



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias, Área Biología

Variabilidad de las propiedades bio-ópticas en la serie de tiempo Estación Permanente de Estudios Ambientales (EPEA) complementando mediciones *in situ* y satelitales

Lic. María Guillermina Ruiz

Directora: Vivian Alicia Lutz

Co-directora: Ana Inés Dogliotti

Tutora: María Delia Viñas

2018

*Con todo mi amor,
a mi pequeña familia,
Mati, Ástor, Ginger, Emer y Blacky.*

Contenido

Agradecimientos.....	9
Acrónimos y abreviaciones.....	11
1 Introducción general.....	13
1.1. La bio-óptica: sus componentes e importancia.....	13
1.1.1. La importancia de estudiar el comportamiento de la luz en el mar.....	13
1.1.2. Los procesos ópticos en la atmósfera y en el medio acuático.....	13
1.1.3. Los componentes ópticamente activos en el agua de mar: clasificación Caso 1 y Caso 2.....	15
1.1.4. Las propiedades ópticas inherentes.....	16
1.2. Las series de tiempo.....	18
1.3. Estación Permanente de Estudios Ambientales: EPEA.....	19
1.4. Objetivos, hipótesis y estructura de la tesis.....	20
2 Coeficiente de absorción espectral del material orgánico cromofórico disuelto: determinación de laboratorio y modelado mediante una regresión segmentada.....	21
2.1. Resumen.....	21
2.2. Introducción.....	22
2.3. Objetivos.....	24
2.4. Materiales y métodos.....	25
2.4.1. Análisis de laboratorio de muestras de CDOM.....	25
2.4.2. Modelado de espectros <i>in situ</i> de CDOM.....	26
2.5. Resultados.....	29
2.5.1. Impacto del agua pura de referencia y del tipo de filtro.....	29
2.5.2. Identificación de grupos de formas espectrales del CDOM.....	31

2.5.3. Modelado de espectros de CDOM mediante una concatenación de exponenciales	33
2.5.4. Asociación de formas espectrales del CDOM con condiciones ambientales	39
2.6. Discusión.....	41
2.6.1. Agua pura de referencia	41
2.6.2. Procedimientos de filtración	42
2.6.3. Forma espectral del CDOM	43
2.6.4. Conclusiones	47
2.7. Información suplementaria	48
2.7.1. Estimación de la distancia entre dos espectros CDOM	48
3 Base de datos de la serie EPEA	51
3.1. El desafío de construir una base de datos	51
3.2. Identificación de la serie temporal EPEA.....	51
3.3. Sistematización de los metadatos.....	53
3.4. Sistematización de los archivos de espectros de absorción	53
3.4.1. Sistematización de los nombres de los archivos originales	54
3.4.2. Unificación del formato de los archivos originales.....	55
3.4.3. Implementación de la nueva nomenclatura y formato de los archivos	55
3.4.4. Estimación de los coeficientes de absorción espectral	56
3.5. Información suplementaria	56
3.5.1. Serie temporal EPEA (período 1994-2016).	56
3.5.2. Planilla “Abordo” soporte papel.....	59
3.5.3. Planilla “Abordo” soporte digital.....	60
3.5.4. Planilla de datos finales.	60
3.5.5. Planillas de trabajo para la transformación de archivos de espectros de absorción.	60
4 Variabilidad de las propiedades bio-ópticas en la serie temporal EPEA	63
4.1. Introducción.....	63
4.1.1. Características hidrográficas en la EPEA	63
4.2. Objetivo	64
4.3. Materiales y Métodos.....	64
4.3.1. Muestreo.....	64

4.3.2. Obtención de perfiles de irradiancia	66
4.3.3. Obtención de perfiles de temperatura, salinidad y fluorescencia	67
4.3.4. Cálculo de la profundidad de la capa de mezcla y de la termoclina.....	67
4.3.5. Concentración de clorofila- <i>a</i>	67
4.3.6. Determinación del espectro de absorción del material particulado	67
4.3.7. Determinación del espectro de absorción del material orgánico coloreado disuelto	68
4.3.8. Métodos gráficos y estadísticos	68
4.4. Resultados.....	71
4.4.1. Variabilidad interanual de las condiciones ambientales	71
4.4.2. Variabilidad interanual de las propiedades bio-ópticas	73
4.4.3. Variabilidad estacional en las condiciones ambientales.....	75
4.4.4. Variabilidad estacional de las propiedades bio-ópticas.....	77
4.4.5. Variación estacional de los espectros de absorción del CDOM	80
4.4.6. Variación estacional de los espectros de absorción del fitoplancton	81
4.5. Discusión.....	83
5 Validación de estimaciones satelitales con datos <i>in situ</i> de concentración de clorofila- <i>a</i> y coeficientes de absorción.....	85
5.1. Introducción.....	85
5.1.1. Principios del sensoramiento remoto.....	85
5.1.2. Fundamentos básicos de la radiometría del color del océano	86
5.1.1. Las propiedades ópticas aparentes: el color del mar	87
5.1.1. Sistemas satelitales: SeaWiFS y MODIS-Aqua.....	88
5.1.2. Algoritmos satelitales	91
5.1.1. Algoritmos estándar para la estimación de concentración de clorofila	92
5.1.2. Algoritmo estándar para la estimación de los coeficientes de absorción	94
5.1.3. ¿Por qué es necesaria la validación de los algoritmos satelitales?	97
5.2. Objetivos.....	98
5.3. Métodos y Obtención de datos.....	98
5.3.1. Datos de campo.....	98
5.3.2. Cálculo de los coeficientes de absorción <i>in situ</i> "multi-espectrales"	98
5.3.1. Datos Satelitales	99
5.3.2. Evaluación de las estimaciones satelitales (" <i>match-up</i> ")	99

5.3.3. Criterios de evaluación del <i>match up</i>	100
5.4. Resultados.....	102
5.4.1. Serie temporal de concentración de clorofila-a en la EPEA.....	102
5.4.2. Eventos de alta concentración de clorofila-a en la EPEA.....	103
5.4.3. Análisis de <i>match up</i> de la concentración de clorofila-a	104
5.4.1. Estimación de [<i>Cl_a</i>] por SeaWiFS y MODIS para un mismo dato <i>in situ</i>	107
5.4.2. Análisis de <i>match up</i> de las IOPs	107
5.5. Discusión.....	114
6 Conclusiones generales	119
7 Referencias	123

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a la educación pública argentina, libre, gratuita y de calidad, que recibí durante toda mi vida, desde el jardín de infantes hasta obtener el máximo título académico posible, el de doctor. Somos pocos en el mundo los que contamos con este privilegio.

Agradezco asimismo al CONICET y al INIDEP por proveer financiación, recursos humanos, barcos, instalaciones y equipamiento para la realización de esta tesis.

A mis directoras, Vivian Lutz y Ana Dogliotti, quienes me han guiado en este camino y sobre todo han tenido infinita paciencia y dedicación para que pudiera yo lograr este trabajo, agradezco la entera dedicación de Vivian, quien palabra por palabra, leyó todas y cada una de mis páginas.

A Rubén Negri, por sumarme al Proyecto DiPlaMCC.

A Daniel Hernández, quien me ha dado sobre todas las cosas seguridad en mí misma, además de sabios consejos matemáticos.

A Gustavo Cadaveira y Ana Baldoni, por ayudarme a trabajar con el programa Excel y a avanzar rápidamente en la construcción de la base de datos de la EPEA.

A Manuela, Juan, Alfredo y Aníbal, del Gabinete de Matemática del INIDEP, quienes siempre han dejado de atender sus tareas para erradicar mis dudas y discutir lo que sea.

A Robert Frouin, quien apostó a mi capacidad para desarrollar un tema entero en base a datos recolectados en una campaña en la que no participé, gracias.

A Carlita, con quien supimos superar diferencias y construir una linda relación de trabajo.

A mis compañeros del laboratorio, Nora, Mario, Vale, Riki, Marina, Rut, Belén y Hugo, y al resto de los compañeros de la EPEA, las Marinas, Costanza, Georgina y Ezequiel, simplemente por compartir.

A las bibliotecarias del INIDEP, Quimey, Leticia, Mercedes y Gabriela por su amistad y vocación de servicio.

A mi familia, padres, hermanos, suegros y cuñados, por el apoyo y sustento durante estos años.

Infinitamente a Matías, por todo, su amor, su paciencia, sus consejos, su compañía y por darme lo más lindo que se puede tener en el mundo, Ástor.

Acrónimos y abreviaciones

Definición	Símbolos	Unidades
Agua de ósmosis envejecida	AOF	
Agua de ósmosis fresca	OFw	
Algoritmos semi-analíticos	SAA	
Aminoácidos similares a la micosporinas	MAAs	
Análisis discriminante lineal	LDA	
Clorofila- <i>a</i>	<i>Cl_a</i>	mg m ⁻³
Coefficiente de absorción del material particulado no algal + CDOM a 443 nm	$a_{dg}(443)$	m ⁻¹
Coefficiente de absorción específico del fitoplancton	a_{phy}^*	m ² mg ⁻¹
Coefficiente de absorción espectral	$a(\lambda)$	m ⁻¹
Coefficiente de absorción espectral del agua	$a_w(\lambda)$	m ⁻¹
Coefficiente de absorción espectral del material orgánico coloreado disuelto	$a_g(\lambda)$	m ⁻¹
Coefficiente de absorción espectral del material particulado en suspensión	$a_p(\lambda)$	m ⁻¹
Coefficiente de retrodispersión espectral	$b_b(\lambda)$	m ⁻¹
Color del océano	OC	
Componentes ópticamente activos	COA	
Concentración de clorofila- <i>a</i>	[<i>Cl_a</i>]	mg m ⁻³
Concentración de clorofila- <i>a</i> <i>in situ</i>	[<i>Cl_a</i>] _{SITU}	mg m ⁻³
Error estándar residual	RSE	
Error relativo	RE	
Espectro electromagnético	EEM	
Estación Permanente de Estudios Ambientales	EPEA	
Filtros de fibra de vidrio	GFF	
Filtros de membrana	NUC	
Fitoplancton	PHY	
Irradiancia ascendente	$E_u(\lambda, z)$	W m ⁻² nm ⁻¹
Irradiancia descendente	$E_d(\lambda, z)$	W m ⁻² nm ⁻¹
Longitud de onda	λ	nm
Material orgánico coloreado disuelto	CDOM	

Definición	Símbolos	Unidades
Material orgánico cromofórico disuelto	CDOM	
Material orgánico disuelto	DOM	
Material particulado en suspensión	P	
Material particulado no pigmentado	NAP	
Modelo de regresión segmentada	SRM	
Modelo exponencial simple	SEM	
Modelo Generalizado de las Propiedades Ópticas	GIOP	
Propiedades ópticas aparentes	AOPs	
Propiedades ópticas específicas	IOPs*	
Propiedades ópticas inherentes	IOPs	
Puntos de quiebre	BKs	
Radiación electromagnética	REM	
Radiación electromagnética	REM	
Radiancia	$L(\lambda, \theta, \phi, z)$	$W\ m^{-2}\ nm^{-1}\ sr^{-1}$
Reflectancia	$R(\lambda, z)$	
Reflectancia sensada remotamente	$R_{rs}(\lambda, \theta, \phi, z)$	sr^{-1}
Suma del cuadrado de los errores	RSS	

1 Introducción general

1.1. La bio-óptica: sus componentes e importancia

1.1.1. La importancia de estudiar el comportamiento de la luz en el mar

El Sol es la principal fuente de radiación electromagnética que llega a la superficie terrestre y de esta depende toda la vida en la Tierra. En los océanos, por la condición líquida del medio, la luz se comporta de forma muy diferente a como lo hace en la atmósfera. Entre los procesos que dependen de la luz en los océanos, la fotosíntesis llevada a cabo por el fitoplancton es uno de los más importantes. Se estima que la mitad del oxígeno que respiramos proviene de la fotosíntesis que ocurre en los océanos, la cual soporta además a la trama trófica marina. Conocer las tasas con la que el fitoplancton transforma energía solar en química y la eficiencia con la que esta energía se transfiere a los niveles tróficos superiores es un área de estudio en constante expansión. En la base de esta disciplina, se encuentra la comprensión de los procesos ópticos que sufre la luz en el medio acuático y su interacción con los componentes ópticamente activos presentes en él, pues de estas interacciones depende la disponibilidad de luz para la fotosíntesis y por ende, la vida en el mar.

1.1.2. Los procesos ópticos en la atmósfera y en el medio acuático

La radiación solar que llega al tope de la atmósfera abarca espectralmente radiación en el ultra-violeta (UV, 200-400 nm), visible (VIS, 400-700 nm) e infrarrojo (IR, 700-2500 nm) (Figura 1.1). Una vez en la atmósfera, la luz solar comienza a interactuar con la materia. La atmósfera terrestre es una mezcla de gases dominada por nitrógeno y oxígeno, pero con importantes contribuciones desde el punto de vista de los procesos ópticos de los gases que se encuentran en menores proporciones como el vapor de agua, el ozono, el dióxido de carbono y el metano.

Al atravesar la atmósfera, la luz es atenuada. La **atenuación** es la tasa de disminución del flujo de luz por unidad de camino óptico en el medio y unidad de flujo incidente, debido a los procesos de dispersión y absorción. La **absorción** es el proceso por el cual el flujo de luz disminuye debido a la remoción de fotones del campo de luz. La **dispersión**, en cambio, ocurre cuando la remoción de fotones es debida a un cambio en la dirección de propagación de los

mismos. La luz se dispersa al encontrarse con moléculas de gases y aerosoles y luego continua propagándose en diferentes direcciones, incluso nuevamente hacia el espacio. Las moléculas de gases en la atmósfera son mucho más pequeñas que las longitudes de onda incidentes en el visible y dispersan la luz en de forma simétrica y casi isotrópica (“dispersión de Rayleigh”), sobre todo a longitudes de onda corta (~400 nm), razón por la cual el cielo se ve azul.

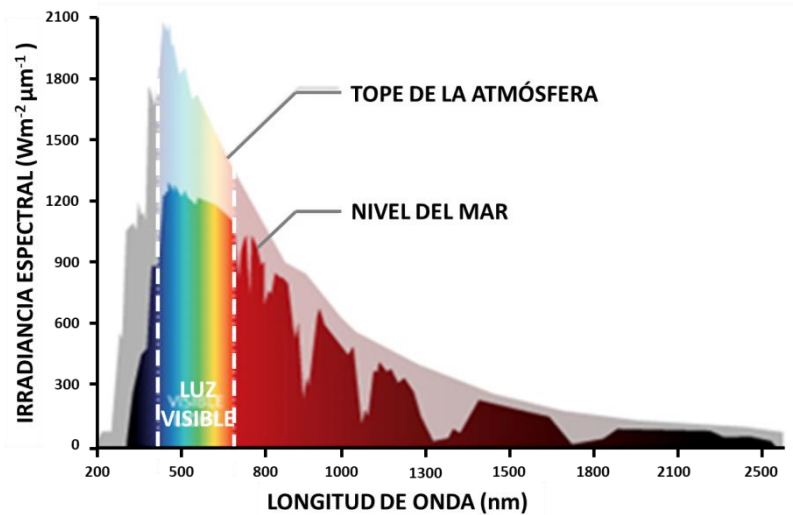


Figura 1.1. Espectro de irradiancia que llega al tope de la atmósfera y al nivel del mar. También se indica la zona del espectro que corresponde a la región del visible (400-700 nm).

La absorción es un proceso mecánico cuántico en el que los átomos y moléculas absorben la energía suficiente para promover transiciones de electrones de un nivel de energía a otro. Las transiciones electrónicas requieren elevadas cantidades de energía e involucran longitudes de onda en el UV y el VIS, mientras que las transiciones vibracionales y rotacionales requieren menos energía y consumen fotones de longitudes de onda mayores. La energía radiante que es absorbida se transforma ya sea en calor, en energía química o es re-emitida a una longitud de onda mayor. Es decir, un compuesto puede absorber luz ya sea totalmente o sólo en algunas longitudes de onda. Cada uno de los gases atmosféricos tiene capacidad para absorber radiación en diferentes longitudes de onda. Básicamente, el ozono absorbe radiación UV, el dióxido de carbono entre 1300 - 1750 nm y el vapor de agua entre 5500-7000 nm y por encima de 27000 nm. Esto determina que en la atmósfera se seleccionen regiones del espectro electromagnético en las que la radiación es absorbida por uno o varios de los gases, dejando otras regiones en las que no se absorbe radiación. Estas últimas se denominan “ventanas atmosféricas” y son de fundamental importancia para el desarrollo de la *teledetección*. En síntesis, los fenómenos de absorción y dispersión disminuyen tanto la intensidad como la distribución espectral de la luz en su paso por la atmósfera (Figura 1.1)

Cuando la luz alcanza una superficie plana que delimita un medio de propagación de otro (como por ejemplo la superficie del mar) puede ocurrir que se *refleje* en la superficie, que se *refracte* en el segundo medio o ambos. La **reflexión** es el cambio de dirección de propagación de la luz que ocurre en la superficie que separa dos medios, lo que hace que la onda no cambie de medio sino que vuelva a su medio original. Si la superficie es plana y pulida, la reflexión es especular y el rayo de luz se refleja con el mismo ángulo con el que entró. Si, en

cambio, la superficie es curvada y rugosa, el rayo de luz se difumina en una multitud de rayos, y se dice que la reflexión es difusa (fenómeno de “**difusión**” de la luz). La superficie del mar puede comportarse de estas dos formas según el nivel de rugosidad debido a la acción del viento y las olas. La **refracción** es la modificación en la dirección y velocidad de la luz al cambiar de medio de propagación, por ejemplo, cuando la luz penetra en un cuerpo de agua como los mares y océanos. Un ejemplo de refracción bien conocido es el fenómeno que se observa al introducir un palo en el agua, el cual se ve como “quebrado”. Cada superficie se caracteriza por un índice de refracción que cuantifica el cambio en la velocidad de la luz al ingresar en un nuevo medio en relación a la velocidad que tiene en el vacío; incluso la atmósfera tiene un índice de refracción distinto de uno. Mucha de la luz solar incidente se refleja en el océano, pero otra parte penetra en el mar. Una vez en el agua, la luz puede ser absorbida o dispersada por el agua misma o bien por los distintos **componentes ópticamente activos (COA)** presentes en ella, ya sea totalmente o sólo en algunas longitudes de onda. Los pigmentos del fitoplancton, por ejemplo las moléculas de *clorofila-a*, absorben energía mayormente a 440 y 670 nm, en forma suficiente como para promover transiciones electrónicas y reducir compuestos que mediarán la reducción del carbono inorgánico en el dióxido de carbono a carbono orgánico en forma de glucosa.

Por último, parte de la luz que incide sobre la superficie terrestre y penetra en los océanos es re-direccionada (por **retrodispersión** o **backscattering**) nuevamente hacia la atmósfera y el espacio exterior donde puede ser captada por los sensores remotos que orbitan en el espacio.

1.1.3. Los componentes ópticamente activos en el agua de mar: clasificación Caso 1 y Caso 2

La luz que penetra los océanos es atenuada a causa de los distintos COA presentes en el agua, ya sea por absorción o dispersión. Los componentes más importantes que contribuyen a la absorción total en el océano son el agua, el material orgánico coloreado disuelto (*CDOM*) y el material particulado en suspensión (*p*), en el que se distingue el fitoplancton (*PHY*) y el material particulado no algal (*NAP*). Las sales y nutrientes disueltos en el agua de mar tienen muy poca influencia en los procesos ópticos, por lo que a menudo se la considera nula. Estos componentes se identifican operacionalmente en función de cómo se miden sus propiedades ópticas: por ejemplo, la distinción entre el material en suspensión y el disuelto se define operativamente por el tamaño del poro del filtro usado en su separación más que por un concepto químico. Por lo tanto, resulta fácil comprender que el grado de atenuación de la luz (y por ende, la cantidad de luz disponible para la fotosíntesis) depende de las proporciones en la que los COA se encuentren en un determinado tiempo y lugar en el agua de mar. Un resumen de las características de los COA se muestra en la Tabla 1.1.

