

Anthropogenic carbon and water masses in the Bay of Biscay

Carbono antropogénico y masas de agua en el golfo de Vizcaya

M Castaño-Carrera^{1*}, PC Pardo¹, M Álvarez², A Lavín³, C Rodríguez³, R Carballo², AF Ríos¹, FF Pérez¹

¹ Instituto de Investigaciones Marinas, CSIC, Eduardo Cabello 6, 36208 Vigo, Spain.

² Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de A Coruña, A Coruña, Spain.

³ Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Santander, Santander, Spain.

* Corresponding author. E-mail: moca@iim.csic.es

ABSTRACT. As part of the VACLAN (Climate Variability in the North Atlantic) project, a section covering the Bay of Biscay was sampled in September 2005. This work estimates the distribution of the different water masses in the region using an extended optimum multiparametric method and analyzes water mass distribution of anthropogenic carbon as calculated using two different approaches. The Eastern North Atlantic Central Water layer is mainly constituted by its subpolar component and Mediterranean Water appears very diluted, its dilution increasing northeastward. In relation to the anthropogenic carbon inventory, small differences were found between the two different methods used, 95 vs 87 mol C m⁻², though both show the same distribution pattern, the concentration decreasing with depth. Eastern North Atlantic Central Water presents the highest anthropogenic carbon inventory, supporting more than 50% of the total column (52%). This work confirms the relevant role of the Bay of Biscay as a sink zone in the oceanic circulation.

Key words: anthropogenic carbon, water masses, Bay of Biscay, OMP, ENACW.

RESUMEN. En septiembre de 2005, como parte del proyecto VACLAN (Variabilidad Climática en el Atlántico Norte) se muestreó una sección a través del golfo de Vizcaya. En este trabajo se estimó la distribución de las diferentes masas de agua usando un método óptimo multiparamétrico extendido y se estudió la distribución del carbono antropogénico calculado en las mismas usando dos métodos distintos. Con respecto a las masas de agua presentes en la región, la capa de Agua Central del Este del Atlántico Norte está principalmente constituida por su componente subpolar y el agua Mediterránea aparece muy diluida, aumentando su dilución hacia el noreste. En relación al inventario de carbono antropogénico hay pequeñas diferencias entre los dos métodos utilizados, 95 vs 87 mol C m⁻², aunque en ambos se observa el mismo patrón de distribución vertical, la concentración decrece con la profundidad. El Agua Central del Atlántico Nororiental presenta el mayor inventario de carbono antropogénico, que corresponde a más del 50% de la columna total (52%). Este trabajo confirma el papel relevante del golfo de Vizcaya como un sumidero de carbono antropogénico en la circulación oceánica.

Palabras clave: carbono antropogénico, masas de agua, golfo de Vizcaya, OMP, ENACW.

INTRODUCTION

The Bay of Biscay is located on the north coast of the Iberian Peninsula and covers a region limited to the east by the French coast and to the west by the line connecting Galicia (northwest limit of the Iberian Peninsula) to the western limit of the Celtic Sea shelf (south coast of Ireland) (fig. 1). The shelf width varies considerably from about 150 km with smooth slopes on the western French shelf to 30 km in the southwestern corner, and is reduced to 12 km off the north coast of the Iberian Peninsula.

The oceanography of the Bay of Biscay is to some extent peculiar. This region is located at the limit of two North Atlantic gyres: the subtropical anticyclonic gyre associated with the Azores Current and the subpolar cyclonic gyre associated with the North Atlantic Current (Lavín *et al.* 2006). In addition to the existence of a weak anticyclonic circulation in the center of the bay, the geomorphologic irregularities of the area cause the circulation to become cyclonic close to the

INTRODUCCIÓN

El golfo de Vizcaya está situado en la costa norte de la Península Ibérica; cubre una región limitada al oeste por una línea que conecta Galicia (límite noroeste de la península) con el límite occidental de la plataforma del mar Céltico (costa sur de Irlanda) y al este por la costa francesa (fig. 1). La anchura de la plataforma es muy variable, desde 150 km de ancho con pendientes suaves en la plataforma francesa hasta 30 km en la esquina suroeste. Dicha anchura disminuye hasta 12 km en la costa norte de la Península Ibérica.

La oceanografía del golfo de Vizcaya es un tanto peculiar. Esta región está situada en el límite de dos giros noratlánticos, el giro anticiclónico subtropical asociado a la Corriente de las Azores y el giro ciclónico subpolar asociado a la Corriente Noratlántica (Lavín *et al.* 2006). Además de la existencia de una circulación anticiclónica débil en el centro del golfo, las irregularidades geomorfológicas de la zona hacen que la circulación se convierta en ciclónica cerca del

continental margin (Koutsikopoulos and Le Cann 1996). The interaction between them and a variety of coastal features determine the hydrodynamic characteristics of the Bay of Biscay. These characteristics are important in order to understand the distribution of variables such as those of the carbon cycle in the water column.

Most of the water masses characterizing the Bay of Biscay have their origin in the North Atlantic Ocean except for Mediterranean Water (MW), which enters the bay from the southwest and disappears gradually towards the east through mixing processes. During winter, in the northern part of the Bay of Biscay (French/Armorican shelf), large vertical convection leads to water mass formation. Salty and warm waters come from the south as a poleward current (Pingree and Le Cann 1992) with characteristics of subtropical Eastern North Atlantic Central Water (ENACW_T), while cold and low salinity water sinks and spreads throughout the bay in the 400-m isobath with characteristics close to the subpolar ENACW (ENACW_P). Conversely, over the Cantabrian shelf, the winter water mass formation has less relevance due to, among other things, its smaller extension compared to the French shelf (Fraga 1990, Borja and Collins 2004) and the thermal conditions over the shelf (Somavilla *et al.* 2009).

Oceanic circulation and water mass mixing processes may be studied through optimum multiparameter (OMP) analysis, a conceptually simple approximation based on the analysis of real data (Thompson and Edwards 1981, Tomczak 1981, Mackas *et al.* 1987, Tomczak and Large 1989). The OMP method requires knowledge of the distribution of properties such as potential temperature (T_{pot}), salinity (S), nitrate (NO₃), silicate (SiO₂), and oxygen (O₂). Carbonic system variables may also be incorporated into an extended OMP analysis in order to obtain the percentages of the main water masses.

The Bay of Biscay accounts for a strong specific inventory (Lee *et al.* 2003) of anthropogenic carbon (C_{ant}) that can be related to the convergent circulation in the bay (Paillet and Mercier 1997). The relevance of water formation areas in the uptake and storage of C_{ant} has been put forward by Sabine *et al.* (2004). Marginal seas and coastal bays have been traditionally considered insignificant in this balance, although recent data point to an underestimation in their contribution (Tanhua *et al.* 2009, Schneider *et al.* 2010). The Bay of Biscay is a marginal sea where convective processes are active and probably contribute to ameliorate the increase of C_{ant} levels due to CO₂ emissions from the burning of fossil fuels. This study aims to estimate the C_{ant} distribution within the water column, in particular the contributions by the main water masses present in the Bay of Biscay, and to characterize the physical and chemical properties of each of these water masses. Furthermore, a comparison between the C_{ant} specific inventory of the Bay of Biscay and other regions of the North Atlantic will help assess the relative role of this bay in C_{ant} uptake and storage.

margen continental (Koutsikopoulos y Le Cann 1996). La interacción entre estas y una variedad de accidentes costeros determinan las características hidrodinámicas del golfo de Vizcaya, características que son importantes para entender la distribución de variables tales como las del ciclo del carbono en la columna de agua.

La mayoría de las masas de agua que caracterizan al golfo de Vizcaya tienen su origen en el Atlántico Norte excepto el Agua Mediterránea (MW) que entra al golfo desde el suroeste y desaparece gradualmente hacia el este debido a procesos de mezcla. Durante el invierno, en la parte norte del golfo de Vizcaya (plataforma franco/armoricana), se produce una fuerte convección vertical que conduce a la formación de masas de agua. Por una parte, aguas saladas y cálidas llegan desde el sur como una corriente hacia el polo (Pingree y Le Cann 1992) con características del Agua Central del Atlántico Nororiental subtropical (ENACW_T, por sus siglas en inglés). Por otra parte, aguas frías y baja salinidad se hunden y propagan a través del golfo en la isobata de 400 m con características próximas a la ENACW subpolar (ENACW_P). Por el contrario, en la plataforma cantábrica, la formación de masas de agua en invierno tiene menos relevancia debido, entre otras cosas, a su menor extensión comparada con la francesa (Fraga 1990, Borja y Collins 2004), así como a las condiciones térmicas sobre la plataforma (Somavilla *et al.* 2009).

La circulación oceánica y los procesos de mezcla de las masas de agua se pueden estudiar mediante el método óptimo multiparamétrico (OMP), una aproximación conceptualmente simple basada en el análisis de datos reales (Thompson y Edwards 1981, Tomczak 1981, Mackas *et al.* 1987, Tomczak y Large 1989). El método OMP requiere saber la distribución de propiedades como la temperatura potencial (T_{pot}), la salinidad (S), el nitrato (NO₃), el silicato (SiO₂) y el oxígeno (O₂). Las variables del sistema del carbono también se pueden incorporar en un análisis OMP extendido, con el fin de obtener los porcentajes de las principales masas de agua.

El golfo de Vizcaya cuenta con un fuerte inventario específico (Lee *et al.* 2003) de carbono antropogénico (C_{ant}) que se puede relacionar con la circulación convergente existente en el golfo (Paillet y Mercier 1997). Sabine *et al.* (2004) han expuesto la relevancia de las áreas de formación de aguas en la captación y almacenamiento de C_{ant}. Tradicionalmente los mares marginales y bahías costeras se consideraron insignificantes en este balance; sin embargo, datos recientes apuntan a la subestimación de su contribución (Tanhua *et al.* 2009, Schneider *et al.* 2010). El golfo de Vizcaya es un mar marginal donde hay procesos convectivos activos que probablemente contribuyen a paliar el incremento de los niveles de C_{ant} atmosférico debido a las emisiones de CO₂ producidas por la quema de combustibles fósiles. Este estudio tuvo como objetivo estimar la distribución de C_{ant} en la columna de agua, en particular las contribuciones de las principales masas de agua presentes en el golfo de Vizcaya, así como la

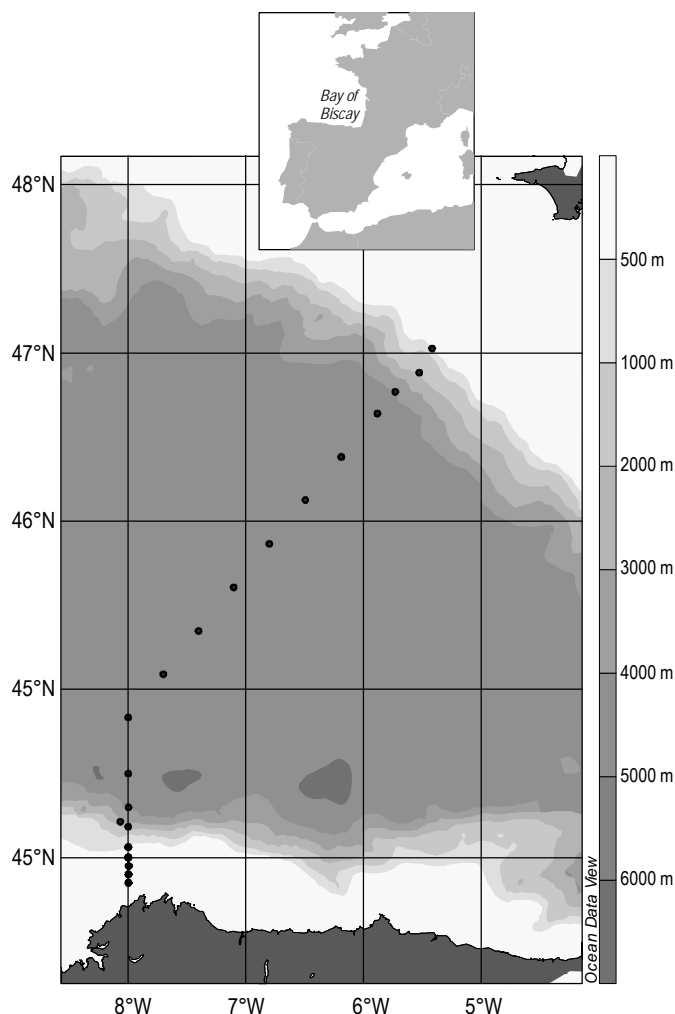


Figure 1. VACLAN-05 cruise positions.

