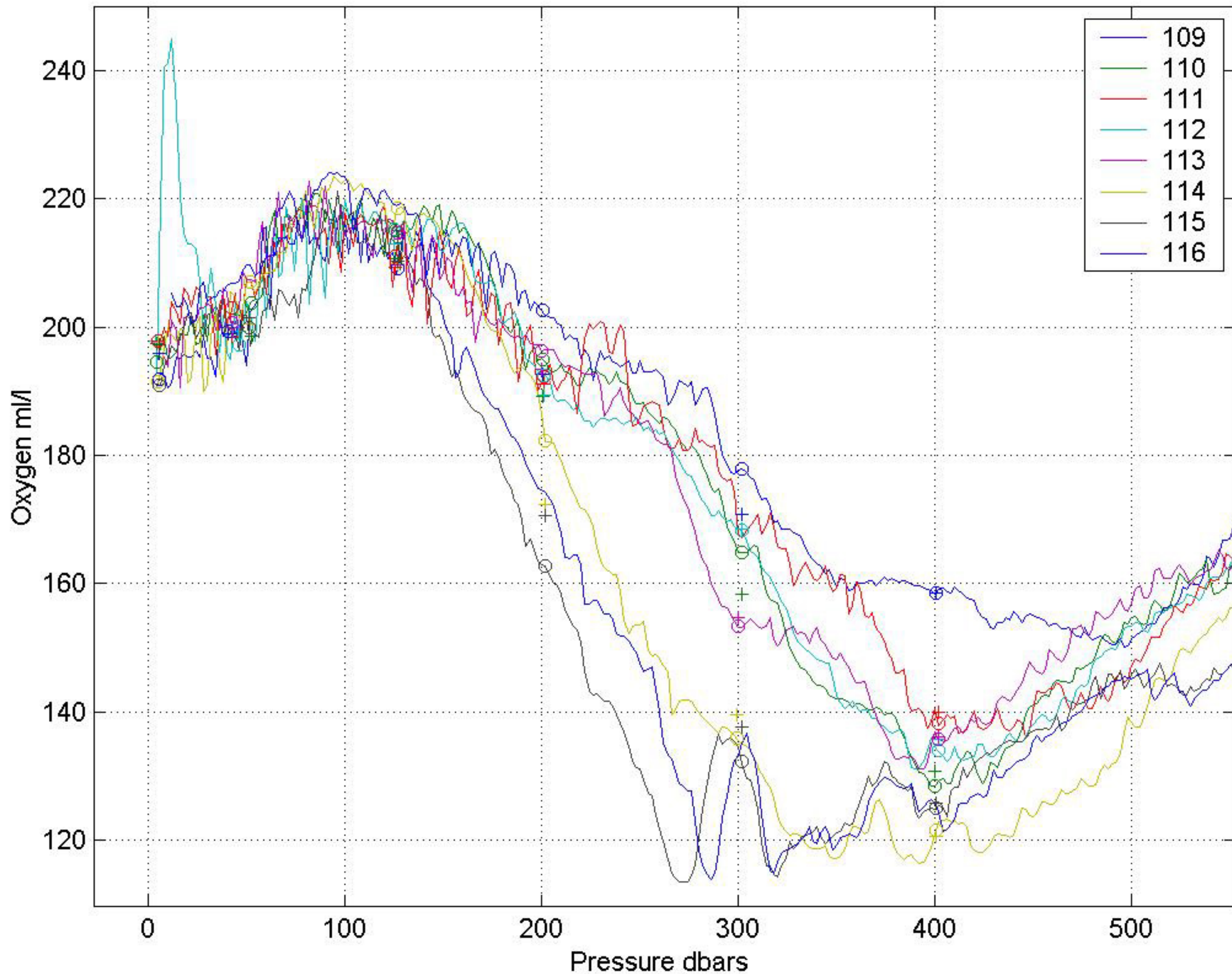


**Figure 8a & b:** Plots of high near surface oxygen values for stations 36 & 112 compared with neighboring stations as noted earlier on figure 3a. The surface oxygen values of these stations look anomalous compared to neighboring stations and should be flagged as questionable.

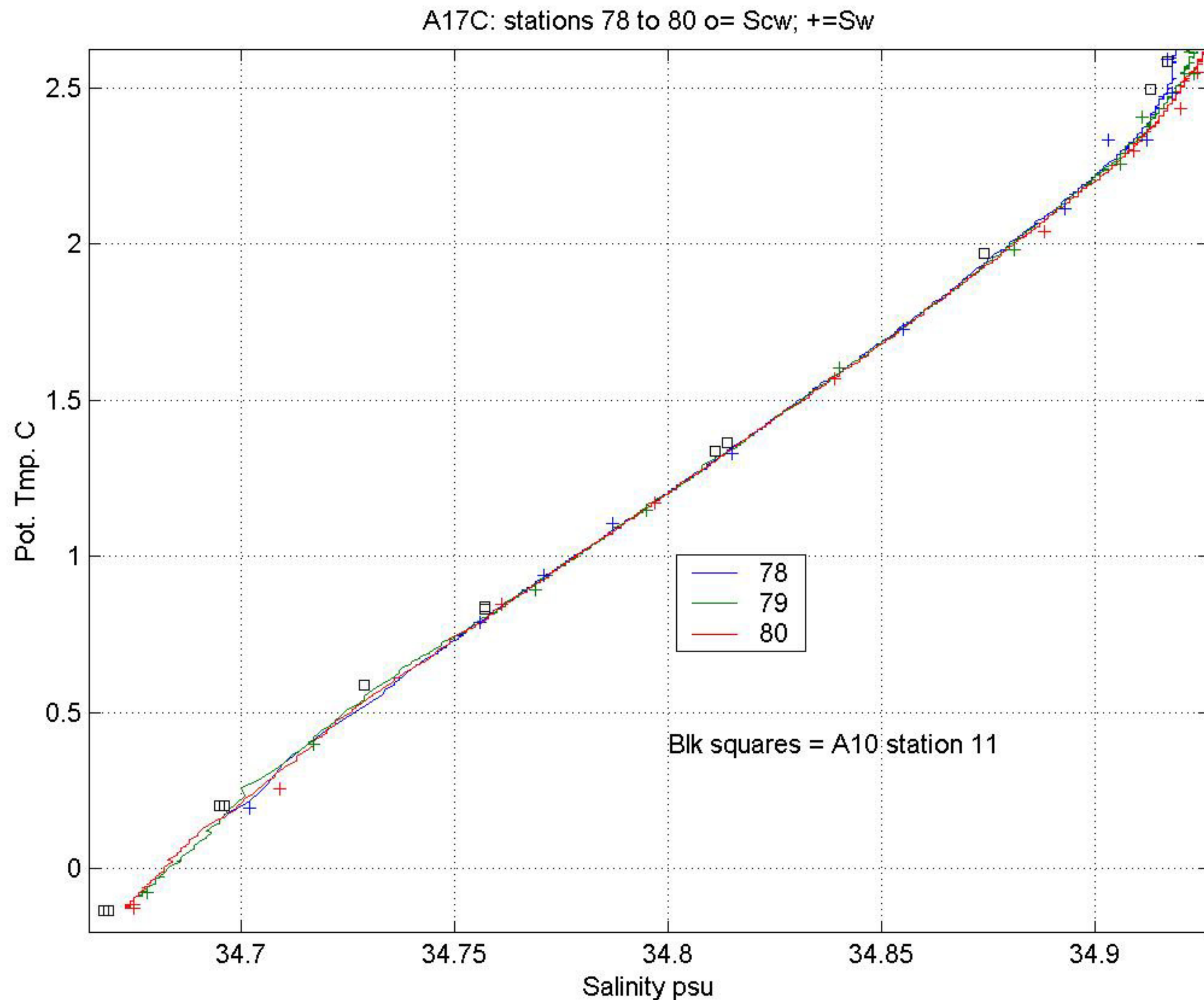


8b

A17C : stations 109 to 116 x=Oxcw dwn; +=Oxw

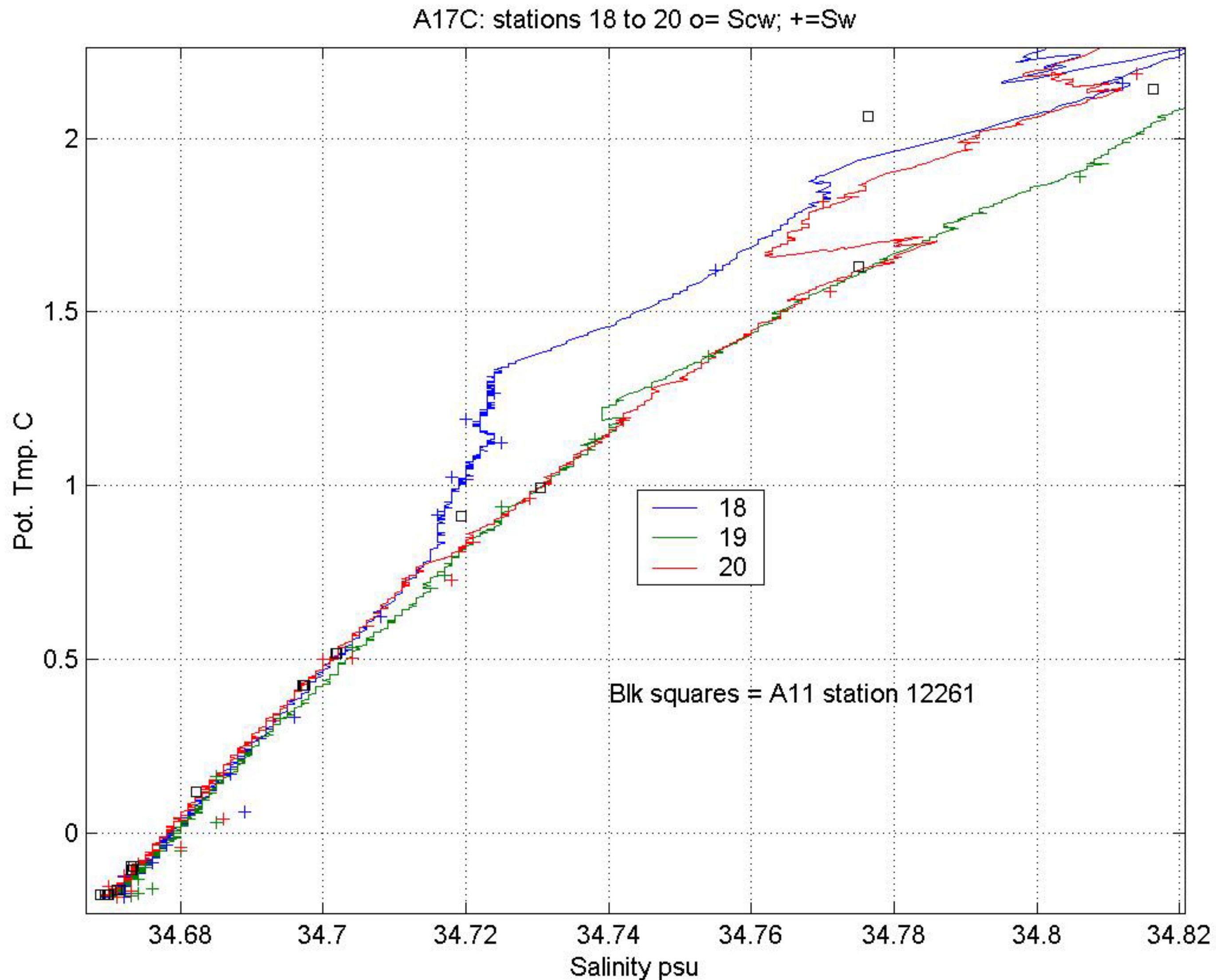


**Figure 8a & b:** Plots of high near surface oxygen values for stations 36 & 112 compared with neighboring stations as noted earlier on figure 3a. The surface oxygen values of these stations look anomalous compared to neighboring stations and should be flagged as questionable.



**Figure 9a:** Salinity versus Potential Temperature for intersecting East/West section A10. Water sample salinities from A10 (black squares) closely match A17C.

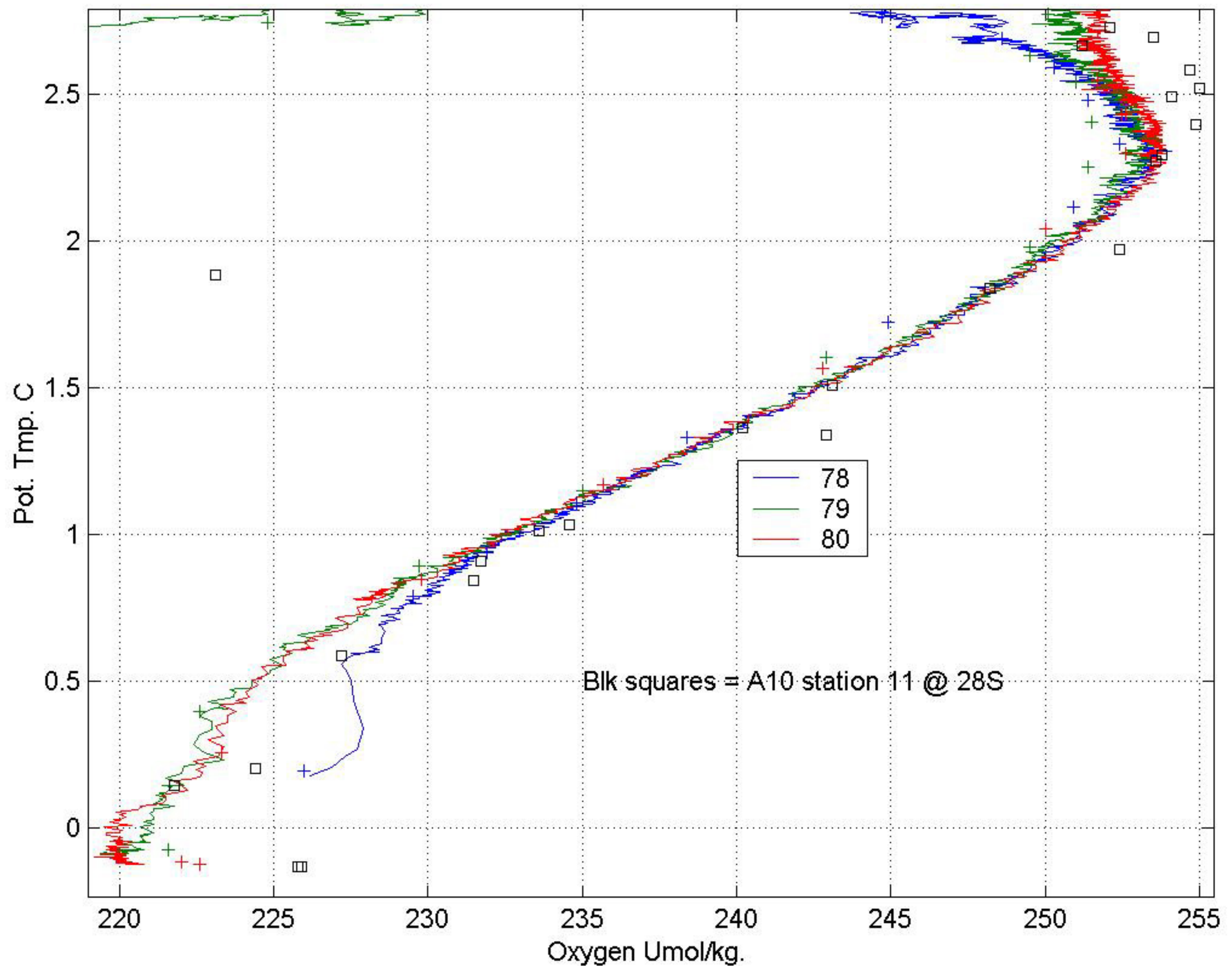




**Figure 9b:** Salinity versus Potential Temperature for A11 intersecting East/West section A11. Water sample salinity from intersecting WOCE line A11 (black squares) closely matches A17C.