Una clasificación que ha sido útil en el contexto de la teledetección del océano es la de aguas "Caso 1" y "Caso 2", presentada originalmente por Morel y Prieur (1977), y refinada por Gordon y Morel (1983). Se define como aguas “Caso 1” a aquellas aguas en las que el fitoplancton junto con el material orgánico derivado del mismo (y por lo tanto covariante con este) son los principales agentes responsables de las variaciones en las propiedades ópticas del agua. Por el contrario, las aguas “Caso 2” son aquellas en las que la variación en las

propiedades ópticas está fuertemente determinada no sólo por el fitoplancton y partículas relacionadas, sino también por otras sustancias como el material particulado no algal y el material orgánico coloreado disuelto, las cuales varían de forma independiente del fitoplancton. Este abordaje (aquí descrito sucintamente), enfatiza el hecho de que en aguas “Caso 1” la contribución de otras sustancias distintas al fitoplancton (si las hubiera) a la variación en las propiedades ópticas es relativamente pequeña y puede ser modelada como una función de la concentración de fitoplancton, mientras que en las aguas “Caso 2” las contribuciones de otras sustancias son importantes y deben ser consideradas como variables independientes, de ahí que se las denomine a estas “aguas ópticamente complejas”.

Debido a que las condiciones enunciadas para aguas Caso 1 se cumplen en una vasta región de los océanos, esta clasificación de las masas de agua en función de las propiedades ópticas ha sido muy útil, pues ha permitido el desarrollo de la primer generación de algoritmos satelitales para estimar la concentración de clorofila-*a* (*[Cla]*), valiéndose de otras propiedades de estas aguas como la prácticamente nula reflectancia en el infrarrojo cercano para el desarrollo de algoritmos de la corrección atmosférica (IOCCG, 2000b). No obstante, ha sido reconocido que esta clasificación “bipartita” debe ser abandonada ya que tiene poco valor para describir un cuerpo de agua debido a la gran variabilidad observada en la dinámica de las propiedades ópticas y a la falta de un índice cuantitativo representativo para tal clasificación (Mobley et al., 2004).

Tabla 1.1. Características de los componentes ópticamente activos (COA).

	Material particulado en suspensión			Material disuelto CDOM
	Agua	Fitoplancton	No algal	
Composición	H ₂ O, material inorgánico disuelto (sales)	Algas unicelulares microscópicas, otros organismos microscópicos de como heterótrofos, zoopláncteres, bacterias y virus	Sedimentos re-suspendidos, polvo continental, restos orgánicos particulados	Ácidos húmicos, ácidos fúlvicos
¿Contribuye al proceso de absorción?	si	si	si	si
¿Contribuye al proceso de dispersión?	si	si	si	no
¿Es relevante en aguas Caso I?	si	si	no	no

1.1.4. Las propiedades ópticas inherentes

De acuerdo a lo definido por Preisendorfer (1961), las propiedades ópticas inherentes (IOPs, por sus siglas en inglés) son cantidades que caracterizan cómo un campo de luz que se propaga a través de un punto dado en el medio es modificado por los procesos físicos de absorción y dispersión. Las IOP son propias del medio, es decir, son independientes de las propiedades geométricas del campo de luz vectorial (es decir, de cómo el medio está

iluminado). Las IOPs fundamentales son el *coeficiente de absorción* y la *función de volumen de dispersión*, de la cual se derivan distintos *coeficientes de dispersión*.

Las IOPs presentan dependencia espectral: la variación en la magnitud en cuestión es una función de la longitud de onda (λ , [nm]). Las IOPs están gobernadas por una estricta aditividad, por lo que, por ejemplo, el **coeficiente de absorción espectral total** $a(\lambda)$ y el **coeficiente de retrodispersión espectral total** $b_b(\lambda)$ que se refieren al medio acuático como un todo (IOPs a granel o “*bulk IOPs*”), pueden ser divididos en coeficientes parciales correspondientes a cada uno de los COA que contribuyen a cada proceso. De esta manera, el $a(\lambda)$ en cualquier punto dentro de un cuerpo de agua natural puede describirse como la suma de la absorción de los diferentes COA según la ecuación:

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_p(\lambda) + a_{cdom}(\lambda) \quad (1.1)$$

en la que los subíndices w , p y $cdom$ se refieren al agua, las partículas y el material orgánico cromofórico disuelto. A su vez, el $a_p(\lambda)$ puede descomponerse en:

$$a_p(\lambda) = a_{phy}(\lambda) + a_{nap}(\lambda) \quad (1.2)$$

Donde los subíndices phy y nap se refieren a fitoplancton y material particulado no algal respectivamente. De forma similar, el coeficiente total de retrodispersión $b_b(\lambda)$ se describe como:

$$b_b(\lambda) = b_{bw}(\lambda) + b_{bp}(\lambda) + b_{bnap}(\lambda) \quad (1.3)$$

Notar que el CDOM por ser considerado como sustancia disuelta o sea no particulada no contribuye al proceso de retrodispersión en el agua. Tanto $a(\lambda)$ como $b_b(\lambda)$ como cada uno de sus sumandos se expresan en unidades de $[m^{-1}]$. Si bien la cantidad de estos componentes varía en la dimensión vertical (desde la superficie hasta el fondo del mar), la dependencia con la profundidad (z) de los coeficientes se omite por brevedad.

A su vez, la contribución de cada COA a las IOPs puede expresarse como el producto de un **coeficiente específico** y la concentración del correspondiente componente:

$$IOP_{COA} = IOP_{COA}^* \times [COA] \quad (1.4)$$

en donde el asterisco denota al coeficiente específico en cuestión, el cual es un coeficiente normalizado por el índice de concentración para el COA de interés. En base a lo aquí expuesto, las ecuaciones (1.1) y (1.3) pueden expresarse en función de los coeficientes específicos y las concentraciones de los componentes:

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_{phy}^*(\lambda)[phy] + a_{nap}^*(\lambda)[NAP] + a_{cdom}^*(\lambda)[CDOM] \quad (1.5)$$

$$b_b(\lambda) = b_{bw}(\lambda) + b_{bphy}^* [phy] + b_{bnap}^* [NAP] \quad (1.6)$$

Este concepto es importante pues las propiedades ópticas específicas ($IOPs^*$) son el nexo entre las propiedades ópticas inherentes del medio acuático como un todo (propiedades

inherentes “a granel”) y las concentraciones de los distintos componentes orgánicos e inorgánicos del cuerpo de agua natural, las cuales son de interés para caracterizar distintos procesos biológicos y biogeoquímicos. Notar que tanto el CDOM como el NAP son mezclas de sustancias y por ende no es posible (al menos por ahora) su cuantificación en términos de contenido de masa o de carbono. Por lo tanto, se define operacionalmente la cantidad de CDOM y del NAP por su coeficiente de absorción Neperiano a una longitud de onda de referencia, asumiendo que la caracterización óptica es relativa a la composición exacta de CDOM o NAP, las cuales probablemente varían tanto en el tiempo como en el espacio.

1.2. Las series de tiempo

El sistema climático y otros grandes fenómenos de la Tierra (ej. circulación oceánica, distribución del fitoplancton a través del color del océano) se caracterizan por operar en múltiples escalas espaciales y temporales. Las nuevas observaciones basadas en sensores remotos reducen rápidamente la incertidumbre en torno a la comprensión de procesos que ocurren en escalas de tiempo cortas. Sin embargo, procesos que ocurren en períodos más largos requieren líneas de base de observación más prolongadas antes de que puedan detectarse, con cierto nivel de confianza, los cambios introducidos por efectos antrópicos (por ejemplo, la sobrepesca, la contaminación costera o la introducción de especies) y por el cambio climático sobre la provisión de bienes y servicios ecosistémicos (ej. provisión de alimentos por pesquerías, secuestro de CO₂). En este contexto, las series de datos (especialmente *in situ*) recopilados en un periodo significativamente largo han demostrado ser muy valiosas (ej. registro de CO₂ atmosférico en Mauna Loa Observatory, Hawaii), contribuyen a abordar preguntas científicas generales (como si se está calentando el océano) y permiten modelar el futuro. El último reporte del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (Vaughan *et al.*, 2013) sostiene que si bien se ha aumentado el *nivel de confianza* en la observación de cambios en las propiedades oceánicas de importancia para el clima durante los últimos 40 años, aún existen grandes incertidumbres debidas principalmente a que el registro observacional es todavía demasiado corto o incompleto para detectar tendencias en escalas de años a décadas. El escaso muestreo del océano y de muchas variables biogeoquímicas continúa limitando la capacidad de detectar y comprender los cambios en el océano global.

Desde los años 50 se han establecido numerosas series de tiempo oceánicas y costeras alrededor del mundo, principalmente en el hemisferio Norte (IGMETs, <http://igmets.net>). En América Latina, existen series temporales con trayectorias más cortas en Perú, Colombia, Chile, México, Venezuela, Brasil y Argentina (Red Antares). Todas estas series de tiempo generan datos científicos para estudiar cómo los organismos se ven afectados por la variabilidad en su entorno y cómo éste modifica las interacciones biológicas en el largo plazo. La importancia de estas series de tiempo va más allá del conocimiento del ecosistema en ese punto en particular, pues estos puntos sirven de “sensores” de lo que ocurre a una escala más amplia. El análisis conjunto de observaciones obtenidas por distintas series permite lograr un entendimiento del ecosistema a escala regional.

1.3. Estación Permanente de Estudios Ambientales: EPEA

Desde el año 2000 en el marco del Proyecto “Dinámica del Plancton Marino y Cambio Climático” (DiPlaMCC) del INIDEP se ha realizado un monitoreo en la estación EPEA (ubicada en la posición 38°28’S 57°41’O, sobre la isobata de 50 m, a 15 millas náuticas de la costa de Miramar) de las condiciones ambientales y la comunidad planctónica en todos sus niveles tróficos. El resultado de este muestreo es una importante serie temporal de datos multivariada, la cual es objeto de estudios de un grupo de investigadores multidisciplinario. Actualmente en la EPEA se estudia la diversidad del plancton (bacterioplancton, fitoplancton, zooplancton e ictioplancton), variables químicas (concentración de nutrientes, sistema de los carbonatos, oxígeno disuelto), físicas (salinidad, temperatura), meteorológicas y bio-ópticas (ej. penetración luminosa, absorción de luz por distintos componentes en el agua, concentración de clorofila α , tasa de producción primaria). La EPEA constituye así una de las series temporales de datos *in situ* más importantes del Atlántico Sur (O’Brien *et al.*, 2017). Los muestreos ambientales realizados en la estación EPEA han sido fuente de una importante producción científica y los datos oceanográficos son puestos a disposición de otros grupos de investigación del INIDEP. A modo de ejemplo, puede citarse que se ha descrito la sucesión florística del ultrafitoplancton (Silva *et al.*, 2009) y la variabilidad de las propiedades ópticas en el primer ciclo anual de la serie (Lutz *et al.*, 2006). También se ha observado que la anchoíta argentina, *Engraulis anchoita*, es el principal componente del ictioplancton durante todas las estaciones del año en la EPEA, con máximos en primavera (Diaz *et al.*, 2012). Mayor información sobre la logística del muestreo y las características ambientales de la EPEA se comentan en los sucesivos capítulos.

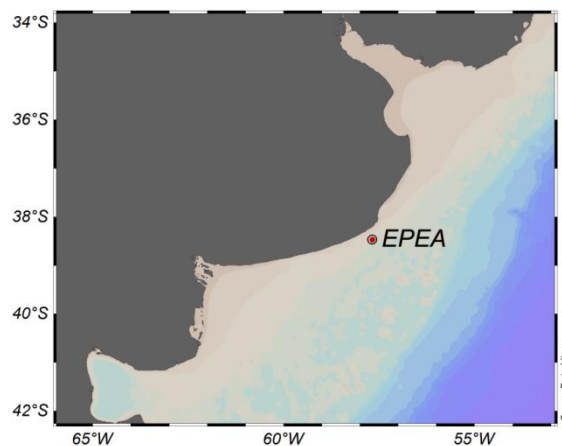


Figura 1.2. La estación EPEA se encuentra en la posición 38°28’S 57°41’O, sobre la isobata de 50 m, en la costa de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.

1.4. Objetivos, hipótesis y estructura de la tesis

El objetivo general de esta tesis es entender la dinámica de las propiedades bio-ópticas en una serie de tiempo costera para contribuir a los modelos biogeoquímicos predictivos de las condiciones ambientales y las comunidades de organismos en los ecosistemas del Mar Argentino.

En particular, se plantea poner a punto la determinación experimental del coeficiente de absorción del material orgánico coloreado disuelto estableciendo el método más adecuado. Para ello se propone evaluar el efecto del uso de distintos tipos de filtros y aguas puras referencias en la determinación del espectro de absorción del CDOM bajo la hipótesis de que existe variabilidad en la determinación del mismo en base al método experimental utilizado (**Capítulo 2**).

El segundo objetivo fue modelar los espectros de absorción del CDOM con alta precisión. Para ello, se propone verificar la hipótesis de que existen diferentes formas espectrales del CDOM asociadas a diferentes condiciones ambientales y que es posible modelarlas con mayor exactitud que con el modelo de regresión exponencial simple tradicionalmente usado. Para evaluar esta hipótesis se utilizaron datos de CDOM de muestras obtenidas por V. Lutz y colegas en una campaña internacional (**Capítulo 2**).

El tercer objetivo fue, además de continuar la colección de datos, organizar sistemáticamente los datos bio-ópticos (concentración de clorofila-*a* [*Chl a*], $a_p(\lambda)$, $a_{nap}(\lambda)$, $a_{phy}(\lambda)$, $a_{cdom}(\lambda)$, entre otros) de la serie de tiempo en una base de datos *in situ*. Para esto, fue necesario identificar la serie temporal EPEA 1994-2016, verificar las fechas, posiciones y códigos de campaña de algunas visitas a la EPEA, sistematizar los metadatos de la serie en soporte papel y digital y sistematizar el formato y la nomenclatura de los archivos de espectros de absorción del material particulado en suspensión y del CDOM para poder estimar los coeficientes de absorción espectral de toda la serie EPEA (**Capítulo 3**).

El cuarto objetivo fue realizar una caracterización de la variabilidad anual e interanual de las propiedades bio-ópticas y ambientales determinadas *in situ* en la serie temporal EPEA, con el fin de conocer sus patrones de variación estacionales (**Capítulo 4**).

Por último, se planteó validar los productos satelitales estándar de nivel 2 de color del océano y de propiedades ópticas inherentes con mediciones *in situ* obtenidas en la EPEA. Los productos que se validaron son la concentración de clorofila-*a*, el coeficiente de absorción total a 412, 443, 488, 531, 667 y 678 nm ($a(\lambda)$), el coeficiente de absorción del material particulado no algal + CDOM a 443 nm ($a_{ag}(443)$) y por último, el coeficiente de absorción del fitoplancton a 443 nm ($a_{phy}(443)$), para los sensores SeaWiFS y MODIS-Aqua. La hipótesis de trabajo es que existen diferencias entre las estimaciones de las variables bio-ópticas obtenidas por los distintos sensores remotos (**Capítulo 5**).

2 Coeficiente de absorción espectral del material orgánico cromofórico disuelto: determinación de laboratorio y modelado mediante una regresión segmentada

El presente capítulo constituye la traducción de un artículo publicado en la revista *Marine Chemistry* (Ruiz et al., 2017).

2.1. Resumen

El material orgánico cromofórico disuelto (CDOM), originalmente denominado “sustancia amarilla” o “*gelbstoff*”, es uno de los componentes ópticamente activos que absorbe luz en el agua de mar. Sin embargo, las determinaciones espectrofotométricas de la absorción de luz por el CDOM mediante los métodos de laboratorio existentes difieren sustancialmente. Puesto que la absorción de luz por el CDOM en el espectro visible usualmente se encuentra por debajo del límite de detección de los espectrofotómetros tradicionales, su forma espectral ha sido modelada a partir de su absorción en la región ultravioleta del espectro aplicando un modelo exponencial simple (SEM, por sus siglas en inglés) del cual se deriva un parámetro único, la pendiente espectral S (nm^{-1}). La utilidad del SEM y de la pendiente S es controvertida, debido a la falta de acuerdo sobre los procedimientos de ajuste y a la escasa capacidad del SEM para ajustar a todos los espectros de absorción del CDOM con la misma eficiencia. En vista de ello, se analizaron algunos de los factores empíricos que afectan a la medición del coeficiente de absorción espectral del CDOM ($a_{\text{cdom}}(\lambda)$, [m^{-1}]) por espectrofotometría. No se encontraron diferencias en los espectros del CDOM obtenidos por filtración a través de filtros de membrana con un tamaño de poro de 0,2 μm de diámetro o filtros fibra de vidrio (GFF) con un tamaño de poro de 0,7 μm de diámetro para aguas con alto contenido CDOM (“Caso II”) o bajo (“Caso I”). Se distinguieron dos grupos de formas espectrales después de aplicar un enfoque multivariado a los espectros de CDOM de una campaña en el Atlántico Sur, el Estrecho de Magallanes y el Pacífico Sur. Los grupos se asociaron principalmente con aguas costeras y oceánicas. Un modelo de regresión segmentada (SRM, por sus siglas en inglés) con dos puntos de quiebre libres resultó en una mejor representación del espectro de absorción CDOM que un SEM. El SRM se ajustó a ambos grupos de formas espectrales del CDOM con mayor exactitud que el SEM. Este modelo exponencial segmentado resulta útil para parametrizar los espectros de absorción del CDOM y contribuirá a mejorar el desarrollo de algoritmos satélites de color del océano para entender la dinámica del CDOM.

2.2. Introducción

El material orgánico cromofórico disuelto (CDOM) es uno de los componentes ópticos del agua de mar que absorbe luz solar, reduciendo la radiación fotosintéticamente disponible para el crecimiento del fitoplancton (Højerslev, 1980, Mei *et al.*, 2010). En las zonas costeras, la descarga de productos de degradación terrestre en aguas ribereñas y estuarinas desempeña un papel dominante en la composición del CDOM (Hernes y Benner, 2003). Sin embargo, en el océano abierto, la fuente principal del CDOM es la producción microbiana *in situ* (Nelson *et al.*, 2010). En la capa superior del océano se produce principalmente a partir de materiales en descomposición de origen marino (por ejemplo, plancton muerto) (Nelson *et al.*, 1998), mientras que en el océano profundo, el procesamiento microbiano del material orgánico disuelto (DOM) desempeña un papel importante (Catalá *et al.*, 2015, Romera-Castillo *et al.*, 2010, Jørgensen *et al.*, 2014).

Los espectros del coeficiente de absorción del CDOM se han descrito como carentes de rasgos, disminuyendo $a_{cdom}(\lambda)$ típicamente con el aumento de la longitud de onda desde el UV al VIS de una manera casi exponencial. El CDOM puede dominar la absorción de luz en algunas áreas costeras del océano, especialmente a longitudes de onda azules, las mismas en las que ocurre el pico de absorción de la clorofila-*a* cerca de 440 nm. Esto ha sido un impedimento para alcanzar la exactitud de los algoritmos de relaciones de bandas para derivar la absorción de la clorofila-*a* de forma remota (IOCCG, 2000a, Mannino *et al.*, 2014, Siegel *et al.*, 2005). Por otra parte, se ha observado una amplia disparidad en los métodos de laboratorio utilizados para determinar el $a_{cdom}(\lambda)$ (Andrew *et al.*, 2013, Clark *et al.*, 2008, D'Sa *et al.*, 2006, Lutz *et al.*, 2006). Esta no es una cuestión trivial ya que la absorción del CDOM es definida operativamente por el filtrado que pasa a través de un filtro de tamaño de poro pequeño y absorbe luz en el VIS y el UV (Blough y Del Vecchio, 2002). El método más comúnmente empleado para medir $a_{cdom}(\lambda)$ implica la lectura de muestras de agua de mar filtrada en un espectrofotómetro de doble haz con una celda de cuarzo de 10 cm de camino óptico contra una referencia de agua ultra pura. En la literatura pueden observarse fácilmente disparidades en el método respecto a la prefiltración, el tipo de sistema de filtración, el tamaño del poro del filtro, el tipo de agua ultra pura, el uso de un "blanco real" (agua ultra pura tratada como muestra) o el intervalo de tiempo entre la adquisición de la muestra, la filtración y el escaneo en el espectrofotómetro. Por ejemplo, varios sistemas que producen agua ultra pura están disponibles en el mercado, aunque no todos son de la misma calidad. Esto introduce variabilidad a escala global ya que cada laboratorio resta un espectro de agua ultra pura diferente. Además, algunos autores usan filtros de membrana con poro de 0,2 μm de diámetro mientras que otros usan filtros de fibra de vidrio con poro de 0,7 μm de diámetro en experimentos de cierre (*closure*) de las propiedades ópticas, reconociendo que la contribución a la absorción de la fracción del CDOM comprendida entre 0,2 y 0,7 μm podría perderse (Pope *et al.*, 2000).