Figura 1. Posiciones de la campaña VACLAN-05.

MATERIAL AND METHODS

Data set

Within the framework of the VACLAN (Climate Variability in the North Atlantic) project, a cruise (VACLAN-05) was conducted from 30 August to 11 September 2005 on board the R/V *Thalassa*. The vertical section (fig. 1) cuts the Bay of Biscay basin from Cape Ortegal (Spain) to Concarneau (France); 30 full-depth stations were sampled during the cruise. At every station, a Seabird SBE9/11 CTD and a General Oceanics 24-bottle rosette system were deployed, reducing the number of levels at the coastal stations.

Dissolved oxygen was measured on board according to the Winkler method by potentiometric titration (Grasshoff 1983). The precision of the measurements was determined by duplicate analysis of samples from different bottles closed at the same depth, and it was $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Apparent oxygen utilization (AOU), defined as the deficit of O_2 relative to

caracterización de las propiedades físicas y químicas de cada una de estas masas de agua. Además, una comparación entre el inventario específico de C_{ant} del golfo de Vizcaya y otras regiones del Atlántico Norte ayudará a evaluar la importancia relativa del papel del Golfo de Vizcaya en la captación y almacenamiento de C_{ant} .

MATERIALES Y MÉTODOS

Base de datos

En el marco del proyecto VACLAN (Variabilidad CLimática del Atlántico Norte) se realizó una campaña (VACLAN-05) a bordo del buque oceanográfico B/O *Thalassa* del 30 de agosto al 11 de septiembre de 2005. En una sección vertical (fig. 1) que corta la cuenca del golfo de Vizcaya desde cabo Ortegal (España) hasta Concarneau (Francia), se muestrearon 30 estaciones hasta el fondo a lo largo de la campaña. En cada estación se utilizó un CTD Seabird SBE9/11 y una roseta oceanográfica General Oceanics de 24 botellas, reduciendo el número de niveles en las estaciones costeras.

El oxígeno disuelto se midió a bordo utilizando el método Winkler mediante valoración potenciométrica (Grasshoff 1983). La precisión de las medidas se determinó duplicando el análisis de muestras de diferentes botellas cerradas a una misma profundidad, y resultó de $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Se utilizó el consumo aparente de oxígeno (CAO), definido como el déficit de O_2 con relación a las condiciones de saturación, para describir la distribución de oxígeno.

Las muestras de sales inorgánicas se congelaron inmediatamente después de haberse tomado, y se analizaron finalmente en el Centro Oceanográfico de A Coruña (IEO). Los nutrientes se determinaron por el método colorimétrico, usando un analizador de flujo continuo (Technicon Autoanalyzer AA III) según Grasshoff *et al.* (1999). Este análisis sigue un proceso de control de calidad, usando material certificado de referencia, verificado en programas de intercomparación y el proyecto QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environment Monitoring in Europe) (Wells *et al.* 1997). La exactitud de las medidas de nitrato y fosfato fueron ± 0.1 y $\pm 0.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivamente (Mouriño y Fraga 1985, Álvarez-Salgado *et al.* 1992).

El pH de las muestras se midió siguiendo el método espectrofotométrico de Clayton y Byrne (1993). El indicador utilizado fue una solución de púrpura de m-cresol preparada en agua de mar. Los datos se presentaron en escala total (pH_{T25}) y a 25°C . La exactitud y precisión de las medidas de pH fueron ± 0.0018 y ± 0.0015 unidades de pH, respectivamente. Estos resultados se obtuvieron después del análisis de material de referencia certificado de CO_2 (CRM, Dr. Dickson lab, Scripps Institution of Oceanography, lote 70).

saturation conditions, was used to describe the oxygen distribution.

Samples for inorganic nutrient salts were taken and immediately frozen, and finally analyzed in the A Coruña Oceanographic Center (Spanish Oceanographic Institute, IEO). Nutrients were determined by the colorimetric method, using a continuous flow analyzer (Technicon Autoanalyzer AA III) following Grasshoff *et al.* (1999). The analysis follows quality control procedures, using certified reference material, verified in intercomparison programs and by the QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environment Monitoring in Europe) project (Wells *et al.* 1997). The accuracy of nitrate and phosphate was ± 0.1 and $\pm 0.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively (Mouriño and Fraga 1985, Álvarez-Salgado *et al.* 1992).

The pH samples were measured following the spectrophotometric method proposed by Clayton and Byrne (1993). The indicator dye was m-cresol purple solution in seawater. Samples are reported at 25 °C and on the total scale (pH_{T25}). The accuracy and precision of the pH measurements were ± 0.0018 and ± 0.0015 pH units, respectively. Those results were obtained after analysis of certified CO₂ reference material (CRM, batch 70, Dr. A Dickson, Scripps Institution of Oceanography).

Total alkalinity (A_T) was determined by potentiometric titration with HCl 0.1N to a final pH close to 4.42 (Pérez and Fraga 1987, Mintrop *et al.* 2000). The electrode was standardized with a 4.4 buffer made in CO₂-free seawater (Pérez *et al.* 2000). To check the accuracy of the A_T measurements, CRM samples were analyzed during the cruise. The accuracy was $\pm 1.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Additionally, each A_T sample was analyzed twice. The average absolute difference of the 654 replicates was $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$; 99% of these differences were under $4 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

The components of the carbonate system in natural waters can be defined by pH, A_T , total inorganic carbon (C_T), and CO₂ partial pressure (pCO₂). By measuring at least two of the measurable parameters, it is possible to calculate those components not measured. Here, the combination of pH and A_T was selected because it gives the best estimates for the calculated parameters (Millero 2007, Hoppe *et al.* 2010). In this case, C_T was estimated from A_T and pH using thermodynamic equations in seawater and the constants described by Mehrbach *et al.* (1973), refitted by Dickson and Millero (1987) for carbonate and by Dickson (1990) for sulphate.

Extended optimum multiparameter analysis

The OMP method considers each sample of a water parcel as if they were nodes of a grid (e.g., latitude vs depth). In each one of the nodes, properties such as S, Tpot, O₂, NO₃, and SiO₂ are measured. The value of each property is assumed to be the result of mixing a certain number of water masses present in the region (source water types, SWT) with

La alcalinidad total (A_T) se determinó por valoración potenciométrica con HCl 0.1N hasta alcanzar el punto final a 4.42 (Pérez y Fraga 1987, Mintrop *et al.* 2000). El electrodo se estandarizó con un tampón de 4.4 hecho en agua de mar sin CO₂ (Pérez *et al.* 2000). Con el fin de verificar la exactitud de las medidas de A_T , se analizaron muestras de CRM durante la campaña. La exactitud fue $\pm 1.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Adicionalmente, cada muestra de A_T se analizó dos veces, y la media absoluta de la diferencia de las 654 réplicas fue $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El 99% de estas diferencias estuvieron por debajo de $4 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

El sistema del carbono en aguas naturales puede definirse mediante el pH, la A_T , el carbono inorgánico (C_T), y la presión parcial de CO₂ (pCO₂). Midiendo al menos dos de estos parámetros es posible calcular los demás componentes. Para ello, en este trabajo se seleccionó la combinación de pH y A_T porque dan las mejores estimaciones de los parámetros calculados (Millero 2007, Hoppe *et al.* 2010). En este caso, C_T se estimó a partir de A_T y pH usando ecuaciones termodinámicas en agua de mar y las constantes descritas por Mehrbach *et al.* (1973) y mejoradas por Dickson y Millero (1987) para el carbonato y por Dickson (1990) para el sulfato.

Análisis óptimo multiparamétrico extendido

El método OMP considera cada muestra de una parcela de agua como si fuera un nodo de una malla (por ejemplo, latitud vs. profundidad). En cada uno de los nodos se midieron algunas propiedades como S, Tpot, O₂, NO₃ y SiO₂. Se supone que el valor de cada propiedad es el resultado de la mezcla de cierto número de masas de agua presentes en la región (tipos de agua de origen, TAO) con características conocidas. El valor de cada propiedad puede ser expresado como una combinación lineal de los valores de esta propiedad en los diferentes TAO. Si se miden suficientes propiedades se puede estimar la contribución de cada TAO para cada nodo a través de la optimización de las ecuaciones de mezcla de todas las propiedades. Los métodos OMP tienen dos restricciones: la ecuación del balance de masas ha de cumplirse en cualquier posición o nodo y las fracciones de mezcla (contribuciones) de los TAO tienen que ser siempre positivas por razones físicas.

El método OMP clásico supone que los procesos de mezcla son lineales, que las propiedades observadas (trazadores) son conservativas y que las características de los TAO se conocen con exactitud y son constantes en el tiempo. Sin embargo, en el medio marino, a excepción de S y Tpot, la mayoría de las propiedades observadas no son estrictamente conservativas (por ejemplo, el O₂, los nutrientes inorgánicos) ya que a menudo están involucradas en procesos biogeoquímicos reactivos. La estrategia seleccionada para introducir

known characteristics. The value of each property can be expressed as a linear combination of the SWT values of this property. If enough properties are measured the contribution of each SWT can be estimated for each node when the mixing equations for all the properties are optimized. The OMP methods have two constrictions: the mass balance equation has to be satisfied at any position or node and the mixing fractions (contributions) of the SWT have to be always positive for obvious reasons of physical relevance.

The classical OMP method assumes that mixing processes are linear, that observed properties (tracers) are conservative, and that SWT characteristics are accurately known and constant with time. Nevertheless, in the marine environment, except for S and Tpot, most of the observed properties are not strictly conservative (e.g., O₂, inorganic nutrients) as they are often involved in biogeochemical reactive processes. The strategy selected here to introduce non-conservative variables in an OMP analysis is the one that includes a biogeochemical term in the mixing equations based on Redfield ratios ($R_N = \Delta O_2 : \Delta NO_3$ and $R_C = \Delta O_2 : \Delta C_T$). Also, an additional biogeochemical unknown is introduced, $\Delta O_2 \approx AOU$, which quantifies the mineralization of organic matter. This procedure is called extended OMP (eOMP) analysis and includes a new assumption to compute the biogeochemical changes according to fixed Redfield ratios that should be previously known. Nowadays, the improvement of the OMP methods responds to a better understanding of the biogeochemical behavior of the tracers and a more precise knowledge of the Redfield ratios associated with them (de Brauwere *et al.* 2007).

Besides the above approximations, and as a general rule for both OMP (classical and extended) analyses, before the optimization process each property equation is weighted based on the accuracy and variability of the tracers. Those properties measured with more accuracy in the marine environment (S, Tpot) and the mass balance equation account for the greatest weights in order to assure that the errors associated with the equation of these tracers are minimal. The SWT properties represent preformed variables that were initially extrapolated from regression lines with salinity and temperature, as in Poole and Tomczak (1999), and then subjected to an iterative process in OMP in order to obtain the types that better fit the cruise data (Álvarez *et al.* 2004).