10a

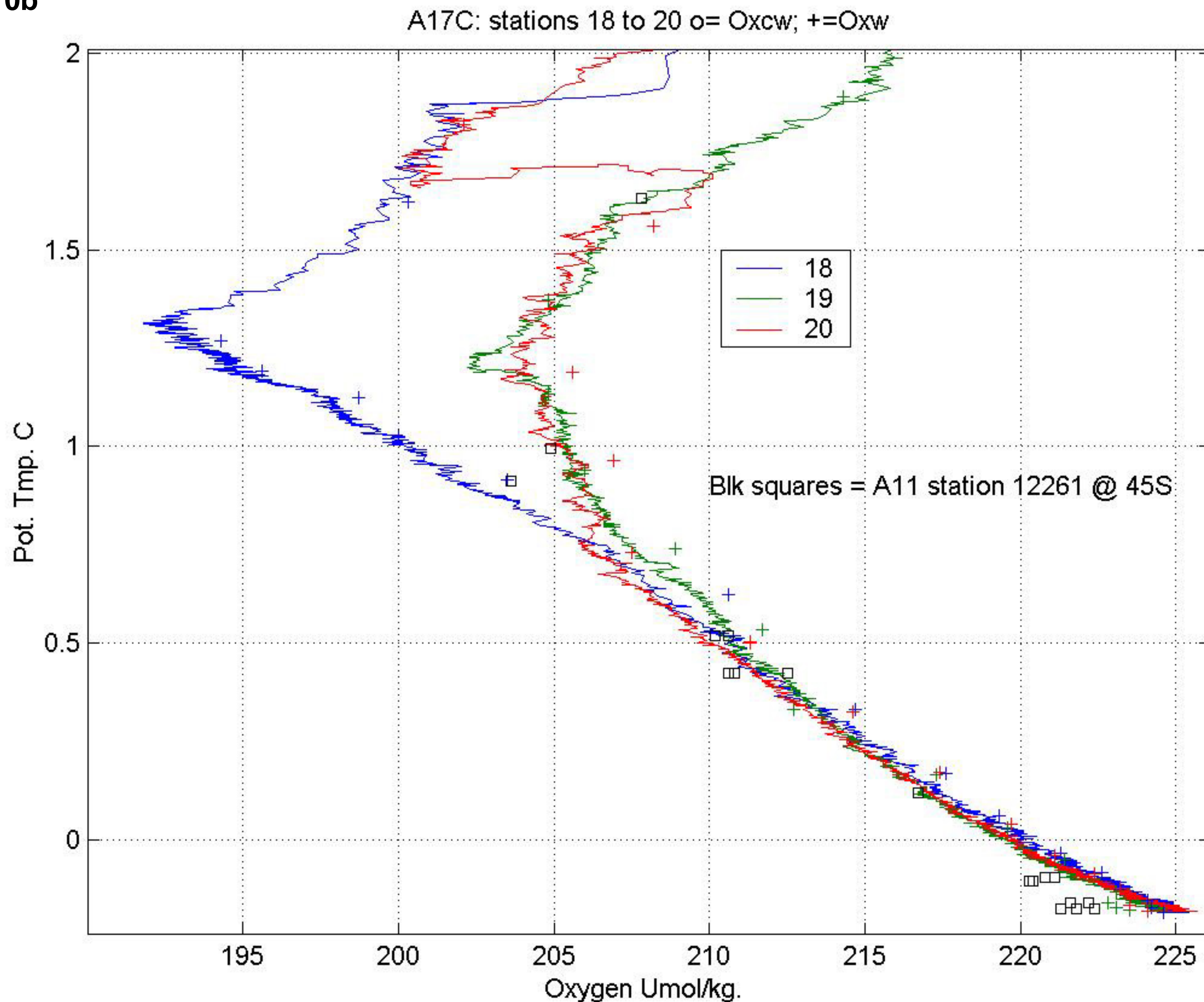
A17C: stations 78 to 80 o= Oxcw; +=Oxw



**Figure 10a, & b:** Oxygen versus Potential Temperature for 2 intersecting East/West WOCE sections A10 (28 S) and A11 (45S) compared to A17C.

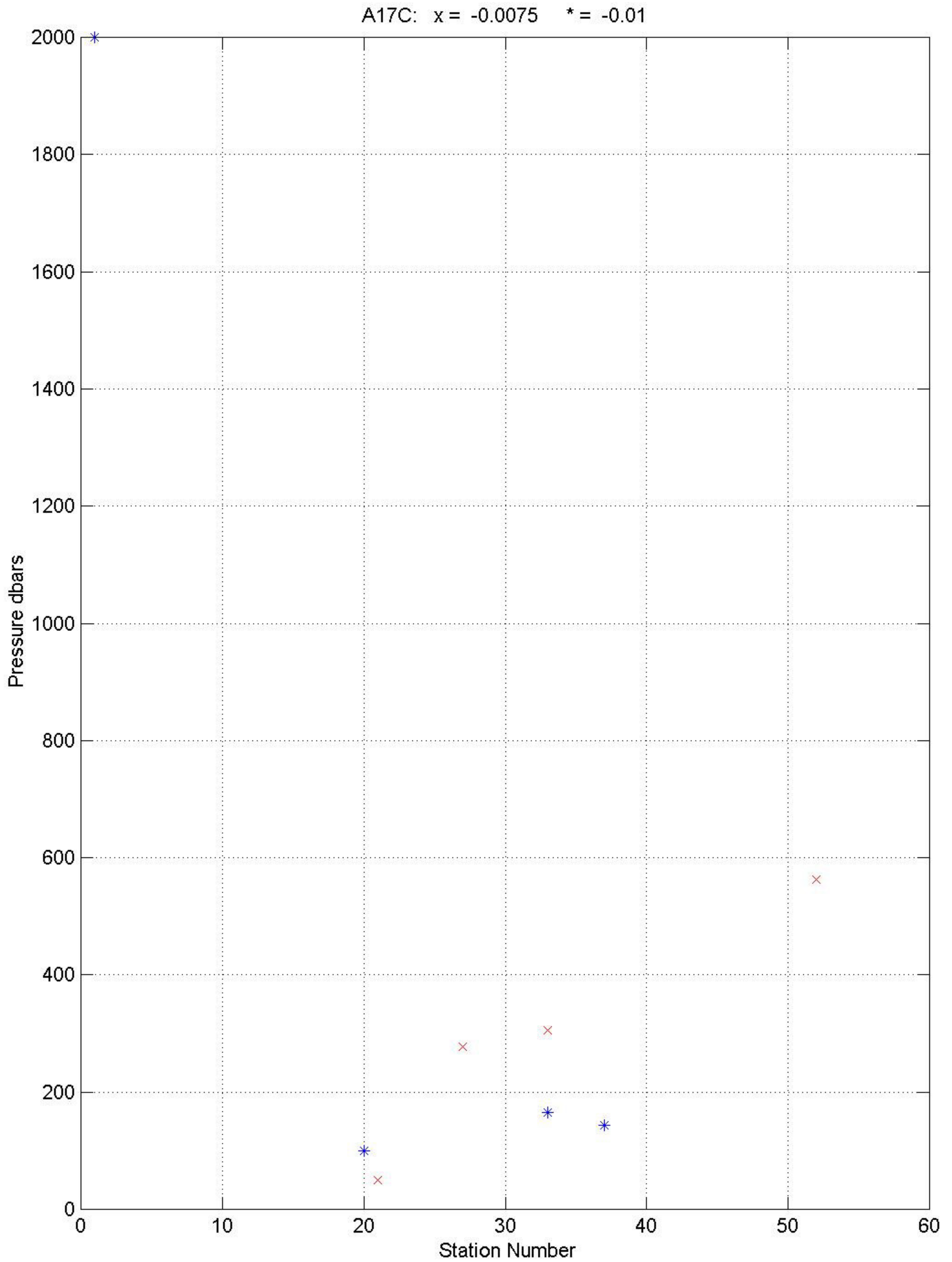


10b



**Figure 10a, & b:** Oxygen versus Potential Temperature for 2 intersecting East/West WOCE sections A10 (28 S) and A11 (45S) compared to A17C.





**Figure 11:** Plot of density instabilities  $< -0.01$  kg/m<sup>3</sup>/dbars (+) and  $< -0.0075$  kg/m<sup>3</sup>/dbars (x) versus pressure and station number where they occur.

## Data Quality Evaluation: CTD/Salinity/Oxygen: A17N [Leg 2]

(Robert C. Millard)

2002.MAR.08

The cruise track of WOCE line A17N is South to North beginning at Salvador de Bahia, Brazil at 12°S and following North to 12°N as shown in the station position plot of [figure 1](#). The position data of [figure 1](#) comes from the station summary file and 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 identify deepwater masses.

The CTD salinity and oxygen data of the individual 2-decibar profiles are compared with one another and are also compared with the “good” up cast bottle file water sample salinity and oxygen data. It appeared that the 2-decibar CTD profile for station 174 was missing but the problem was traced to file A17N0174.WCT which has an incorrect station number 173 in the header.

There are no CTD observations in the bottle file except for pressure and potential temperature. [Figure 2a](#) is an over plot of all good PI CTD and bottle file salinities. The solid lines are 2-decibar down casts (up cast CTD salinity data is missing) and (+) are bottle salinities. The 2-decibar CTD salinity data appears consistent among profiles and compares well with the water sample values. [Figure 2b](#) is an expanded plot of salinity versus potential temperature for the deep water. Again, the CTD salinity looks consistent between profiles and well matched to the water sample salinities (+) except for a hint that a few deep bottle salts might be high.

An overall plot of all good CTD and bottle file oxygen data is shown in [Figure 3a](#). The CTD oxygen data appear to be well calibrated to the bottle oxygen values. [Figure 3b](#) shows an expanded plot of oxygen versus potential temperature for the deepwater. The CTD oxygen appears to be well calibrated to each other and the bottle oxygen values (+) except for a few questionable bottle oxygen values (+) that lay outside of the envelope of oxygen data (both CTD & bottle) in the deepwater.

The 2-decibar salinity noise level is estimated by differencing the filtered salinity with a cut-off wavelength of 24 decibars from the unfiltered salinity at depths below 4000 decibars. Ignoring salinity structures with scales less than 24 decibars below 4000 decibars, the standard deviation of these differences estimates the salinity noise. The minimum RMS salinity difference for all stations greater than 4000 decibars (second value) is perhaps a better noise estimator, rather than the station average, provided the same instrument was used throughout the cruise. The average RMS salinity noise for all deep (4000 decibar) stations is 0.00046 psu with a minimum salinity noise estimate of 0.00034 psu at station 210. The RMS salinity noise estimate is high when compared with typical values of between 0.00012 psu and 0.00025 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 0.188 uM/kg and a minimum oxygen noise estimate of 0.14 uM/kg at station 204. This compares with values ranging of between 0.10 uM/kg to 0.20 uM/kg for other WOCE cruises.

The up cast bottle stop CTD salinity is missing, so comparisons with the interpolated down profile CTD values are done. Plots comparing the difference of the up cast water sample salinities and the pressure interpolated 2-decibar down profile salinities are shown in [figure 4a-c](#). All bottle water sample salinity values are flagged as either good or missing. There are 16 of a total of 3372 bottle observations flagged as 5 with these bottle salinities set equal to -9. Because only the down cast CTD salinities are compared, a higher than usual scatter ([figure 4b](#)) is observed in the mean deep salinity differences of 0.0032 psu versus a typical value of 0.002 psu for other datasets. The lower panel, [figure 4c](#) suggests that the CTD salinity may be slightly lower than the bottle salts in the deep ocean below 5000 decibars. Panel 4b shows the mean salinity difference below 1500 decibars (solid red curve) and indicates that the down cast 2-decibar CTD salinity is generally well matched to the deep bottles salts. Histograms of salinity differences for various deep intervals are shown in [figure 5a-f](#). [Figure 5](#) suggests that the CTD salinity may be slightly fresher than the water sample salts at all pressures. The calculated mean salinity difference ( $D_s = (CTD-WS)$ ) at all depths equals -0.0013 psu.

The up cast bottle stop CTD oxygen is also missing from the bottle file, again comparisons are made against the interpolated down profile CTD oxygen. The upper panel of [figure 6](#) represents the difference of all good water sample oxygen values compared with the down profile CTD oxygen data interpolated to the bottle stop pressures. Nearly all of the water sample oxygen values are flagged as good with 19 of the 3372 bottle observations marked as missing (5) with these water sample oxygen values set to -9.0. The center panel plots the oxygen differences for  $P > 1500$  decibars (black line equals station mean) and shows the deep water CTD oxygen to be well matched to the water sample oxygen values across all stations with a tight standard deviation of 1.9  $\mu\text{M}/\text{kg}$ . The lower panel suggests that down cast CTD oxygen matches the bottle oxygen values well at all depths. Examining histograms of oxygen differences ( $D_{ox} = CTD-WS$ ) for various deep intervals as shown in [figure 7a-f](#) suggests that the CTD oxygen values may be slightly low in the 1500:3000 and 4500:6000 decibar pressure intervals and perhaps the CTD oxygen is slightly high in the 3000:4500 decibar pressure interval. Generally the 2-decibar down profile CTD oxygen values are very well matched to the up cast water sample oxygen with the calculated mean oxygen difference ( $D_{ox} = (CTD-WS)$ ) at all observation depths equals -0.05  $\mu\text{M}/\text{kg}$ .

### Comparison of Intersecting WOCE sections

To check and validate the salinity and oxygen data from WOCE line A17N against other WOCE sections, bottle salinity and oxygen data from three intersecting WOCE cruises A06, A07 & A08 are compared with corresponding A17N stations at crossover stations found at latitudes 7.5N, 4.5S, and 11.2S. A comparison of the water sample salinities of WOCE lines A06, [7.5N], A08 [11.2S] and A07 [4.5S] (black squares) are plotted along with neighboring stations of WOCE line A17N at corresponding geographic locations in [figures 8a](#), [8b](#), and [8c](#). The water sample salinities values for A06, A08, and A07 all closely match the bottle and CTD salinities values of at crossovers with A17N although the bottle salinities of A08 appear to match best.

## Comparisons of intersecting WOCE sections for Oxygen

The oxygen data from three intersecting WOCE sections A06 (7.5N), A07 (4.5 S) and A08 (11.2 S) are compared at crossovers to WOCE line A17N. The water sample oxygen values for A06 and A07 match the bottle and CTD oxygen values of A17N to better than 2  $\mu\text{M}/\text{kg}$  as shown in the theta/oxygen plots of figures 9a and 9b. The oxygen values of WOCE section A08 are low by 15  $\mu\text{M}/\text{kg}$  compared with A17N. The oxygen values of A17N match A06 and A07 as well as the A17N water sample oxygen values which suggests that the water sample oxygen values (there is no CTD oxygen) of A08 should be examined further.

## Stability test

A list of the density instabilities is displayed in Figure 10 with a list of values following. All of the density inversions are in the upper water column in regions of higher temperature gradient could be due to sensor lag mismatches between temperature and conductivity. The number of questionable observations found is very small compared to other cruises examined.

Dsg/dp = -0.01 kg/m <sup>3</sup> /dbar			
Dsg/dp	Sta#	P_dbar	Salinity
-0.0279	177	200	35.2250
-0.0115	227	472	34.5660

Dsg/dp = -0.0075 kg/m <sup>3</sup> /dbar			
Dsg/dp	Sta#	P_dbar	Salinity
-0.0279	177	200	35.2250
-0.0092	220	210	35.1700
-0.0115	227	472	34.5660

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

The A17N water sample data file is combined with A17C in a single bottle file A17hy.txt. The quality checked bottle file is also combined in a single file A17cn.hyd sent in early January 2002 together with the A17C data assessment. The up cast CTD temperature, salinity and oxygen values are missing from all observations in the bottle file. The lack of CTD temperature is odd as potential temperature is available (presumably derived from the up cast CTD temperature). The lack of up cast CTD salinity and oxygen values complicated checking the bottle values of these parameters. The bottle salinity and oxygen data at depths greater than 3000 decibars was screened against the down cast CTD values at bottle pressures and any differences in salinity exceeding  $|\text{Ds}| \Rightarrow 0.01$  psu and  $\text{Dox} \Rightarrow 4.35$   $\mu\text{M}/\text{kg}$  flagged in a second DQE quality word (Q2) added in the new bottle file A17NC.HYD (this also combines the of bottle data from A17C and A17N) to indicate changes to the (Q1) Quality word. The water sample salinity and oxygen values at less than 3000 decibars were checked against a very coarse edit criteria of  $|\text{Ds}| < .7$  psu and  $|\text{Dox}| < 30$   $\mu\text{M}/\text{kg}$  which all observations of A17N passed. The bottle

levels in which the water sample salinity and oxygen data flags differ from the PI's Q1 are listed below also in file A17Nx.chg:

**Salinity Q2 changes:**

The information below is duplicated in an ASCII file A17Cx.CHG. Note that I have added interpolated down cast CTD salinity and oxygen values for the listings below and also file A17Nx.chg

**Salinity Q2 changes:**


---

 Changed WS Salts flags ds> 0.01 psu for pw > 3000 dbars; change qsw to "3" =??
 

---

XXXXX: note CTD salt added from down cast

		*****		DBAR	ITS-90	PSS-78	UMOL/KG	DEG C	PSS-78	UMOL/KG	U		
		*****				*****	*****		*****	*****	*		
152	1	7	7	4399.8	-9.0000	34.7580	-9.0	0.7410	34.7450	230.7		55522	55532
157	1	10	10	3599.2	-9.0000	34.9080	-9.0	2.1800	34.9190	257.6		55522	55532
164	1	10	10	3548.8	-9.0000	34.9120	-9.0	2.1640	34.9220	262.7		55522	55532
164	1	6	6	4200.0	-9.0000	34.8280	-9.0	1.2990	34.8170	243.3		55522	55532
174	1	3	3	3997.1	-9.0000	34.8480	-9.0	1.9470	34.8950	268.1		55522	55533
176	1	7	7	3848.5	-9.0000	34.8990	-9.0	2.0100	34.8760	260.7		55522	55532
201	1	2	2	4547.8	-9.0000	34.8550	-9.0	1.4140	34.8330	245.3		55522	55533
209	1	7	7	3848.5	-9.0000	34.9040	-9.0	2.0600	34.8890	263.6		55522	55532
216	1	3	3	4397.5	-9.0000	34.8480	-9.0	1.5500	34.8330	249.7		55522	55532
216	1	2	2	4647.7	-9.0000	34.8290	-9.0	1.3970	34.8500	245.9		55522	55532

**Oxygen Q2 changes:**


---

 Changed WS oxygen flags dox > 4.35 Um/kg for pw > 3000 dbars; change qoxw to "3" = ??
 