La mayoría de los espectrofotómetros de doble haz configurados con una celda de 10 cm tienen un límite de detección a una densidad óptica de 0,005 (equivalente a 0,155 m^{-1} en

unidades de coeficiente de absorción). Por lo tanto, los valores por debajo de este umbral, que pueden ser usualmente encontrados en aguas oligotróficas con bajos niveles de CDOM, no pueden ser determinados con exactitud. De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la absorción aumenta con el aumento del camino óptico para una solución dada. Si bien se han desarrollado instrumentos más sensibles con caminos ópticos más largos como los sistemas “*liquid waveguide*” (D'Sa *et al.*, 1999, Miller *et al.*, 2002) o el PSICAM (Röttgers y Doerffer, 2007), estos instrumentos todavía no se utilizan rutinariamente y requieren medidas espectrofotométricas del CDOM para validación y comparación de datos. Además, muchos de los conjuntos de datos de CDOM existentes se han adquirido utilizando espectrofotómetros de mesada, muchos de los cuales se encuentran en bases de datos y probablemente estarán en uso durante algún tiempo. En base a lo aquí expuesto, resulta necesario revisar y actualizar el método actual de determinación del $a_{cdom}(\lambda)$.

Tradicionalmente, los espectros de absorción del CDOM se han modelado con una exponencial simple (SEM) de la forma:

$$a_{cdom}(\lambda) = a_{cdom}(\lambda_0) * \exp[-S(\lambda - \lambda_0)] \quad (2.1)$$

donde $a_{cdom}(\lambda)$ se expresa en m^{-1} , λ_0 es una longitud de onda de referencia y de la cual se obtiene un solo parámetro, la pendiente espectral S (nm^{-1}), la cual es una medida del decaimiento del $a_{cdom}(\lambda)$ en función de la longitud de onda (Bricaud *et al.*, 1981, Carder *et al.*, 1989, Højerslev, 1980, Jerlov, 1957). Varios autores han demostrado la utilidad de la pendiente S para estudiar diferentes aspectos de la dinámica del CDOM. Por ejemplo, Carder *et al.* (1989) demostraron que $S_{350-500}$ (es decir, la pendiente S derivada de un SEM ajustado entre entre 350 y 500 nm) describe cualitativamente la proporción de ácidos fúlvicos a húmicos en una muestra. Los valores más altos de S se han informado sobre todo en ambientes oceánicos con menores valores de $a_{cdom}(\lambda)$, mientras que los valores más bajos de S son comunes en zonas costeras, estuarinas con mayores valores de $a_{cdom}(\lambda)$ (Blough y Del Vecchio, 2002). Además, la pendiente S también es un dato de entrada en los algoritmos bio-ópticos desarrollados para derivar la absorción del CDOM o productos estrechamente relacionados a partir de datos de satélite de color del océano (Magnuson *et al.*, 2004, Maritorena *et al.*, 2002a). Los valores de la pendiente S informados en la literatura varían ampliamente (por ej., de 11 a $25 \times 10^{-3} nm^{-1}$, Blough y Del Vecchio, 2002). Esta variabilidad de S se ve afectada por los procedimientos de modelado (Helms *et al.*, 2008, Højerslev y Aas, 2001) y depende principalmente del rango de longitud de onda en el que se ajusta el SEM y en menor medida del tipo de método de ajuste (lineal o no lineal), haciendo prácticamente imposible la comparación de diferentes trabajos (Blough y Del Vecchio, 2002, Nelson y Coble, 2009). El rango de la variabilidad natural de S es tan alto como la variabilidad encontrada en los valores S luego de ajustar un SEM en diferentes rangos de λ a un determinado espectro de CDOM (ver más adelante Tabla 2.2). Recientemente se ha demostrado que el SEM no es un buen modelo para describir la forma espectral y predecir $a_{cdom}(\lambda)$ (Twardowski *et al.*, 2004). Ajustar un SEM a través de la ecuación (2.1) pasa por alto sutiles características estructurales y de composición en la forma espectral del CDOM. Se han propuesto métodos alternativos para caracterizar los espectros de CDOM en los que se ajustan varias S en sucesivos rangos cortos de λ , obteniéndose resultados prometedores

(Fichot y Benner, 2011, Helms *et al.*, 2008, Loiselle *et al.*, 2009, Mannino *et al.*, 2014, Sarpal *et al.*, 1995).

El CDOM fue originalmente denominado “gelbstoff” en alemán o “gilvin” en referencia a las “sustancias amarillas” (“yellow substances”). Diversos algoritmos semi-analíticos o empíricos de color del océano han sido exitosos en estimar coeficientes de absorción del CDOM en el visible en una escala sinóptica, pero no en estimar todo el espectro de absorción del CDOM desde el UV al VIS. Como se explica en la sección 5.1.2., los algoritmos semi-analíticos se basan en la teoría de transferencia radiativa para derivar las propiedades ópticas inherentes (IOPs) y estimar los coeficientes de absorción y de retrodispersión de los distintos COA [e.g., Garver and Siegel, 1997; Lee *et al.*, 2002; Maritorena *et al.*, 2002]. Luego, las estimaciones satelitales derivadas de $a_{dg}(443)$ o $a_{cdom}(412)$ sirven para modelar el coeficiente de absorción del CDOM en el UV asumiendo que los espectros de CDOM tienen una forma espectral conocida, como por ejemplo, la exponencial simple decreciente con el aumento de longitudes de onda. Algunos algoritmos usan un valor predefinido de la pendiente espectral S (Stedmon, 2000) o bien se basan en una relación funcional entre $a_{dg}(443)$ y S (Swan *et al.*, 2013). Se ha demostrado, por un lado, que no siempre los espectros de absorción del CDOM tienen una forma exponencial, y por otro, que S varía considerablemente con el material de origen y los procesos biogeoquímicos que alteran CDOM. Como consecuencia de esto los algoritmos que sumen una forma espectral determinada carecen de aplicación global.

Recientemente, Cao y Miller (2014) presentan un nuevo algoritmo para estimar los espectros de absorción del CDOM, el cual fue desarrollado utilizando mediciones *in situ* coincidentes de espectros de absorción del CDOM y de reflectancia sensada remotamente a las bandas de SeaWiFS, abarcando una gran variedad de tipos de aguas. El algoritmo (denominado por los autores “SeaCDOM”) emplea un conjunto de enfoques estadísticos multivariados y se caracteriza por ser libre de cualquier presuposición sobre la forma espectral del CDOM o extrapolaciones espectrales convencionales a partir de datos en la región visible del espectro. El algoritmo SeaCDOM permite obtener espectros de absorción del CDOM en todas las longitudes de onda en el UV a partir de mediciones de R_{rs} en el visible y además puede ser aplicado para obtener una visión a escala global de la dinámica de CDOM sobre diferentes tipos de agua.

2.3. Objetivos

El primer objetivo consistió en probar y encontrar la mejor práctica para algunos aspectos de la determinación del $a_{cdom}(\lambda)$ por espectrofotometría por el método de laboratorio tradicional, como ser el grado de pureza del agua de referencia, la necesidad de utilizar un “blanco real” y el tipo de filtro usado (filtros de membrana con poros de $0,2 \mu\text{m}$ de diámetro o filtros de fibra de vidrio de con poro de $0,7 \mu\text{m}$ de diámetro). El segundo objetivo fue verificar la hipótesis de la existencia de diferentes formas espectrales del CDOM asociadas a diferentes condiciones ambientales, y proponer un modelo para ajustar espectros de CDOM con mayor exactitud que el SEM.

2.4. Materiales y métodos

2.4.1. Análisis de laboratorio de muestras de CDOM

En primer lugar, se compararon tres tipos de agua ultra pura. El primer tipo, **OFw**, se obtuvo a partir de un sistema de purificación (Gota a Gota, S.R.L.) produciendo agua ultra pura libre de materia orgánica procedente de una fuente de agua de ósmosis inversa. El segundo tipo, **AOF**, consistió en OFw envejecida durante dos días en botellas de vidrio lavadas con ácido clorhídrico diluido al 10%. El tercer tipo fue una base de datos de espectros de absorción de agua **Milli-Q** obtenidos a bordo del R/V Melville durante la campaña MV1102 (ver sección 2.4.2). En nuestro laboratorio se observó que los "blancos reales" históricos tenían valores de absorción más bajos en el UV que el agua OFw recién adquirida del purificador. Los blancos reales difieren del OFw fresca en que se tratan como una muestra (es decir, se filtran), pasando al menos dos días entre su recolección y la adquisición de sus espectros. Por lo tanto, se investigó el efecto del envejecimiento del agua OFw sobre sus espectros de absorción. Notar que en los posteriores experimentos sobre el tipo de filtro se utilizó agua AOF como fuente de agua ultra pura.

Para este experimento se utilizaron dos tipos de muestras que representan las aguas "Caso I" y "Caso II", siguiendo la caracterización óptica clásica de aguas por Gordon y Morel (1983) y Morel y Prieur (1977). La muestra del "Caso I" se recogió a bordo del BIP E. Holmberg durante la campaña EH-02/13 (mayo de 2013) cerca de las Islas Georgias del Sur (54°11'S, 37°30'W). La muestra "Caso II" se adquirió con un balde en el Muelle de Pescadores en Mar del Plata (38° 00'S, 57°33'W, entre abril y julio de 2014) y se transfirió a botellas de vidrio, limpiadas con ácido clorhídrico, se taparon con tapas de teflón y se mantuvieron a 4°C hasta el análisis (en un plazo de 3 horas desde su colección).

Se testearon dos tipos de filtros, los filtros de fibra de vidrio y los de membrana. Los filtros de fibra (Whatman, denominados de aquí en más "GFF") tienen un tamaño de poro nominal de 0,7 μm se combustionaron a 450°C durante 3,5 horas para oxidar cualquier materia orgánica y luego se lavaron con 200 ml de agua AOF para evitar que partículas de fibra de vidrio pasen al filtrado. Los filtros de membrana, tienen un tamaño de poro de 0,2 μm (Poretics, denominados de aquí en adelante "NUC") y se enjuagaron en HCl al 10% durante 15 minutos y después se remojaron en agua AOF hasta su uso de acuerdo a Mitchell *et al.* (2003). Se utilizó un filtro por cada muestra en todos los casos. Todo el material de vidrio se enjuagó en HCl al 10% durante al menos 2 horas, se lavó 6 veces con agua de ósmosis inversa y otras 3 veces con agua AOF (de mayor pureza). Las aberturas del material de vidrio se cubrieron con papel de aluminio hasta su uso para evitar contaminación. Este procedimiento se realizó siempre el día antes de los experimentos.

Los espectros de absorción del CDOM y del agua ultra pura se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Shimadzu 2401 UV-VIS equipado con una celda de cuarzo de 10 cm de largo. Antes de leer un lote de muestras, la celda se lavó cuidadosamente dos veces con agua AOF, una vez con etanol de alto grado de pureza y otras 6 veces con agua AOF. Todas las

lecturas se realizaron estableciendo un intervalo de muestreo de 1 nm, velocidad de escaneo media y una ranura (*slit*) de 2 nm de ancho en el rango de 250 -750 nm, después de dejar que las lámparas del instrumento se calentaran durante 30 minutos. Se dejó que todas las muestras alcanzaran la temperatura ambiente y se leyeron contra aire después de establecer una línea de base aire-aire ($0,000 \pm 0,001$ unidades de absorbancia). El coeficiente de absorción del CDOM se calculó usando la ecuación:

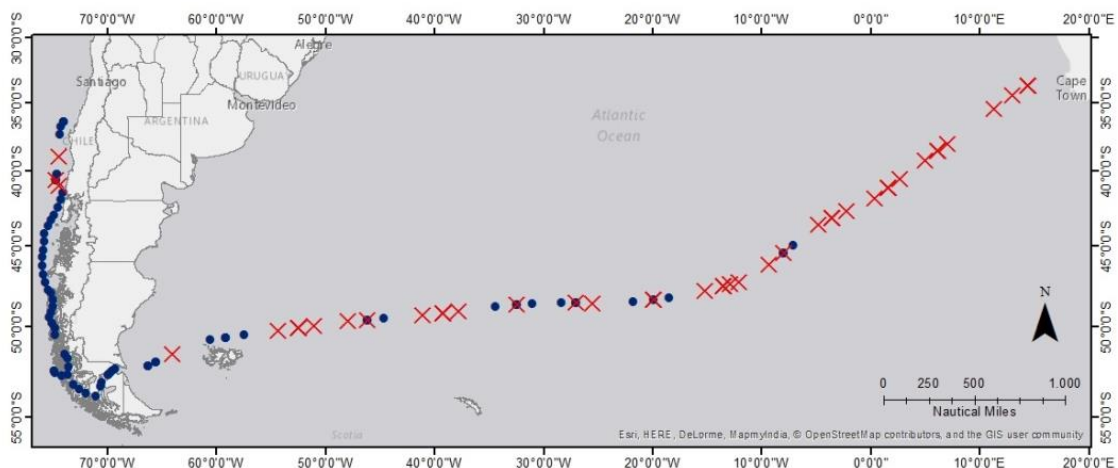
$$a_{cdom}(\lambda) = 2.303 \frac{[A_{cdom}(\lambda) - A_{blanco\ real}(\lambda)]}{L} \quad (2.2)$$

donde L es el camino óptico expresado en metros, $A_{blanco\ real}(\lambda)$ es el promedio de n repeticiones de los espectros de absorción de agua filtrada AOF (calculado de la siguiente manera: para cada repetición, se restó su propio valor promedio de absorción entre 460-470 nm, y luego el promedio de estas repeticiones se tomó como el espectro del blanco real), y $A_{cdom}(\lambda)$ es el espectro de absorción del CDOM promedio de n repeticiones, después de restar a cada réplica la absorción entre 460-470 nm y luego el valor media de absorción entre 590-600 nm para corregir el desplazamiento aparente del CDOM (Mitchell et al., 2003). Finalmente se aplicó una media móvil (7 nm) a cada espectro $a_{cdom}(\lambda)$ para minimizar el ruido. El número de repeticiones fue $n=10$.

El análisis de los datos se realizó con el *software* libre R (R Core Team, 2015), con códigos desarrollados *ad hoc*. La pendiente de regresión después de graficar el logaritmo en base 10 de los n espectros entre 255-300 nm se utilizó para comparar espectros de diferentes grupos de tratamiento en los experimentos del tipo de agua pura y tipo de filtro (con AOF, AOFNUC y AOFGFF, por un lado, y Caso II-NUC, Caso II-GFF, Caso I-NUC y Caso-GFF como grupos de tratamiento respectivamente). El error estándar residual (RSE) se utilizó como una medida de la variabilidad no explicada de cada grupo.

2.4.2. Modelado de espectros *in situ* de CDOM

Para el segundo objetivo, se utilizó un conjunto de datos de CDOM recolectado durante la campaña del R/V Melville MV1102 (Figura 2.1). El barco zarpó de Ciudad del Cabo el 20 de febrero de 2011 y arribó a Valparaíso el 14 de marzo de 2011, navegando a través del Océano Atlántico Sur, el Estrecho de Magallanes y la costa chilena del Pacífico. Una descripción extensa de los regímenes oceanográficos cruzados se puede encontrar en la tesis de Rudorff (2013). La campaña MV1102 abarcó seis provincias biogeoquímicas (Longhurst, 2007) que



difieren en términos de masas de agua y características bio-ópticas. Unas pocas estaciones se hicieron en una región altamente productiva en el sur de la Provincia Costera de la Corriente Benguela seguida por la Provincia del Giro del Atlántico Sur, encontrando aguas más estables, claras y oligotróficas. El R/V Melville continuó navegando en dirección Suroeste a través de la Provincia de la Convergencia Subtropical del Sur, una región relativamente más dinámica con intrusión de aguas superficiales Sub-Antárticas, lo que promueve un fuerte gradiente en la concentración de $[Chl]$. La ruta siguió hacia el oeste a lo largo de la Provincia del Anillo de Agua Subantártico, que es una zona de alta latitud, marcada por una fuerte estacionalidad de procesos de mezcla/estratificación provocados por el viento y la irradiación solar. Al llegar a los 50°S el buque entró en la Provincia de la Plataforma del Atlántico Suroeste, navegando nuevamente en aguas de alta productividad debido a la presencia de la Corriente de Malvinas. Luego pasó por el Estrecho de Magallanes, que conecta los océanos Atlántico Sur con el Pacífico Sur. La hidrografía del estrecho es compleja (Lutz *et al.*, 2016, Panella *et al.*, 1991); la circulación del agua en este canal está regulada por las fuertes mareas, con mezcla de aguas Sub-Antárticas y Pacíficas, escorrentía continental y de aguas glaciares-fluviales, favoreciendo la resuspensión de los sedimentos finos especialmente en sectores poco profundos. Por último, el R/V Melville navegó a través de la Provincia Costera de la Corriente de Humboldt hasta 36°S en el centro de Chile, encontrando de nuevo aguas altamente productivas con altos niveles de biomasa promovidas por la corriente de Humboldt.

Figura 2.1. Mapa de la región de estudio que muestra la derrota de la campaña MV1102 y la ubicación de las muestras de CDOM clasificadas según su forma espectral en el grupo 1 (azul) y el grupo 2 (rojo).

Las muestras de CDOM se filtraron a través de filtros de membrana de 0,2 μ m (Nuclepore) lavados con HCl 10% y se escanearon a bordo inmediatamente después del muestreo en un espectrofotómetro Cary-50 UV-VIS-NIR entre 250-750 nm y se corrigió la absorción por el "blanco real" (Ruddorf, 2013). Como se mencionó anteriormente, se aplicó una corrección por el desplazamiento aparente de la absorción del CDOM y una media móvil de 7 nm a cada espectro. Un total de 145 espectros se incluyeron en este estudio, luego de excluir 3 casos del conjunto original de muestras por presentar valores atípicos en parte del espectro: el primero debido a una "loma" en el UV, presuntamente debida a la presencia de aminoácidos similares a la micosporina "MAAs" (Carignan y Carreto, 2013, Subramaniam *et al.*, 1999) o por nitratos (Catalá *et al.*, 2016); el segundo por poseer valores negativos que impedían el cálculo de su media geométrica y el tercero por sospecha de contaminación.

La existencia de diferentes formas espectrales se abordó con el análisis de *cluster* (CA) usando espectros de CDOM en escala logarítmica normalizados y utilizando la absorción en el rango de 275-400 nm como la única variable para discriminar entre los grupos. La normalización se realizó para eliminar el efecto de la magnitud de la absorción con el objetivo de explorar solamente las formas subyacentes. Suponiendo que los espectros de CDOM pueden ser modelados como una concatenación de exponenciales, se puede demostrar que la *distancia* entre dos espectros se puede calcular como la *distancia euclídea cuadrada* entre los espectros normalizados por su media geométrica y transformados a escala logarítmica (ver sección 2.7.1). En primer lugar, se realizó un *cluster* jerárquico (*distancias euclídeas cuadradas*, método de Wards), y después de determinar el número de grupos por este análisis ($k = 2$ grupos), se realizó un *cluster* no jerárquico (*K-means*) para

separar los espectros en grupos, minimizando la varianza dentro de los grupos y maximizándola entre grupos.

El modelo de regresión segmentado (*SRM*) descrito por Muggeo (2003) se aplicó utilizando el paquete *segmented* para R (Muggeo, 2008) para modelar los espectros de CDOM. Este es un modelo de regresión donde las relaciones entre la respuesta y las variables explicativas son lineales por partes, representadas por al menos dos líneas rectas conectadas en puntos de quiebre no especificados (en adelante, *BKs*). Primero, se aplicó un *SEM* obtenido por ajuste lineal a cada espectro de CDOM linealizado por logaritmo natural entre 275-400 nm; luego el modelo fue actualizado por la función *segmented* añadiendo las relaciones segmentadas. El límite de longitud de onda superior (400 nm) se eligió por ser una longitud de onda conservadora en la que la densidad óptica de nuestro conjunto de datos estaba por encima del límite de detección del instrumento.