The main water masses in the studied section and the SWT to define them are summarized in table 1. The selected SWT properties, the corresponding weight for each equation, and the reliability of the eOMP (determination coefficients and standard error) are shown in table 2, and their distribution is shown in a potential temperature-salinity (Tpot/S) diagram in figure 2. Each tracer has an estimation error obtained as in Poole and Tomczak (1999).

Consequently, with the assumption that AOU represents the biogeochemical contribution in the mixing model, O₂ for all SWT corresponds to saturation and inorganic nutrients

variables no conservativas en un análisis OMP es la de incluir un término biogeoquímico en las ecuaciones de mezcla basadas en las razones de Redfield ($R_N = \Delta O_2 : \Delta NO_3$ y $R_C = \Delta O_2 : \Delta C_T$). También se introduce un término biogeoquímico desconocido adicional, $\Delta O_2 \approx CAO$, que cuantifica la mineralización de la materia orgánica. Este proceso se llama análisis OMP extendido (OMPe) e incluye una nueva suposición, ya que para computar los cambios biogeoquímicos de acuerdo a las razones de Redfield fijadas, éstas deben conocerse *a priori*. Hoy en día la mejora de los métodos OMP responde a un mejor entendimiento del comportamiento biogeoquímico de los trazadores y un conocimiento más preciso de las razones de Redfield asociadas a ellos (de Brauwere *et al.* 2007).

Además de las aproximaciones anteriores y como regla general de ambos OMPs, el clásico y el extendido, cada ecuación de propiedades se pondera en base a la exactitud y variabilidad de los trazadores antes de los procesos de optimización. Las propiedades medidas con más exactitud en el medio marino (S, Tpot) y la ecuación del balance de masas llevan la mayor ponderación en el sistema de ecuaciones con el fin de asegurar que los errores asociados a las ecuaciones de estos trazadores y a la de masa sean mínimos. Las propiedades de los TAO representan variables preformadas, que han sido inicialmente extrapoladas en base a regresiones lineales entre salinidad y temperatura, como en Poole y Tomczak (1999), y después sujetas a un proceso iterativo de OMP para obtener los tipos que mejor se ajustan a los datos de la campaña (Álvarez *et al.* 2004).

En la tabla 1 se muestran las principales masas de agua en la sección estudiada, y los TAO utilizados para definirlos. En la tabla 2 se muestran las propiedades seleccionadas de los TAO, la ponderación atribuida a cada ecuación y la fiabilidad del OMPe (coeficiente de determinación y errores estándar), y su distribución se muestra en un diagrama temperatura potencial-salinidad (Tpot/S) en la figura 2. Cada trazador tiene una estimación del error obtenido según Poole y Tomczak (1999).

Como consecuencia de la suposición de que el CAO representa la contribución biogeoquímica al modelo de mezcla, el O₂ se supone saturado en todos los TAO y los nutrientes inorgánicos se refieren a valores preformados. Las razones de Redfield usadas en el análisis OMPe para las variables no-conservativas en este estudio (NO₃, C_T y O₂) están referidas al consumo de oxígeno (ΔO_2) y tienen valores de $R_N = 9.3$ (Fraga *et al.* 1998, Pérez *et al.* 2001) y $R_C = 1.45$ (Anderson y Sarmiento 1994) para NO₃ y C_T, respectivamente.

Estimación del carbono antropogénico

Se utilizaron dos métodos para estimar el C_{ant}: el TrOCA y el ϕC^*_{T} , ambos basados en medidas de C_T, A_T, O₂, Tpot, S y nutrientes inorgánicos. El método TrOCA está basado en el

Table 1. Main water masses crossed by the VACLAN-05 section in the Bay of Biscay. Brief description of their characteristics and some references where more information about their origin and circulation may be found.

Tabla 1. Principales masas de agua atravesadas por la sección VACLAN-05 en el golfo de Vizcaya. Breve descripción de sus características y algunas referencias donde se puede encontrar más información sobre su origen y circulación.

Name and acronym	Source	Characteristics	References
Subtropical Eastern North Atlantic Central Water (subtropical ENACW)	Subtropical gyre	Mode water formed in the area of the Azores Current, $\theta > 13^\circ\text{C}$, $S > 36$, very low nutrient concentration	Pollard and Pu (1985), Ríos <i>et al.</i> (1992)
Subpolar Eastern North Atlantic Central Water (subpolar ENACW)	Subpolar gyre	Mode water formed north of 42°N and east of 20°W , $\theta < 12^\circ\text{C}$, $S < 35.5$, higher concentration of nutrients than subtropical ENACW	Harvey (1982), McCartney and Talley (1982), Pollard <i>et al.</i> (1996)
Mediterranean Water (MW)	Gulf of Cádiz	Formed by entrainment of central waters on the high salinity outflow from the Mediterranean Sea, spreads at 800–1300 m, $\theta \sim 11\text{--}12^\circ\text{C}$, $S > 36$	Wüst and Defant (1936), Zenk (1975), Ambar and Howe (1979), Pérez <i>et al.</i> (1993)
Labrador Sea Water (LSW)	Labrador Sea and Irminger Sea	Formed by winter convection, spreads between 1500 and 2000 m, $\theta \sim 3^\circ\text{C}$, $S \sim 34.8$, high oxygen content	McCartney and Talley (1982), Harvey and Arhan (1988), Pickart <i>et al.</i> (2003)
Northeast Atlantic Deep Water (NEADW)	Antarctic Ocean	Mix between Antarctic Bottom Water and North Atlantic Deep Water, properties taken in the Canary Basin	Pérez <i>et al.</i> (2001)

Table 2. Physical and chemical characteristics and errors of the seven source water types used in the extended optimum multiparametric analysis. The correlation coefficient (r^2) and standard error (SE) of the regression between the measured and predicted variables are also shown.

Tabla 2. Características físicas y químicas, y errores de los siete tipos de agua de origen usados en el OMPE. También se muestran el coeficiente de correlación (r^2) y error estándar (SE) de la regresión entre las variables medidas y predichas.

	Tpot ($^\circ\text{C}$)	S	SiO ₂ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	NO ₃ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	A _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	O ₂ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	C _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
ENACW _T	15.30 ± 0.15	36.100 ± 0.02	2.0 ± 1.7	1.2 ± 0.3	2369 ± 3	244 ± 3.0	2097 ± 4
H	12.20 ± 0.13	35.660 ± 0.02	3.8 ± 1.8	6.1 ± 0.3	2342 ± 3	256 ± 3.0	2116 ± 4
ENACW _P	8.30 ± 0.15	35.230 ± 0.01	9.8 ± 0.6	11.1 ± 0.2	2334 ± 1	304 ± 2.5	2095 ± 2
MW	11.74 ± 0.03	36.500 ± 0.005	9.1 ± 0.8	4.0 ± 0.2	2412 ± 3	261 ± 2.0	2155 ± 3
LSW	3.40 ± 0.15	34.890 ± 0.01	9.1 ± 2.5	12.5 ± 0.2	2304 ± 1	325 ± 2.5	2112 ± 2
NEADW _U	2.60 ± 0.03	34.960 ± 0.003	35 ± 6	11.9 ± 0.2	2359 ± 2	327 ± 1.2	2139 ± 2
NEADW _L	1.90 ± 0.03	34.885 ± 0.003	50 ± 5	13.6 ± 0.2	2362 ± 2	337 ± 1.2	2144 ± 2
W	15	6	2	2	1	3	1
r^2	0.9999	0.9968	0.995	0.985	0.96	0.995	0.97
SE	0.05	0.02	0.80	0.54	2.5	1.6	3.3

refer to preformed conditions. The Redfield ratios used in the eOMP analysis for the non-conservative variables in this study (NO₃, C_T, and O₂) are referenced to oxygen consumption (ΔO_2) and have values of $R_N = 9.3$ (Fraga *et al.* 1998, Pérez *et al.* 2001) and $R_C = 1.45$ (Anderson and Sarmiento 1994) for NO₃ and C_T, respectively.

trazador semiconservativo TrOCA (trazador obtenido combinando O₂, C_T y A_T), definido por Touratier y Goyet (2004) y mejorado por Touratier *et al.* (2007).

$$C_{\text{ant}}(\text{TrOCA}) = (\text{TrOCA} - \text{TrOCEA}^0)/a \quad (1a)$$

$$\text{TrOCA} = \text{O}_2 + a(C_T - 0.5 A_T) \quad (1b)$$

Anthropogenic carbon estimation

Two approaches were used to estimate C_{ant} : TrOCA and ϕC^o_T . Both are data-based requiring measurements of C_T , A_T , O_2 , T_{pot} , S , and inorganic nutrients. The first approach, TrOCA, is based on the semiconservative tracer TrOCA (tracer combining O_2 , C_T , and A_T) defined by Touratier and Goyet (2004) and improved by Touratier *et al.* (2007):

$$C_{ant}(\text{TrOCA}) = (\text{TrOCA} - \text{TrOCA}^0)/a \quad (1a)$$

$$\text{TrOCA} = O_2 + a(C_T - 0.5 A_T) \quad (1b)$$

$$\text{TrOCA}^0 = e^{(b + c\theta + d/AT^2)} \quad (1c)$$

where C_{ant} is calculated as the difference between current (equation 1b) and pre-industrial TrOCA (TrOCA^0 , equation 1c) divided by a stoichiometric coefficient, a . TrOCA^0 and the coefficient a were adjusted using $\Delta^{14}C$ and CFC-11 data to identify water masses of particular ages; $\Delta^{14}C$ and CFC-11 were taken from the GLODAP database (Global Ocean Data Analysis Project). When $\Delta^{14}C < 175\text{‰}$, then C_{ant} is taken as zero; the age of this water mass was estimated ~ 1400 years (Matsumoto and Key 2004). On the other hand, C_{ant} saturation corresponded to the maximum concentration of CFC-11, which was attributed to surface water in 1992–1995. The parameter values used were $a = 1.279 \pm 7.3 \times 10^{-3}$, $b = 7.511 \pm 5.2 \times 10^{-3}$, $c = -1.087 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, and

$$\text{TrOCA}^0 = e^{(b + c\theta + d/AT^2)} \quad (1c)$$

donde C_{ant} se calcula como la diferencia entre el TrOCA actual (ecuación 1b) y el pre-industrial (TrOCA^0 , ecuación 1c) dividido por un coeficiente estequiométrico, a . El TrOCA^0 y el coeficiente a se ajustaron usando datos de $\Delta^{14}C$ y CFC-11 para identificar masas de agua de determinadas edades. $\Delta^{14}C$ y CFC-11 se tomaron de la base de datos GLODAP (Global Ocean Data Analysis Project). Cuando $\Delta^{14}C < 175\text{‰}$, el C_{ant} se toma como cero, y la edad de esas masas de agua se estimó en torno a 1400 años (Matsumoto y Key 2004). Por otra parte, la saturación de C_{ant} corresponde a la máxima concentración de CFC-11, la cual fue atribuida al agua superficial en 1992–1995. Los valores de los parámetros utilizados son $a = 1.279 \pm 7.3 \times 10^{-3}$, $b = 7.511 \pm 5.2 \times 10^{-3}$, $c = -1.087 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $d = -7.81 \times 10^5 \pm 2.9 \times 10^4 (\mu\text{mol kg}^{-1})^2$. Los valores de C_{ant} estimados por el método TrOCA tienen asociada una incertidumbre de $\pm 6.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Touratier *et al.* 2007).