---

XXXXX: note CTD oxygen added from down cast

		*****		DBAR	ITS-90	PSS-78	UMOL/KG	DEG C	PSS-78	UMOL/KG	U		
		*****				*****	*****		*****	*****	*		
123	1	1	1	3026.1	-9.0000	-9.0000	247.2	2.4660	34.9310	253.5		55522	55523
126	1	5	5	3796.8	-9.0000	-9.0000	248.2	1.6430	34.8540	255.6		55522	55523
129	1	3	3	4199.1	-9.0000	-9.0000	231.5	0.9300	34.7740	243.5		55522	55523
136	1	6	6	3999.6	-9.0000	-9.0000	249.4	1.7080	-9.0000	255.3		55552	55553
154	1	9	9	4001.1	-9.0000	-9.0000	250.2	1.6570	34.8560	245.7		55522	55523
159	1	13	13	3198.4	-9.0000	-9.0000	256.5	2.3800	34.9200	263.7		55522	55523
165	1	6	6	4197.3	-9.0000	-9.0000	249.0	1.3500	34.8260	243.7		55522	55523
167	1	10	10	3548.9	-9.0000	-9.0000	259.8	2.1360	34.9080	267.7		55522	55523
169	1	7	7	3000.4	-9.0000	-9.0000	250.0	2.4250	34.9200	254.9		55522	55523
174	1	3	3	3997.1	-9.0000	34.8480	255.1	1.9470	34.8950	268.1		55522	55533
175	1	4	4	4198.4	-9.0000	-9.0000	247.3	1.1960	34.8080	241.8		55522	55523
182	1	6	6	3698.5	-9.0000	-9.0000	260.8	2.0970	34.9080	267.2		55522	55523
196	1	7	7	3997.3	-9.0000	-9.0000	261.7	1.9230	34.8940	267.4		55522	55523
201	1	2	2	4547.8	-9.0000	34.8550	252.9	1.4140	34.8330	245.3		55522	55533
208	1	8	8	3698.1	-9.0000	-9.0000	258.3	2.1260	34.9100	264.0		55522	55523
208	1	1	1	4809.5	-9.0000	-9.0000	252.0	1.5670	34.8530	247.4		55522	55523
211	1	6	6	3001.4	-9.0000	-9.0000	250.1	2.5090	34.9300	257.3		55522	55523
224	1	2	2	4480.1	-9.0000	-9.0000	251.7	1.4570	34.8460	246.5		55522	55523



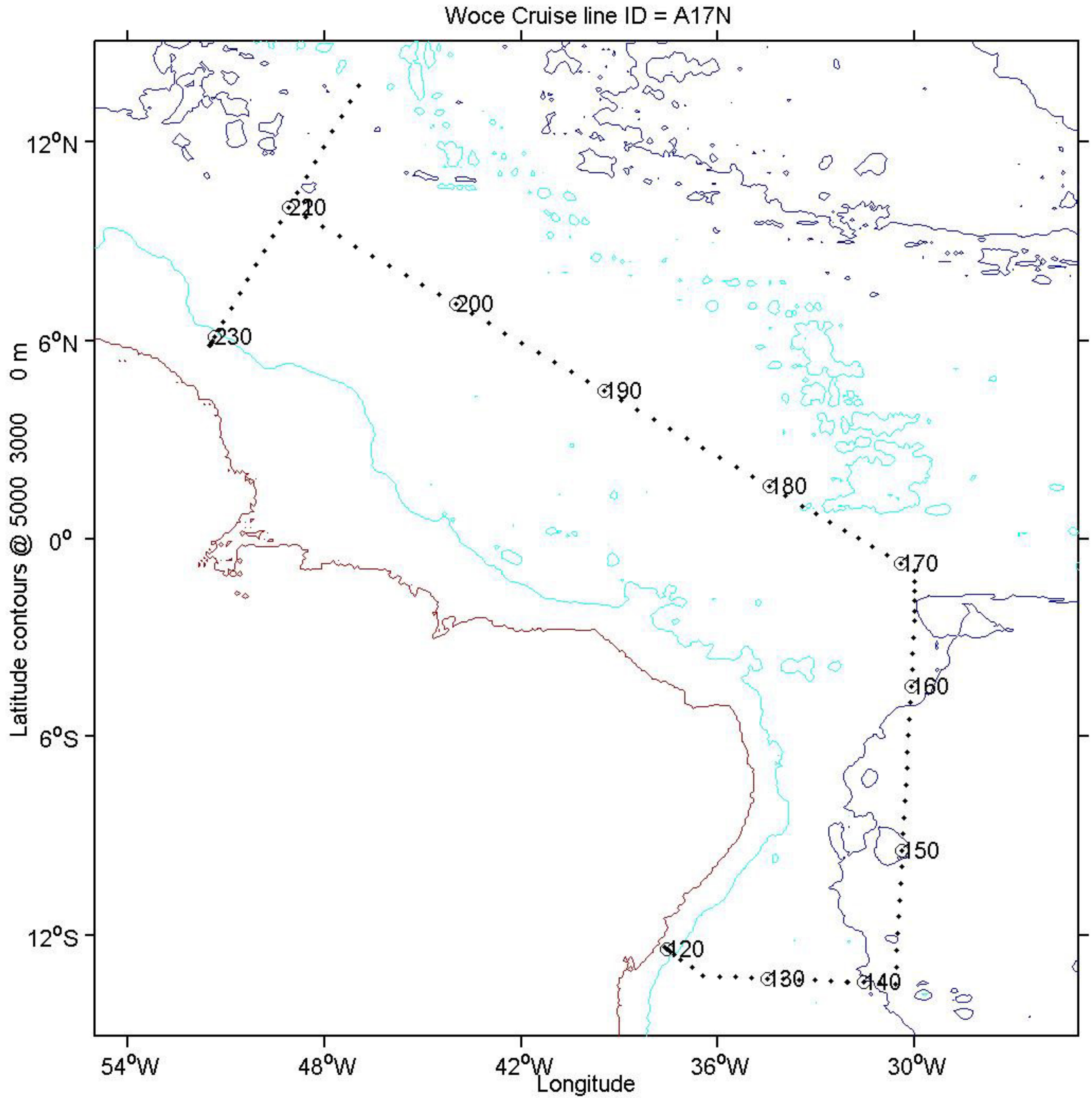
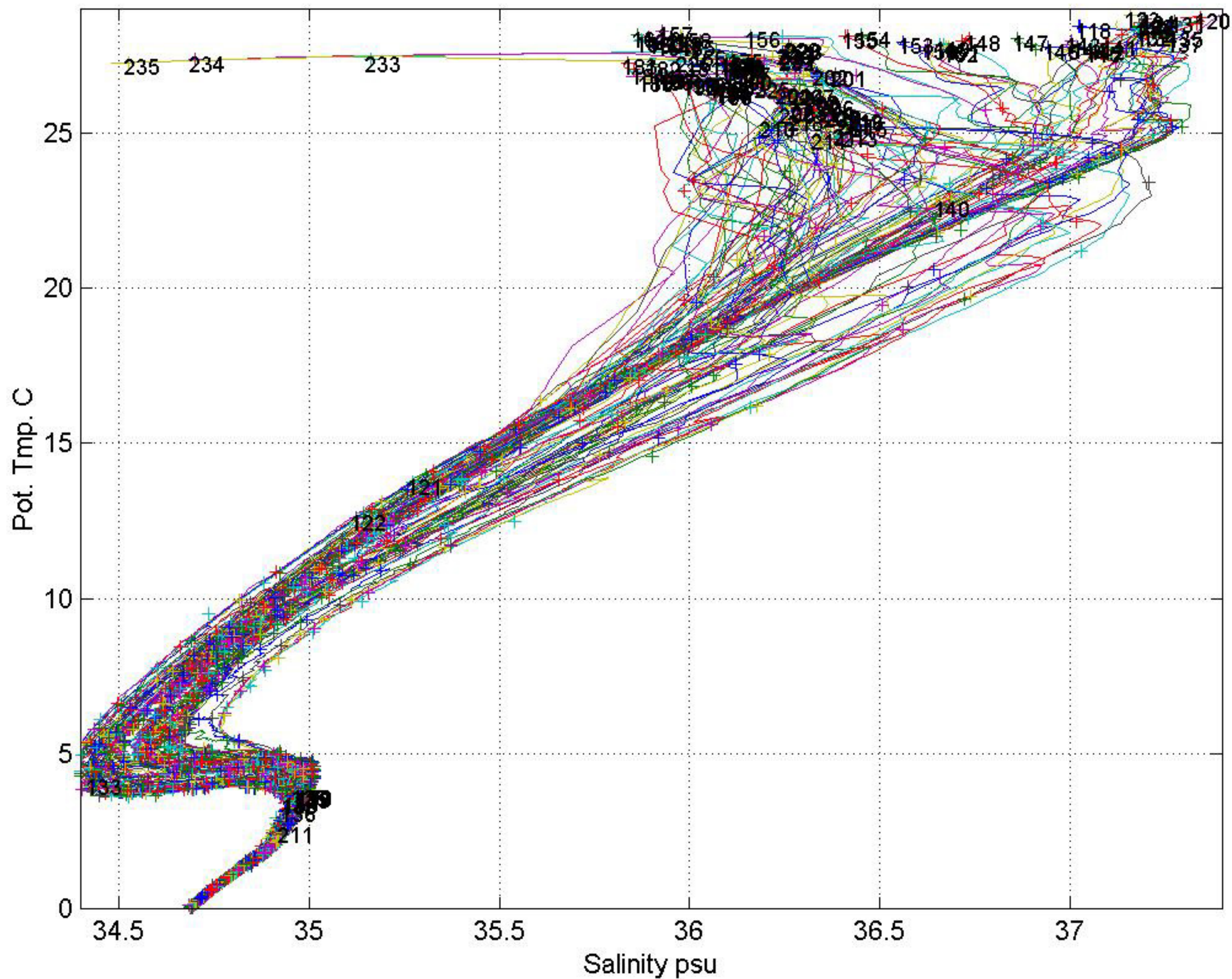


Figure 1: Plot beginning station positions from summary file with every tenth station annotated.



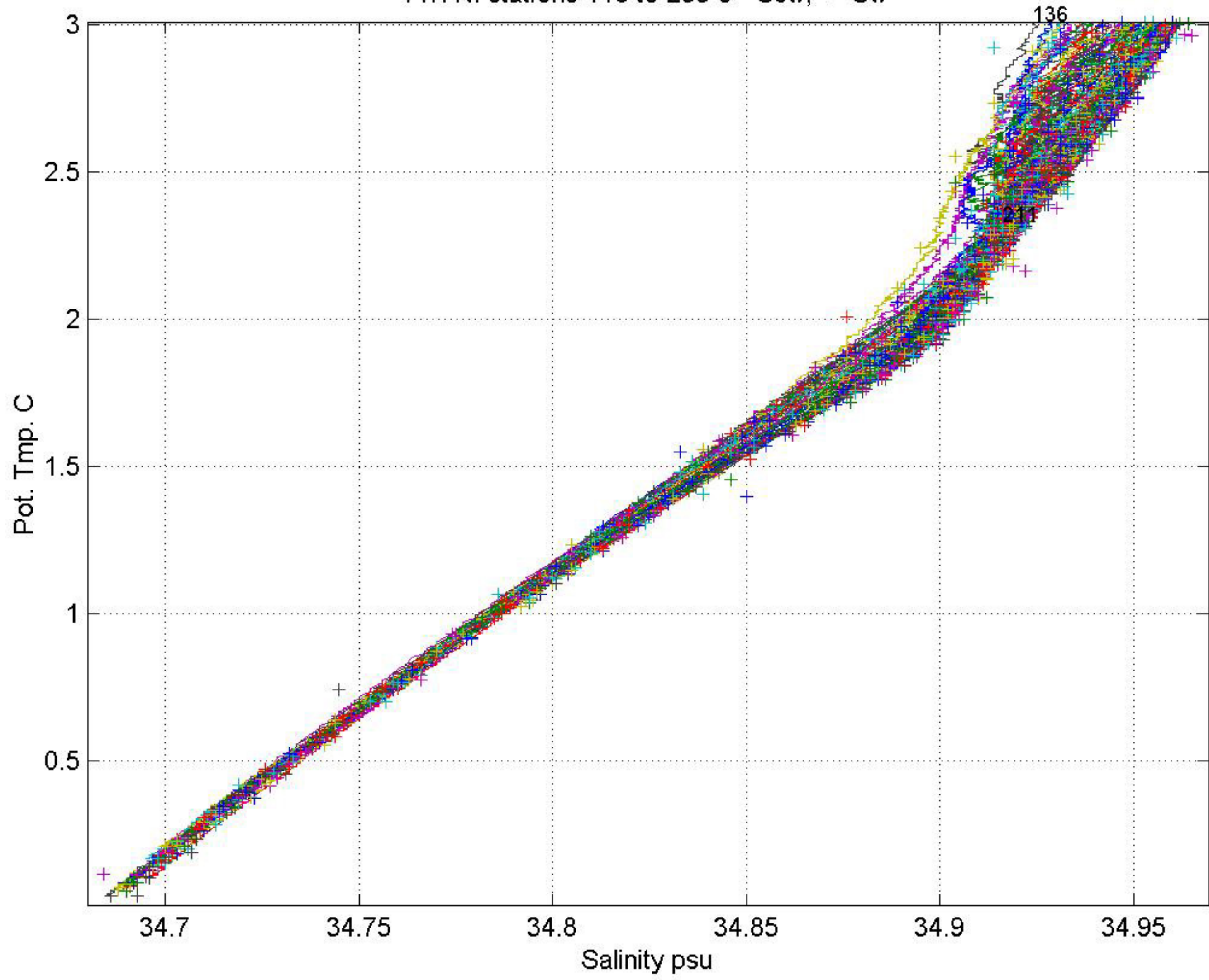
A17N: stations 118 to 235 o= Scw; +=Sw



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



A17N: stations 118 to 235 o= Scw; +=Sw



**Figure 2b:** A deep-water plot of salinity versus potential temperature.



A17N: stations 118 to 235 o= Ox<sub>cw</sub>; +=Ox<sub>w</sub>

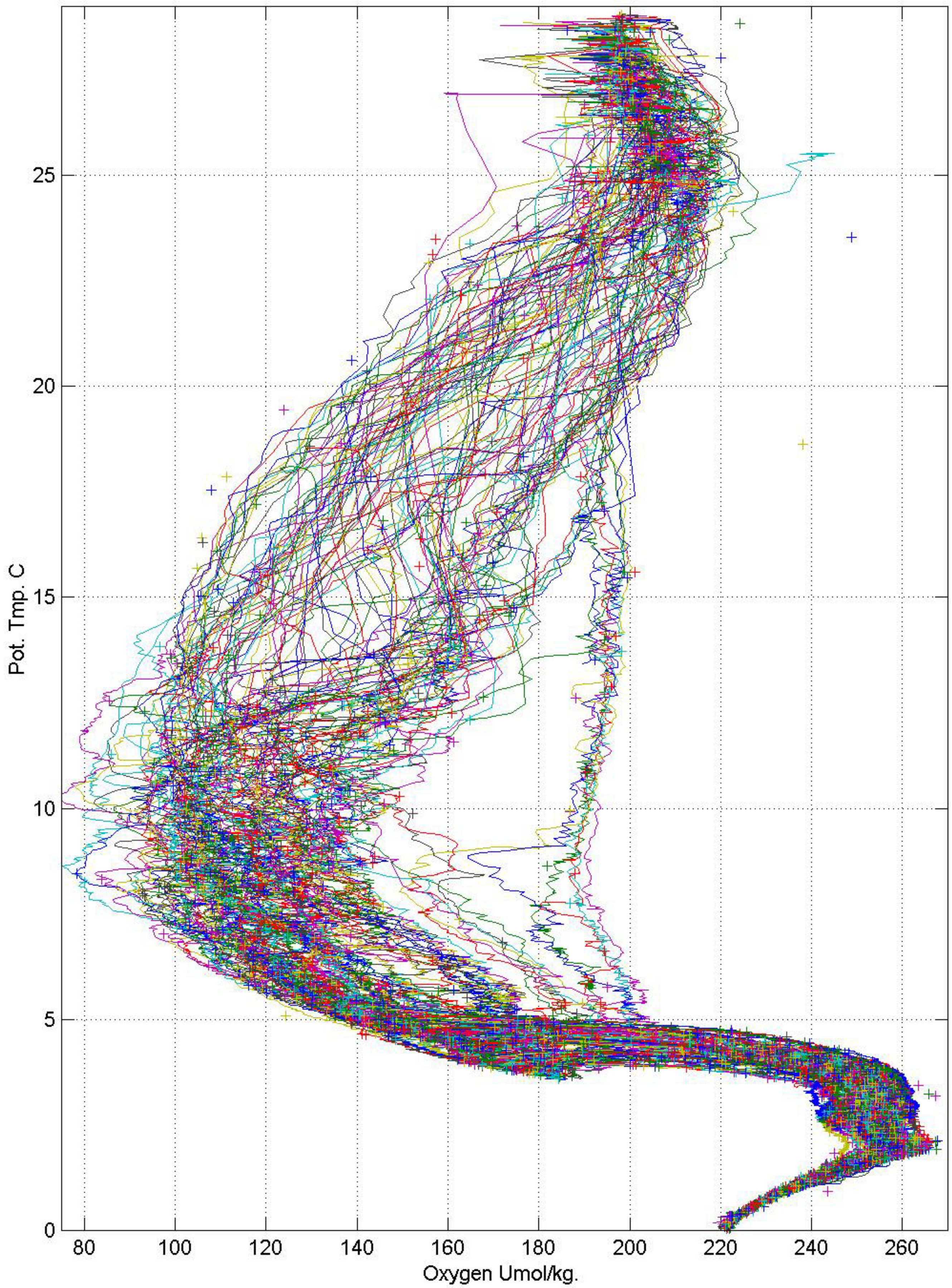


Figure 3a: Overall plot of oxygen versus potential temperature.