Se realizaron análisis discriminantes lineales (LDA) para evaluar la posibilidad de distinguir los grupos de formas espectrales en base a información de los modelos *SRM* y de variables ambientales. Para el primer LDA se utilizaron como variables discriminantes los *BKs* y las pendientes derivadas del modelo *SRM* con 1 y 2 puntos de quiebre (*M1* y *M2*, respectivamente). Para el segundo LDA, en cambio, se consideraron cinco variables ambientales: temperatura superficial del mar (*SST*), salinidad superficial del mar (*SSS*), profundidad del fondo (*BD*), distancia a la costa más cercana (*DNC*) e intensidad de fluorescencia (*Fl*). Cada una de estas variables se estandarizó de manera que tuviera dentro de cada grupo una media igual a cero y una varianza igual a 1. *DNC*, *Fl* y *BD* fueron transformadas con la función $\log(x)$ para alcanzar una distribución normal multivariada. Las variables ambientales fueron seleccionadas porque están correlacionadas con el CDOM. En primer lugar, una fuente principal de CDOM es la tierra, por lo tanto se espera una relación con la *DNC* y la *BD*; mientras que la *Fl* indicaría una fuente de CDOM por el fitoplancton (principalmente en el océano abierto). A su vez, estas fuentes pueden determinar la naturaleza química del CDOM y, por tanto, la forma de su espectro de absorción. La *SST* y la *SSS* son relevantes para caracterizar las masas de agua. Además, todas estas variables podrían obtenerse a través de sensores remotos (aunque en el presente estudio se utilizaron datos *in situ* del MV1102).

Se registraron varias variables ambientales en todas las estaciones de muestreo. Los métodos usados para obtener la *SSS*, la *SST*, la *Fl* y la *BD* se describen en otros trabajos (Rudorff, 2013; Rudorff et al., 2014). La distancia de la ubicación de cada estación a la costa más cercana (*DNC*) se calculó usando el producto de NASA "Distancia a la costa más cercano: Grilla de 0,01 grados" (NASA, 2009) asignando a cada estación el valor de distancia a la costa del punto más cercano en la grilla de la NASA. Para el cálculo de la distancia mínima a los puntos de la grilla de la NASA se tomó en cuenta la forma elipsoidal de la Tierra (Bivand et al., 2013, Pebesma y Bivand, 2005). Aunque para algunas estaciones de muestreo la distancia asignada fue ligeramente mayor que la distancia real a la costa, fue una buena aproximación debido a la distribución aleatoria de las distancias entre las estaciones y los puntos en la grilla y la consistencia de los resultados con la derrota del buque.

Todos los análisis estadísticos se realizaron en la versión 3.1.2 de *R* (R Core Team, 2015). El CA se realizó utilizando las funciones *hclust()* y *kmeans()* del paquete básico de *R* y el LDA utilizando la función *lda()* del paquete MASS.

2.5. Resultados

2.5.1. Impacto del agua pura de referencia y del tipo de filtro

Se investigó el efecto del envejecimiento del agua ultra pura sobre su espectro de absorción. Este procedimiento disminuyó la absorción del agua en el UV (es decir, hizo que pareciera más cercano al espectro de agua Milli-Q comúnmente usada) (Figura 2.2), probablemente debido a la oxidación y volatilización de trazas de compuestos orgánicos que permanecen en el agua purificada.

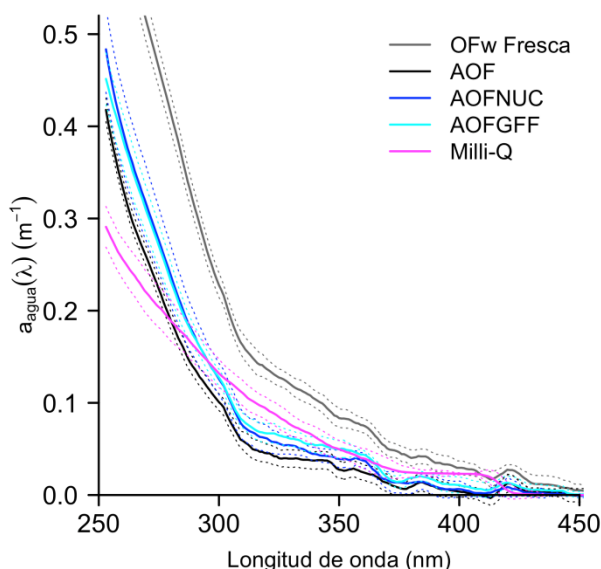


Figura 2.2. Espectros de los coeficientes de absorción del agua ultra pura obtenida de diferentes sistemas de purificación. Agua de ósmosis fresca (OFw, línea gris), agua de ósmosis envejecida por dos días (AOF, línea negra), agua Milli-Q (línea magenta), agua AOF filtrada por filtros de membrana (AOFNUC, línea azul) y agua AOF filtrada por filtros de fibra de vidrio (AOFGFF, línea turquesa). Las líneas sólidas representan el espectro promedio de 10 réplicas (excepto para Milli-Q, n=145) y las líneas punteadas representan ± 1 SD.

Con el fin de determinar cuál es la mejor referencia de agua para la adquisición de espectros de CDOM, se evaluaron las diferencias espectrales entre el agua ultra pura filtrada y no filtrada, ya sea a través de filtros de fibra de vidrio (GFF) o filtros de membrana de 0,2 μm (NUC). En primer lugar, se observó que el enjuague de los filtros GFF combustionados con al menos 200 ml del agua más pura disponible minimiza la introducción de fibras de vidrio en el filtrado. Por lo tanto, se enjuagaron con 200 ml de agua AOF todos los filtros GFF combustionados para los experimentos subsiguientes. Los espectros de absorción media del agua AOF no filtrada presentaron una absorción ligeramente inferior en la región UV que los espectros de absorción media del agua AOF filtrada, ya sea a través de filtros NUC (AOFNUC) o

GFF (AOFGFF). La inspección visual sugirió que el espectro promedio de AOFNUC era idéntico al de AOFGFF (Figura 2.2). Para comparar los espectros de los diferentes grupos de tratamiento, se estimó la pendiente del $\log(x)$ de los n espectros del coeficiente de absorción del agua ($a_{agua}(\lambda)$) entre 255-300 nm (Tabla 2.1). El error estándar de la pendiente del grupo agua filtrada a través de filtros GFF (AOFGFF) fue similar al del grupo agua filtrada a través de filtros de membrana (AOFNUC) y al del grupo agua ultra pura no filtrada (AOF).

También se abordó el efecto del tipo de filtro (GFF o NUC) sobre la adquisición de espectros de CDOM en muestras con un contenido de CDOM bajo ("Caso I") y alto ("Caso II") para evaluar la posible adsorción de materia orgánica sobre los filtros GFF. Los interceptos y las pendientes ajustadas por regresión lineal fueron idénticas para ambos grupos; no se observaron diferencias en el espectro medio obtenido utilizando filtros NUC o GFF, para los dos tipos de agua (Figura 2.3). La diferencia en la variabilidad no explicada indicada por el RSE de la regresión lineal entre Caso II-NUC y Caso II-GFF fue insignificante y entre Caso I-NUC y Caso I-GFF fue muy pequeña (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Parámetros de la regresión lineal y sus errores estándar obtenidos después de trazar el logaritmo decimal de $n = 10$ espectros de absorción entre 255-300 nm para los diferentes Grupos experimentales (ver a continuación). El error estándar residual (RSE) se utilizó como una medida de la variación no explicada.

	Intercepto	Pendiente	Error estándar del intercepto	Error estándar de la pendiente	Error Estándar Residual
Experimento: Tipo de agua pura					
AOF	-0.7882	-0.0278	0.0053	2e-04	0.0616
AOFNUC	-0.6235	-0.0284	0.0115	4e-04	0.1163
AOFGFF	-0.6652	-0.0274	0.0079	3e-04	0.0761
Experimento: Tipo de Filtro					
Caso II – NUC	-1.8561	-0.0198	0.0037	1e-04	0.0372
Caso II – GFF	-1.8404	-0.0197	0.0035	1e-04	0.0354
Caso I – NUC	-3.2679	-0.0220	0.0066	2e-04	0.0670
Caso I – GFF	-3.2612	-0.0224	0.0096	3e-04	0.0977

AOF: agua de ósmosis envejecida ; AOFNUC: agua AOF filtrada po filtro de membrana; AOFGFF: agua AOF filtrada por filtros de fibra de vidrio. Caso II - NUC: CDOM de una muestra de agua "Caso II" filtrada por filtros de membrana. Caso II - GFF: CDOM de una muestra de agua "Caso II" filtrada por filtros de fibra de vidrio. Caso I - NUC: CDOM de una muestra de agua del "Caso I" filtrada por filtros de membrana. Caso II - GFF: CDOM de una muestra de agua "Caso II" filtrada por filtros de fibra de vidrio.

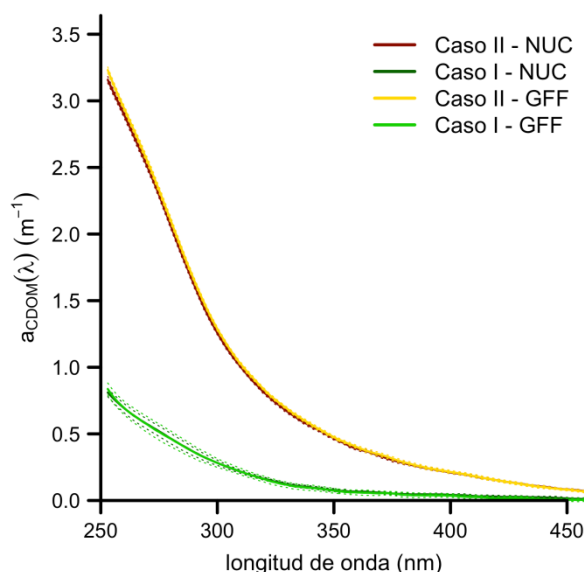


Figura 2.3. Coeficientes de absorción espectral del CDOM de muestras de agua Caso II y Caso I obtenidas por filtración a través de filtros de membrana (NUC) y filtros de fibra de vidrio (GFF). Las líneas sólidas representan el espectro medio de 10 repeticiones y las líneas punteadas ± 1 SD.

2.5.2. Identificación de grupos de formas espectrales del CDOM

En primer lugar se ajustó el SEM por ajuste lineal en diferentes rangos de longitud de onda y se comparó su bondad de ajuste. Se observó que la ecuación que mejor se ajusta a un espectro con altos valores de absorción no ajustaba igual de bien a un espectro con valores de absorción bajos, como lo demostró la suma del cuadrado de los errores (RSS) del modelo ajustado (Tabla 2.2). Estas observaciones estuvieron de acuerdo con otros resultados publicados (Twardowski *et al.*, 2004). Por lo tanto, asumimos que no todos los espectros de absorción de CDOM se comportan como una exponencial simple decreciente, sino que algunos de ellos se describen mejor mediante una concatenación de exponenciales (Figura 2.4). En base a estas observaciones, se planteó la hipótesis de que es posible clasificar los espectros de CDOM sólo de acuerdo a su forma e independientemente de la magnitud de los coeficientes de absorción. Para probar esta hipótesis, se realizó un análisis de *cluster* (CA) en un conjunto de $n = 145$ espectros de CDOM en escala logarítmica normalizados por su media geométrica. El resultado de un *cluster* jerárquico mostró un árbol de dendrograma con 2 ramas notables. Por lo tanto, se realizó un clúster no jerárquico (*K-means*) agrupando los espectros en $k = 2$ grupos. Este CA produjo un grupo con 84 y otro con 61 espectros (casi idéntico al clúster jerárquico). Los *centroides* (es decir, el espectro medio) de cada grupo de clúster se muestran en la Figura 2.5. La distribución espacial de los grupos de forma espectral predicha por el CA se muestra referenciada en la Figura 2.1.

Tabla 2.2. Ajuste de un modelo exponencial simple (SEM) por regresión lineal en diferentes rangos de longitud de onda a dos espectros de absorción del CDOM. Los ejemplos son los mismos espectros usados en la Figura 2.7. Las filas resaltadas indican el SEM que mejor ajustó en cada caso según la mínima suma del cuadrado de los errores (RSS).

Rango del ajuste del SEM (nm)	Ejemplo del Grupo 1				Ejemplo del Grupo 2			
	S (nm^{-1})	SD	R^2	RSS	S (nm^{-1})	SD	R^2	RSS
250-300	-0.0139	3e-04	0.9817	0.0334	-0.0298	5e-04	0.9882	0.0978
260-310	-0.0156	2e-04	0.9935	0.0175	-0.0314	4e-04	0.9928	0.0789
270-320	-0.0164	1e-04	0.9989	0.0033	-0.0292	7e-04	0.9739	0.2535
280-330	-0.0161	1e-04	0.9986	0.0039	-0.0225	1e-03	0.9190	0.4929
290-340	-0.0156	0e+00	0.9996	0.0010	-0.0154	6e-04	0.9208	0.2262
300-350	-0.0157	0e+00	0.9995	0.0013	-0.0134	4e-04	0.9633	0.0758
310-360	-0.0160	0e+00	0.9997	0.0009	-0.0181	8e-04	0.9187	0.3211
320-370	-0.0161	0e+00	0.9998	0.0006	-0.0262	9e-04	0.9485	0.4127
330-380	-0.0161	0e+00	0.9998	0.0006	-0.0333	6e-04	0.9830	0.2121
340-390	-0.0161	0e+00	0.9998	0.0006	-0.0359	3e-04	0.9960	0.0567
350-400	-0.0160	0e+00	0.9999	0.0003	-0.0327	6e-04	0.9821	0.2160
360-410	-0.0161	0e+00	0.9999	0.0002	-0.0269	7e-04	0.9675	0.2674
370-420	-0.0163	0e+00	0.9997	0.0008	-0.0220	5e-04	0.9768	0.1270
380-430	-0.0168	1e-04	0.9991	0.0027	-0.0217	4e-04	0.9812	0.0996
390-440	-0.0174	1e-04	0.9994	0.0021	-0.0263	7e-04	0.9674	0.2567
400-450	-0.0178	0e+00	0.9998	0.0006	-0.0305	6e-04	0.9834	0.1731

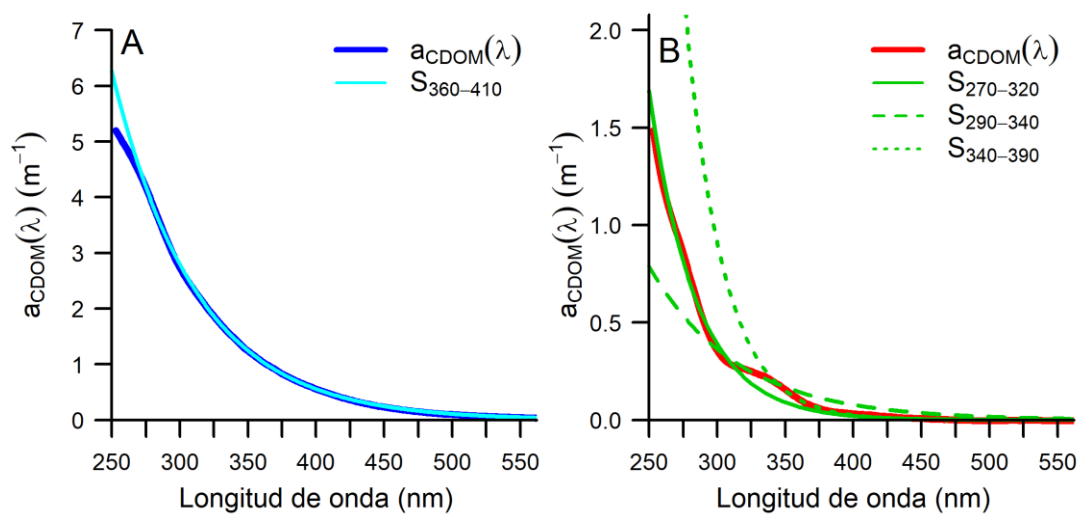


Figura 2.4. Ajuste de un modelo exponencial simple (SEM) por regresión lineal en diferentes rangos de longitud de onda a un espectro de absorción del CDOM perteneciente al Grupo 1 (A) y otro al Grupo 2 (B).

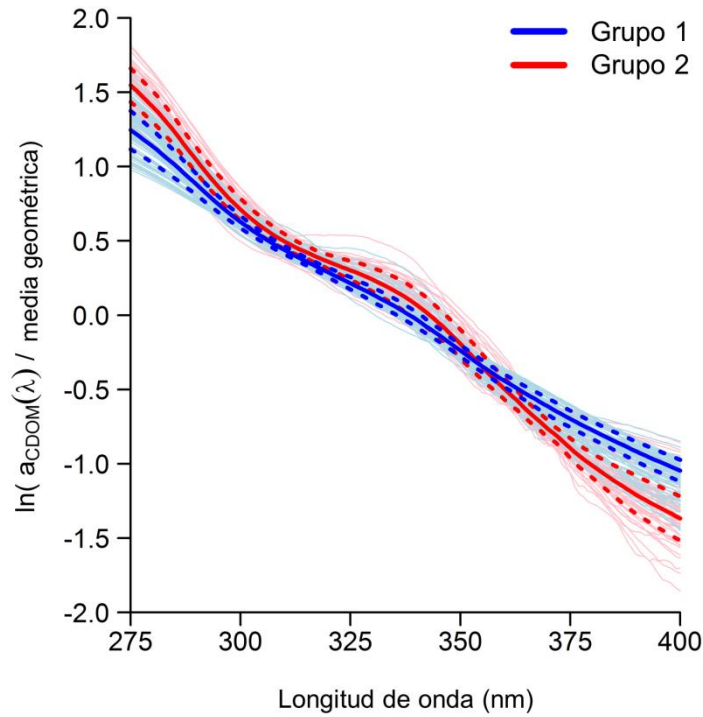


Figura 2.5. Centroides de los dos grupos de formas espectrales de CDOM obtenidos mediante un análisis de agrupamiento no jerárquico (K-means). Los espectros se linearizaron a escala logarítmica dentro del rango de 275-400 nm y se normalizaron por su media geométrica antes de ejecutar el análisis de *cluster*. Las líneas sólidas representan los centroides y las de puntos $\pm 1SD$; las líneas delgadas de fondo corresponden a cada muestra de CDOM individual perteneciente a la forma espectral del Grupo 1 (azul, $n = 84$) o del Grupo 2 (rojo, $n = 61$).

2.5.3. Modelado de espectros de CDOM mediante una concatenación de exponenciales

La siguiente pregunta que se planteó fue si es posible modelar todos los espectros de CDOM igualmente bien con un modelo único, independientemente de su forma espectral. Se aplicó un modelo de regresión *stepwise* (por pasos) o segmentado (SRM) descrito por Muggeo (2003). Se comparó el resultado de ajustar a los datos de CDOM de la campaña MV1102 los siguientes modelos: $M0$ (SRM sin BKs y 1 pendiente, equivalente al SEM), $M1$ (SRM con 1 BK y 2 pendientes) y $M2$ (SRM con 2 BKs y 3 pendientes). Los valores semilla para los BKs fueron 345 nm para $M1$ y 295 y 345 nm para $M2$. Las ecuaciones que describen $M0$, $M1$ y $M2$ son las siguientes:

$M0$:

$$\ln(a_{cdom}(\lambda)) = -S(\lambda - \lambda_0) + \ln(a_{cdom}(\lambda_0)) \quad (2.3)$$

$M1$:

$$\begin{aligned} \ln(a_{cdom}(\lambda)) &= -S_1(\lambda - \lambda_0) + \ln(a_{cdom}(\lambda_0)) && \text{si } \lambda < BK_1 \\ \ln(a_{cdom}(\lambda)) &= -S_2(\lambda - \lambda_0) + \ln(a_{cdom}(\lambda_0)) && \text{si } \lambda \geq BK_1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

M2:

$$\begin{aligned} \ln(a_{cdom}(\lambda)) &= -S_1(\lambda - \lambda_0) + \ln(a_{cdom}(\lambda_0)) & \text{si } \lambda < BK_1 \\ \ln(a_{cdom}(\lambda)) &= -S_2(\lambda - \lambda_0) + \ln(a_{cdom}(\lambda_0)) & \text{si } BK_1 \leq \lambda < BK_2 \\ \ln(a_{cdom}(\lambda)) &= -S_3(\lambda - \lambda_0) + \ln(a_{cdom}(\lambda_0)) & \text{si } \lambda \geq BK_2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

En todos los casos, λ_0 es una longitud de onda de referencia. Entonces, para cualquiera de los modelos *M0-M2*, se puede obtener el espectro de absorción original en unidades de m^{-1} con la función exponencial de los datos modelados. La Figura 2.6 muestra los residuos en función de la longitud de onda para los modelos *M0*, *M1* y *M2* para los dos grupos de formas espectrales derivadas del CA. La bondad de ajuste mejoró con el número de BKs, tal como lo indican los valores más pequeños de los residuos en todo el rango ajustado. El *M2* ajustó igualmente bien a los espectros de ambos grupos de forma, mientras que *M1* fue mejor para el Grupo 1 que para el Grupo 2. El *M0* produjo siempre mayores residuos que los dos modelos segmentados, cualquiera fuera la forma espectral. En la Figura 2.7 se muestran tres ejemplos de espectros de CDOM ajustados por los modelos SRM *M0* y *M2*.