Siguiendo el método de retrocálculo de Gruber *et al.* (1996), el método ϕC^o_T es una aproximación geoquímica orientada a procesos, que intenta dar cuenta de la naturaleza y de los fenómenos antropogénicos que, en última instancia, han afectado al ciclo del carbono desde 1750 (Pérez *et al.* 2008, Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009b, Pérez *et al.* 2010, Ríos *et al.* 2010). El método considera procesos que controlan la captación y almacenamiento de C_{ant} en el océano, desde la biogeoquímica del ciclo del carbono marino a la mezcla y el intercambio océano-atmósfera. También se considera la variabilidad espacio-temporal de la AT preformada y las condiciones de desequilibrio entre aire-mar del CO_2 (ΔC_{dis}) desde la era pre-industrial. La capa subsuperficial se usa como una referencia para las características de formación de las masas de agua, la cual caracteriza la parametrización de la AT y el ΔC_{dis} preformados. Un análisis de la propagación de errores aleatorios asociado a las variables de entrada necesarias para el cálculo de C_{ant} produjo una incertidumbre total de $\pm 5.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Se pueden encontrar diferencias y similitudes entre ambos métodos. Entre las diferencias, el método TrOCA usa una razón de Redfield de $R_C = 1.35$ (Kortzinger *et al.* 2001), mientras que el ϕC^o_T usa $R_C = 1.45$ (Anderson y Sarmiento 1994). La diferencia más destacable entre ambos métodos es la manera de definir el agua sin C_{ant} . TrOCA usa agua de mar profunda y vieja para fijar TrOCA^0 como agua libre de C_{ant} , mientras que ϕC^o_T no fija ningún agua libre de C_{ant} al calcular A_T y ΔC_{dis} desde la capa de 80–180 m de profundidad.

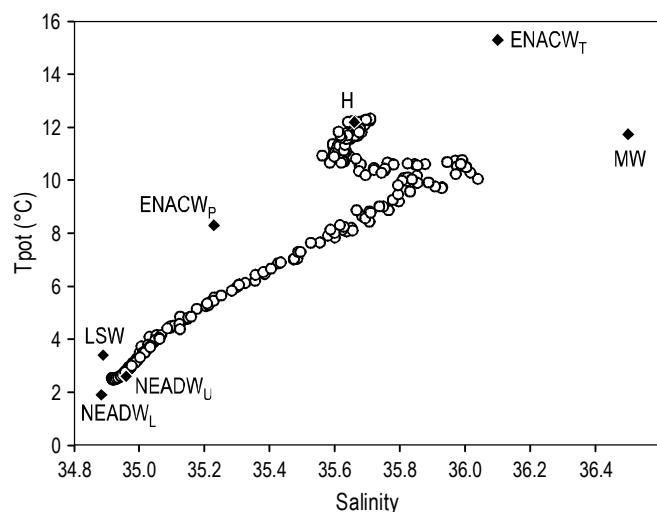


Figure 2. Potential temperature-salinity diagram for samples collected during the cruise (sea surface samples excluded). The solid symbols represent the characteristics of the source water types.

Figura 2. Diagrama temperatura potencial-salinidad de las muestras tomadas durante la campaña (excluidas las muestras de superficie). Los símbolos rellenos representan las características de los tipos de agua de origen.

RESULTADOS

Las principales masas de agua de la sección estudiada se obtuvieron como resultado del uso del método OMPE, y éstas se resumen en la tabla 1. En la superficie aparece el ENACW,

$d = -7.81 \times 10^5 \pm 2.9 \times 10^4$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)². The values of C_{ant} estimated by the TrOCA method have an associated uncertainty of $\pm 6.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Touratier *et al.* 2007).

Following the back-calculation method proposed by Gruber *et al.* (1996), the ϕC°_T method is a process-oriented geochemical approach that attempts to account for the nature and anthropogenic phenomena that have ultimately affected the carbon cycle since 1750 (Pérez *et al.* 2008, 2010; Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009b; Ríos *et al.* 2010). The method considers processes that control the uptake and storage of C_{ant} by the ocean, from the biogeochemistry of the marine carbon cycle to mixing and air-sea exchange. It also considers the spatio-temporal variability of preformed A_T and the air-sea CO_2 disequilibrium (ΔC_{dis}) terms since the pre-industrial era. The subsurface layer is used as a reference for water mass formation, which characterizes the parameterization of preformed A_T and ΔC_{dis} . A random propagation error analysis associated with the input variables necessary to calculate C_{ant} yielded an overall uncertainty of $\pm 5.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Similarities and differences can be found between both methods. Among the differences, for the Redfield ratio the TrOCA method uses $R_C = 1.35$ (Kortzinger *et al.* 2001), whereas the ϕC°_T method uses $R_C = 1.45$ (Anderson and Sarmiento 1994). The most remarkable difference between both methods is the way they define water with no C_{ant} . TrOCA uses old deep seawater to fix TrOCA^0 as C_{ant} -free seawater, whereas ϕC°_T does not fix any C_{ant} -free seawater when computing A_T and ΔC_{dis} from the 80–180-m-deep layer.

RESULTS

The main water masses in the studied section were obtained as a result of using the eOMP method and they are summarized in table 1. At the surface, ENACW appears, comprised of two mode waters of different origins: ENACW_p and ENACW_T. The subpolar variety, ENACW_p, is characterized by a weak salinity minimum (~ 35.58) at about 500 dbar (Harvey 1982, Ríos *et al.* 1992, Pérez *et al.* 1993, Fiúza *et al.* 1998), which is detected along our section (figs. 2, 3b). This salinity minimum is due to mixing processes and affected by zonal variability (González-Pola *et al.* 2005). Water type H splits ENACW into the subtropical and subpolar branches (fig. 2). According to our OMP analysis, there are few points (<5%) with both Tpot and S higher than those of water type H (fig. 3a–b). These values are located to the south of the section, which means that practically all the water column above 500 m depth is quite homogeneous and belongs to ENACW_p, the presence of ENACW_T being almost negligible (fig. 2). ENACW_T has been observed as saline water intrusions in winter and spring by other authors (González-Pola *et al.* 2005), but it was not observed here.

Below ENACW_p, MW is clearly identified by a saline maximum signal (35.8–35.9) around 1000 dbar (fig. 3b). Along the VACLAN transect, the salinity maximum

con dos aguas modales de diferentes orígenes: ENACW_p y ENACW_T. La variedad subpolar, ENACW_p, se caracteriza por un débil mínimo de salinidad (~ 35.58) en torno a 500 dbar (Harvey 1982, Ríos *et al.* 1992, Pérez *et al.* 1993, Fiúza *et al.* 1998), el cual se detectó a lo largo de la sección estudiada (figs. 2, 3b); este mínimo de salinidad se debe a procesos de mezcla y está afectado por la variabilidad de la zona (González-Pola *et al.* 2005). El agua tipo H divide la ENACW en las ramas subtropical y subpolar (fig. 2). Según el análisis OMP hay pocos puntos (<5%) con Tpot y S mayores que los del agua tipo H (fig. 3a–b). Estos valores se localizan al sur de la sección, lo que significa que prácticamente toda la columna por encima de los 500 m de profundidad es bastante homogénea y pertenece a ENACW_p, siendo prácticamente despreciable la presencia de ENACW_T (fig. 2). El ENACW_T ha sido observada por otros autores (González-Pola *et al.* 2005) como intrusiones de agua salina en invierno y primavera, pero en este trabajo no fue observada.

Debajo de la ENACW_p, el MW es claramente identificable por una señal de máxima salinidad (35.8–35.9) alrededor de los 1000 dbar (fig. 3b). A lo largo del transecto VACLAN, el máximo de salinidad decrece hacia el norte hasta alcanzar 35.7 cerca de la costa francesa (del Río *et al.* 1998, van Aken 2000). El MW también presenta altos valores de CAO ($> 80 \mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 3c), lo que indica una alta mineralización de la materia orgánica. El máximo porcentaje de MW (50%) se observó cerca de la costa española (fig. 4a) en torno a 1200 dbar y ligeramente diluida hacia el norte (40% en la costa francesa). Iorga y Lozier (1999) describieron la ruta del MW desde el estrecho de Gibraltar: desde su zona de hundimiento en el estrecho, a 400 m de profundidad, con $S \sim 38.3$ y un $\text{CAO} \sim 65 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Huertas *et al.* 2009). En la esquina noroccidental de la Península Ibérica, el MW alcanza el Banco de Galicia con valores de CAO de $80 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Pérez *et al.* 1993), y como resultado de este encuentro, se bifurca (Ruiz-Villarreal *et al.* 2006). Después de cruzar el Banco de Galicia, el MW converge nuevamente y se mueve hacia el golfo de Vizcaya, donde presenta una recirculación local ciclónica. A lo largo de su camino el MW pierde lentamente su señal de alta salinidad al mezclarse con el ENACW_p y el Agua de Mar del Labrador (LSW, por sus siglas en inglés), alcanzando la salinidad observada cuando llega al golfo de Vizcaya. Además, el hecho de que el porcentaje de MW es mayor en el suroeste que en el suroeste del golfo corrobora el giro ciclónico del MW dentro del golfo (Paillet y Mercier 1997).

Bajo el MW se encontró LSW a 2000 dbar. Esta masa de agua está asociada a un mínimo de CAO ($60 \mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 3c) causado por una intensa ventilación durante la convección profunda que ocurre en invierno cuando se forma el LSW en el Mar del Labrador. El LSW se caracteriza también por salinidad (fig. 3b) y A_T mínimas, que son trazadores de la gran entrada de agua dulce en el Mar del Labrador (Paillet y Mercier 1997). El máximo porcentaje de LSW fue del 60% (fig. 4b), localizado a la misma profundidad que el mínimo