A17N: stations 118 to 235 o= Oxcw; +=Oxw

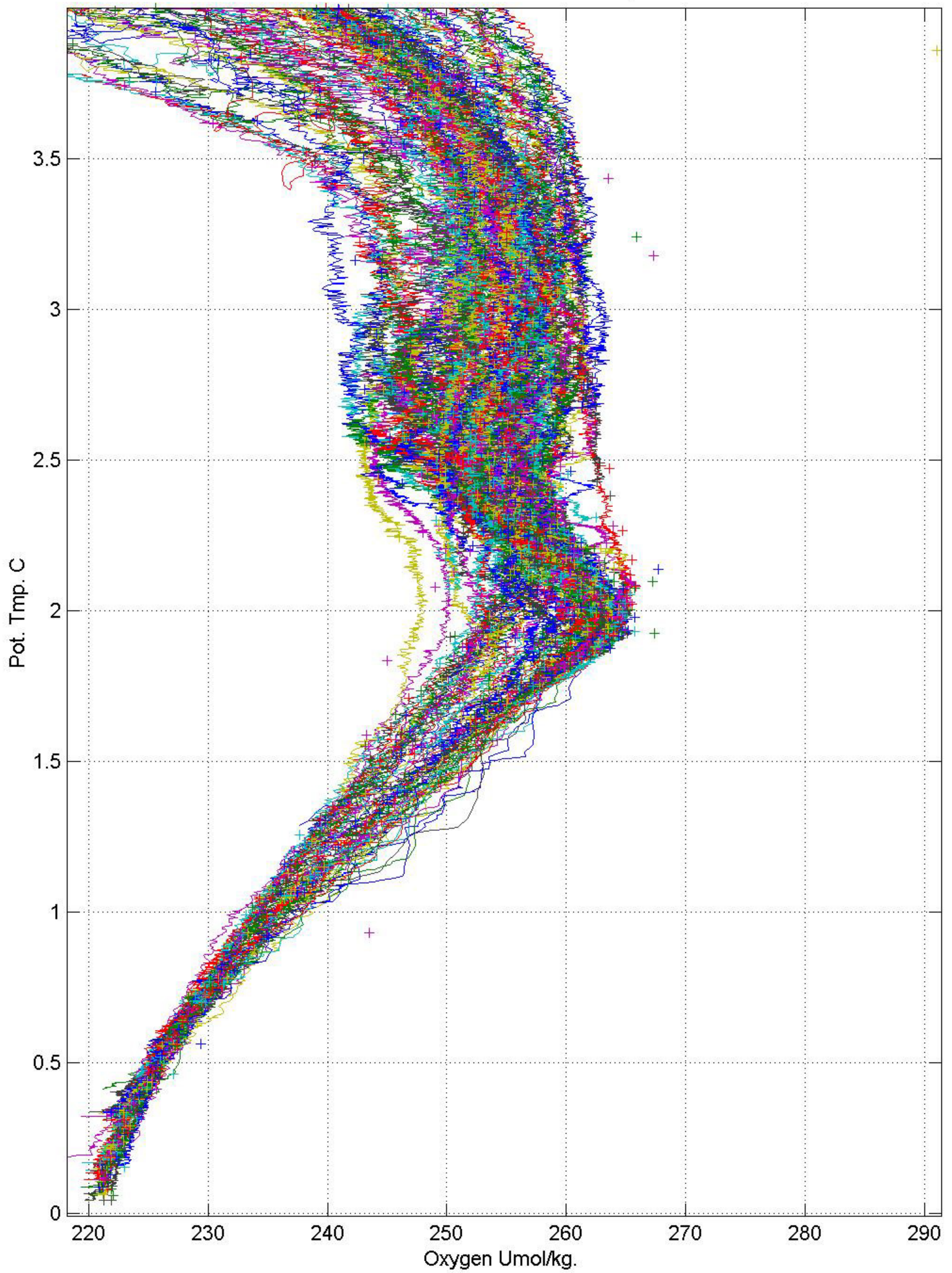
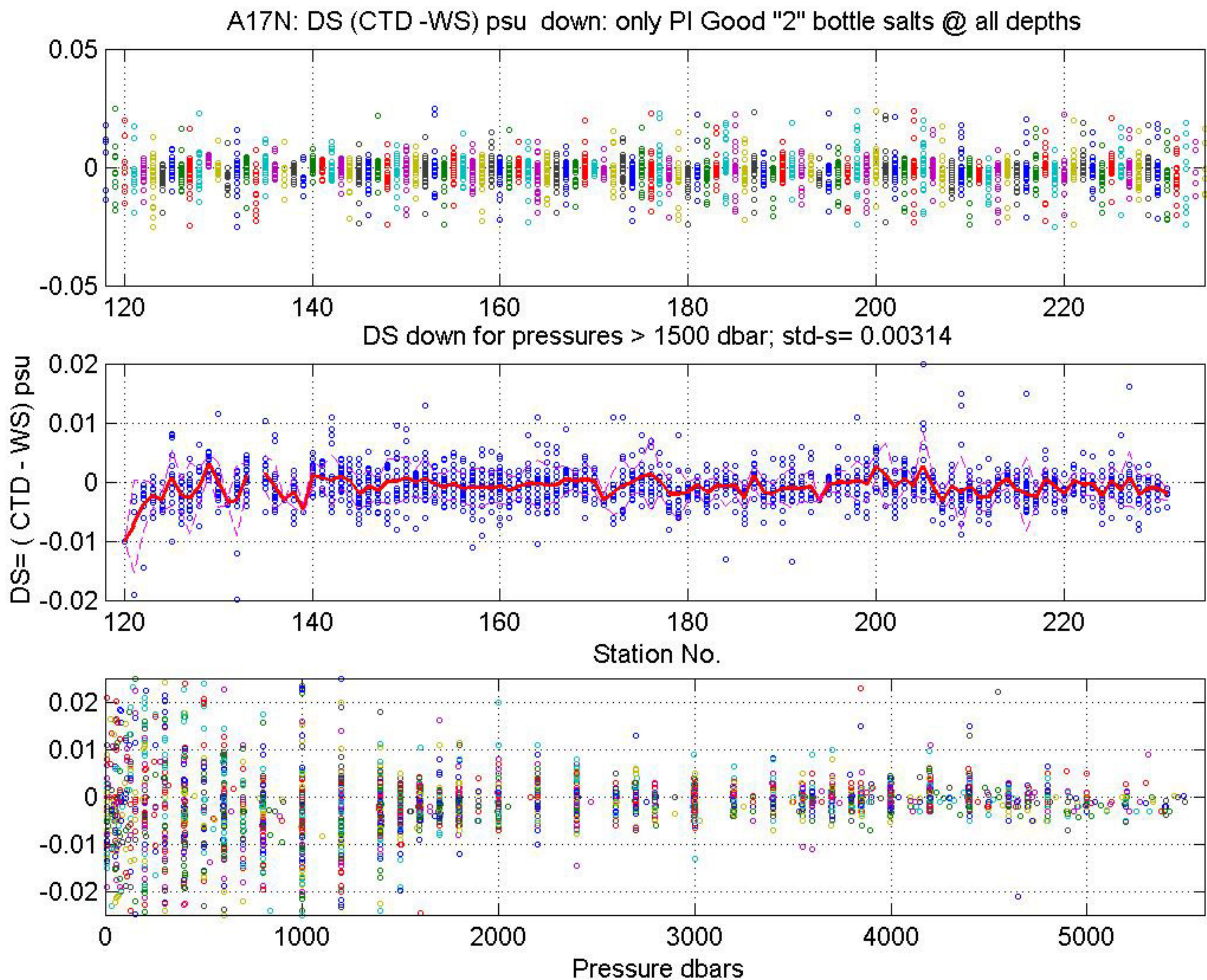


Figure 3b: deep-water plot oxygen versus Pot. Temperature.

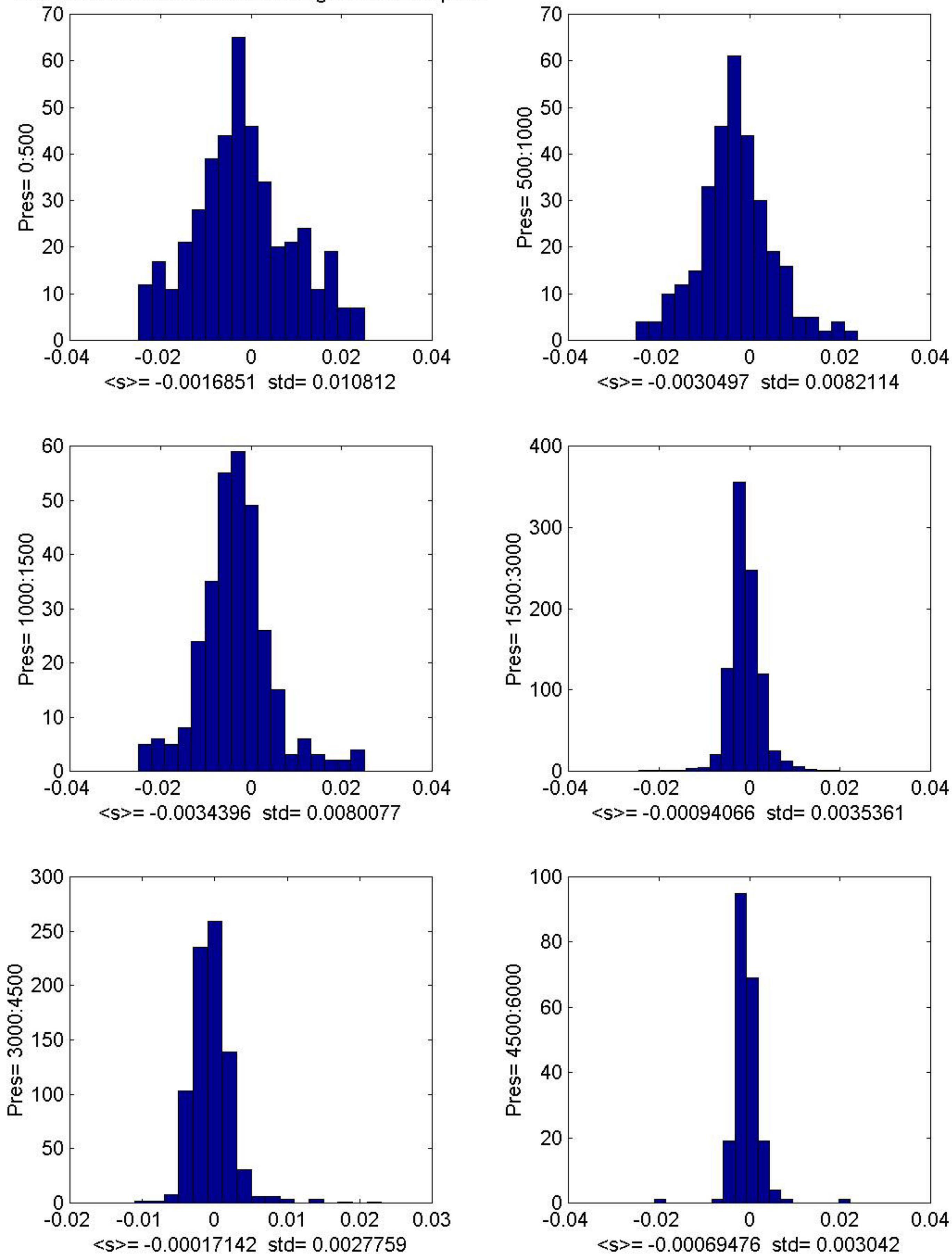




**Figure 4a, b, & c:** Only the “Good” water sample salinities as marked by the PI & CTD down profile at matching pressure levels. The lower panel versus pressure indicates that the 2 decibar down profile salinities are well matched to the water sample salts.

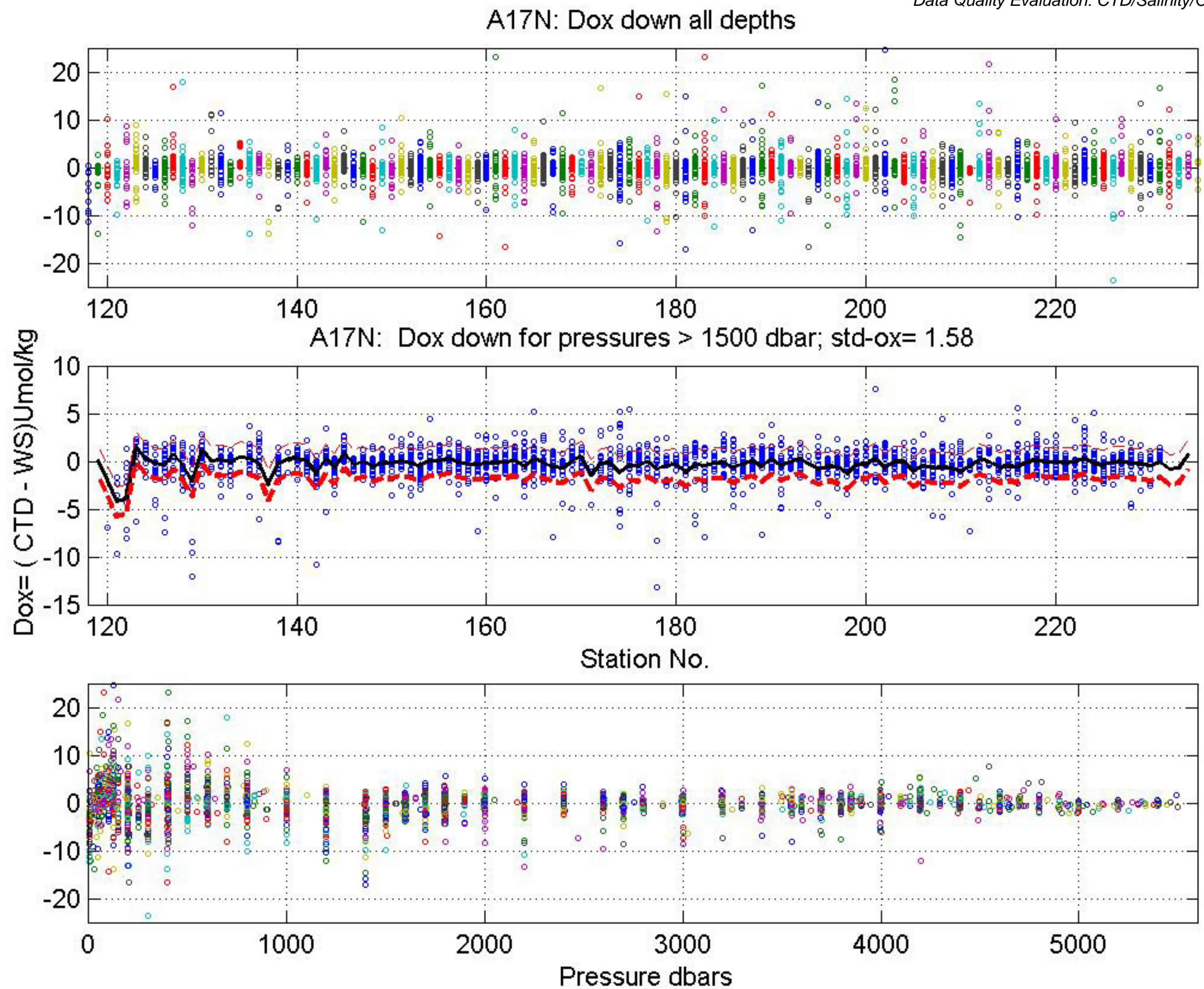


A17N: Down CTD - WS salt Histograms versus pres.



**Figure 5a-f:** Histograms of water sample salinities & CTD down profile salinity differences (DS= CTD-WS) at various pressures. The average salinity difference for all pressure intervals is  $-0.0013$  psu and the 6 histograms with increasing pressure in figure 5 suggest that the CTD salinity is slightly too low at all pressures.





**Figure 6a, b, & c:** Water sample oxygen and CTD down profile data matched at pressure levels of water samples. Center panel ( $P > 1500$  decibars) shows a good match of CTD and bottle oxygen values with a low standard deviation of 1.9  $\mu\text{mol/kg}$ .



A17N: Down CTD - WS Oxygen Histograms versus pres.