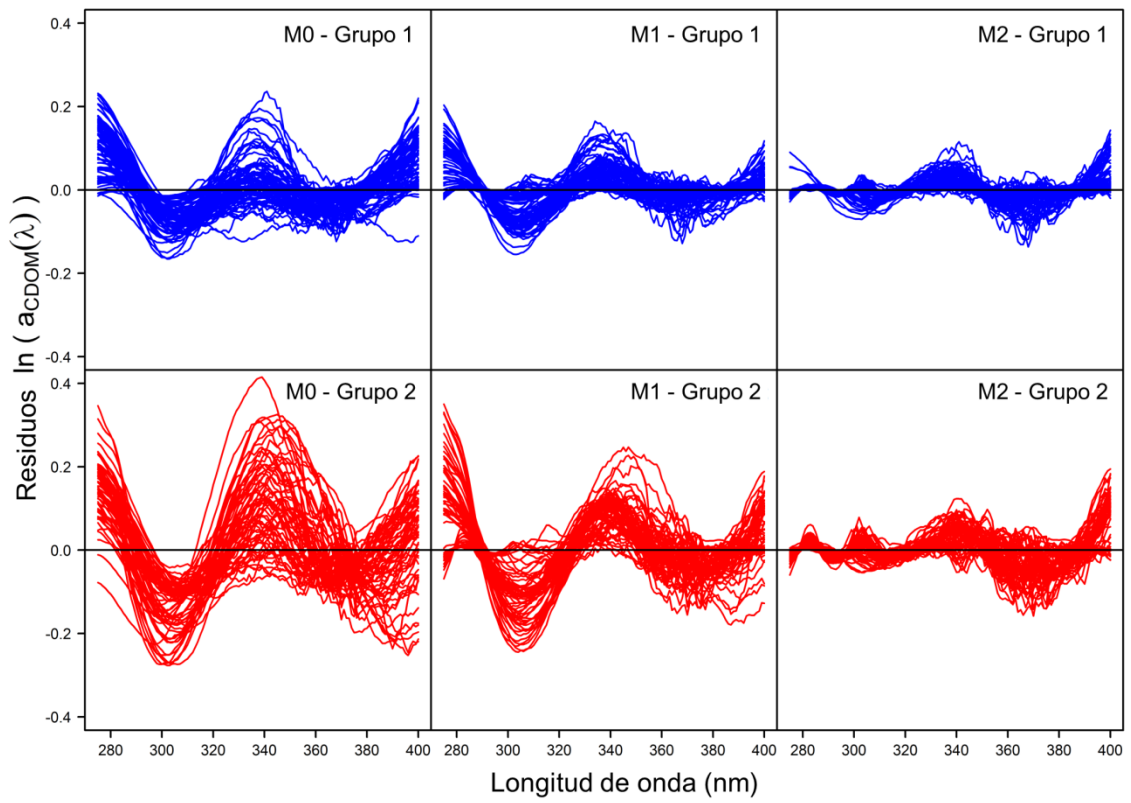


Figura 2.6. Distribución espectral de los residuos del ajuste de los modelos de regresión segmentados M_0 , M_1 y M_2 . Panel superior: forma espectral del Grupo 1 ($n = 84$); panel inferior: forma espectral del Grupo 2 ($n = 61$). Obsérvese que los modelos fueron ajustados en la escala logarítmica, por lo que los residuos carecen de unidades.

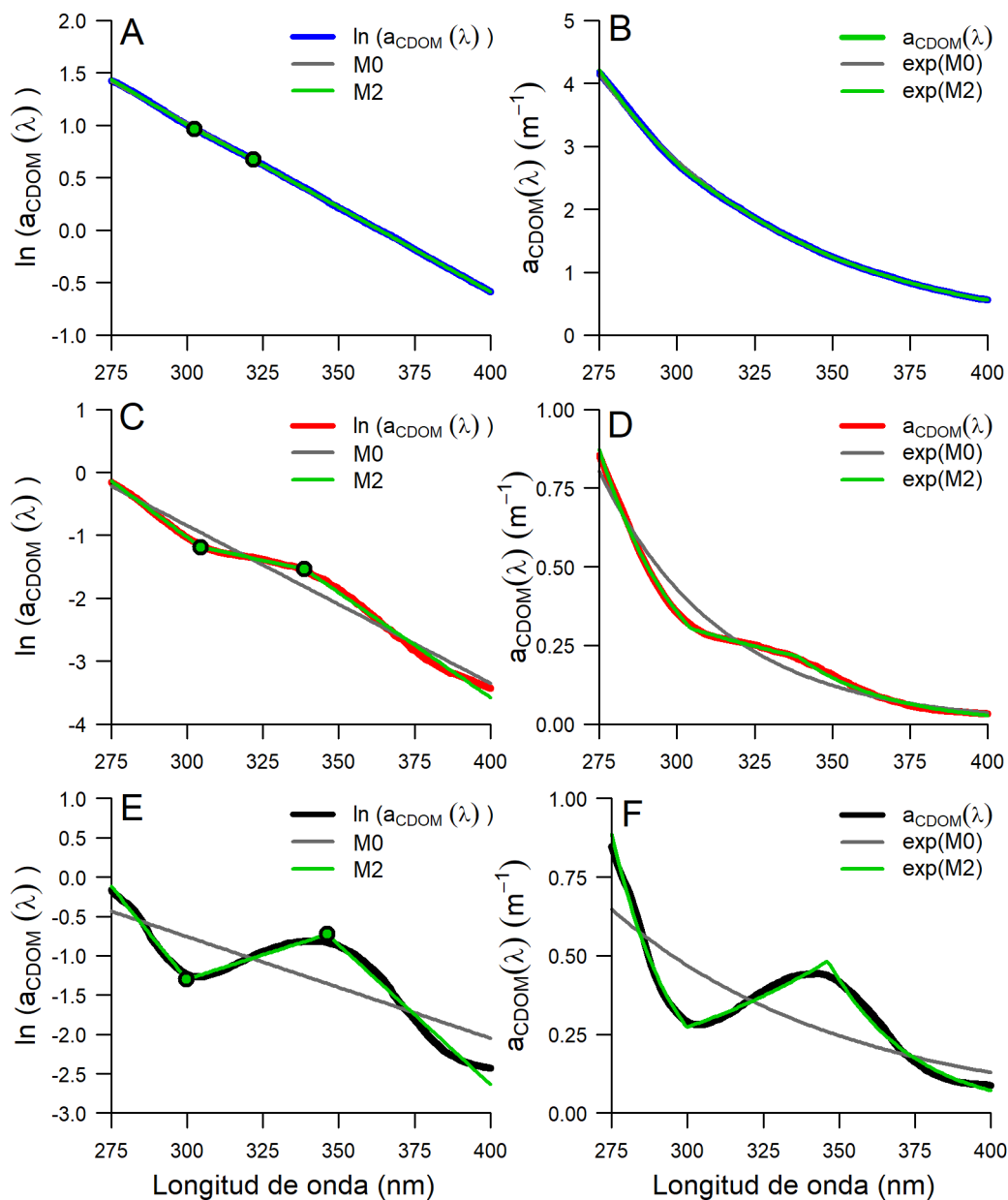


Figura 2.7. Espectros CDOM en escalas logarítmica (izquierda) y de coeficientes de absorción (derecha) ajustados por el SRM $M0$ y $M2$. Se muestran ejemplos que representan la forma espectral del Grupo 1 (A y B), del Grupo 2 (C y D) y de un espectro de CDOM inusual con un *bump* en el UV que fue excluido del CA (E y F). Los puntos indican la posición de los BKs encontrados por el SRM $M2$. Ambos modelos fueron ajustados en el rango de 275-400 nm.

La distribución de los parámetros derivados de $M1$ (Figura 2.8, A) y de $M2$ (Figura 2.8, B) proporciona información sobre las formas espectrales de CDOM subyacentes. El $M1$ no revela ninguna posición clara para el BK, de acuerdo con la amplia distribución de las cajas para cada grupo; sin embargo, produce diferencias significativas en ambas pendientes medias entre los grupos (Tabla 2.3). Por el contrario, $M2$ revela una característica sutil en el coeficiente de absorción de los espectros de CDOM: ambos grupos presentan un BK cerca de 302 nm, como

se indica por la estrecha distribución de las cajas del BK_1 . Además, el BK_2 está cerca de 343 nm en el Grupo 2, mientras que es más variable en el Grupo 1. La media y los valores de desviación estándar de los puntos de quiebre y pendientes se resumen en la Tabla 2.3 para ambos grupos y modelos.

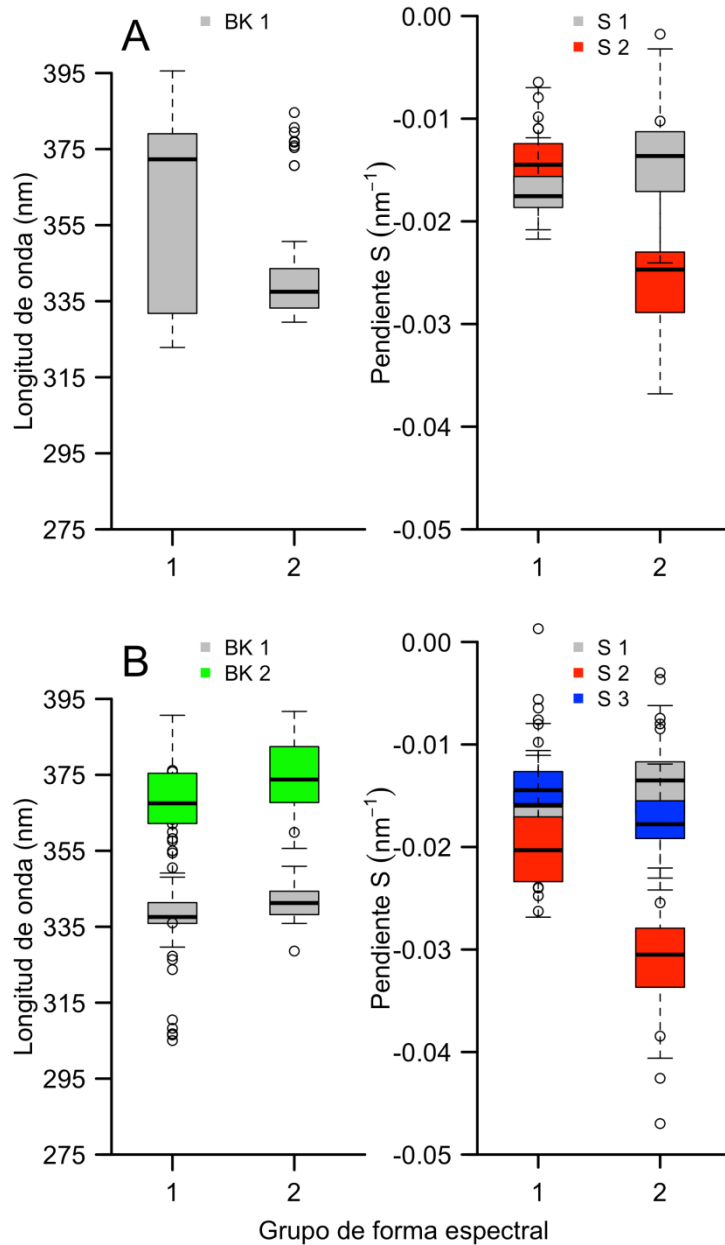


Figura 2.8. *Boxplot* de los parámetros derivados de aplicar los modelos de regresión segmentada (SRM) a un conjunto de 145 espectros de CDOM obtenidos de muestras naturales. A: SRM $M1$ (1 punto de quiebre y 2 pendientes); B: SRM $M2$ (2 puntos de quiebre y 3 pendientes). Las líneas negras representan las medianas de cada distribución y los límites de las cajas el cuartil inferior y superior.

Tabla 2.3. Comparación de la media y el SD de las pendientes y puntos de quiebre obtenidos luego de aplicar los modelos de regresión segmentada M1 y M2 a los diferentes grupos de formas espectrales (Grupo 1 y Grupo 2) obtenidos del CA.

	<i>LDA – M1</i>				<i>LDA – M2</i>			
	Grupo 1		Grupo 2		Grupo 1		Grupo 2	
	Media	Sd	Media	Sd	Media	Sd	Media	Sd
BK_1 (nm)	338	33,9	346	31,5	302	10,5	302	3,3
BK_2 (nm)	-	-	-	-	355	25,6	343	16,6
S_1 (nm ⁻¹)	-0,0216	0,0047	-0,0247	0,0082	-0,0252	0,0045	-0,0347	0,0049
S_2 (nm ⁻¹)	-0,0153	0,0031	-0,0219	0,0070	-0,0167	0,0035	-0,0139	0,0053
S_3 (nm ⁻¹)	-	-	-	-	-0,0151	0,0034	-0,0244	0,0062

Con el fin de evaluar la utilidad del modelo de regresión segmentada para distinguir los grupos de formas espectrales, se realizó un análisis discriminante lineal (LDA) utilizando como variables predictivas las pendientes y los BK s derivados de los modelos $M1$ y $M2$. Es requisito del LDA que existan diferencias significativas en las medias de las variables predictivas entre los distintos grupos. Mediante un ANOVA se observaron diferencias significativas entre las medias de los grupos para todas las variables predictivas excepto para el primer punto de quiebre BK_1 , tanto en el $LDA – M1$ como en el $LDA – M2$ ($p = 0,01$ y $p = 0,9$, Tabla 2.4). Se decidió en base a los valores p excluir el BK_1 del $LDA – M2$ pero no del $LDA – M1$. Los coeficientes discriminantes lineales estandarizados indicaron que para $M1$, la variable con mayor poder de discriminación fue la pendiente S_2 , seguida por el BK_1 , mientras que en $M2$ la S_3 y la pendiente S_1 fueron los mejores predictores (Tabla 2.4). La distribución de los puntajes de la función discriminante indicó que el grado de superposición era casi nulo (Figura 2.9) y la clasificación cruzada mostró que en general el 90,34% y 93,11% de los espectros fueron correctamente clasificados por cada uno de los análisis discriminantes, $LDA – M1$ y $LDA – M2$ respectivamente (Tabla 2.5). Finalmente, y considerando más apropiado el $M2$ para describir las formas espectrales del CDOM, se obtuvo una función discriminante basada en el coeficiente lineal no estandarizado (2.6) que se podría utilizar para clasificar nuevos casos:

$$D_{LDA-M2} = (-0,0016 BK_2) + (131,28 S_1) + (126,35 S_2) + (202,00 S_3) \quad (2.6)$$

Línea de corte = 0,2229

Tabla 2.4. Valores p y estadísticas F del ANOVA aplicado BK s y pendientes obtenidos de los modelos de regresión $M1$ y $M2$ para ambos grupos de formas espectrales previo al análisis discriminante lineal (LDA). Se muestran los coeficientes de discriminación lineal estandarizados y no estandarizados.

	<i>LDA – M1</i>				<i>LDA – M2</i>			
	ANOVA		Coeficientes discriminantes lineales		ANOVA		Coeficientes discriminantes lineales	
	F	p	Estandarizados	No estandarizados	F	p	Estandarizados	No estandarizados
BK_1 (nm)	2,473	0,118	1,1844	0,0036	0,0064	0,9362	-	-
BK_2 (nm)	-	-	-	-	10,534	0,0014	-0,0345	-1,5513e ⁻³
S_1 (nm ⁻¹)	8,1661	0,0049	-1,0238	-159,0040	145,05	<2,2e ⁻¹⁶	-0,6158	-1,3128e ⁺²
S_2 (nm ⁻¹)	60,158	1,504e ⁻¹²	-1,1533	-228,5764	14,385	0,0002	-0,5486	-1,2635e ⁺²

S_3 (nm^{-1})	-	-	-	-	135,84	$<2,2e^{-16}$	-0,9628	$2,0200e^{-2}$
----------------------------	---	---	---	---	--------	---------------	---------	----------------

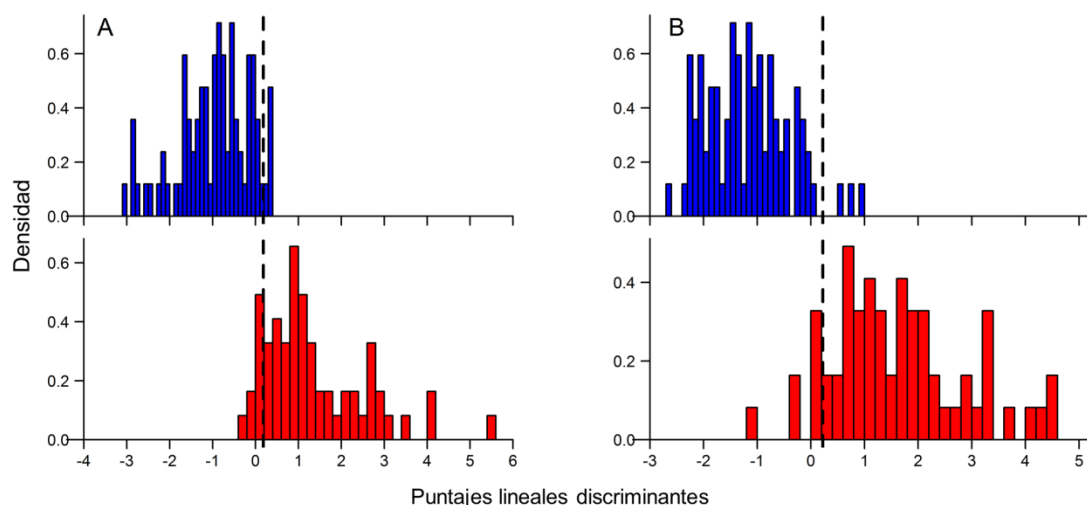


Figura 2.9. Distribuciones de los puntajes discriminantes lineales del LDA basado en los parámetros de los modelos de regresión segmentada como variables predictivas. A: LDA basado en BKs y pendientes derivados del $M1$; B: LDA basado en BKs y pendientes derivados del $M2$. Las distribuciones muestran un grado mínimo de superposición entre la forma espectral de los Grupos 1 (azul) y 2 (rojo) en ambos casos. La línea de puntos indica el valor del puntaje *línea de corte* con el que se discriminan los grupos (ver ecuación (2.6)).

Tabla 2.5. Pertenencia al grupo predicha por el análisis lineal discriminante (LDA) utilizando como variables predictivas los BKs y las pendientes derivadas de ajustar los modelos de regresión segmentada $M1$ y $M2$.

	LDA basado en los parámetros del $M1$				LDA basado en los parámetros del $M2$			
	Grupo 1	Grupo 2	Total	Error (%)	Grupo 1	Grupo 2	Total	Error (%)
Grupo 1	79	5	84	5,95	81	3	84	3,57
Grupo 2	9	52	61	14,75	7	54	61	4,83
Total	88	57	145	9,65	88	57	145	6,89

2.5.4. Asociación de formas espectrales del CDOM con condiciones ambientales

Se realizó un LDA sobre un set de variables ambientales seleccionadas para evaluar si existe alguna configuración ambiental asociada a cada uno de los grupos de formas espectrales de CDOM. Se observaron diferencias significativas entre las medias de todas las variables predictivas excepto para la SST (Tabla 2.6), por lo que se la excluyó del LDA. Los coeficientes lineales discriminantes estandarizados indicaron que la variable más discriminante fue el $\log(DNC)$, seguido de $\log(Fl)$, siendo $\log(BD)$ y SSS los predictores más pobres (Tabla 2.6). La distribución de las puntuaciones de la función discriminante mostradas en la Figura 2.10 reveló un pequeño grado de superposición. La clasificación cruzada mostró que en general el 82,80% de los espectros fueron clasificados correctamente (21 muestras del Grupo 1 fueron clasificadas como Grupo 2 y 4 del Grupo 2 como Grupo 1, Tabla 2.7). De forma similar al LDA- $M2$, se obtuvo una función discriminante basada en coeficientes lineales no estandarizados y en las variables ambientales (ecuación (2.7)) que permitiría clasificar nuevos casos:

$$D_{LDA-ambiental} = -0.221 SSS - 0.396 \log(Fl) + 0.261 \log(BD) + 0.934 \log(DNC)$$

Línea de corte = 0,1429 (2.7)

Tabla 2.6. Análisis discriminante lineal (LDA) utilizando como variables predictivas variables ambientales (*SST*, *SSS*, *log(Fl)*, *log(BD)* y *log(DNC)*). Los valores de los estadísticas *F* y *p* del test de ANOVA corresponden a las medias de los grupos originales para el conjunto de variables.