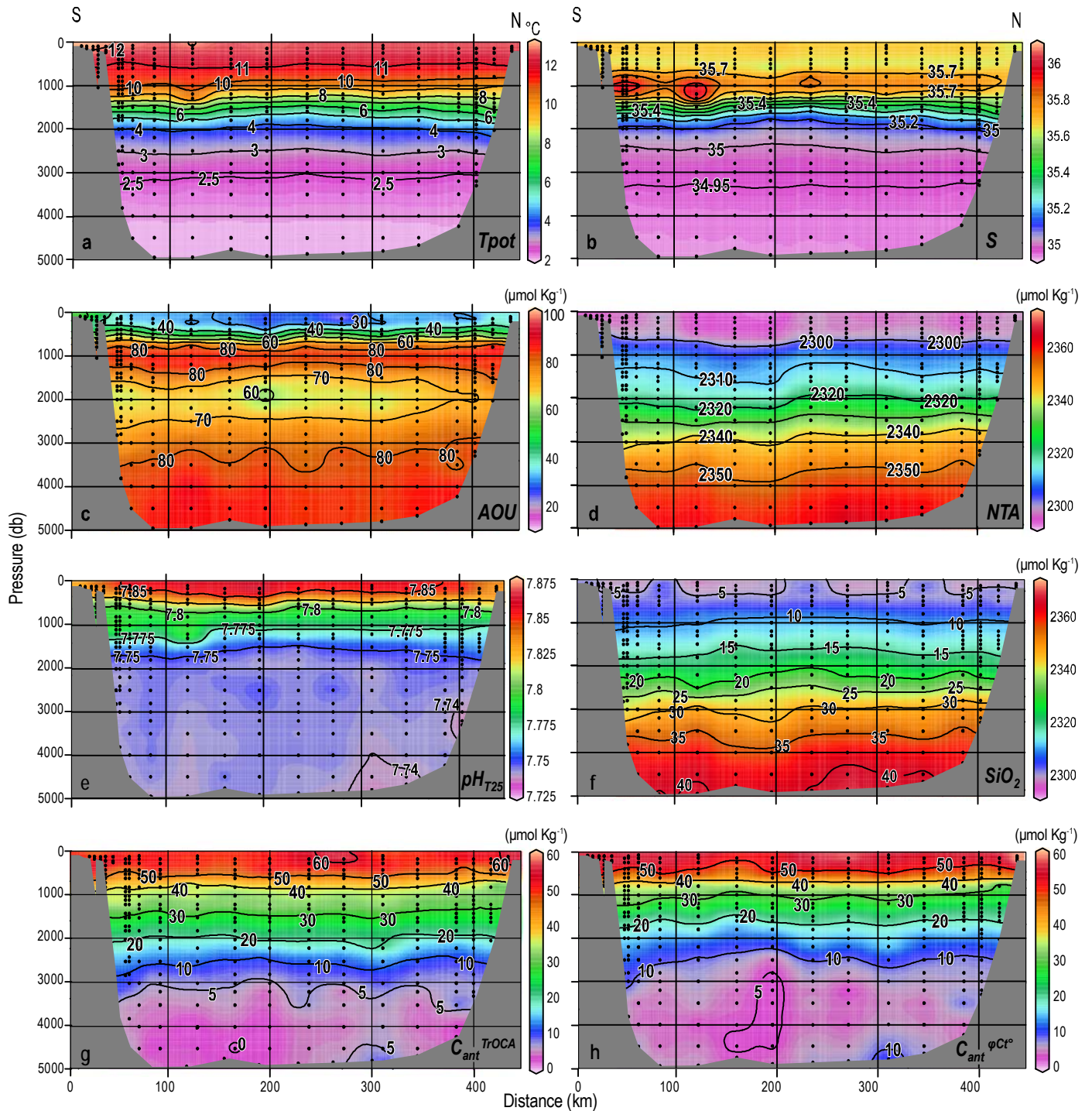


Figure 3. Vertical distribution of (a) potential temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b) salinity, (c) apparent oxygen utilization ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) normalized total alkalinity ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (e) $\text{pH}_{\text{T}25}$, (f) silicate ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), and (g) and (h) distribution of anthropogenic CO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) estimated with TrOCA and $\phi\text{C}_{\text{T}}^{\circ}$, respectively.

Figura 3. Distribución vertical de (a) temperatura potencial ($^{\circ}\text{C}$), (b) salinidad, (c) consumo aparente de oxígeno ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) alcalinidad total normalizada ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (e) $\text{pH}_{\text{T}25}$, (f) silicato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), y (g) y (h) distribución de CO_2 antropogénico ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) estimado con TrOCA y con $\phi\text{C}_{\text{T}}^{\circ}$, respectivamente.

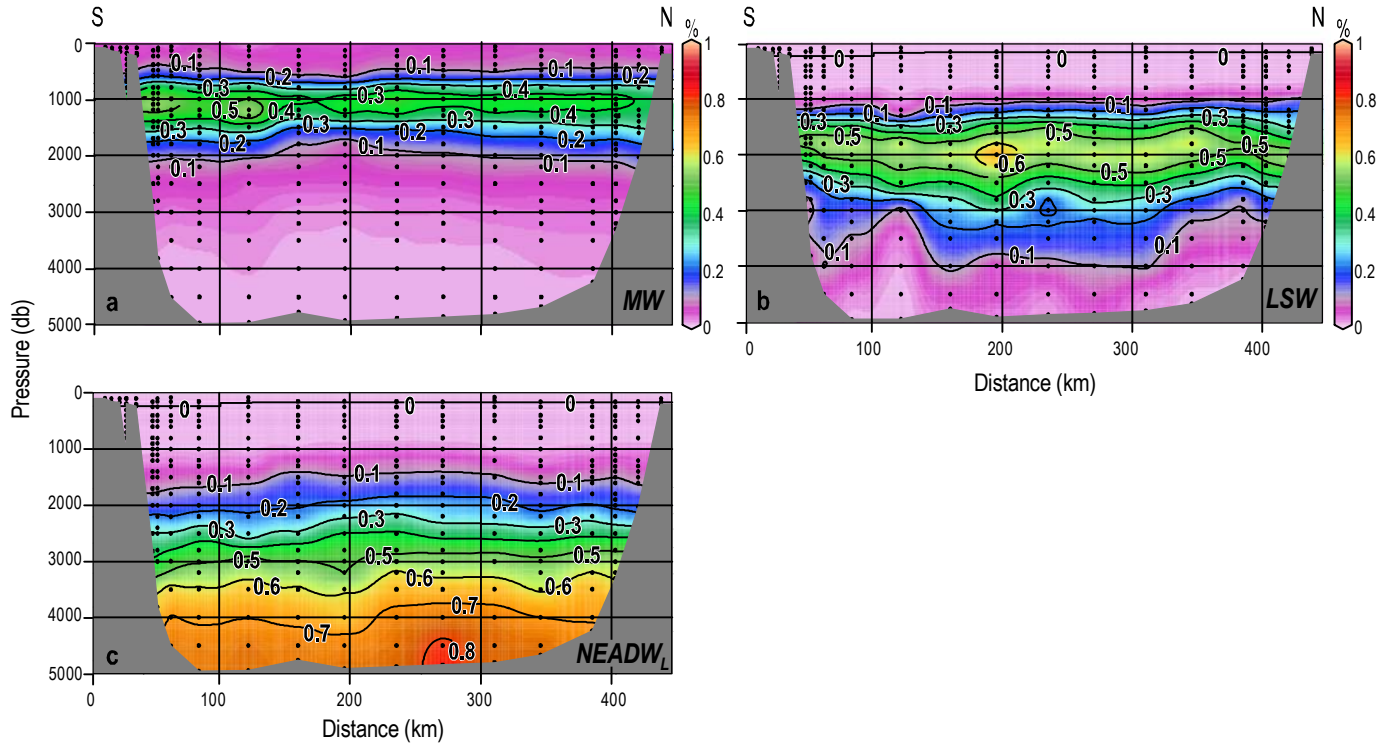


Figure 4. Water mass percentages obtained after the extended optimum multiparametric analysis: (a) Mediterranean Water (MW), (b) Labrador Sea Water (LSW), and (c) lower Northeast Atlantic Deep Water (NEADW_L).

Figura 4. Porcentajes de masas obtenidos a través del OMPe: (a) Agua Mediterránea (MW), (b) Agua del Mar de Labrador (LSW) y (c) Agua Profunda inferior del Atlántico Nororiental (NEADW_L).

decreases northward reaching 35.7 near the French coast (del Río *et al.* 1998, van Aken 2000). MW also presents high values of AOU ($>80 \mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 3c), indicating high organic matter mineralization. The maximum percentage of MW (50%) was observed near the Spanish coast (fig. 4a) around 1200 dbar and is slightly diluted northward at this horizon (40% at the French coast). Iorga and Lozier (1999) described the route of MW from the Strait of Gibraltar. From its sinking zone in the Strait of Gibraltar at 400 m depth, $S \sim 38.3$ with $\text{AOU} \sim 65 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Huertas *et al.* 2009). At the northwest corner of the Iberian Peninsula, it reaches the Galician Bank with AOU values of $80 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Pérez *et al.* 1993); as a result of this meeting, MW bifurcates (Ruiz-Villarreal *et al.* 2006). After crossing the Galician Bank, MW converges again and moves towards the Bay of Biscay; in this area MW presents a local cyclonic recirculation. Throughout this path MW slowly loses its high salinity signal by mixing with ENACW_p and Labrador Sea Water (LSW), achieving the observed salinity when it reaches the Bay of Biscay. Furthermore, the fact that the percentage of MW is higher in the southwest than the northeast part of the bay corroborates the cyclonic gyre of MW inside the bay (Paillet and Mercier 1997).

Below MW, the core of LSW is found at 2000 dbar. This water mass is associated with an AOU minimum

de CAO (2000 dbar), and decreció ligeramente hacia las costas francesas. La entrada del LSW en el golfo ocurre principalmente a través de la vertiente armoricana (noreste del golfo) y se supone que se mezcla completamente dentro de éste (Paillet *et al.* 1998). También se muestra la entrada de LSW en la parte central y sur de la sección, lo que concuerda con la circulación descrita por Fraile-Nuez *et al.* (2008). Una vez dentro del golfo la circulación del LSW acompaña a la del MW entrando en un giro ciclónico (Paillet y Mercier 1997, Paillet *et al.* 1998). De los resultados obtenidos aquí, la evidencia de este patrón de circulación se muestra como un mayor porcentaje de LSW en la costa española que en la costa francesa, aunque en el área son importantes la recirculación y la gran actividad de mesoescala (Fraile-Nuez *et al.* 2008).

La masa de agua más profunda que se encontró en esta sección fue el Agua Profunda del Atlántico Nororiental (NEADW), localizada a profundidades desde 2500 dbar hasta el fondo. El NEADW se origina parcialmente en el Océano Sur y cuando alcanza la región del Atlántico Norte recibe entradas de agua fría y menos salina de los flujos de desbordamiento de los Mares Nórdicos en la cuenca islandesa. A pesar de estos procesos de mezcla, la NEADW se detectó por su alta concentración de silicatos (fig. 3f) derivada de su origen antártico (Arhan *et al.* 1994, Castro *et al.*

(60 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 3c) caused by strong ventilation during the winter deep-convection when LSW is formed in the Labrador Sea; LSW is also characterized by salinity (fig. 3b) and A_T minima that are traces of the large freshwater input into the Labrador Sea (Paillet and Mercier 1997). The maximum percentage of LSW was 60% (fig. 4b), located at the same depth as the AOU minimum (2000 dbar), and decreased slightly towards the French coasts. The entrance of LSW into the bay occurs mainly through the Armorican slope (north east of the bay) and it is supposed to mix completely inside (Paillet *et al.* 1998). The entrance of LSW is also observed in the central and southern part of the section, coherent with the circulation given by Fraile-Nuez *et al.* (2008). Once inside the bay, the LSW circulation accompanies that of MW entering in a cyclonic gyre (Paillet and Mercier 1997, Paillet *et al.* 1998). From the results obtained here, the evidence of this circulation pattern is shown by higher percentages of LSW off the Spanish coast than off the French coast, though strong recirculation and high mesoscale activity are important in the area (Fraile-Nuez *et al.* 2008).

The deepest water mass found in this section is Northeast Atlantic Deep Water (NEADW), located at depths from 2500 dbar down to the sea bottom. This water mass is partially originated in the Southern Ocean and when it reaches the North Atlantic region it receives the cold and less saline inputs from the overflows of the Nordic Seas in the Iceland basin. Despite this mixing process, NEADW was detected because of its high silicate concentration (fig. 3f) derived from its Antarctic origin (Arhan *et al.* 1994, Castro *et al.* 1998). These mixing processes are the cause for differentiating an upper component, NEADW_U, and a lower one, NEADW_L, which delimit the line of NEADW in the Tpot/S profile. The presence of NEADW_L is represented in figure 4c. From 2000 dbar downwards, a progressive increase in NEADW_L is observed, with an 80% contribution at 4000–5000 dbar. NEADW_L enters the eastern North Atlantic basin through the Vema and Romanche Fractures (Broecker and Peng 1982, Broecker *et al.* 1985) and extends along the bottom of the Bay of Biscay (Paillet and Mercier 1997). NEADW_U has stronger interaction with LSW and MW than NEADW_L. In fact, Álvarez *et al.* (2005) decomposed NEADW_U into four source water types: MW, LSW, NEADW_L, and Iceland Scotland Overflow Water (ISOW); they are the components of NEADW_U according to Broecker and Peng (1982) and van Aken (2000). NEADW_L presents higher percentages of abundance in the middle and towards the north of the VACLAN transect (fig. 4c), corroborating again the circulation scheme proposed by Paillet and Mercier (1997).