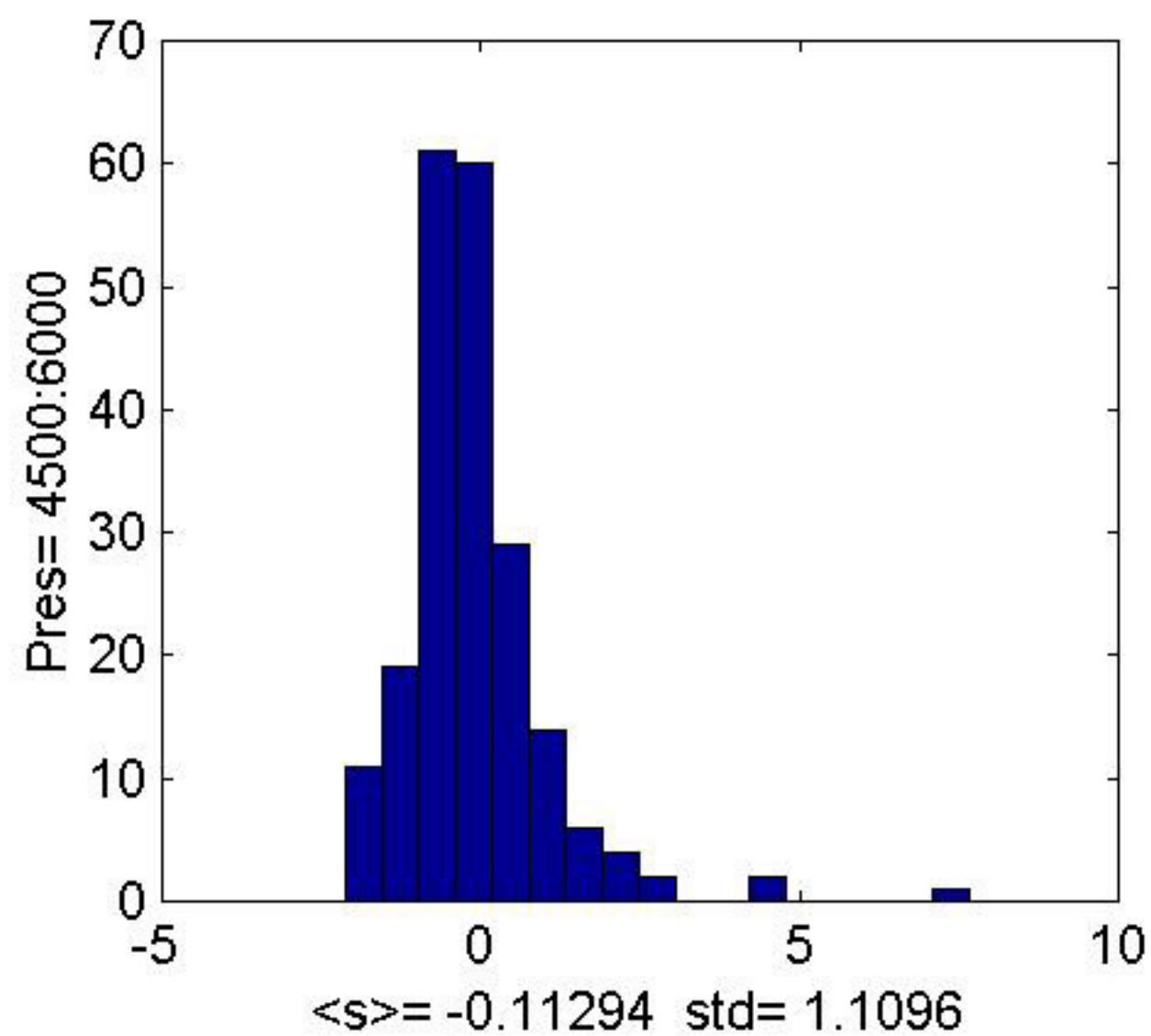
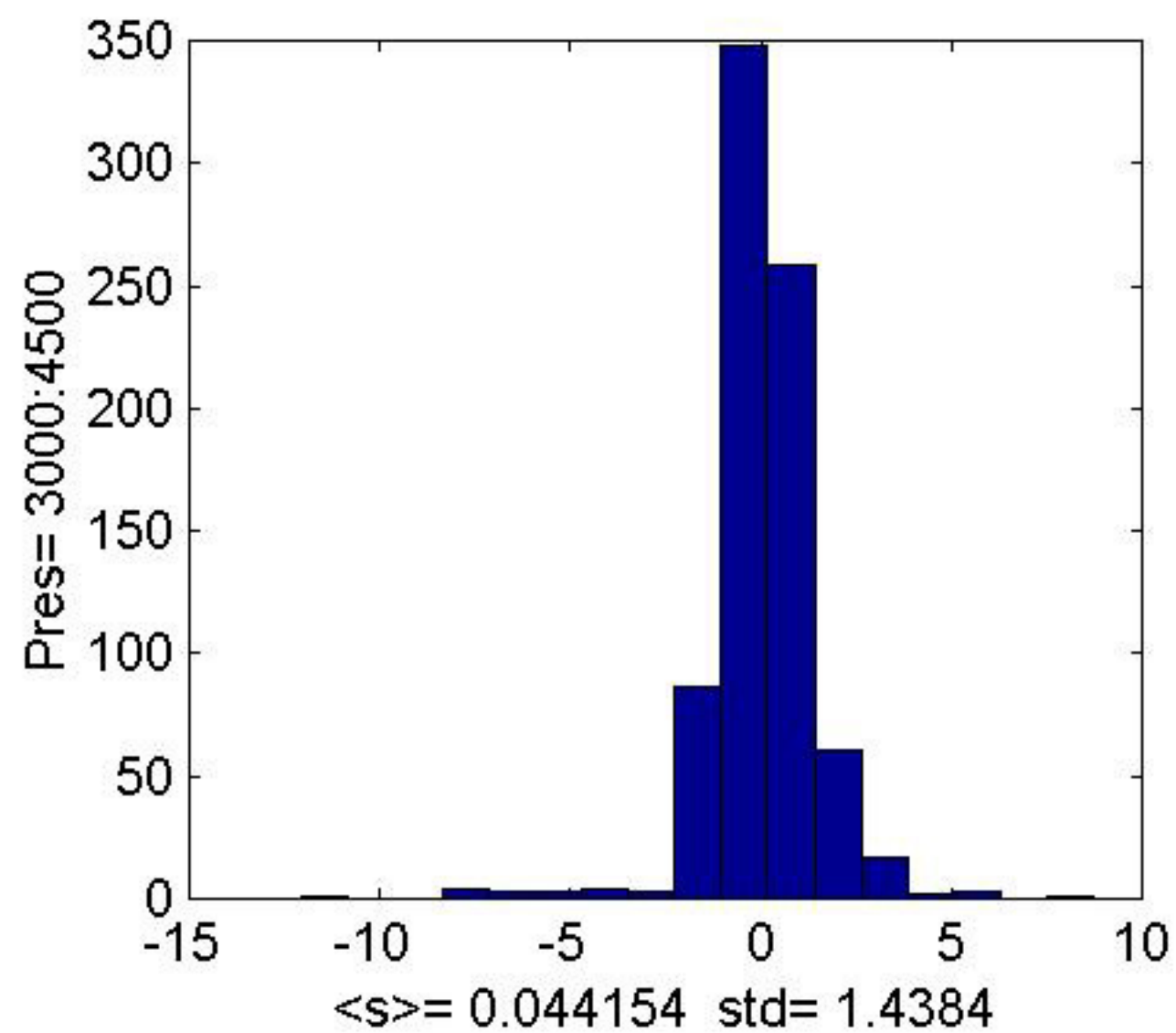
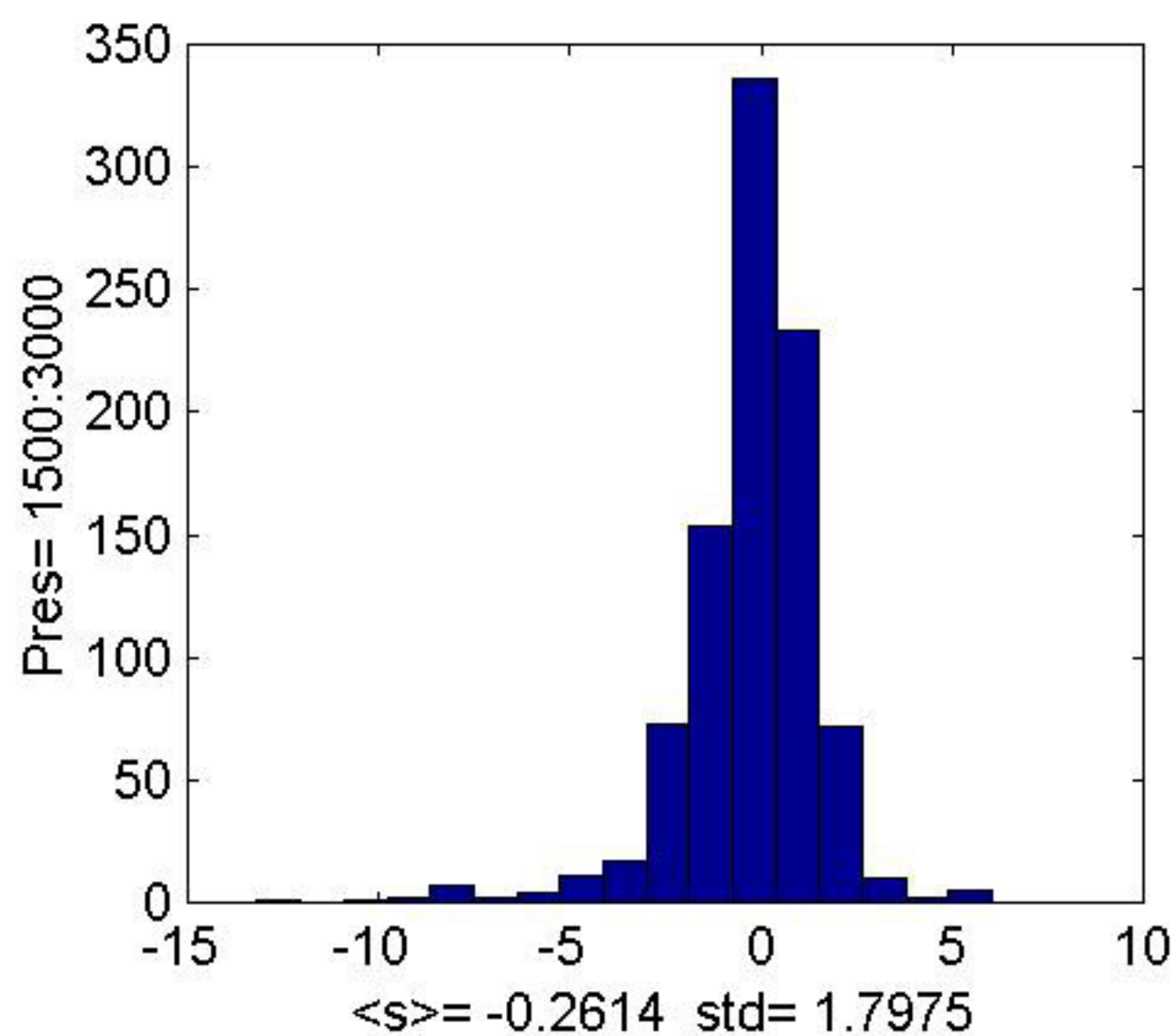
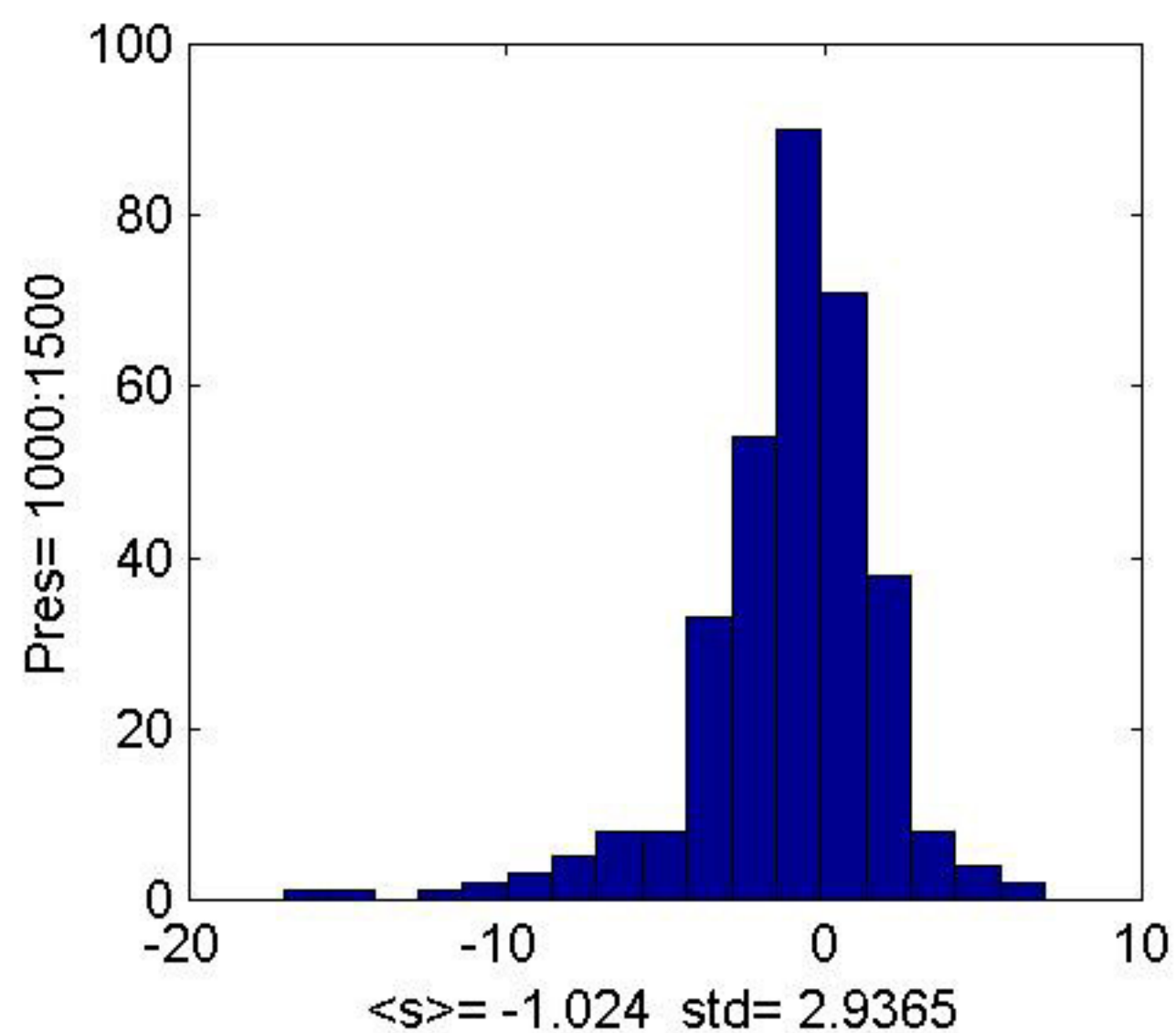
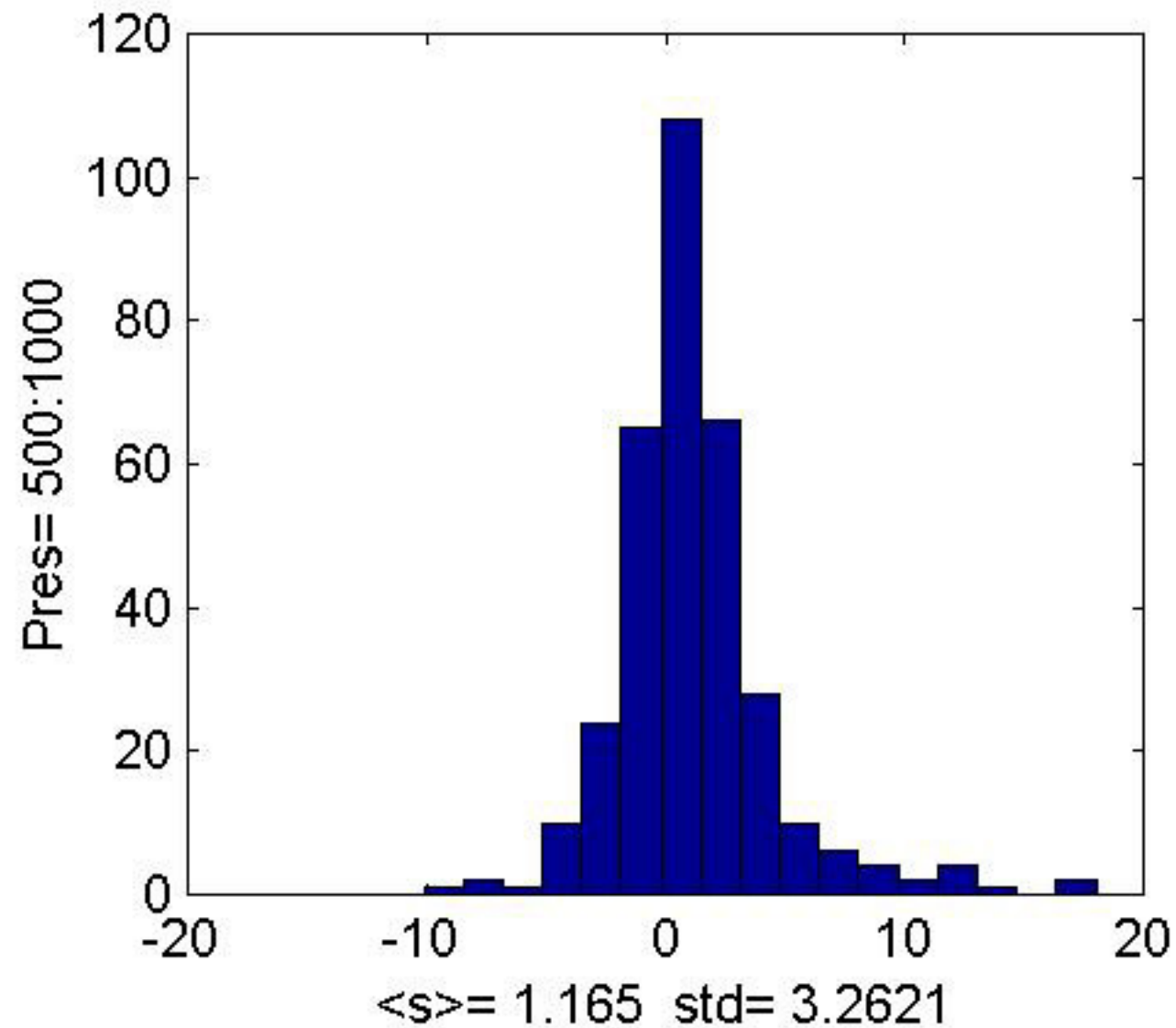
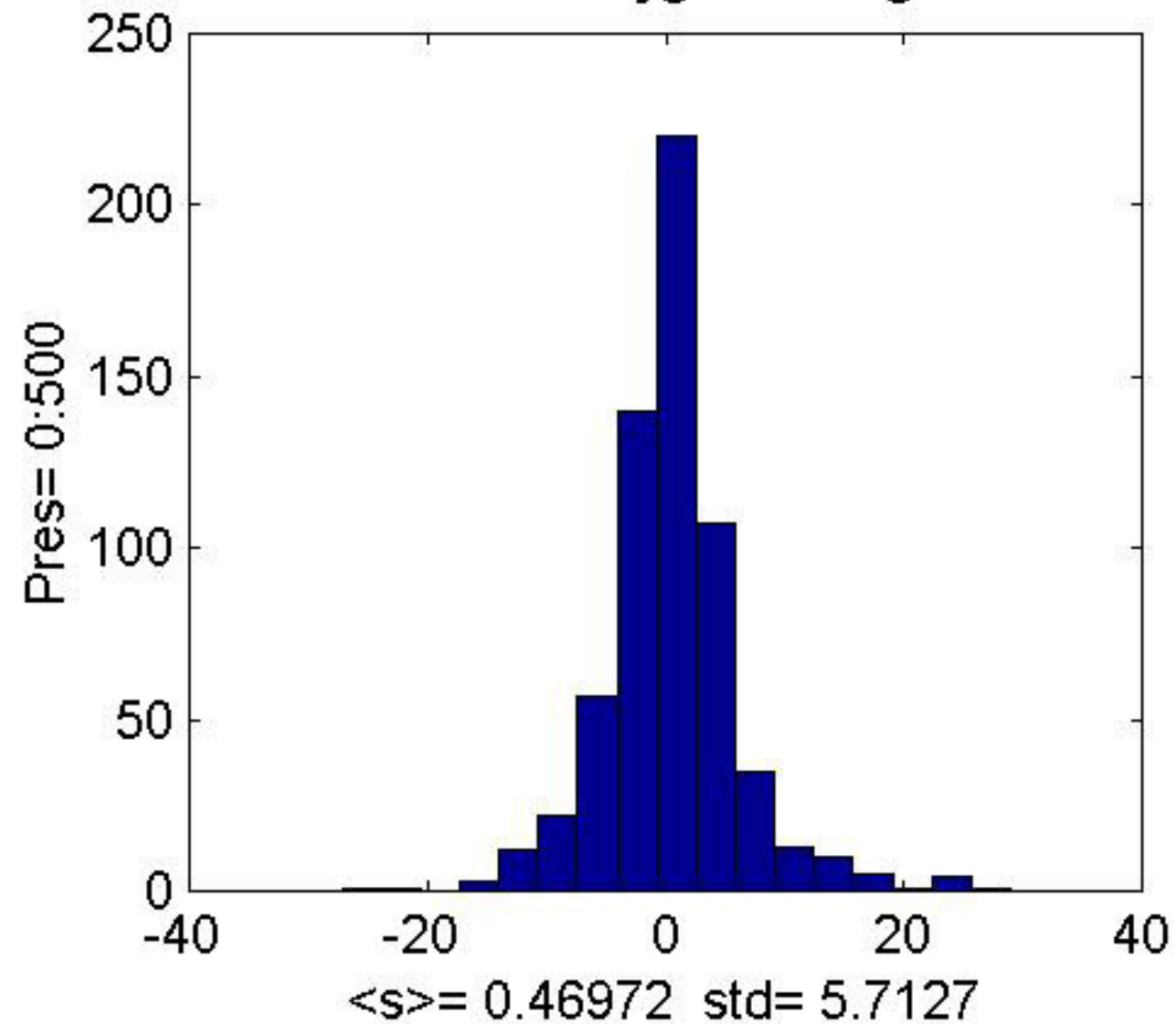
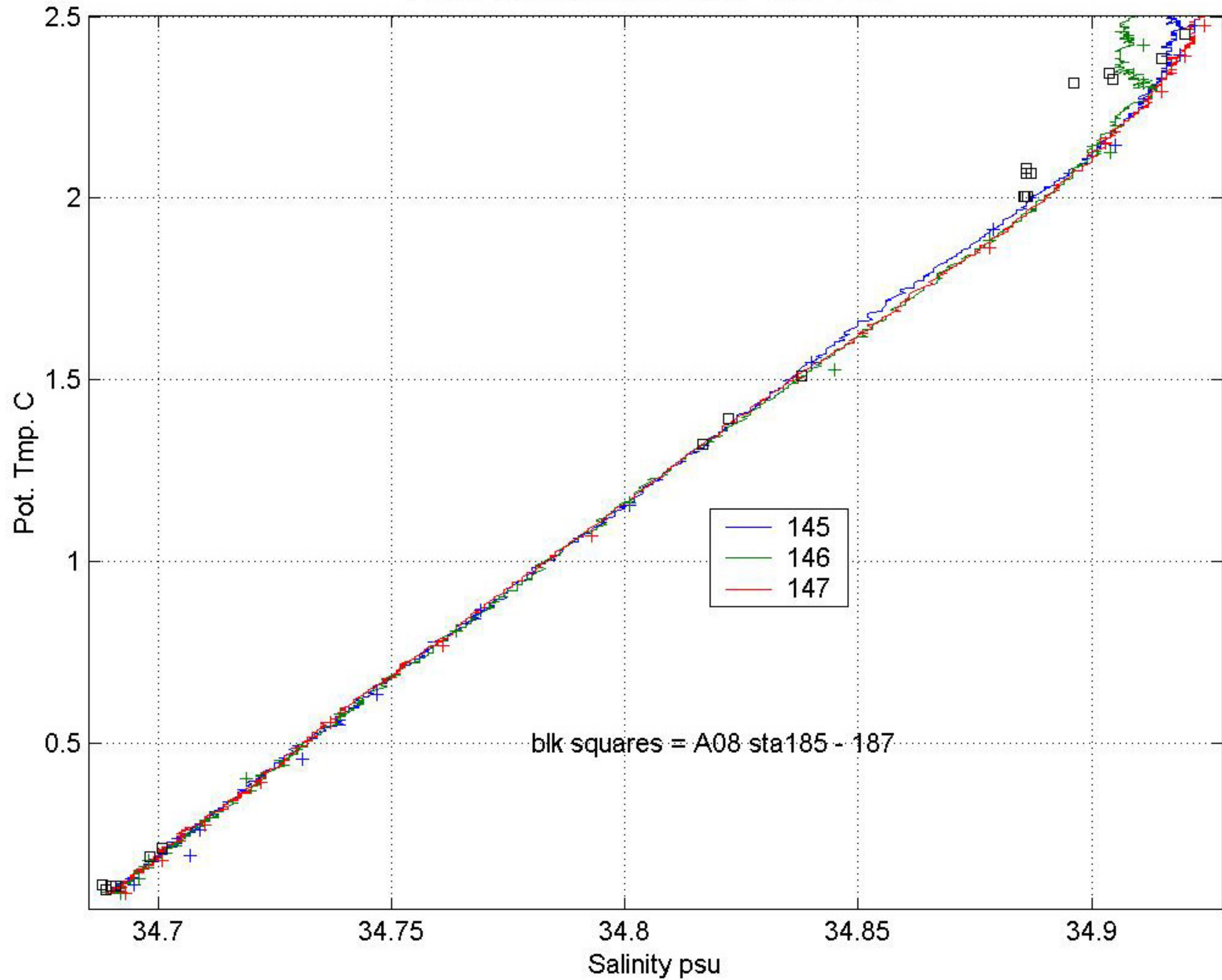