	ANOVA		Coeficientes del LDA	
	<i>F</i>	<i>p</i>	Estandarizados	No estandarizados
<i>SST</i>	1,280	0,2597	-	-
<i>SSS</i>	37,202	9,441 e-9	-0,2217	-0,1015
<i>log(Fl)</i>	15,875	0,0001	-0,3963	-0,4824
<i>log(BD)</i>	60,653	1,261 e-12	-0,2608	0,2069
<i>log(DNC)</i>	81,829	9,704 e-16	0,9340	0,5416

Tabla 2.7. Pertenencia al grupo predicha por el análisis lineal discriminante basado en variables ambientales.

LDA basado en variables ambientales				
	Grupo 1	Grupo 2	Total	Error (%)
Grupo 1	63	21	84	25,00
Grupo 2	4	57	61	6,55
Total	67	78	145	17,24

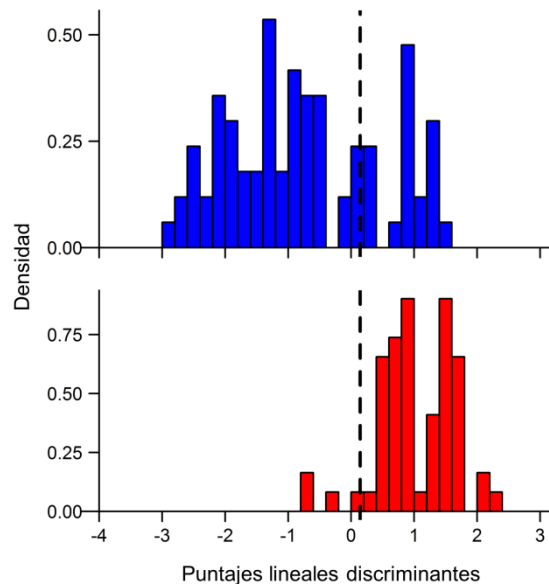


Figura 2.10. Distribución de los puntajes discriminantes lineales del LDA basado en variables ambientales como variables predictivas. La distribución muestra un pequeño grado de superposición entre la forma espectral de los Grupos 1 (azul) y 2 (rojo). La línea de puntos indica el valor del puntaje línea de corte con el que se discriminan los grupos (ver ecuación (2.7)).

2.6. Discusión

2.6.1. Agua pura de referencia

Uno de los procedimientos más comunes para obtener un espectro de absorción de CDOM implica filtrar una muestra de agua de mar, transferirla a la cubeta de cuarzo y escanearla en comparación con una referencia de agua ultra pura filtrada (es decir, un blanco real) (Mitchell *et al.*, 2003). El uso de un blanco real como referencia proporciona la oportunidad de cancelar la absorción de cualquier lixiviado de los filtros. Sin embargo, la fuente de agua pura difiere de un laboratorio a otro, lo que significa que existe cierta variabilidad entre los espectros de absorción del agua pura de referencia. Además, los espectros de absorción de cualquiera de las aguas puras disponibles comercialmente difieren de los espectros descritos por Pope y Fry (1997) para el rango 380-700 nm y por Sogandares y Fry (1997) para el rango 350-380 nm. Este espectro combinado se ha considerado generalmente como el espectro de agua "ideal" para los estudios ópticos y procesamientos del color del océano. En el tiempo transcurrido entre la realización de los experimentos de la sección 2.51 y la publicación de este artículo, se han obtenido espectros de absorción del agua pura a partir de mediciones ópticas del agua de mar "más clara" conocida (Lee *et al.*, 2015, Morel *et al.*, 2007) que sugieren que los coeficientes de absorción del agua pura podrían ser aún más bajos que el espectro "ideal" antes mencionado. Más aun, recientemente se han determinado coeficientes de absorción de agua pura en la región UV de 250-550 nm (Mason *et al.*, 2016), revelando valores aún más bajos en el intervalo de 350-400 nm. Sin embargo, en pos de la argumentación, y en ausencia de una medición de la absorción del agua pura en el UV consensuada por toda la comunidad científica, proponemos que sería posible referir teóricamente todos los espectros de CDOM a este espectro de agua "ideal", eliminando una fuente de variación entre laboratorios. Esto se podría hacer de la siguiente manera, es decir, añadiendo la diferencia entre el espectro del agua más pura disponible (AP_{disp}) -utilizada como referencia en una institución dada (por ejemplo Milli-Q, ósmosis, etc.) y el espectro "ideal" (AP_{ideal}) según se demuestra a continuación:

$$SW = AP_{ideal} + sales + MD + MP \quad (2.8)$$

$$M_{cdom} = AP_{ideal} + MD + Fil \quad (2.9)$$

$$AP_{disp} = AP_{ideal} + Imp \quad (2.10)$$

$$B_{real} = AP_{disp} + Fil = AP_{ideal} + Imp + Fil \quad (2.11)$$

Suponemos que en el agua de mar (SW) las *sales* no tienen absorción y MD y MP son materia disuelta y particulada respectivamente (Ecuación(2.8)). Después de filtrar SW (Ecuación (2.9)), el MP se retiene en el filtro pero la muestra de CDOM (M_{cdom}) puede ahora contener cualquier lixiviado del filtro (Fil). AP_{disp} es el agua más pura disponible e " Imp " es cualquier impureza del sistema de purificación (Ecuación (2.10)). El blanco real (RB_{real})

también puede llevar el componente *Fil* (Ecuación (2.11)). Si en el espectrofotómetro se escanea la muestra de CDOM contra el RB_{real} (Ecuación (2.10)), entonces:

$$\begin{aligned} M_{cdom} - B_{real} &= AP_{ideal} + MD + Fil - (AP_{ideal} + Imp + Fil) \\ &= AP_{ideal} + MD + Fil - AP_{ideal} - Imp - Fil = MD - Imp \end{aligned} \quad (2.12)$$

Por lo tanto, lo que normalmente consideramos el "espectro de absorción de la materia disuelta" es realmente la diferencia entre la materia disuelta y las impurezas del sistema de purificación. La ecuación (2.10) puede escribirse como sigue (Ecuación (2.13)):

$$Imp = AP_{disp} - AP_{ideal} \quad (2.13)$$

El espectro de absorción de impurezas (*Imp*) es la diferencia entre el espectro del AP_{disp} y AP_{ideal} . Entonces para obtener realmente el espectro de *MD* es necesario añadir el espectro de *Imp* al espectro obtenido leyendo la M_{cdom} contra un B_{real} (Ecuación (2.13)). Esto podría lograrse adquiriendo el espectro del AP_{disp} contra el aire y restando el espectro AP_{ideal} (que se deduce reemplazando la Ecuación (2.13) en (2.14)):

$$MD = M_{cdom} - B_{real} + Imp = M_{cdom} - B_{real} + AP_{disp} - AP_{ideal} \quad (2.14)$$

De esta manera, la variabilidad de los sistemas de purificación se anularía y todos los espectros de CDOM se referirían al mismo espectro de agua "ideal". Este procedimiento requiere la obtención de los espectros de absorción del AP_{disp} , que no es exactamente igual al espectro del B_{real} . Mientras esperamos un consenso en el espectro de absorción del agua AP_{ideal} en el UV, es posible utilizar la corrección anterior para referir todos los espectros de CDOM a un mismo espectro de agua pura de referencia para mantener la coherencia entre los laboratorios. El escaneo de las muestras de CDOM y el espectro de agua pura contra aire permite esto.

2.6.2. Procedimientos de filtración

Se obtuvieron espectros CDOM casi idénticos utilizando ya sea un filtro de membrana de policarbonato con poros de 0,2 μm de diámetro o filtros GFF con poro de 0,7 μm de diámetro (Figura 2.2). A pesar de que el tamaño de poro nominal difiere, en promedio, estos dos tipos de filtros permiten el paso del mismo tipo de moléculas. Hay varias explicaciones para esta observación. Una explicación es que la fracción entre 0,2 y 0,7 μm tiene una contribución menor a la absorción de luz en el océano abierto (Nelson *et al.*, 1998). Sin embargo, la microscopía electrónica ha revelado que los filtros de membrana pueden tener poros de más de 0,2 μm de diámetro como consecuencia del proceso de perforación, lo que permite la superposición de los orificios, creando poros dos veces o incluso tres veces más grandes de lo previsto (Negri, com. personal). Nayar y Chou (2003) informaron que el tamaño promedio de poro de un filtro GFF se reduce en los filtros combustionados debido a la contracción de la matriz de fibras. Además, no es descabellado esperar que después de filtrar algunos mililitros

de agua de mar los filtros se obstruyan debido a la formación de una red apretada de moléculas solubles en la muestra. Estos argumentos contribuyen a explicar por qué no se han observado diferencias en los espectros de absorción del CDOM a pesar de usar filtros con distinto tamaño de poro.

La importancia de enjuagar los filtros GFF combustionados antes de la recolección de muestras ya ha sido documentada (Mitchell *et al.*, 2003). Se encontró que el lavado de los filtros con 200 ml de agua pura era suficiente para eluir la mayoría de las fibras de vidrio sueltas que podrían afectar las lecturas de absorción. Nuestros resultados mostraron que los espectros del agua pura y de las muestras de CDOM filtradas a través de filtros GFF tratados de esta manera fueron comparables a los obtenidos utilizando filtros de membrana.

2.6.3. Forma espectral del CDOM

Nuestros resultados demostraron estadísticamente mediante un análisis multivariado que al menos dos formas espectrales de CDOM se pueden distinguir en el rango de 275-400 nm (Figura 2.5), que a su vez podrían relacionarse con condiciones "costeras" y "oceánicas" (Figura 2.1). En este trabajo se utilizó un modelo de regresión segmentada (SRM) para ajustar todas las formas espectrales de CDOM. Este enfoque tiene la ventaja de tener una mayor exactitud que el SEM, como lo demuestran las distribuciones espectrales de los residuos de las regresiones (Figura 2.6).

El SRM (Muggeo, 2003) se ha aplicado con éxito para encontrar puntos de quiebre (también conocidos como puntos de articulación o puntos de cambio) en varios tipos de datos biológicos como las secuencias genómicas o las etapas de madurez de los tiburones (Muggeo y Adelfio, 2011, Segura *et al.*, 2013). Se puede ejecutar fácilmente a través de un paquete estadístico en *software* libre de código abierto (Muggeo, 2008). Aunque el número de *BKs* debe proporcionarse *a priori*, la regresión segmentada por pasos tiene el beneficio de ser capaz de estimar estadísticamente la longitud de onda a la que ocurren los *BKs*. No obstante, es importante tener en cuenta que en algunos casos los resultados fueron sensibles a los valores semilla proporcionados para los *BKs* dentro del intervalo de longitud de onda dado usado para ajustar *M2*.

Se observó que la bondad de ajuste aumenta con el número de *BKs*. Se exploraron los modelos segmentados *M1* (1 punto de quiebre y 2 pendientes) y *M2* (2 puntos de quiebre y 3 pendientes) dentro de un rango de longitud de onda estrecho (275-400 nm), similar al utilizado por Helms *et al.* (2008), en un conjunto de 145 espectros CDOM de una amplia gama de regímenes oceanográficos. El límite de longitud de onda superior (400 nm) se eligió por ser una longitud de onda conservadora en la que la densidad óptica de nuestro conjunto de datos estaba por encima del límite de detección del instrumento.

Otros autores ya han indicado el aspecto segmentado de algunos espectros CDOM. Sarpal *et al.* (1995) tomaron muestras de CDOM en sitios oceánicos y costeros en el mar de Bellinghausen y la Península Antártica y ajustaron dos pendientes ($S_{260-330}$ y $S_{330-410}$) a los espectros de CDOM en escala logarítmica logrando una exactitud superior que usando una sola. Tanto sus espectros oceánicos como costeros se parecen a los espectros caracterizados en el Grupo 2 y asociados con ambientes "oceánicos" (de hecho los autores notaron la alta transparencia de las aguas antárticas). Helms *et al.* (2008) propusieron utilizar la relación de las

pendientes ajustadas entre $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$ (a la que denominaron “*slope ratio*”, S_R) para caracterizar los espectros CDOM. Encontraron que S_R aumenta con la salinidad, lo que sugiere diferentes formas espectrales. También reportaron que $S_{275-295}$ y S_R presentan valores más bajos con el aumento de los pesos moleculares de la materia orgánica, y $S_{350-400}$ aumentó después del foto-blanqueo de las muestras de CDOM.

La mayor parte de los espectros clasificados como Grupo 1 fueron obtenidos en el Estrecho de Magallanes y a lo largo de la costa de Chile, donde se esperan altos niveles de CDOM debido al escurrimiento terrestre de los fiordos circundantes, profundidades poco profundas y mareas fuertes, por un lado, y a la presencia de un sistema de surgencia de borde Este, por otro lado. En cambio, la mayoría de los espectros clasificados como Grupo 2 se obtuvieron en el océano abierto, donde se esperan niveles más bajos de absorción de CDOM, típicos de ambientes oligotróficos. El SRM con 2 puntos de quiebre $M2$ se ajustó a los espectros de ambos grupos de forma con similar exactitud y proporcionó el mejor ajuste en comparación con $M1$ y $M0$ (Figura 2.6). Por otra parte, un espectro inusual de CDOM obtenido de una muestra colectada cerca de Ciudad del Cabo que muestra un “pico” producido por aminoácidos similares a las micosporinas (MAAs) o por nitrato (Catalá *et al.*, 2015, Catalá *et al.*, 2016) fue modelado por $M2$ en el rango de 275-400 nm con significativamente mayor exactitud que por $M1$ y $M0$ (Figura 2.7). Este caso fue excluido del CA porque se separó en un grupo individual. El SRM $M2$ reveló características sutiles en la forma de los espectros de absorción del CDOM, lo que cuestiona la idea de que todos los espectros de CDOM se asemejan a una exponencial simple. La posición del BK_1 estuvo constantemente cerca de 302 nm en ambos grupos de formas espectrales. Si bien la posición del BK_2 fue prácticamente trivial en el Grupo 1, estuvo muy cerca de 343 nm en el Grupo 2, coincidiendo con el punto de inflexión previamente reportado en la segunda derivada de los espectros de CDOM transformados a logaritmo natural (Helms y Mopper, 2006). Otros estudios han estudiado las variaciones en las formas de CDOM de acuerdo con las masas de agua (Nelson *et al.*, 2010), incluyendo la transformación de DOM recalcitrante a profundidad (Catalá *et al.*, 2015).

El valor de la S_3 (que se estima mediante el $M2$ en un estrecho rango de longitudes de onda entre BK_2 y 400 nm) podría utilizarse para estimar el $a_{cdom}(\lambda)$ en el VIS donde los valores de densidad óptica medidos permanecen por debajo del límite de detección de los espectrofotómetros tradicionales. Esto ha demostrado ser más preciso que el $M0$ en la estimación del valor de $a_{cdom}(440)$ para un mayor número de casos, tal como se demuestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

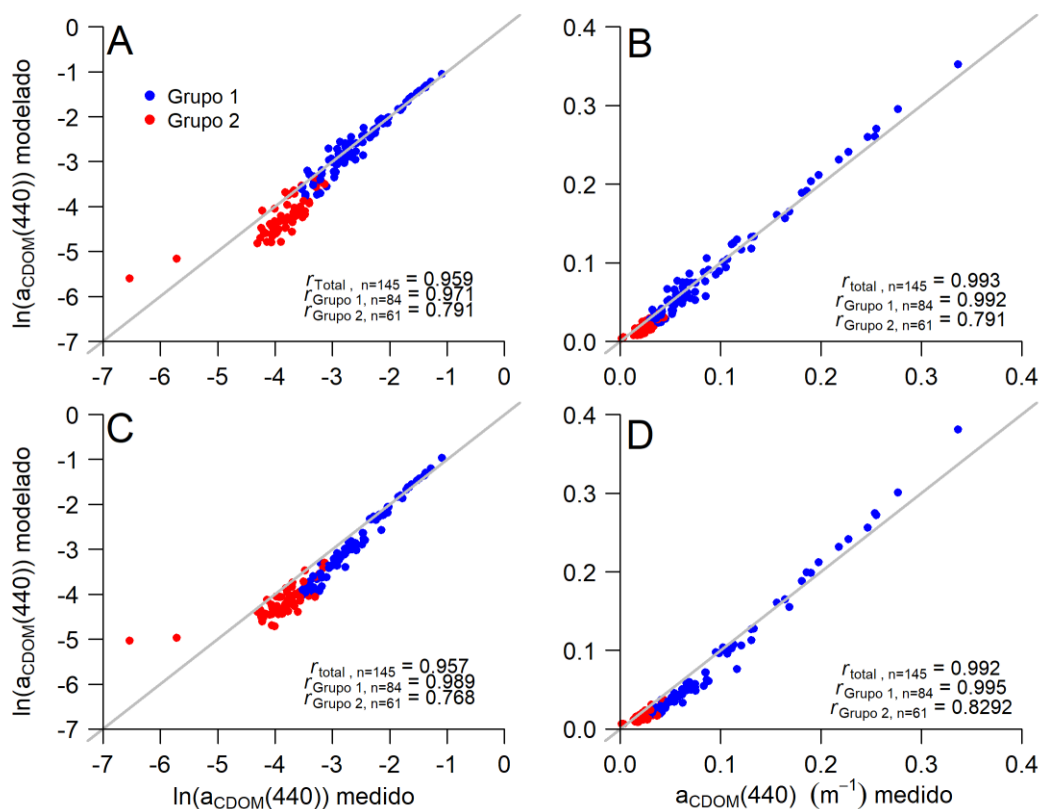


Figura 2.11. Correlación entre los valores de $a_{CDOM}(440)$ medidos y predichos por el modelo de regresión segmentada $M2$ (A y B) y $M0$ (C y D). El coeficiente de correlación de Pearson se calculó para los datos de en escala logarítmica y en unidades de coeficiente de absorción, m^{-1} .

Si bien en los últimos años se ha logrado consenso en el hecho de que la SEM no es el mejor modelo, tampoco se ha consensado uno superior. La SEM asume que la absorción del CDOM sigue una disminución continua a medida que aumenta la longitud de onda, y por lo tanto, se espera que el rango espectral utilizado para ajustar el modelo no influya sobre el valor de la pendiente espectral S . En consecuencia, diversos autores han propuesto diferentes rangos espectrales para estimarla. Pero luego de haberse demostrado que no todos los espectros de CDOM tienen forma exponencial y que la pendiente espectral S es sensible a la elección del rango de longitudes de onda en el que se ajusta el modelo (Figura 2.4), se concluyó que a menos que hayan sido calculados de igual manera los valores de S no pueden compararse y carecen de valor como índices descriptivos de la variabilidad natural del CDOM.

Twardoski et al. (2004) proponen una función hiperbólica como el mejor de entre 6 modelos para representar la absorción del CDOM en el visible, usando como dato de entrada el $a_{cdom}(412)$. El modelo de Twardoski fue ajustado a los espectros de CDOM del MV1102 mediante ajuste no lineal en el rango 275-400 y se estimó $a_{cdom}(412)$ utilizando como valor semilla en cada caso la mediana del $a_{cdom}(412)$ de cada grupo de forma espectral. Se observa que a medida que aumenta el $a_{cdom}(412)$, el desempeño del modelo empobrece, evidenciando además que la hipérbola no es la mejor fórmula para representar los espectros en todo el rango de longitudes de onda sino solamente en determinados rangos.