For each layer, table 3 summarizes the averaged contribution of each water source used by the eOMP analysis. The error of the mean given in table 3 is computed from the standard deviation divided by the square root of the number of samples, n (SD/\sqrt{n}). The ENACW layer is defined by density

al. 1998). Estos procesos de mezcla tardíos son la causa de la diferenciación de un componente superior, NEADW_U, y otro inferior, NEADW_L, que delimitan la línea de la NEADW en el perfil Tpot/S. La presencia de la NEADW_L se representa en la figura 4c desde los 2000 dbar hacia zonas más profundas, con un progresivo incremento y una contribución del 80% a 4000–5000 dbar. La NEADW_L entra en la Cuenca Oriental del Atlántico Norte a través de las fracturas Vema y Romanche (Broecker y Peng 1982, Broecker *et al.* 1985) y se extiende por el fondo del golfo de Vizcaya (Paillet y Mercier 1997). La NEADW_U tiene una interacción más fuerte con la LSW y la MW que la NEADW_L. De hecho, Álvarez *et al.* (2005) descompuso la NEADW_U en cuatro tipos de agua de origen: MW, LSW, NEADW_L, y Agua del Desbordamiento de los Mares de Islandia-Escocia (ISOW), los cuales son los componentes de la NEADW_U según Broecker y Peng (1982) y van Aken (2000). La NEADW_L presenta porcentajes más altos de abundancia en el medio y hacia el norte del transecto VACLAN (fig. 4c), corroborando otra vez el esquema de circulación propuesto por Paillet y Mercier (1997).

Para cada capa, la tabla 3 resume la contribución media de cada tipo de agua de origen que se obtuvo aplicando el OMPe. El error de la media dado en la tabla 3 resulta de la división entre la desviación estándar y la raíz cuadrada del número de muestras, n ($DE: \sqrt{N}$). La capa de ENACW se define por las densidades (σ_1) menores de 31.8, tiene un espesor de 656 m y principalmente está constituida por ENACW_p (93%) y por MW en un 7%. El núcleo del MW está definido como $32.25 > \sigma_1 > 31.8$, tiene un espesor medio de 548 m esencialmente dominado por ENACW_p (52%) y MW (42%), con una fuerte dilución del MW. Bajo esta capa, MW y LSW se mezclan intensamente formando la denominada Capa Mixta del Mediterráneo y del Labrador (MMLL), de $36.89 > \sigma_1 > 32.25$, y un espesor medio de 376 m. Aquí, el LSW es la componente más importante (41% en promedio) junto con el MW (26% en promedio). El núcleo del LSW, de $36.95 > \sigma_1 > 36.89$, tiene un espesor de unos 300 m y presenta el mayor porcentaje del LSW (61%). El LSW también es la componente más importante de la capa de NEADW_U, con un porcentaje medio del 42%. Esta capa, con un espesor de 593 m, tiene también una contribución del NEADW_L y el ISOW. Por último, la capa de mayor espesor (~1550 m) y más profunda se corresponde con el NEADW_L, dentro de la cual el tipo NEADW_L contribuye en promedio con 66%.

Además de la distribución de las masas de agua y las variables usadas para caracterizarlas, el resto de las variables medidas a lo largo de VACLAN dan más información sobre las características de la columna de agua en esta zona del golfo de Vizcaya. La alcalinidad total normalizada (NTA, fig. 3d) se obtuvo a partir de la alcalinidad total (es decir, $NTA = A_T/35/S$) y su distribución muestra un patrón similar al SiO₂ (fig. 3f) con una gran correlación entre ellas ($r^2 = 0.98$). Ambas variables presentan un alto gradiente por debajo de

(σ_t) less than 31.8 and has a thickness of 656 m; it is mainly constituted by ENACW_p (93%), but also contains 7% of MW. The MW core layer is defined as $32.25 > \sigma_t > 31.8$ and has an averaged thickness of 548 m; it is essentially dominated by ENACW_p (52%) and MW (42%), showing a strong dilution of MW type. Below this layer, MW and LSW suffer strong mixing, conforming the Mixed Mediterranean and Labrador Layer (MMLL). This layer, $36.89 > \sigma_t > 32.25$, has an average thickness of 367 m. Here, LSW is the most important component (average 41%) along with MW (average 26%). The core of LSW, $36.95 > \sigma_t > 36.89$, has a thickness about 300 m and has the highest percentage of LSW (61%). LSW is also the most important component of the NEADW_U layer, with an average percentage of 42%. This layer, with a thickness of 593 m, also has an important contribution of NEADW_L and ISOW. Finally the thicker and deeper layer (1550 m) corresponds to NEADW_L, contributing with an average of 66%.

In addition to the water mass distribution and the variables used to characterize them, the rest of the variables measured along VACLAN gave more information on the characteristics of the water column in this area of the Bay of Biscay. Normalized total alkalinity (NTA, fig. 3d) was obtained from total alkalinity (i.e., $NTA = A_T / 35/S$) and its distribution showed a similar pattern to SiO₂ (fig. 3f) with a high correlation between them ($r^2 = 0.98$). Both variables show high gradients below 2000 dbar caused by the dissolution of carbonate and opal, denoting the presence of water from Antarctic regions. The distributions of pH (fig. 3e) and NO₃ also have similar patterns and high correlation between them ($r^2 = 0.90$), in agreement with the results obtained by Ríos *et al.* (1995). Both variables present an almost homogeneous vertical profile in deep waters (>2000 dbar) and a relatively large gradient towards the surface due to remineralization processes in the upper layer and down to 1000 dbar approximately. These latter processes together with the carbonate and opal dissolution mark the natural carbonic cycle, so the main variables implicated are pH, NO₃, AOU, SiO₂, and NTA.

The vertical distributions of C_{ant} , estimated with the TrOCA and ϕC^o_T methods (fig. 3g–h), was quite homogeneous along the section due to C_{ant} transport occurring mainly along isopycnals (Lee *et al.* 2003). The distribution of C_{ant} and its uncertainties were analyzed based on a division of the water column into six layers (table 3). These selected layers take into account the density of the most representative water masses in the region (Fajar *et al.* 2012). Usually, the C_{ant} values are high at subsurface levels, about $54 \mu\text{mol kg}^{-1}$ using the TrOCA method and $50 \mu\text{mol kg}$ using the ϕC^o_T method (fig. 3g–h). The C_{ant} decreases towards the bottom because it enters the ocean through gas exchange at the atmosphere-ocean interface. Around 1000 dbar, a concentration of C_{ant} of about 37 and $31 \mu\text{mol kg}^{-1}$ was estimated using TrOCA and ϕC^o_T , respectively. The C_{ant} values decrease gradually below

2000 dbar, causado por la disolución de carbonato y ópalo, lo que denota la presencia de agua procedente de regiones antárticas. Las distribuciones de pH_{25T} (fig. 3e) y NO₃ también tienen patrones similares y gran correlación entre ellas ($r^2 = 0.90$), en concordancia con los resultados obtenidos por Ríos *et al.* (1995). Ambas variables presentan un perfil casi homogéneo en aguas profundas (>2000 dbar) y un gradiente relativamente grande hacia la superficie, debido a los procesos de remineralización en la capa superior, y hasta 1000 dbar aproximadamente. Estos últimos procesos, junto con la disolución de carbonato y ópalo, marcan el ciclo natural del carbono, por lo que las principales variables implicadas son pH_{25T}, NO₃, CAO, SiO₂ y NTA.

La distribución vertical de C_{ant} , estimada con los métodos TrOCA y ϕC^o_T (fig. 3g, h), es bastante homogénea a lo largo de la sección debido a que el transporte de C_{ant} ocurre principalmente a lo largo de las isopícnas (Lee *et al.* 2003). La distribución de C_{ant} y de sus incertidumbres se analizaron en base a la división de la columna de agua en seis capas (tabla 3). Estas capas se seleccionaron teniendo en cuenta la densidad de las masas de agua más representativas de la región (Fajar *et al.* 2012). Por lo general, los valores de C_{ant} son altos en niveles subsuperficiales, sobre $54 \mu\text{mol kg}^{-1}$ usando el método TrOCA y $50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ usando el método ϕC^o_T (fig. 3g, h). El C_{ant} decrece hacia el fondo porque éste entra al océano a través del intercambio de gases en la interfaz océano-atmósfera. Alrededor de los 1000 dbar se estimó una concentración de C_{ant} en torno a 37 y $31 \mu\text{mol kg}^{-1}$ usando TrOCA y ϕC^o_T respectivamente. Los valores de C_{ant} decrecen gradualmente por debajo de 2000 dbar, donde se obtuvieron 21 y $16 \mu\text{mol kg}^{-1}$ usando los métodos TrOCA y ϕC^o_T respectivamente. A profundidades mayores de 3000 dbar los valores de C_{ant} son homogéneos y mínimos ($\sim 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Los inventarios de C_{ant} se obtuvieron integrando el C_{ant} dentro de la columna de agua desde la superficie hasta el fondo. Los inventarios de C_{ant} obtenidos en la columna de agua son $87 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ para el método ϕC^o_T y $95 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ para el TrOCA.

DISCUSIÓN

Las concentraciones de C_{ant} estimadas con el método TrOCA son más altas que las calculadas con el método ϕC^o_T desde la capa superficial hasta 2000 dbar (tabla 3, fig. 3g–h), mientras que el método ϕC^o_T estimó valores de C_{ant} más altos que el TrOCA en aguas por debajo de 2000 dbar. Estas diferencias entre métodos se deben a la formulación inherente de cada uno de ellos, porque la variabilidad temporal del ΔC_{dis} se supuso nula en el método TrOCA, mientras que en el método ϕC^o_T se consideró negativa (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Sin embargo, las diferencias entre los métodos son pequeñas ($-0.7 \pm 4.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $n = 301$) y ambos tienen el mismo patrón de concentración de C_{ant} que desciende con

2000 dbar, where values of 21 and 16 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ were estimated with TrOCA and $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectively. At depths greater than 3000 dbar, the C_{ant} values were homogeneous and minimal ($\sim 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$). C_{ant} inventories were obtained by integrating C_{ant} within the water column from the surface down to the bottom. The C_{ant} inventories obtained in the water column were $87 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ for the $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ method and $95 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ for the TrOCA method.

DISCUSSION

The concentrations of C_{ant} estimated with TrOCA are higher than those computed by $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ from the surface layer down to 2000 dbar (table 3, fig. 3g–h), while the $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ method estimated higher C_{ant} values compared to TrOCA in waters below 2000 dbar. These differences between methods are due to the inherent formulation of each method, because the temporal variability of ΔC_{dis} is assumed to be zero in the TrOCA method whereas it is negative in the $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ method (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Nevertheless, the differences between methods are small ($-0.7 \pm 4.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $n = 301$) and both show the same pattern, with C_{ant} concentration decreasing with depth. The C_{ant} inventories obtained with both methods in the water column of the VACLAN transect (95 ± 5 and $87 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ for TrOCA and $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectively) are similar to those obtained by Fajar *et al.* (2012) for the Iberian basin in 2003 ($93 \pm 4 \text{ mol C m}^{-2}$ with TrOCA and $89 \pm 4 \text{ mol C m}^{-2}$ with $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$).