Figure 7a-f: Histograms of water sample & CTD down profile oxygen differences ( $DO_x = CTD - WS$ ) for various pressure levels.

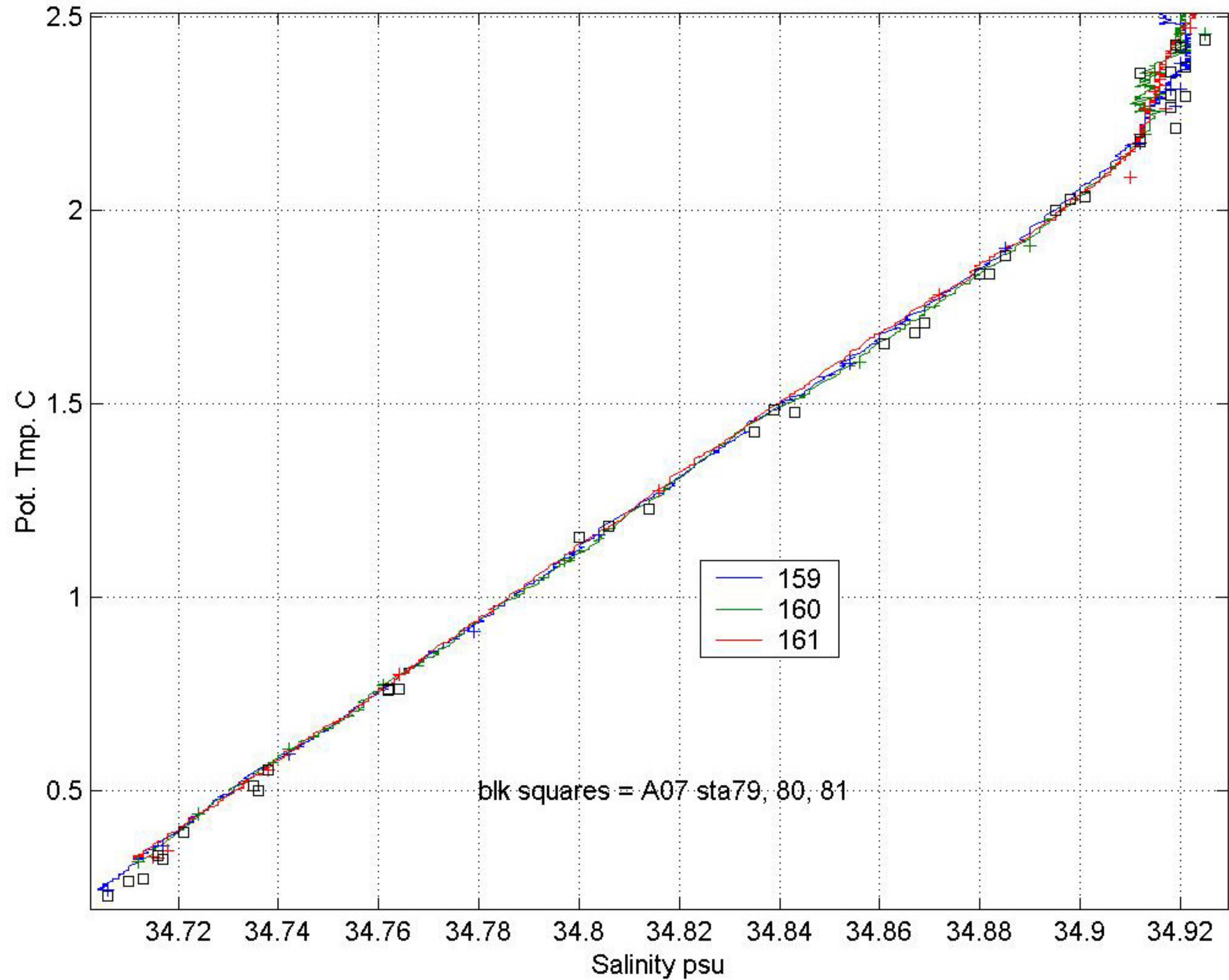
A17N: stations 145 to 147 o= Scw; +=Sw



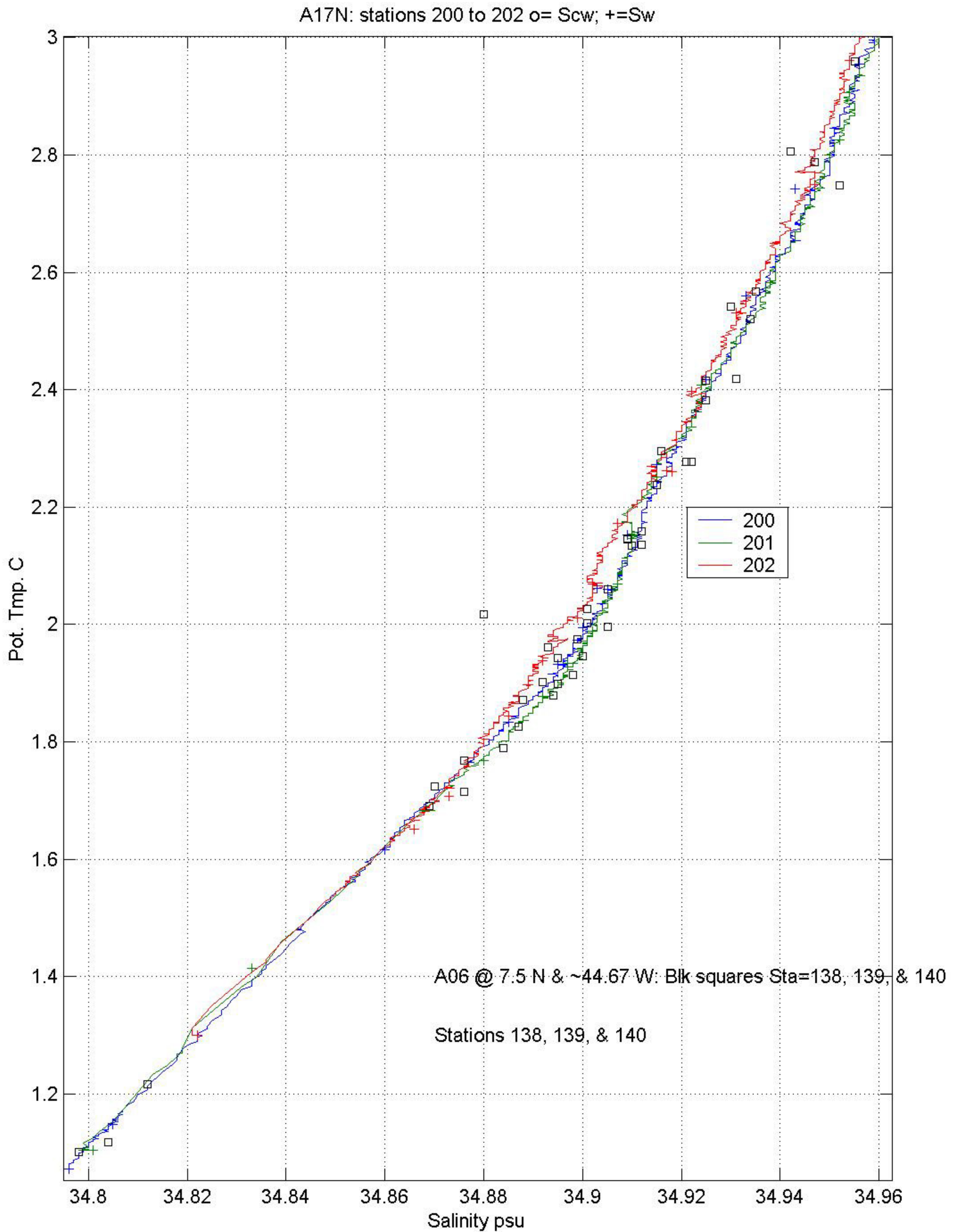
**Figure 8a:** Salinity versus Potential Temperature for intersecting East/West section A08 at 11.2 S. Water sample salinities from A08 (black squares) match A17N closely.