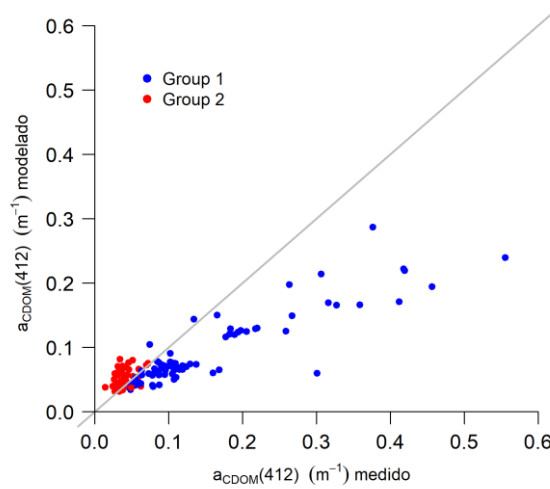


Figura 2.12. Correlación entre los valores $a_{\text{CDOM}}(412)$ medidos y predichos por el modelo hiperbólico propuesto por Twardoski et al. (2004). El modelo hiperbólico es sensible al rango de longitudes de onda en el que se ajusta.

Recientemente, Massicotte y Markager (2016) propusieron un método basado en una exponencial más una descomposición Gaussiana para modelar la absorción del CDOM. El modelo se desempeña con alta precisión, es independiente del rango de longitudes de onda en el que se aplica, muestra residuos con distribución aleatoria y es útil para identificar picos de absorción asociados a distintos cromóforos. Notoriamente, encuentran que 2 de las longitudes de onda más frecuentes a la que ocurren estos picos son 299 y 344 nm, muy cercanas a las posiciones promedio de *BK1* y *BK2* obtenidas por el *SRM – M2* aquí descrito. Si bien este modelo abre nuevas e interesantes puertas, la ganancia en información es a expensas del número de parámetros, ya que se requieren obtener en promedio 12 parámetros para modelar cada espectro.

La forma espectral es una característica definida por la naturaleza química de los compuestos en una muestra de CDOM. Es decir, aunque nuestros resultados muestran una fuerte asociación entre las formas espectrales y ambientes que denominamos "costeros" y "oceánicos", debe enfatizarse que las formas espectrales no son consecuencia directa de la localización geográfica solamente. Los espectros de absorción del CDOM comprenden la suma de la absorción individual de los componentes químicos presentes en la mezcla. Algunos trabajos (Röttgers y Koch, 2012, Catalá *et al.*, 2016) han investigado las variaciones en los espectros de CDOM de aguas oceánicas abiertas en relación con la composición química, resultando en la identificación de cromóforos específicos que absorben a diferentes longitudes de onda (por ejemplo, citocromo *c* a 415 nm, y nitrato a 302 nm). Aquí, el CA clasificó un pequeño número de espectros muestreados en el Océano Atlántico Sur abierto como Grupo 1, y también se encontraron espectros de ambas formas espectrales en cinco estaciones. En esas estaciones el muestreo se realizó en la superficie y a diferentes profundidades. Se observó que las muestras de superficie se clasificaron como Grupo 2 ("oceánicas"), mientras que las muestras profundas como Grupo 1 ("costeras"). Estudios anteriores mostraron que la

pendiente S se toma valores más bajos con el incremento de la profundidad como consecuencia de la falta de foto-degradación (Sarpal *et al.*, 1995, Twardowski y Donaghay, 2002). Este fenómeno es esperable para esta zona de alta latitud y para la época del año, donde se localizaron estas estaciones; esta zona se caracteriza por una fuerte estacionalidad de los procesos de estratificación-mezcla impulsados por el viento y la irradiación solar (Longhurst, 2007). Por lo tanto, se esperan altos valores de la pendiente S como los reportados para el Grupo 2 para las muestras de la capa superior. Otra explicación plausible para la clasificación de estas muestras de CDOM como Grupo 1, a pesar de haber sido colectadas en el océano abierto, puede estar relacionada con la proximidad de estas estaciones de muestreo a Montañas Submarinas (Rudorff, 2013). Es conocido que estas elevaciones del lecho marino pueden inducir celdas de surgencia en remolino de aguas profundas ricas en nutrientes que sostienen el crecimiento local del fitoplancton (Borrione y Schlitzer, 2012). Asimismo, los espectros cercanos al archipiélago de Malvinas se clasificaron como Grupo 1, lo que puede deberse a la presencia de escorrentía terrestre de las islas y a una profundidad de fondo menor.

Una importante utilidad del análisis discriminante lineal (LDA) es la capacidad de predecir la pertenencia a un grupo para clasificar nuevos casos en base a los rasgos discriminantes. Por lo tanto, luego de ajustar el modelo $M2$ dentro del rango 275-400 nm, los BKs y las pendientes podrían utilizarse para clasificar espectros CDOM según su forma espectral en "Grupo 1 - costero" o "Grupo 2 - oceánico" utilizando la función discriminante Ecuación (2.6) y la regla de clasificación (por encima o por debajo de la línea de corte reportada). De forma similar, las variables ambientales podrían ser usadas con la Ecuación (2.7) para predecir la probable forma espectral de los espectros de absorción del CDOM en ausencia de muestras y de forma remota.

El CDOM es un contribuyente importante al color del océano que no siempre covaría con la concentración de la clorofila- a . La mejora del método de adquisición de $a_{cdom}(\lambda)$ es un primer paso esencial para facilitar la inter-comparación de mediciones *in situ* realizadas en diferentes laboratorios. El SRM presentado aquí es una buena herramienta para reconstruir todo el espectro de $a_{cdom}(\lambda)$ en todas las longitudes de onda (**¡Error! No se encuentra el rigen de la referencia.**). Este enfoque permitiría recuperar un valor más fiable de $a_{cdom}(440)$, una variable utilizada con frecuencia en estudios bio-ópticos, y caracterizar los espectros de absorción de CDOM de forma sencilla. El desarrollo de aplicaciones satelitales de los parámetros SRM $M2$, que relacionan las formas espectrales con las condiciones ambientales, contribuirá a mejorar los productos del color del océano y la comprensión de la dinámica del CDOM en los ecosistemas marinos.

2.6.4. Conclusiones

A partir de la evaluación de los factores que afectan al análisis de laboratorio de CDOM, el resultado principal fue que se obtuvieron espectros de CDOM casi idénticos a partir de réplicas de muestras usando filtros de membrana (0,2 μm) o GFF (0,7 μm nominal), lo que puede deberse a varios factores ; por ejemplo, una absorción minoritaria de la fracción entre 0,2 y 0,7 μm (Nelson *et al.*, 1998) y la contracción de los poros de los filtros GFF después de la

combustión (Nayar y Chou, 2003). Registrar los espectros de muestras de CDOM, blancos reales (agua pura filtrada) y el agua utilizada en un laboratorio dado contra aire es una práctica que proporciona la posibilidad de referenciar los espectros de absorción de CDOM al mismo espectro de agua "ideal", eliminando posibles fuentes de variaciones.

Se propuso un modelo exponencial concatenado para describir los espectros CDOM, como una alternativa más exacta al modelo de una única exponencial. Primero se demostró mediante un enfoque multivariado utilizando sólo la información del $a_{cdom}(\lambda)$ en el rango de 275-400 nm que existen por lo menos dos formas espectrales. Los espectros clasificados en el Grupo 1 mostraron un punto de quiebre claro cercano a 302 nm, mientras que los espectros del Grupo 2 mostraron un punto de quiebre cercano a 302 nm y otro cercano a 343 nm. Estos resultados mostraron que el modelo de exponencial única tradicionalmente utilizado para describir espectros de CDOM carece de la capacidad de revelar estas características espectrales, en concordancia con estudios previos. El modelo exponencial concatenado con 2 puntos de quiebre (Muggeo, 2008, Muggeo, 2003), determinado por regresión por pasos, ajustó con alta exactitud la forma espectral de ambos grupos. Esto fue cierto incluso para casos especiales como espectros que tienen un pico pronunciado en el UV (probablemente debido a MAAs o nitrato). Además, fue posible asociar diferentes formas espectrales con condiciones ambientales "costeras" y "oceánicas". El uso de la Pendiente 3 derivada del SRM con 2 puntos de quiebre proporciona una manera objetiva de estimar la absorción de CDOM en el VIS, siendo relevante ya que $a_{cdom}(440)$ suele estar involucrado en algoritmos satelitales.

2.7. Información suplementaria

2.7.1. Estimación de la distancia entre dos espectros CDOM

Se asume que el espectro de absorción de CDOM es una concatenación de curvas exponenciales con puntos de interrupción. Así, en la escala logarítmica, el espectro de absorción debe ser una concatenación de líneas con los cambios de pendiente en los puntos de quiebre. Por lo tanto, en la escala logarítmica, dos espectros de absorción tendrán la misma forma si son paralelas. Por lo tanto, basta considerar la traslación en el eje de las coordenadas de uno de los espectros para que coincida con el correspondiente espectro paralelo. Considerar entonces dos espectros de CDOM distintos, $\ln(a_1(\lambda))$ y $\ln(a_2(\lambda)) + c$ y c se determinaron de tal manera que la distancia d (2.15) entre los espectros es mínima:

$$d = \sum_i (\ln(a_1(\lambda_i)) - \ln(a_2(\lambda_i)) - c)^2 \quad (2.15)$$

Si proponemos que: $\frac{\partial d}{\partial \lambda} = 0$, obtenemos que: $c = \overline{\ln(a_1(\lambda))} - \overline{\ln(a_2(\lambda))}$. La distancia cuadrada entre los espectros (con uno de ellos traducido) será (2.16):

$$\begin{aligned}
d^2 &= \sum_i \left[\ln(a_1(\lambda_i)) - \ln(a_2(\lambda_i)) - \overline{\ln(a_1(\lambda))} - \overline{\ln(a_2(\lambda))} \right]^2 \\
&= \sum_i \left[\ln(a_1(\lambda_i)) - \overline{\ln(a_1(\lambda))} - \ln(a_2(\lambda_i)) - \overline{\ln(a_2(\lambda))} \right]^2
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Y por lo tanto:

$$d^2 = d^2 \left(\ln(a_1(\lambda_i)) - \overline{\ln(a_1(\lambda))}, \ln(a_2(\lambda_i)) - \overline{\ln(a_2(\lambda))} \right) \tag{2.17}$$

Pero:

$$\overline{\ln(a(\lambda))} = \frac{\sum \ln(a(\lambda_i))}{n} = \frac{\ln(\prod a(\lambda_i))}{n} = \ln(\prod a(\lambda_i))^{1/n} = \ln \overline{a(\lambda)}^G \tag{2.18}$$

Por lo tanto:

$$d^2 = d^2 \left(\ln \left[\frac{a_1(\lambda)}{\overline{a_1(\lambda)}^G} \right], \ln \left[\frac{a_2(\lambda)}{\overline{a_2(\lambda)}^G} \right] \right) \tag{2.19}$$

Y por lo tanto, la distancia d resulta (2.20):

$$d = \left[\sum \left[\ln \left(\frac{a_1(\lambda)}{\overline{a_1(\lambda)}^G} \right) - \ln \left(\frac{a_2(\lambda)}{\overline{a_2(\lambda)}^G} \right) \right]^2 \right]^{1/2} \tag{2.20}$$

3 Base de datos de la serie EPEA

3.1. El desafío de construir una base de datos

Uno de los objetivos particulares de este trabajo de tesis fue ordenar los datos de variables bio-ópticas de la serie EPEA en una base de datos. La meta propuesta fue que esta base sirviera no solo a los fines de la tesis, sino que luego fuera útil a el proyecto “Dinámica del Plancton Marino y Cambio Climático” del INIDEP. Algunos de los desafíos fueron numerar las campañas de la EPEA, generar correspondencia entre los archivos de datos de las distintas variables a través de una nueva nomenclatura y generar un soporte digital en el cual volcar los datos y los metadatos de la serie, que permitiera su fácil modificación y expansión, entre otras características.

El primer paso fue identificar la serie temporal completa de muestreos realizados en la EPEA y establecer una numeración de los mismos. El segundo paso fue sistematizar los metadatos tanto en soporte papel como digital y a su vez, crear el soporte digital en el cual ordenar los datos finales (especialmente de las variables bio ópticas) disponibles para la serie. El tercer paso fue sistematizar los archivos originales de los espectros de absorción y de perfiles de penetración de luz para luego calcular los coeficientes de absorción espectrales y otros parámetros como la profundidad de la capa eufótica. Paralelamente, se obtuvieron de la Base Regional de Datos Oceanográficos (BarDO) del Gabinete de Oceanografía Física del INIDEP los perfiles de CTD correspondientes a cada estación. A continuación se describe brevemente el trabajo realizado para reunir la información utilizada en los Capítulos 3 y 4 de esta tesis.

3.2. Identificación de la serie temporal EPEA

En 1994 se inició un muestreo por parte del INIDEP en la posición 38°28'S 57°41'O. En aquel entonces, se había localizado en dicho sitio un banco de mejillones (*Mytilus edulis*) y se monitoreaban eventos de “marea roja”, se analizaba la composición del fitoplancton en busca de algas tóxicas y se registraban variables ambientales. Las visitas a esta posición (conocida como estación “Marea Roja”) se realizaban como parte del proyecto “Marea Roja” del INIDEP

pero también en forma anexa a otras campañas de investigación dirigidas a la evaluación de recursos pesqueros. A partir de la creación del Proyecto “Dinámica del Plancton Marino y Cambio Climático” (DiPlaMCC) en el año 2000 se reinició en el mismo sitio una serie de tiempo más completa e intensiva, que se denominó “Estación Permanente de Estudios Ambientales” (EPEA), con visitas programadas en forma periódica. Por razones logísticas, no todos los muestreos en la EPEA son iguales, por lo que no todas las variables se han muestreado con la misma frecuencia (Figura 3.1).

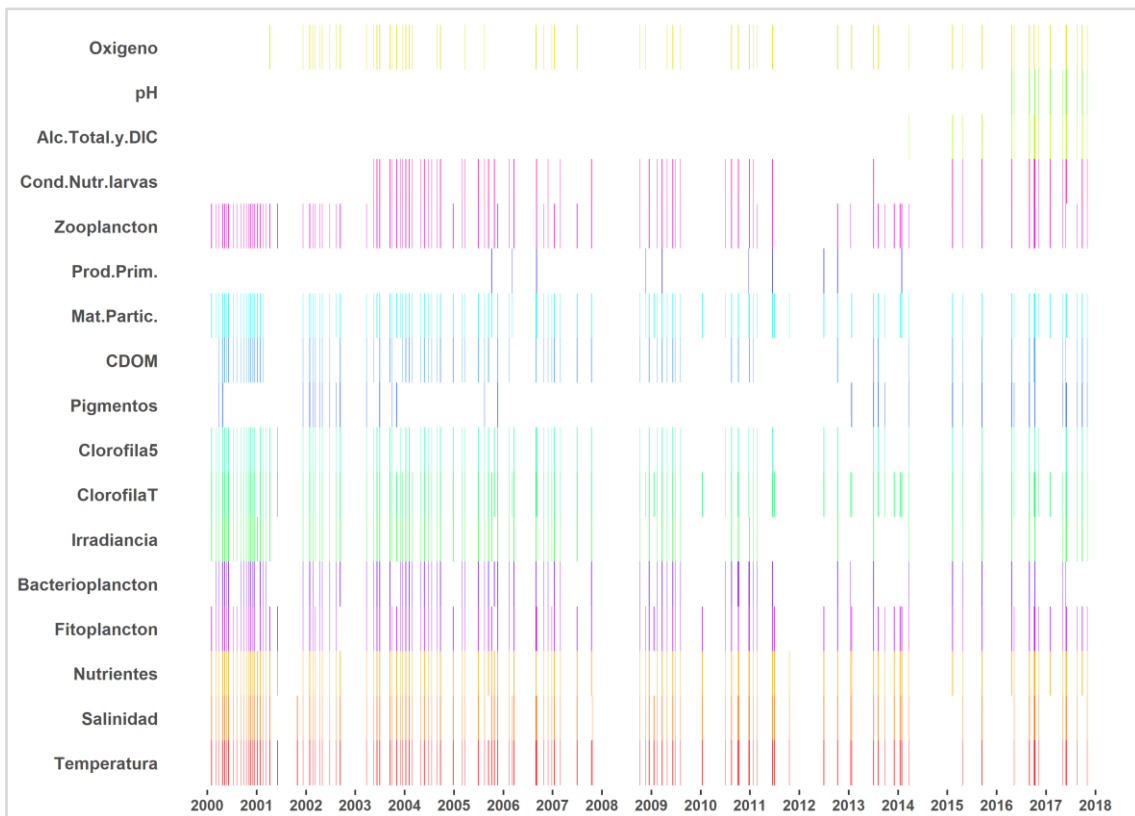


Figura 3.1. Cronología del muestreo de las distintas variables en la EPEA en el período 2000 y 2017. Alc.Total.y.DIC: alcalinidad total y carbono inorgánico disuelto; Cond.Nutr.larvas: condición nutricional de larvas de anchoíta; Prod.Prim: producción primaria; Clorofila5: concentración de clorofila de la fracción del fitoplancton menor a 5 micrones; ClorofilaT: concentración de clorofila de la fracción total del fitoplancton; Pigmentos: composición y abundancia de pigmentos del fitoplancton por HPLC.

En el período 1994-2000, muchos de los muestreos “oportunistas” en la EPEA no fueron informados oficialmente en los Informes de Campaña, lo cual contribuyó a que parte de los metadatos de la serie temporal estuvieran incompletos. La identificación de la serie temporal fue el primer paso para organizar la información científica de la serie EPEA en una base de datos. Para esto, se revisaron distintas fuentes de información (cuadernos de campañas, archivos de datos, planillas de “Puente” en los propios barcos), con el fin de verificar fechas, posiciones y códigos de campaña para todas las visitas a la EPEA para las cuales se dispone de datos de concentración de clorofila, CTD y fitoplancton, para luego seleccionar los muestreos estaciones que conformarían la serie temporal EPEA.

Una vez identificada la serie temporal, se numeraron las estaciones de la siguiente manera: <Nro Marea Roja>_<Nro DiPlaMCC>_<Código de campaña>, asignando un número fijo

de caracteres a cada elemento. Esta numeración permite identificar de forma unívoca a cada visita a la EPEA, contemplando los casos en los que se realizan más de una EPEA en la misma campaña (Ej., en caso de muestreo al comienzo y final de una campaña oportunista) y ordenar fácilmente de forma cronológica toda la serie (ver sección 3.5.1).

3.3. Sistematización de los metadatos

Una vez *identificadas y numeradas* todas las visitas a la EPEA, el segundo paso fue **sistematizar** y digitalizar los metadatos de la serie temporal. Se implementó una planilla de muestreo en soporte papel (denominada de aquí en más “Planilla Abordo”, sección 3.5.2); siguiendo un modelo previo utilizado por investigadoras del proyecto en campañas externas. Esta consiste en una tabla de metadatos de cabecera, una tabla para el muestreo de agua obtenido con botellas Niskin, otra tabla para el muestreo con redes de plancton y una sección para anotaciones. Se adaptó también su correspondiente análogo digital en una hoja de cálculo Excel, confeccionando un archivo por año con una solapa por estación EPEA (ver sección 3.5.3). El formato de la hoja de cálculo refleja el de la planilla Abordo en papel, y se asigna una fila por réplica y una columna por variable. Se volcaron todos los metadatos de la serie (1994 - a la actualidad), asignando el número de EPEA al nombre de cada una de estas hojas de cálculo. La planilla “Abordo” se implementó exitosamente a partir de marzo de 2014 y permitió relevar de forma centralizada todas las actividades realizadas en la estación. Finalmente, el tercer paso fue construir una base de planillas Excel para los “Datos Finales”, semejante al desarrollado para los metadatos (3.5.4). En las planillas de datos finales se ingresaron los datos de concentración de clorofila a, y luego se incorporaron los datos de salinidad y temperatura de cada profundidad de muestreo. Desde luego, es posible agregar nuevas variables a esta base conforme sea deseable.

3.4. Sistematización de los archivos de espectros de absorción

La serie temporal EPEA cuenta con datos de variables bio-ópticas desde el año 2000 a la fecha (Figura 3.1). Durante estos más de 17 años se sucedieron distintas “etapas tecnológicas” en las que diferentes espectrofotómetros y computadoras fueron usados para adquirir los espectros de absorción del material particulado y del CDOM. Esto contribuyó a que la nomenclatura (es decir, la estructura de los nombres de los archivos digitales) así como la estructura interna de los archivos a lo largo de la serie no fuera sistemática. Por lo tanto, se definió una nueva nomenclatura sistemática y se transformaron los archivos de datos de modo que todos tengan una misma estructura interna para facilitar la manipulación conjunta de todos los datos. En esta sección se describen brevemente los cambios realizados sobre los archivos originales de los espectros de absorción para poder estimar los coeficientes de absorción espectral ($a(\lambda)$, [m^{-1}]) e incorporarlos a la base de *datos finales* de la EPEA.