The relevance of each water mass in the storage of C_{ant} can be evaluated by taking into account the percentage of each water mass in each level and the thickness of each layer. ENACW is the water mass that stores more anthropogenic carbon (53% and 51% with TrOCA and $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectively). The rest of the water masses have a very similar contribution to the total inventory. MW shows a contribution of 17% and 16% using TrOCA and $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectively. Similar values were obtained for LSW (15% and 13% with TrOCA and $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectively). For ISOW and NEADW_L, the contributions were higher when the $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ method was used in relation to the TrOCA approach. The C_{ant} accumulated in ISOW was 6% (4%) using the $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ (TrOCA) approach. The deepest water mass with low levels of C_{ant} , NEADW_L, accumulated about 10% with TrOCA and 14% with $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$; this is mainly due its thickness (1548 m), which represents about 40% of the water column.

Lee *et al.* (2003) evaluated the C_{ant} inventory in the Atlantic Ocean and obtained a value of $\sim 75 \text{ mol C m}^{-2}$ for 1994. Comparing this value with those obtained here, an increasing trend in C_{ant} accumulation in the Bay of Biscay of $\sim 20\%$ can be deduced, concurring with the atmospheric CO_2 increase rate. This conclusion indicates that the Bay of Biscay is an important sink for C_{ant} because of winter mass formation, a behavior very similar to the northern North

la profundidad. Los inventarios de C_{ant} obtenidos con ambos métodos en la columna de agua del transecto VACLAN ($95 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ y $87 \pm 5 \text{ mol C m}^{-2}$ para TrOCA y $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ respectivamente) son similares a los obtenidos por Fajar *et al.* (2012) en la Cuenca Ibérica para 2003 ($93 \pm 4 \text{ mol C m}^{-2}$ con TrOCA y $89 \pm 4 \text{ mol C m}^{-2}$ con $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$).

La relevancia de cada masa de agua en el almacenamiento de C_{ant} se puede evaluar teniendo en cuenta el porcentaje de cada masa de agua en cada nivel y el espesor de cada capa. La ENACW es la masa de agua que almacena más carbono antropogénico (53 y 51% con TrOCA y $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectivamente). El resto de las masas de agua tienen una contribución similar al inventario total. El MW muestra una contribución del 17% y 16% usando los métodos TrOCA y $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectivamente. Se obtuvieron valores similares para el LSW (15 y 13% con los métodos TrOCA y $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$, respectivamente). Para el ISOW y el NEADWL, las contribuciones son mayores cuando se usa el método $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ que cuando se usa el método TrOCA. El C_{ant} acumulado en el ISOW es del 6% (4%) usando la aproximación $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$ (TrOCA). La masa más profunda con bajos niveles de C_{ant} , la NEADW_L, acumuló sobre un 10% siguiendo el método TrOCA, y 14% según el método $\phi\text{C}^{\circ}_{\text{T}}$; esto se debe, principalmente, a su espesor (1548 m), ya que éste representa sobre el 40% de la columna de agua.

Lee *et al.* (2003) evaluaron el inventario de C_{ant} en el océano Atlántico obteniendo un valor de $\sim 75 \text{ mol C m}^{-2}$ para 1994. Comparando el resultado de Lee *et al.* (2003) con los obtenidos aquí, se puede deducir una tendencia creciente en la acumulación de C_{ant} de $\sim 20\%$ en el golfo de Vizcaya, que concuerda con la tasa de incremento del CO_2 atmosférico. Esta conclusión indica que el golfo de Vizcaya es un importante sumidero de C_{ant} debido a la formación de masas de agua en invierno, lo que representa un comportamiento muy similar a la región del Atlántico Norte. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Padin *et al.* (2008), quienes mostraron que el golfo de Vizcaya actúa como un gran sumidero de CO_2 en un periodo anual. Conforme a sus resultados, el golfo de Vizcaya capta entre 3 y 5 TgC año^{-1} de CO_2 . Esta captación representa aproximadamente entre 6% y 10% de la captación del Atlántico Norte entre 45° y 55° N (Telszewski *et al.* 2009). Además, las distribuciones de C_{ant} en la columna de agua están también de acuerdo con el patrón de circulación propuesto por Paillet y Mercier (1997) como resultado de un modelo inverso. Según estos autores, la velocidad de las capas profundas (>2000 dbar) del golfo es de alrededor de 0.1–0.2 cm s^{-1} , por lo que las aguas profundas tardan por el orden de una década en completar la circulación ciclónica. Esto podría explicar las pequeñas diferencias en la concentración de C_{ant} entre las partes sur y norte del transecto VACLAN, con una penetración ligeramente más alta de C_{ant} en la columna de agua en la parte sur de la sección, frente a las costas españolas.

Table 3. Physical and chemical mean and standard deviation characteristics for the layers corresponding to the main water masses along VACLAN-05. Mean and standard deviation of the percentage of water types in each layer, except for ENACW_p that represents the sum of the water types H and ENACW_p.

Tabla 3. Media y desviación estándar de las características físicas y químicas de las principales masas de agua a lo largo de VACLAN-05 en las diferentes capas. Media y desviación estándar de los porcentajes de los tipos de agua en cada capa, excepto para ENACW_p que representa la suma de los tipos de agua H y ENACW_p.

Layer	Thickness (m)	Limits	S	Tpot (°C)	AOU (μmol kg ⁻¹)	C _{ant} φCT° (μmol kg ⁻¹)	C _{ant} TrOCA (μmol kg ⁻¹)	ENACW _p	MW	LSW	ISOW	NEADW _L
ENACW	656	σ ₁ < 31.8	35.637 ± 0.003	11.39 ± 0.10	40.4 ± 1.6	50.0 ± 0.6	54.3 ± 0.6	93 ± 0.5	7 ± 0.5			
MW	548	32.25 > σ ₁ σ ₁ > 31.8	35.637 ± 0.003	9.79 ± 0.10	84.1 ± 0.4	31.2 ± 0.5	37.0 ± 0.5	52 ± 2.0	42 ± 1.0	42 ± 1		
MMLL	367	σ ₁ > 32.25 σ ₂ < 36.89	35.790 ± 0.016	6.36 ± 0.18	72.3 ± 1.0	22.1 ± 0.5	29.5 ± 0.5	20 ± 2.0	26 ± 1.5	41 ± 2	4 ± 0.5	10 ± 0.6
LSW	299	36.95 > σ ₂ σ ₂ > 36.89	35.383 ± 0.027	4.11 ± 0.07	63.5 ± 0.9	16.2 ± 0.5	21.9 ± 0.6	3 ± 1.0	11 ± 1.0	61 ± 2	7 ± 2.0	18 ± 1.0
NEADW _U	593	37.05 > σ ₂ σ ₂ > 36.95	35.080 ± 0.010	3.15 ± 0.05	69.5 ± 0.8	10.6 ± 0.6	12.6 ± 0.8		5 ± 0.5	42 ± 3	21 ± 2.0	32 ± 2.0
NEADW _L	1548	σ ₂ > 37.05	35.003 ± 0.004	2.28 ± 0.02	81.8 ± 0.5	6.7 ± 0.3	3.5 ± 0.4		1 ± 0.2	10 ± 1	23 ± 1.0	66 ± 1.0

Abbreviations: Eastern North Atlantic Central Water (ENACW; ENACW_p = subpolar ENACW), Mediterranean Water (MW), Mixed Mediterranean and Labrador Layer (MMLL), Labrador Sea Water (LSW), upper and lower Northeast Atlantic Deep Water (NEADW_U and NEADW_L, respectively), Iceland Scotland Overflow Water (ISOW), salinity (S), potential temperature (Tpot), apparent oxygen utilization (AOU), and anthropogenic carbon (C_{ant}, calculated using two different approaches).

Atlantic region. These results are in agreement with Padin *et al.* (2008), who showed that the Bay of Biscay is a strong sink for CO₂ on an annual basis. According to them, the Bay of Biscay takes up between 3 and 5 TgC yr⁻¹ of CO₂. This uptake is approximately between 6% and 10% of the estimated uptake for the North Atlantic ocean between 45° and 55° N (Telszewski *et al.* 2009). Furthermore, the distributions of C_{ant} in the water column are also in agreement with the circulation pattern proposed by Paillet and Mercier (1997) from an inverse model. According to these authors, the velocity of the deep layers (>2000 dbar) of the bay is around 0.1–0.2 cm s⁻¹, so it takes about one decade for the deep waters to complete the cyclonic circulation. This could explain the small differences in C_{ant} concentration between the southern and northern parts of the VACLAN transect, with a slightly higher penetration of C_{ant} in the water column in the southern part of the section off the Spanish coast.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was developed and funded by the Spanish Ministry of Science and Technology (REN2003-08193-C03, CTM2008-05189-E/MAR) and by the Xunta de Galicia (M4AO project PGIDIT07PXB402153PR). We would like to thank the captain and crew of the R/V *Thalassa* and all the participants of the VACLAN-05 cruise, as well as N González for nutrient analysis and the anonymous reviewers that contributed to improve the manuscript.

REFERENCES

- Álvarez M, Pérez F, Bryden H, Ríos A. 2004. Physical and biogeochemical transport structure in the North Atlantic subpolar gyre. *J. Geophys. Res.* 109: C03027.
- Álvarez M, Pérez F, Shoosmith D, Bryden H. 2005. Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *J. Geophys. Res.* 110: C09S03.
- Álvarez-Salgado X, Fraga F, Pérez F. 1992. Determination of nutrient salts by automatic methods both in seawater and brackish water: The phosphate blank. *Mar. Chem.* 39: 311–319.
- Ambar I, Howe M. 1979. Observations of the Mediterranean outflow. I. Mixing in the Mediterranean outflow. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Papers* 26: 535–554.
- Anderson LA, Sarmiento JL. 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochem. Cycles* 8: 65–80.
- Arhan M, Colin de Verdière A, Mémery L. 1994. The eastern boundary of the subtropical North Atlantic. *J. Geophys. Oceanogr.* 24: 1295–1316.
- Borja Á, Collins M. 2004. *Oceanography and Marine Environment of the Basque Country*. Elsevier Oceanography Series 70, Amsterdam.
- Broecker WS, Peng T-H. 1982. *Tracers in the Sea*. Eldigo Press, New York, 690 pp.
- Broecker WS, Rooth C, Peng TH. 1985. Ventilation of the deep North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 90: 6940–6944.
- Castro CG, Pérez FF, Holley SE, Ríos AF. 1998. Chemical characterisation and modeling and water masses in the northeast Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 41: 249–279.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado y financiado por el Ministerio Español de Ciencia y Tecnología (REN2003-08193-C03, CTM2008-05189-E/MAR) y la Xunta de Galicia (M4AO proyecto PGIDIT07PXB402153PR). Se agradece al capitán y la tripulación del B/O *Thalassa* y a todos los participantes de la campaña VACLAN-05 la ayuda prestada, así como a N González el análisis de nutrientes. Gracias también a los revisores que contribuyeron a mejorar el manuscrito.

Traducido al español por los autores.