A17N: stations 159 to 161 o= Scw; +=Sw



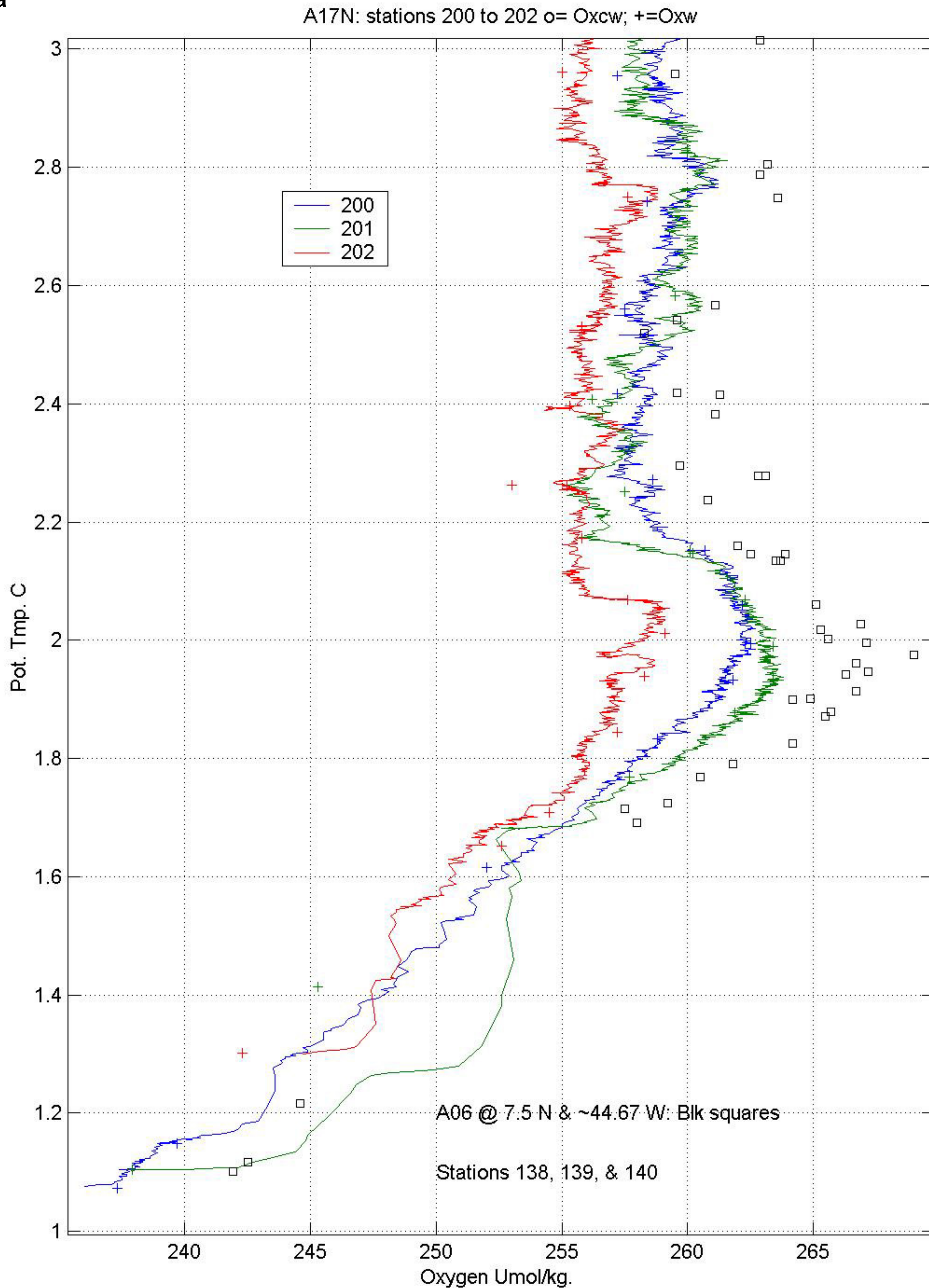
**Figure 8b:** Salinity versus Potential Temperature for A07 intersecting East/West section A17N at 4.5S. Water sample salinity of intersecting WOCE line A07 (black squares) are slightly saltier than A17N.



**Figure 8c:** Salinity versus Potential Temperature A06: intersects East/West section A17N at 7.5N. Water sample salinity of overlapping WOCEline A06 (black squares) are slightly saltier than A17N.



9a

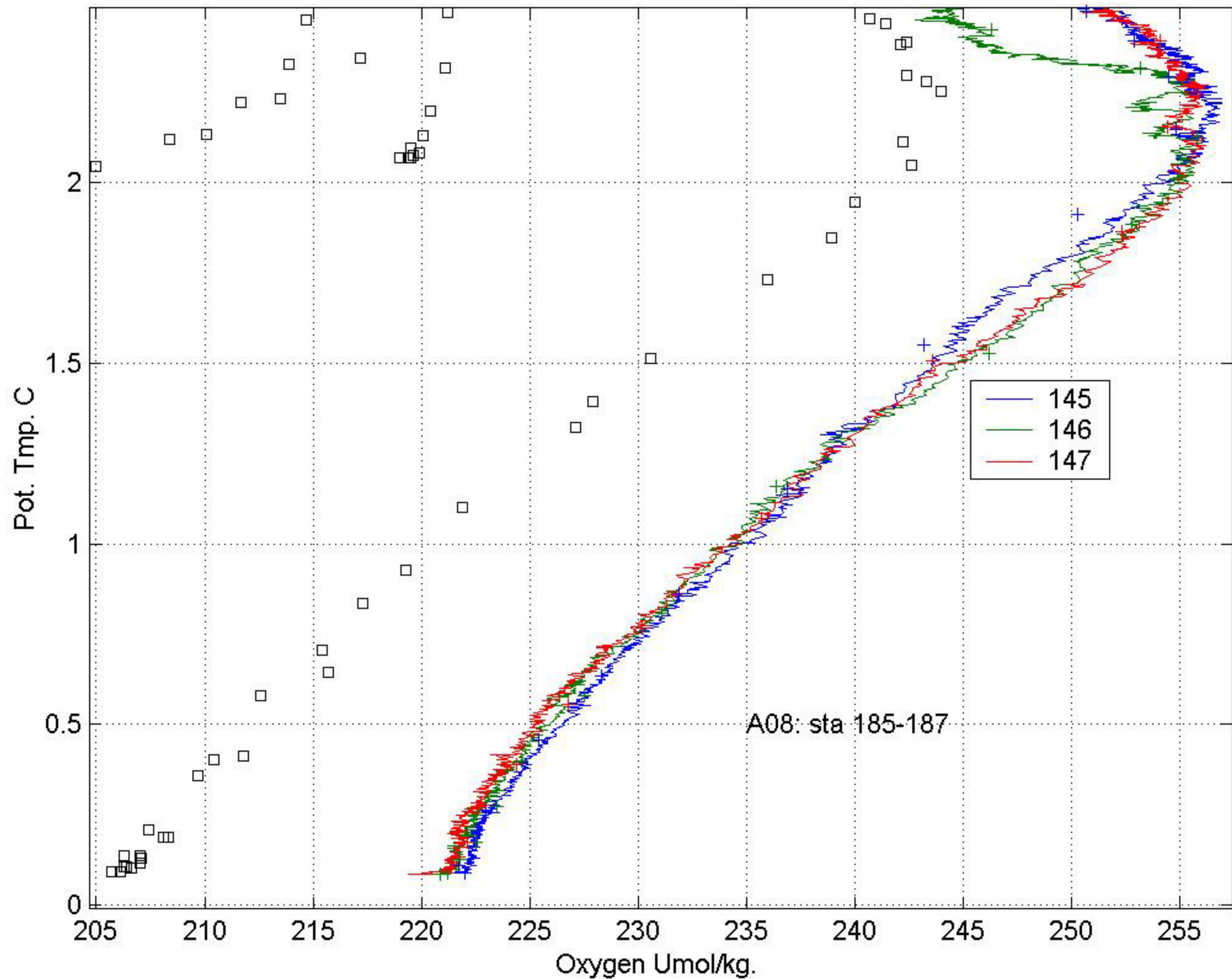


**Figure 9a & b:** Oxygen versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE sections A06 (7.5N) and A08 (11.2S). Oxygen values of A08 are low by 15  $\mu\text{M}/\text{kg}$  and appear to be questionable.



9b

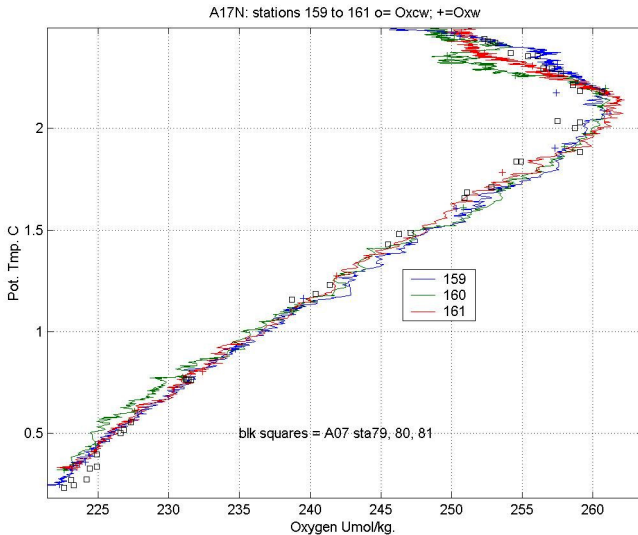
A17N: stations 145 to 147 o= Oxcw; +=Oxw



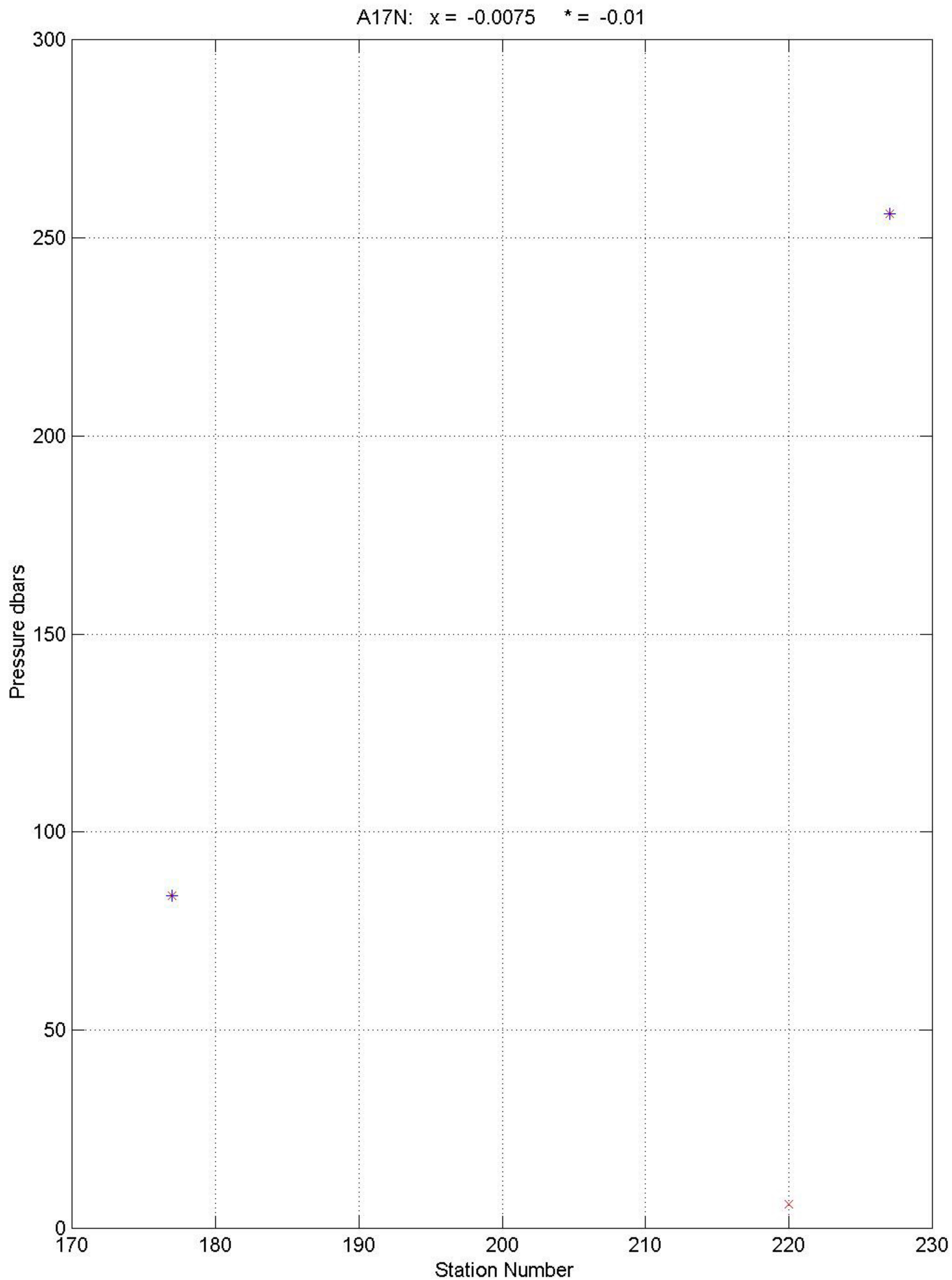
**Figure 9a & b:** Oxygen versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE sections A06 (7.5N) and A08 (11.2S). Oxygen values of A08 are low by 15  $\mu\text{M}/\text{kg}$  and appear to be questionable.



9c



**Figure 9a, b and c:** Oxygen versus Potential Temperature for intersecting East/West WOCE section A07 (4.5S) compared to nearby stations of A17N



**Figure 10:** Plot of density instabilities  $< -0.01$  kg/m<sup>3</sup>/dbars (+) and  $< -0.0075$  kg/m<sup>3</sup>/dbars (x) versus pressure and station number where they occur.

## **WOCE A17 DQE Notes: Dissolved Oxygen and Nutrients**

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

2000.DEC.04

### **Overall impressions:**

The WOCE A17 section was comprised of two legs and roughly parallels the coastline of eastern South America from just north of the Falkland/Malvinas Islands to a point northwest of the mouth of the Amazon River in northern Brazil. A port call of several days separated the two legs.

CTD temperature, salinity, and oxygen were not reported and so could not be used in evaluating the bottle oxygen data. Neither bottle numbers nor sample numbers were included in the data set.  $\text{NO}_3$  (nitrate) was reported, but not a separate  $\text{NO}_2$  (nitrite) determination. This suggests that the “nitrate” values in the data set are actually “nitrate plus nitrite” (N+N). For most of the water column, the difference between  $\text{NO}_3$  and N+N would be negligible, but near the bottom of the mixed layer,  $\text{NO}_2$  concentrations significantly different from zero could be expected. This point should be checked by the WHPO.

The A17 section has a few noisy oxygen samples, which could have been caused by an inexperienced sampler(s). Overall, the nutrient and oxygen data are quite good, with few problems.

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

Detailed examinations of inter-cruise discrepancies have been separately funded. Some preliminary, general observations follow.

A17/A10: These two sections intersect near the Rio Grande Rise, which separates the Brazil and Argentine basins at ca.  $39^\circ\text{W}$ ,  $30^\circ\text{S}$ . There is some overlap of salinity in the broad salinity maximum between 2000 and ca. 3300 m, with greater variability in the deeper water. A10 nitrate and phosphate concentrations are mostly higher  $1.4 \mu\text{M}$  and  $0.07 \mu\text{M}$ , respectively, than for A17 in this depth interval. The oxygen and silicate concentrations overlap in the salinity maximum within WOCE specifications. In the bottom waters, the nutrient concentrations at the more southerly A17 stations all increase and become higher than the A10 concentrations. This is probably a real and due to the influence of the Argentine Basin waters, but the offset at mid-depths remains.

A17/A08: These sections intersect at ca.  $30.5^\circ\text{W}$ ,  $11.5^\circ\text{S}$  in the west-central Brazil Basin. Although the T/S plots of stations at the crossing are in good agreement [w/in WOCE specifications], there are large differences in the nutrient and oxygen concentrations between the two sections. A17 is higher in oxygen, silicate, and nitrate by 6 – 8 % over most of the water column. (Phosphate was not analyzed on the A08 cruise). There is some overlap of the silicate data from the two cruises in the mid-depth range, but a clear difference between them in the deep waters. These observations may call into question the quality of the A08 or A17 data.

A17/A06: These sections intersect at ca. 43°W, 7.5°N. Nitrate and phosphate concentrations for A17 exceeded A06 by 3- 6% while the A17 oxygen concentrations were 2 – 5 % lower than the A08 oxygen data. There is more overlap of the silicate data from the two cruises

**Comments on specific stations:**

A list of stations at which specific bottle data seems to be questionable follows. The Q2 data quality flags for these data have been set to “3.” There are a number of Q1 data flags of “5” in the A17.HYD file. These indicate “not reported” data and the values of these oxygen and nutrient data have been reported as “-9” by the data originator. [WOCE specifications called for reporting of bad data, not eliminating it, unless the originator explicitly knew the cause of the problems. We assume that this is the case here but perhaps this should be checked by the WHPO.] “NOP” indicates that we could find “No Obvious Problem”.

Stn	Pres	O2	Sil	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	Comments
13	3300.5	NOP	High	High	High	All nutrients appear to be too high.
14	3299.3	High	Low	Low	Low	Nutrients appear to be low.
31	699.1	Low	NOP	NOP	NOP	Single bottle oxygen minimum.
38	300.7	High	High	High	High	Possible double-trip with bottle below.
52	3999	High	NOP	NOP	NOP	Oxygen appears to be too high.
72	3197.6	High	NOP	NOP	NOP	Oxygen appears to be too high.
77	1.8	NOP	NOP	NOP	NOP	Theta value is wrong.
80	300.6	High	NOP	NOP	NOP	1 bottle oxygen max. in overall min.
85	500.6	NOP	High	High	High	Nutrients look like those from bottle below, possible double-trip?
129	2598.8	High	NOP	NOP	NOP	Maybe a sampling problem w/ oxygen.
129	2999	High	NOP	NOP	NOP	“ “ “ “
129	4199.1	High	NOP	NOP	NOP	“ “ “ “
134	650.3	High	Low	Low	Low	Kink in profile.
137	1601.3	High	NOP	NOP	NOP	Very high oxygen
142	2200.2	High	High	High	High	Odd high silicate.
143	885.8	High	High	Low	Low	Possible bottle problem.
143	2200.2	High	High	Low	Low	High silicate. This bottle was supposed to be a duplicate, but doesn't agree with its duplicate or the trend of the rest of the profile.
155	401.2	High	NOP	Low	Low	Oxygen up in the middle of a minimum; NO <sub>3</sub> and PO <sub>4</sub> low.
159	3198.4	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem
160		High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem
167	3548.9	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem
174	1400.7	High	NOP	NOP	NOP	Sampling problems? Nutrients look ok.
174	3398.3	High	NOP	NOP	NOP	“ “ “ “
174	3697.3	High	NOP	NOP	NOP	“ “ “ “
174	3997.1	High	NOP	NOP	NOP	“ “ “ “

Stn	Pres	O2	Sil	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	Comments
175	2699	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem.
178	1999.9	High	NOP	NOP	NOP	Odd 3-bottle oxygen maximum w/ no salt or nutrient feature.
178	2198.2	High	NOP	NOP	NOP	See above
178	2398.9	High	NOP	NOP	NOP	See above
181	1401.4	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem.
182	2598.5	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem.
182	3678.5	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem.
183	301.8	High	NOP	NOP	NOP	High oxygen in the midst of a minimum.
185	200.1	High	Low	Low	Low	Bottle problem?
189	2199.7	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem.
196	3997.3	High	NOP	NOP	NOP	Possible sampling problem.
211	3003.4	NOP	NOP	0/ -9	NOP	NO <sub>3</sub> not reported. Should be "-9" and not zero.
228	3000.5	Low	High	High	High	1 bottle silicate max. Leaking bottle?



Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
04/09/98	Zack Hallock	CTD	ready to submit data
<p>I would be glad to provide you with a copy of our CTD data profiles from KERE.</p> <p>It was a one-time section under a TOPEX descending groundtrack just west of Honshu, in summer 1992. The KERE hydrographic work is described in these two papers.</p> <p>One cautionary note: due to a salinometer malfunction, the accuracy of the salinities rely on one pre-cruise calibration of the CTD probes used and are stated as "within spec" for the Niel Brown Mark III. I think this means within 0.005 PSU.</p>			
04/09/98	Anderson	BTL	Data Reformatted; online
<p>The bottle data for A17C and A17N is as complete as possible at this time. Things that are missing are the BTLNBR, SAMPNO, CDTMP, CTDSAL, and CTDOXY. THETA is reported, so temperature could be back calculated since we don't know from where the THETA value came.</p> <p>I have made the QUALT1 flags all 2's, assuming that the originator would not have reported the info if it were not good (I know, not necessarily a good assumption, but the best I could do with no more information). Where there was missing data here and there I set the flag to 5, but if a parameter was missing for the whole station I set the flag to 9, assuming it was not sampled at that station. Someone should probably check these flags.</p> <p>The .sum and .hyd files have both been run on sumchk and wocevt with no errors.</p>			
04/09/98	Muus	CTD	Reformatted
<p>The A17 reformatted CTD data is in /home/odf/dave/WHP/A17CTD/WCT. My copy of the original compressed data is in /home/odf/dave/WHP/A17CTD/ECP. 2db increments (NOT 2db averages) were used per Jim Swift and Lynne Talley. They said to be sure and have a note with the data that the original 1 db data is also available in the originator's format. As you requested I left the A17C and A17N designations as they were, even though A17C stations were between 51 &amp; 13 deg South Latitude and A17N stations were from 13 deg South to 13 deg North. Please let me know if there are any problems or if you need anything else done with this data.</p>			
04/14/98	Arhan	CTD/BTL	Submitted for DQE
07/10/98	Memery	BTL file	Missing CTDSAL CTDOXY BTLNMR SAMPNO
08/12/99	Arhan	CTDOXY	Date are Public
<p>This message is to inform you that we are releasing the CTD-O2 data of the WHP section A17 to the public domain.</p> <p>I could not contact Dr L. Memery (LODYC/Paris) about the release of the tracer data of the same section (he may be on vacation), and suggested him to contact you directly on his return for what concerns the tracer data.</p>			

<b>Date</b>	<b>Contact</b>	<b>Data Type</b>	<b>Data Status Summary</b>
08/30/99	Memery	Tracer	Status changed to Public
	I just come back from vacation, and, following Michel Arhan for the A17 CTD-O2 data, I inform you that the tracer data of the A17 section can be released to the public domain.		
08/31/99	Memery	NUTs/CFCs	Status changed to Public
	(regarding public release) I was talking of all the tracers (including CFCs for which I am responsible, but also nutrients and others : you may contact the responsables if you want to check, but as the A17 chief scientist, I can assure you that there is no problem). Nevertheless, I do not think you have received the He/Tr data, as they were not measured at the time the data were sent. The responsible is Philippe Jean Baptiste (pjb@lsce.saclay.cea.fr).		
09/01/99	Diggs	CTD/BTL/CFCs	Website Updated; Status changed to Public
	I have just updated and made public all data that we have from A17 (CTD and Bottle data). I have also attached the reply from Dr. Memery regarding what he considers to be tracers. We do not have He/Tr yet, but all other parameters are now public.		
10/15/99	Sutherland	btl file	SAMPNO missing
	There are no niskin/sample numbers in the file. I have been using a cast + sample number as the ID for all my dozens of files over the years. Without this ID, it is impossible for me to merge other data as it is received from various sources. When this has occurred before, I arbitrarily assigned a sample number, starting with the deepest sample. I am reluctant to do this, because other data may become available that uses a specific bottle/sample number.		
03/21/00	Jean-Baptiste	He/Tr	Submitted
03/21/00	Diggs	He/Tr	Missing STNNBR CASTNO SAMPNO BTLNBR
	Thank you very much for your MS Excel file data submissions of Helium and Tritium for A17 (Expocode: 3230CITHER2_1). While we can usually merge data in any format, these files need the following numbers applied to each data point in order to merge them with our bottle data file: STNNBR CASTNO SAMPNO BTLNBR (any three of these four) In this special case, there are no valid bottle or sample numbers for A17, so you need only send the CAST and STATION number, along with the depths. Depths, being a measured parameter (when the instrument is re-calibrated, the depths change, but the bottle numbers, cast and station numbers are always constant) is an unreliable number for data merging purposes, but in this case, we will merge based on STATION, CASTNO and CTDPRS. If we have these numbers from you for each data point, we should be able to successfully include your data in our files.		
05/31/00	Huynh	DOC	Website Updated; pdf, txt versions online

Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
06/18/00	Diggs	HELIUM	Requested Clarification from Jean-Baptiste
			<p>Before we merge these data values in with the rest of the A17 values, we need flags (or quality numbers) on each of the delh3 and he4 values. In addition, would it be possible for you to convert the helium values from 10<sup>-8</sup> cc/g to NMOL/KG?</p> <p>Finally, could you please explain to me the difference in the values that you report as He4 and the He2 values described in the WOCE manual (WHP 90-1, Chapter 4).</p>
09/01/00	Kozyr	tcarbn/alk/ph	Final Data Submitted
			<p>I have put the final/public CO2-related data file for the Atlantic Ocean WOCE Section A17 to the WHPO ftp INCOMING area. There are three CO2 parameters in the file: Total CO2, Total Alkalinity, and pH with quality flags. Please note that these data are different from the carbon data that shown in the a17hy.txt file in WHPO data base and should be replaced.</p>
11/09/00	Anfuso	tcarbn/alk/ph	data merged into online hyd file
			<p>Merged TCARBAN/ALKALI/pH into hyd file. Also, merged the SAMPNO and BTLNO from the a17carbn.txt file into the hyd data file. Previous version of hyd file didn't have SAMPNO or BTLNO - wrote tcl script to merge SAMPNO and BTLNO based on associated STATN CAST and PRESSURE.</p> <p>Floating pt. precision format of previous hyd file was incorrect for several parameters. Had to reformat hyd data file to meet WHPO format specs.</p> <p>There was some existing TCARBAN/ALKALI/pH data in previous vers. of hyd file. These data are reported in the file 'existing' in this dir. Before merging new data from KOZYR, separated the data file in to 3 separate data files, one for each parameter. Removed all missing data lines, -9, so I wouldn't merge a -9 value over existing data that was not updated with KOZYR's latest data submission.</p>
11/16/00	Memery	cfcs	officially pubic
			<p>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. If I have to make a more "official" statement, I wil do it.</p>
11/17/00	Jennings-Jr.	NUTs/S/O	DQE Begun
			<p>We still have the A17 data. I can start on that next unless there is another, higher priority.</p>
12/04/00	Jennings-Jr.	NUTs/O	DQE Report Submitted
			<p>I think we've finished the A17 section. I'm attaching a short WORD document describing the section and listing the bottles we considered questionable. The other file "A17-Q2.out" is the renamed .HYD file with flags as noted. We've set the remaining Q2 flags for the nutrients and dissolved oxygen to "2".</p> <p>Note that at station 77 there is an obviously incorrect theta value at the surface. Hopefully the originating PI could fix that easily.</p>

Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
12/20/00	Huynh	DOC	Website Updated
pdf, txt versions online updated w/ NUTs/Oxy dqe report			
02/01/01	Karstensen	CFCs	Update Needed; headers reversed
Downloading A17 I found out that F11 and F12 values are mixed up in the hydrographic file.			
05/31/01	Arhan	CTDTMP/SAL/OXY	Submitted
<p>L. Memery forwarded on to me your message about the CTD A17 data (see below), as we were in charge of these measurements on the cruise. I thought the parameters you indicate had been sent to you in the bottle files, but, anyway, here attached you will find an ascii file in which you can find them. In this file, the codes tmps, sals, and oxys stand for CTDTMP, CTDSAL, and CTDOXY, respectively. The file format is otherwise autodestructive. Alternatively, these informations can of course also be extracted from the full CTD profiles.</p> <p>----- Original Message -----</p> <p>l'objet: A17 data problem  la date: Wed, 30 May 2001 14:11:22 -0700  De: jswift@ucsd.edu (James H. Swift)</p> <p>The bottle data file for WHP Line A17 has the documented problem that there are no data for CTDTMP, CTDSAL, and CTDOXY. The lack of CTDTMP is the most severe problem for many oceanographers, although CTDSAL would be nice to have.</p> <p>The question is, has the Atlantic Atlas group (Koltermann) or others access to a file with the CTD parameters at bottle trips, or with back-calculated temperatures (from the potential temperatures, which are reported)?</p> <p>The ancillary question is, should we ask Sarilee to back-calculate CTDTMP from CTDPRS, THETA, and SALNTY?</p> <p>Alex Kozyr needs CTDTMP soon for the CO2 data work-up.</p>			
06/11/01	Diggs	ctdoxy	PI provided ml/l and um/kg units
One last thing about the A17 CTD values. Dr. Arhan gave Oxygen values as both ml/l and um/kg, so I included *both* columns in the file, as a check. Just merge the um/kg column.			



<b>Date</b>	<b>Contact</b>	<b>Data Type</b>	<b>Data Status Summary</b>
08/02/01	Swift	BTL	Update Needed; xchange file needs updating problems arose trying to use online csv file. It should be removed and a new one made. (10:59 am)
08/02/01	Uribe	BTL	WOCE and Exchange BTL files updated WOCE bottle and Exchange bottle were updated on website. These new files were retrieved from dave/SDIGGS/A17. (2:44 pm)
12/20/01	Hajrasuliha	CTD	Internal Data Consistency Check completed check.txt file created for this cruise. sal and oxy .ps files created for this cruise
12/20/01	Uribe	CTD	Exchange File Produced & put online CTD has been converted to exchange using the new code and put online. CTD file A17N0174.WCT contains data for station 174, however there is a typo in the file indicating that it is 173, the file for 173 is not identical to this one, to which I concluded that it was a simple error and changed it to 174 for the purpose of the conversion.
01/02/02	Millard	CTD/S/O	A17C DQE Complete; Report Submitted
03/08/02	Millard	CTD/S/O	A17N DQE Complete; Report Submitted
03/14/02	Sutherland	CFC	btl file headers for cfc11 & 12 reversed? I am updating my data files and just downloaded and merged this file (A17). The CFC data do not make sense, and appear to be reversed. I note in the detailed documentation a similar note from Feb 2001. Can you illuminate this?
06/21/02	Wanninkhof	BTL	Update Needed; Five samples missing We are working with Bob Key, Alex Kozyr, Chris Sabine and many others on the Global Carbon synthesis. The following notes are for the synthesis group but some might be of relevance to you as well. Betty has been doing a last check of our carbon synthesis product for the Atlantic and the "WOCE bottle data" and "WOCE bottle data in exchange format". Unfortunately the data in these files are not always the same. [note, whpo@ucsd.edu perhaps clearly indicate last updates in each of the files]. We made the following changes to our data files which were originally obtained from Alex via CDIAC. The following are the notes from Betty and will be reflected in our version 11 data. Alex please note the unresolved issues for A01W and A02. Alex, could you please determine if the WOCE files have the latest carbon data. Because of differences in sample # between the original file you sent and the WOCE file we cannot merge data from one file to the other for A01W and A02 A17 - There were five more samples in the WOCE file. These were all trips where there were no bottle data The five missing samples into our file to keep the right sample numbers.



Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
05/08/03	Anderson	He/Tr/CFCs	Files Updated/merged; Exchange file made

Merged helium and tritium into online file, corrected reversed cfc. Put new file online, made new exchange file.

Found files WHP-A17\_He.xls and WHP-A17\_TU.xls in  
a17/original/ 2000.03.21.A17\_HE.TR.

Converted to .csv files. The file with tritium had MANY instances where a comma was entered instead of a period. Corrected that and reconverted to .csv file.

These files only had station numbers and pressure to use for merging. A comparison of the pressures indicated that they were the same for these files and the online file.

The helium file had a parameter He4 (10-8 cc/g). I don't know what that is, so I didn't merge it.

Merged the DELHE3 and TRITUM into online file 20010529WHPOSIODM. There were no QUALT1 flags so I set the flag to 2 everywhere there was a data value.

The tritium file had data for the shallow part of station 130, but the online file has no shallow depths for this station so the values listed below were not merged.

Sta.	Press	Trit.	Q1
130	1.	0.63	2
130	52.	0.65	2
130	126.	0.67	2
130	201.	0.63	2
130	302.	0.39	2
130	401.	0.17	2
130	600.	0.06	2
130	701.	0.02	2
130	1001.	0.01	2
130	1201.	0.02	2

The data history indicates that on Feb. 1, 2001 J. Karstensen noted that the cfc11 and cfc12 data appeared to be reversed. This was also noted by S. C. Sutherland on March 14, 2002 in an email. Both J. Swift and B. Smethie agreed that they were incorrect and should be reversed.

I copied the CFC12 values and flag into the CFC11 columns and the CFC11 values and flag into the CFC12 columns.

Date	Contact	Data Type	Data Status Summary
05/15/03	bob newton	helium	He4 clarification
<p>The He4 numbers should be stored at WOCE as Helium.</p> <p>There are only two forms of helium, He3 and He4. He4 is about 99.9999 % of the helium, and we only report it to 2 or 3 significant digits ... so to this accuracy, ALL the helium is He4.</p> <p>The units are "ccSTP/g", i.e.: cubic centimeters of dissolved helium gas per gram of seawater at standard temperature and pressure. That is what we work with here at the lab. There are two isotopes of helium, helium 3 and helium 4. Since helium 3 is on the order of 1 part per million of the total helium, the He4 measurement is (to the accuracy of the numbers reported) the total amount of helium gas in the water. Since there is VERY little helium dissolved in the water, we multiply the values by 100,000,000, so that the numbers in the file are actually in units of cc/g divided by 100,000,000, or E-8 cc/g.</p> <p>The standard WOCE units for dissolved helium gas are NMOL/KG (nanomols per kilogram). To convert from 10<sup>-8</sup> ccSTP/g to NMOL/kg, one has to multiply by:</p> $44596000/100,000,000$ <p>We would like the data posted in the public area of the WHPO website.</p>			
05/16/03	Diggs	BTL	Exchange and Updated NetCDF files online
<p>Updated NetCDF from Sarilee's WHP-Exchange Bottle file. Placed file on website.</p>			
06/09/03	Kappa	DOC	Online documentation updated/expanded
<p>To PDF and Text Cruise Reports added:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Complete text (Mostly in French, some sections in English) of published CTD-O2 and Tracers Documentation;</li> <li>• DQE Reports for CTD Data, one report for each of 2 legs;</li> <li>• These WHPO Data Processing Notes.</li> </ul> <p>To the PDF Cruise Report added:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Figures and Tables from PI's cruise report;</li> <li>• Figures and Tables from both CTD DQE reports;</li> <li>• Links between Table of Contents, WOCE Summary Page, Tables and Figures to appropriate passages in the report</li> </ul>			