- Clayton TD, Byrne RH. 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: Total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res.* 40: 2115–2129.
- De Brauwere A, Jacquet S, De Ridder F, Dehairs F, Pintelon R, Schoukens J, Baeyens W. 2007. Water mass distributions in the Southern Ocean derived from a parametric analysis of mixing water masses. *J. Geophys. Res.* 112: C02021.
- Del Río G, González N, Marcote D. 1998. The intermediate Mediterranean water inflow along the northern slope of the Iberian Peninsula. *Oceanol. Acta* 21: 157–163.
- Dickson A. 1990. Standard potential of the reaction: AgCl (s) + 1/2H₂ (g) = Ag (s) + HCl (aq), and the standard acidity constant of the ion HSO₄⁻ in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 22: 113–127.
- Dickson A, Millero F. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.* 34: 1733–1743.
- Fajar NM, Pardo PC, Carracedo L, Vázquez-Rodríguez M, Ríos AF, Pérez FF. 2012. Trends of the anthropogenic CO₂ along 20° W in the Iberian basin. *Cienc. Mar.* 38: 287–306.
- Fiúza AFG, Hamann M, Ambar I, Díaz del Río G, González N, Cabanas JM. 1998. Water masses and their circulation off western Iberia during May 1993. *Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 45: 1127–1160.
- Fraga F. 1990. *Circulación de las masas de agua en el Golfo de Vizcaya*. Ed. Urrutia, Univ. País Vasco, Spain. Pp. 9–22.
- Fraga F, Ríos AF, Pérez FF, Figueiras FG. 1998. Theoretical limits of oxygen:carbon and oxygen:nitrogen ratios during photosynthesis and mineralisation of organic matter in the sea. *Sci. Mar.* 62: 161–168.
- Fraile-Nuez E, Plaza F, Hernández-Guerra A, Vargas-Yáñez M, Lavín A. 2008. Mass transport in the Bay of Biscay from an inverse box model. *J. Geophys. Res.* 113: C06023.
- González-Pola C, Lavín A, Vargas-Yáñez M. 2005. Intense warming and salinity modification of intermediate water masses in the southeastern corner of the Bay of Biscay for the period 1992–2003. *J. Geophys. Res.* 110: C05020.
- Grasshoff K. 1983. Determination of oxygen. In: Grasshoff K, Ehrhardt M, Kremling K (eds.), *Methods of Seawater Analysis*. 2nd ed. Verlag Chemie, Weinham, pp. 61–72.
- Grasshoff K, Ehrhardt M, Kremling K. 1999. *Methods of Seawater Analysis*. 3rd ed. Verlag Chemie, Weinham, 600 pp.
- Gruber N, Sarmiento JL, Stocker TF. 1996. An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans. *Global Biogeochem. Cycles* 10: 809–837.
- Harvey J. 1982. Theta-S relationships and water masses in the eastern North Atlantic. *Deep-Sea Res. (A Oceanogr. Res. Pap.)* 29: 1021–1033.

- Harvey J, Arhan M. 1988. The water masses of the central North Atlantic in 1983–84. *J. Phys. Oceanogr.* 18: 1855–1875.
- Hoppe C, Langer G, Rokitta S, Wolf-Gladrow D, Rost B. 2010. On CO₂ perturbation experiments: Over-determination of carbonate chemistry reveals inconsistencies. *Biogeosci. Discuss.* 7: 1707–1726.
- Huertas IE, Ríos AF, García-Lafuente J, Makaoui A, Rodríguez-Gálvez S, Sánchez-Román A, Orbi A, Ruiz J, Pérez FF. 2009. Anthropogenic and natural CO₂ exchange through the Strait of Gibraltar. *Biogeosciences* 6: 647–662.
- Iorga M, Lozier M. 1999. Signatures of the Mediterranean outflow from a North Atlantic climatology. I. Salinity and density fields. *J. Geophys. Res.* 104: 985–926.
- Körtzinger A, Hedges JJ, Quay PD. 2001. Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO₂. *Limnol. Oceanogr.* 46: 964–970.
- Koutsikopoulos C, Le Cann B. 1996. Physical processes and hydrological structures related to the Bay of Biscay anchovy. *Sci. Mar.* 60: 9–19.
- Lavin A, Valdés L, Sánchez F, Abaunza P, Forest A, Boucher J, Lazure P, Jegou AM. 2006. The Bay of Biscay: The encountering of the ocean and the shelf. *The Sea* 14: 933–1001.
- Lee K, Choi SD, Park GH, Wanninkhof R, Peng TH, Key RM, Sabine CL, Feely RA, Bullister JL, Millero FJ. 2003. An updated anthropogenic CO₂ inventory in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 17: 1116.
- Mackas D, Denman K, Bennett A. 1987. Least squares multiple tracer analysis of water mass composition. *J. Geophys. Res.* 92: 2907–2918.
- Matsumoto K, Key RM. 2004. Natural radiocarbon distribution in the deep ocean. In: Shiyomi M, Kawahata H, Koizumi H, Tsuda A, Awaya Y (eds.), *Global Environmental Change in the Ocean and on Land*. TERRAPUB, Tokyo, pp. 45–58.
- McCartney MS, Talley LD. 1982. The subpolar mode water of the North Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 12: 1169–1188.
- Mehrbach C, Culbertson C, Hawley J, Pytkowicz R. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18: 897–907.
- Millero F. 2007. The marine inorganic carbon cycle. *Chem. Rev.* 107: 308–341.
- Mintrop L, Pérez F, González-Dávila M, Santana-Casiano J, Körtzinger A. 2000. Alkalinity determination by potentiometry: Intercalibration using three different methods. *Cienc. Mar.* 26: 23–37.
- Mouriño C, Fraga F. 1985. Determinación de nitratos en agua de mar. *Invest. Pesq.* 49: 81–96.
- Padín XA, Castro CG, Ríos AF, Pérez FF. 2008. fCO₂sw variability in the Bay of Biscay during ECO cruises. *Cont. Shelf Res.* 28: 904–914.
- Paillet J, Mercier H. 1997. An inverse model of the eastern North Atlantic general circulation and thermocline ventilation. *Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 44: 1293–1328.
- Paillet J, Arhan M, McCartney MS. 1998. The spreading of Labrador Sea Water in the eastern North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 103: 10223–10239.
- Pérez FF, Fraga F. 1987. The pH measurements in seawater on NBS scale. *Mar. Chem.* 21: 315–327.
- Pérez FF, Mourino C, Fraga F, Ríos AF. 1993. Displacement of water masses and remineralization rates off the Iberian Peninsula by nutrient anomalies. *J. Mar. Res.* 51: 869–892.
- Pérez FF, Ríos AF, Rellán T, Álvarez M. 2000. Improvements in a fast potentiometric seawater alkalinity determination. *Cienc. Mar.* 26: 463–478.
- Pérez FF, Mintrop L, Llinas O, González-Dávila M, Castro CG, Álvarez M, Körtzinger A, Santana-Casiano M, Rueda MJ, Ríos AF. 2001. Mixing analysis of nutrients, oxygen and inorganic carbon in the Canary Islands region. *J. Mar. Syst.* 28: 183–201.
- Pérez FF, Vázquez-Rodríguez M, Louarn E, Padín XA, Mercier H, Ríos AF. 2008. Temporal variability of the anthropogenic CO₂ storage in the Irminger Sea. *Biogeosciences* 5: 1669–1679.
- Pérez FF, Vázquez-Rodríguez M, Mercier H, Velo A, Lherminier P, Ríos AF. 2010. Trends of anthropogenic CO₂ storage in North Atlantic water masses. *Biogeosciences* 7: 1789–1807.
- Pickart R, Straneo F, Moore G. 2003. Is Labrador Sea Water formed in the Irminger Basin? *Deep Sea Res. (A Oceanogr. Res. Pap.)* 50: 23–52.
- Pingree R, Le Cann B. 1992. Anticyclonic eddy X91 in the southern Bay of Biscay, May 1991 to February 1992. *J. Geophys. Res.* 97: 14353.
- Pollard R, Pu S. 1985. Structure and circulation of the upper Atlantic Ocean northeast of the Azores. *Progr. Oceanogr.* 14: 443–462.
- Pollard R, Griffiths M, Cunningham S, Read J, Perez F, Ríos A. 1996. Vivaldi 1991-A study of the formation, circulation and ventilation of Eastern North Atlantic Central Water. *Progr. Oceanogr.* 37: 167–172.
- Poole R, Tomczak M. 1999. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. *Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 46: 1895–1921.
- Ríos AF, Pérez FF, Fraga F. 1992. Water masses in the upper and middle North Atlantic Ocean east of the Azores. *Deep-Sea Res. (A Oceanogr. Res. Pap.)* 39: 645–658.
- Ríos AF, Anderson TR, Pérez FF. 1995. The carbonic system distribution and fluxes in the NE Atlantic during spring 1991. *Progr. Oceanogr.* 35: 295–314.
- Ríos AF, Vázquez-Rodríguez M, Padín XA, Pérez FF. 2010. Anthropogenic carbon dioxide in the South Atlantic western basin. *J. Mar. Syst.* 83: 38–44.
- Ruiz-Villarreal M, González-Pola C, Díaz del Río G, Lavín A, Otero P, Piedracoba S, Cabanas J. 2006. Oceanographic conditions in North and Northwest Iberia and their influence on the *Prestige* oil spill. *Mar. Pollut. Bull.* 53: 220–238.
- Sabine CL, Feely RA, Gruber N, Key RM, Lee K, Bullister JL, Wanninkhof R, Wong CS, Wallace DWR, Tilbrook B. 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305: 367–371.
- Schneider A, Tanhua T, Körtzinger A, Wallace DWR. 2010. High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *J. Geophys. Res.* 115: C12050.
- Somavilla R, González-Pola C, Rodríguez C, Josey S, Sánchez R, Lavín A. 2009. Large changes in the hydrographic structure of the Bay of Biscay after the extreme mixing of winter 2005. *J. Geophys. Res.* 114: C01001.
- Tanhua T, Jones E, Jeansson E, Jutterström S, Smethie Jr W, Wallace D, Anderson L. 2009. Ventilation of the Arctic Ocean: Mean ages and inventories of anthropogenic CO₂ and CFC-11. *J. Geophys. Res.* 114: C01002.
- Telszewski M *et al.* 2009. Estimating the monthly pCO₂ distribution in the North Atlantic using a self-organizing neural network. *Biogeosciences* 6: 1405–1421.
- Thompson R, Edwards R. 1981. Mixing and water-mass formation in the Australian Subantarctic. *J. Phys. Oceanogr.* 11: 1309–1406.
- Tomczak M. 1981. A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Progr. Oceanogr.* 10: 147–171.
- Tomczak M, Large D. 1989. Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the eastern Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* 94: 16141–16149.

- Touratier F, Goyet C. 2004. Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.* 46: 181–197.
- Touratier, Azouzi L, Goyet C. 2007. CFC-11, D14C and 3H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus B* 59: 318–325.
- Van Aken H. 2000. The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean. II. The intermediate water masses. *Deep-Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 47: 789–824.
- Vázquez-Rodríguez M, Padin XA, Ríos AF, Bellerby RGJ, Pérez FF. 2009a. An upgraded carbon-based method to estimate the anthropogenic fraction of dissolved CO₂ in the Atlantic Ocean. *Biogeosci. Discuss.* 6: 4527–4571.
- Vázquez-Rodríguez M, Touratier F, Lo Monaco C, Waugh DW, Padin XA, Bellerby RGJ, Goyet C, Metzl N, Ríos AF, Pérez FF. 2009b. Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: Data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences* 6: 439–451.
- Wells D, Aminot A, De Boer J, Cofino W, Kirkwood D, Pedersen B. 1997. A review of the achievements of the EU project “QUASIMEME” 1993–1996. *Mar. Pollut. Bull.* 35: 3–17.
- Wüst G, Defant A. 1936. *Schichtung und Zirkulation des Atlantischen ozeans*. Walter de Gruyter Co. Berlin and Leipzig, Germany.
- Zenk W. 1975. On the Mediterranean outflow west of Gibraltar. *Meteor Forschungsergeb* 16: 23–24.

*Received June 2010,
received in revised form February 2011,
accepted March 2011.*