La existencia de este conjunto de muestras colectadas y analizadas, e incluso datos parcialmente procesados, es en gran parte la razón de ser de esta tesis. Lo que aquí se describe es el método que fue necesario desarrollar para ordenar los archivos existentes y futuros.

3.4.1. Sistematización de los nombres de los archivos originales

En todos los casos, los nombres originales estaban compuestos por “elementos” de texto que referían al número de campaña de la serie EPEA, la variable en cuestión (material particulado total, particulado no algal o CDOM) y a la profundidad y réplica de la muestra. La numeración de campaña cambió luego de la identificación de la serie completa de la EPEA. Los elementos de texto que identificaban la variable variaban en cantidad de caracteres, uso de mayúsculas y guiones. La profundidad y réplica de cada muestra estaban codificadas con un número consecutivo equivalente al orden de adquisición de cada espectro. La correspondencia entre este número y la profundidad y número de réplica estaba anotada en cuadernos de laboratorio pero no ingresada digitalmente. Además de sistematizar la nomenclatura, se ingresaron en las planillas "Abordo" (papel y digital) los datos del volumen de agua de mar filtrado para la obtención de las muestras de material particulado, ya que este dato es necesario para estimar los coeficientes de absorción espectral, los cuales se encontraban anotados en los cuadernos de a bordo (que por seguridad fueron escaneados).

Se diseñó entonces una nueva nomenclatura para los archivos de espectros de absorción, consistente en distintos elementos de texto separados por guiones bajos “_” que corresponden a: el número de campaña según la nueva numeración (14 caracteres), el número de estación general (5 caracteres), el nombre de la estación “EPEA” (4 caracteres), la profundidad de muestreo (4 caracteres), la variable registrada (2 caracteres) y la réplica (3 caracteres). La nueva nomenclatura queda compuesta por los elementos:

<Nro de EPEA>_<EGRAL>_<EPEA>_<Prof_mues>_<Variable>_<Réplica>

siendo un ejemplo “157_106_OB0214_EG156_EPEA_000m_AP_A-1”. En la Tabla 3.1 se muestra cómo se armó el elemento “Variable” para cada tipo de muestra y cada una de las etapas del procesamiento de los archivos de espectros de absorción.

Tabla 3.1. Código para la construcción del elemento “Variable” en la nomenclatura de archivos de espectros de absorción. Nota: En el caso de “F” y “E” no existen archivos con datos crudos ni corregidos, ya que como se explica en el Capítulo 4 el espectro del fitoplancton es derivado de los correspondientes del particulado total y no algal; lo mismo ocurre con el espectro de absorción específico del fitoplancton.

		CDOM	MATERIAL PARTICULADO TOTAL	MATERIAL PARTICULADO NO PIGMENTADO	FITOPLANCTON	COEFICIENTE DE ABSORCIÓN ESPECIFICO DEL FITOPLANCTON
			P	D	F	E
DATO CRUDO	R	RC	RP	RD	-	-
DENSIDAD ÓPTICA CORREGIDA	D	DC	DP	DD	-	-
ABSORCIÓN	A	AC	AP	AD	AF	AE

3.4.2. Unificación del formato de los archivos originales

Los archivos de espectros de absorción son archivos de texto ASCII de dos columnas, una correspondiente a la “longitud de onda” y otra al valor de “densidad óptica”. Por cada muestra, se obtiene un archivo con datos “crudos”. Se unificó el formato de todos los archivos de espectros de absorción ya que debido a los distintos instrumentos utilizados a lo largo de la serie había variaciones en su estructura interna. En la Tabla 3.2 se resumen los cambios realizados a los archivos de los espectros de absorción de luz por los distintos componentes (particulados y disueltos) según la correspondiente “etapa tecnológica” hasta obtener un formato común para todos los archivos de la serie temporal.

Tabla 3.2. Estructura original de los archivos de espectros de absorción según la “etapa tecnológica” en la que fueron adquiridos. La última fila muestra el formato final al que se han llevado todos los espectros de la serie.

ETAPA	FORMATO DEL ARCHIVO ORIGINAL	ESTRUCTURA INTERNA
1 2000-2001 Shimadzu UV-210A (impreso en papel + digitalización)	Separados por tabulaciones Sin títulos y sin líneas de texto A una frecuencia no sistemática de longitudes de onda Rango de 750 a 350 nm, con excepciones. De mayor a menor longitud de onda	734.3 0.001 648.8 0.0066
2 2001-2002 Shimadzu UV-2101 PC De la UNMdP (digitalización directa)	Separados por comas Sin títulos y sin líneas de texto Datos cada 0.5 nm De 750 a 350 nm De mayor a menor longitudes de onda	750.00, 0.0072 749.50, 0.0056 749.00, 0.0045 748.50, 0.0031 748.00, 0.0046
3 2002-2005 Shimadzu UV- 210A (digitalización directa, por software ‘ad-hoc’)	Separados por tabulaciones Sin títulos y sin líneas de texto De menor a mayor Datos cada 1 nm De 350 a 750 nm	350 0.11 351 0.1085 350 0.1075 353 0.1048
4 2006-2017 Shimadzu UV2450 PC y esfera integradora	Separados por comas Con títulos y una línea de texto De menor a mayor Datos cada cada 1 nm De 350 a 750 nm y de 300 a 800 nm	Storage 154312 - RawData - C:\espectros-UV2450\EH1006\cc59ad1.spc Wavelength nm., "Abs." 350.00,0.172 351.00, 0.168
5 BASE DE DATOS EPEA	Separados por tabulaciones Con títulos y sin líneas de texto Datos cada 1 nm De menor a mayor De 300 a 800 nm Nombre de archivo descriptivo	WL160_109_AH0315_EG003_EPEA_000m_AP_A 300 0.062845 301 0.062845 302 0.063045 303 0.063518

3.4.3. Implementación de la nueva nomenclatura y formato de los archivos

Para establecer la correspondencia entre los viejos nombres de los archivos con los nuevos, se crearon planillas de trabajo basadas en las planillas abordo digitales, trayendo los

metadatos necesarios para armar el nuevo nombre de archivo según se describió en la sección 3.4.1. En estas se agregaron dos columnas en las que se ingresó manualmente el elemento “número consecutivo” del nombre de archivo viejo para cada muestra y réplica (columnas “Nabt” y “Nabd”, ver sección 3.5.5, planilla 1). Luego, usando un código *ad hoc* desarrollado en R junto con información previa sobre la nomenclatura vieja en cada etapa tecnológica, se generaron los viejos nombres de archivos (columnas “FilesRP” y “FilesRD”, ver sección 3.5.5, planilla 2). Finalmente, se crearon planillas en las que se reúne toda la información necesaria para poder llamar a los archivos de espectros por su nombre original, cambiar su estructura interna y finalmente, estimar el coeficiente de absorción espectral y asignar a cada archivo generado un nombre basado en la nueva nomenclatura (ver sección 3.5.5, planilla 3). Por último se verificó el procedimiento aquí descrito graficando todos los espectros de absorción en todas sus etapas de procesamiento. Este control visual permitió detectar posibles errores así como la coherencia en el procedimiento (forma, escala, unidades, etc.).

3.4.4. Estimación de los coeficientes de absorción espectral

Una vez unificado el formato de los archivos y sistematizada la nomenclatura final de los mismos, se calcularon los coeficientes de absorción espectral del material particulado (total, no algal y fitoplancton) y el CDOM. Para esto se escribieron códigos en R que: 1º) obtienen metadatos de las planillas “abordo” con los que construye los nombres de los archivos crudos que se deben llamar; 2º) corrige los espectros de densidad óptica y 3º) calcula el coeficiente de absorción espectral. Este código se encuentra disponible para su uso ante pedido al autor.

3.5. Información suplementaria

3.5.1. Serie temporal EPEA (período 1994-2016).

(Los datos obtenidos de 2017 en adelante no fueron incluidos en esta tesis).

N_EPEA	N_DiPlaMCC	Campaña	Día	Mes	Año	Longitud	Latitud	Proyecto
166	115	PD0616	7	11	2016	-57.6785	-38.4630	Pampa Azul
165	114	AH0716	12	10	2016	-57.6877	-38.4705	EPEA
164	113	EH0116	6	10	2016	-57.6473	-38.4440	Merluza
163	112	AH0516	1	9	2016	-57.6948	-38.4738	EPEA
162	111	PD0416	9	5	2016	-57.6842	-38.4640	Malvina CASSIS
161	110	AH0316	22	4	2016	-57.6828	-38.4668	EPEA
160	109	AH0315	16	9	2015	-57.6832	-38.4668	EPEA
159	108	AH0215	28	4	2015	-57.6832	-38.4668	EPEA
158	107	AH0115	9	2	2015	-57.6733	-38.4663	EPEA
157	106	OB0214	25	3	2014	-57.6983	-38.4680	Transeccion-EPEA
156	105	OB0114	30	1	2014	-57.6795	-38.4483	Langostino-EPEA
155	104	EH0114	17	1	2014	-57.6572	-38.5013	Merluza-Especies Costeras
154	103	EH0613	5	12	2013	-57.6785	-38.4630	Especies Costeras-EPEA
153	102	OB0513	28	9	2013	-57.6877	-38.4705	Caballa-EPEA
152	101	CR0313	8	8	2013	-57.6473	-38.4440	EPEA
151	100	OB0413	5	7	2013	-57.6948	-38.4738	Transeccion-EPEA
150	99	OB0113	23	1	2013	-57.6842	-38.4640	Langostino-EPEA
149	98	EH0113	12	1	2013	-57.6828	-38.4668	Merluza-EPEA
148	97	OB0212	12	10	2012	-57.6583	-38.4422	EPEA
147	96	PD0312	2	7	2012	-57.6195	-38.4763	SAMOC-EPEA

N_EPEA	N_DiPlaMCC	Campaña	Día	Mes	Año	Longitud	Latitud	Proyecto
146	95	AD0611	21	10	2011	-57.6562	-38.4345	Campaña del buque Aldebarán.
145	94	PD0211	2	7	2011	-57.6413	-38.4448	SAMOC-EPEA
144	93	OB0611	17	6	2011	-57.6860	-38.4650	Transeccion-EPEA
143	92	OB0311	26	2	2011	-57.6762	-38.4678	Transeccion-EPEA
142	91	CC0311	27	1	2011	-57.6783	-38.4627	EPEA
141	90	CC1010	28	12	2010	-57.6840	-38.4665	EPEA
140	89	PD0810	20	12	2010	-57.6758	-38.4442	ACROSS-EPEA
139	88	PD0710	12	10	2010	-57.6903	-38.4693	Oceanografía Física de ecosistemas-EPEA
138	87	CC0510	8	10	2010	-57.6855	-38.4687	EPEA
137	86	PD0710	2	10	2010	-57.6888	-38.4690	Oceanografía Física de ecosistemas-EPEA
136	85	CC0110	19	8	2010	-57.6822	-38.4730	EPEA
135	84	PD0510	5	7	2010	-57.6645	-38.4615	ACROSS-EPEA SAMOC
134	83	OB0110	15	1	2010	-57.6827	-38.4665	Langostino-EPEA
133	82	CC1109	6	8	2009	-57.6857	-38.4718	EPEA
132	81	CC0909	26	6	2009	-57.6862	-38.4693	EPEA
131	80	CC0809	10	6	2009	-57.6807	-38.4747	EPEA
130	79	OB0609	29	4	2009	-57.6848	-38.4648	Transeccion-EPEA
129	78	OB0409	23	3	2009	-57.6862	-38.4680	EPEA
128	77	CC0109	12	2	2009	-57.6838	-38.4653	EPEA
127	76	OB0109	21	1	2009	-57.6825	-38.4657	Langostino-EPEA
126	75	OB0408	17	12	2008	-57.6840	-38.4652	EPEA
125	74	OB0308	20	11	2008	-57.7048	-38.4830	Langostino-EPEA
124	73	OB0108	10	10	2008	-57.6733	-38.4502	EPEA
123	72	CC0707	23	10	2007	-57.6752	-38.4558	Vieira Patagónica-EPEA
122	71	CC0607	17	10	2007	-57.6991	-38.4645	Marea Roja-EPEA
121	70	CC0407	2	7	2007	-57.6997	-38.4645	EPEA
120	69	CC0107	1	3	2007	-57.6850	-38.4677	EPEA
119	68	OB0107	15	1	2007	-57.6568	-38.4268	EPEA
118	67	EH1006	27	12	2006	-57.6838	-38.4658	EPEA
117	66	CC1206	29	11	2006	-57.6867	-38.4667	EPEA
116	65	CC0906	30	10	2006	-57.6603	-38.4805	EPEA
115	64	CC0706	5	9	2006	-57.6788	-38.4635	GEF Patagonia-EPEA
114	63	PD0306	1	9	2006	-57.6767	-38.4833	EPEA
113	62	CC0406	22	4	2006	-57.6748	-38.4533	EPEA
112	61	PD0206	10	3	2006	-57.6902	-38.4645	GEF Patagonia-EPEA
111	60	CC0206	15	2	2006	-57.6857	-38.4665	EPEA
110	59	CC1005	22	11	2005	-57.6880	-38.4833	EPEA
109	58	CC0905	28	10	2005	-57.6702	-38.5000	EPEA
108	57	PD0105	8	10	2005	-57.6740	-38.4320	GEF Patagonia-EPEA
107	56	CC0705	15	9	2005	-57.6667	-38.4947	EPEA
106	55	CC0505	17	8	2005	-57.6693	-38.4985	EPEA
105	54	CC0405	1	7	2005	-57.6872	-38.4662	EPEA
104	53	CC0305	22	3	2005	-57.6828	-38.4607	EPEA
103	52	CC0105	4	3	2005	-57.6787	-38.4580	EPEA
102	51	CC1904	27	12	2004	-57.6833	-38.4658	Anchoita-EPEA
101	50	CC1704	24	9	2004	-57.6825	-38.4650	EPEA
100	49	CC1404	31	8	2004	-57.6827	-38.4700	EPEA
99	48	CC1204	21	7	2004	-57.6773	-38.4512	EPEA
98	47	CC1004	28	6	2004	-57.6667	-38.4620	EPEA
97	46	CC0804	28	5	2004	-57.6833	-38.4667	EPEA
96	45	CC0604	28	4	2004	-57.6817	-38.4650	EPEA
95	44	CC0404	25	2	2004	-57.6852	-38.4653	EPEA
94	43	CC0204	6	2	2004	-57.6863	-38.4685	EPEA
93	42	CC0104	12	1	2004	-57.6811	-38.4547	EPEA
92	41	CC1003	18	12	2003	-57.6838	-38.4644	EPEA
91	40	CC0803	3	12	2003	-57.6875	-38.4684	EPEA
90	39	CC0603	4	11	2003	-57.6757	-38.4655	EPEA
89	38	CC0503	3	10	2003	-57.6835	-38.4688	EPEA
88	37	CC0403	17	9	2003	-57.6835	-38.4667	EPEA
87	36	CC0303	2	7	2003	-57.7063	-38.4682	EPEA
86	35	CC0103	12	6	2003	-57.6733	-38.4550	EPEA
85	34	OB0303	16	5	2003	-57.6840	-38.4823	EPEA
84	33	OB0103	27	3	2003	-57.6900	-38.4783	EPEA
83	32	CC1302	13	9	2002	-57.6952	-38.4818	EPEA
82	31	CC1102	15	8	2002	-57.6957	-38.4668	EPEA

N_EPEA	N_DiPlaMCC	Campaña	Día	Mes	Año	Longitud	Latitud	Proyecto
81	30	CC0902	28	6	2002	-57.7032	-38.4638	EPEA
80	29	CC0702	3	5	2002	-57.7062	-38.4717	EPEA
79	28	CC0602	12	4	2002	-57.6952	-38.4667	EPEA
78	27	CC0402	13	3	2002	-57.6918	-38.4727	EPEA
77	26	CC0302	26	2	2002	-57.6887	-38.4673	EPEA
76	25	CC0102	30	1	2002	-57.6968	-38.4668	EPEA
75	24	CC1001	12	12	2001	-57.7115	-38.4858	EPEA
74	23	OB1201	30	10	2001	-57.7168	-38.4293	Anchoita-EPEA
73	22	EH0501	6	6	2001	-57.6832	-38.4668	EPEA
72	21	CC0901	10	4	2001	-57.6967	-38.4612	EPEA
71	20	CC0701	15	3	2001	-57.6961	-38.4668	EPEA
70	19	CC0501	17	2	2001	-57.6902	-38.4542	EPEA
69	18	CC0301	29	1	2001	-57.7008	-38.4751	EPEA
68	17	CC0101	9	1	2001	-57.7132	-38.4733	EPEA
67	16	CC3800	14	12	2000	-57.7068	-38.4753	EPEA
66	15	CC3700	1	12	2000	-57.6968	-38.4634	EPEA
65	14	CC3400	17	11	2000	-57.7190	-38.4668	EPEA
64	13	CC3200	3	11	2000	-57.7023	-38.3863	EPEA
63	12	CC2900	18	10	2000	-57.6991	-38.4673	EPEA
62	11	CC2600	28	9	2000	-57.7073	-38.4768	EPEA
61	10	OB0900	8	9	2000	-57.6835	-38.4502	EPEA
60	9	CC2200	8	8	2000	-57.7008	-38.4668	EPEA
59	8	CC1900	14	7	2000	-57.7015	-38.4690	EPEA
58	7	CC1700	7	6	2000	-57.6995	-38.4668	EPEA
57	6	CC1500	24	5	2000	-57.7035	-38.4645	EPEA
56	5	CC1300	10	5	2000	-57.7035	-38.4849	EPEA
55	4	CC1100	25	4	2000	-57.7164	-38.4631	EPEA
54	3	CC0900	29	3	2000	-57.6992	-38.4748	EPEA
53	2	CC0700	9	3	2000	-57.7164	-38.4560	EPEA
52	1	CC0400	3	2	2000	-57.7085	-38.4708	EPEA
51	0	CC1099	11	8	1999	-57.6797	-38.4582	EPEA Marea Roja III/99
50	0	CC0699	31	5	1999	-57.6823	-38.4738	EPEA Marea Roja II/99
49	0	CC0499	26	2	1999	-57.6982	-38.4607	EPEA Mara Roja I/99
48	0	CC1998	17	12	1998	-57.7	-38.4517	EPEA Mara Roja IX/98
47	0	CC1598	3	11	1998	-57.6870	-38.4843	EPEA Mara Roja VIII/98
46	0	CC1298	12	9	1998	-57.7040	-38.4655	EPEA Mara Roja VII/98
45	0	CC0998	5	8	1998	-57.6847	-38.4617	EPEA Mara Roja VI/98
44	0	CC0898	22	6	1998	-57.6880	-38.4647	EPEA Mara Roja V/98
43	0	CC0798	20	5	1998	-57.6517	-38.4630	EPEA Marea Roja IV/98
42	0	CC0698	22	4	1998	-57.7547	-38.5085	EPEA Marea Roja III/98
41	0	CC0498	18	3	1998	-57.6717	-38.5032	EPEA Marea Roja II/98
40	0	CC0298	17	2	1998	-57.6990	-38.4645	EPEA Marea Roja I/98
39	0	CC1397	13	11	1997	-57.6992	-38.4645	EPEA Marea Roja IV/97
38	0	CC1197	31	10	1997	-57.6983	-38.4650	EPEA Marea Roja III/97
37	0	CC1097	3	10	1997	-57.7008	-38.4670	EPEA Marea Roja II/97
36	0	CC0997	12	9	1997	-57.7000	-38.4667	EPEA Marea Roja I/97
35	0	EH0897	18	6	1997	-57.6848	-38.4307	Polaca-EPEA
34	0	EH0697	31	5	1997	-57.6945	-38.4853	Merluza-EPEA
33	0	CC0996	17	12	1996	-57.6800	-38.4633	Marea Roja-EPEA
32	0	EH1696	4	12	1996	-57.6833	-38.4667	Merluza-EPEA
31	0	EH1596	20	11	1996	-57.5838	-38.4332	Especies Costeras-EPEA
30	0	EH1496	25	10	1996	-57.5873	-38.4945	Anchoita-EPEA
29	0	OB1196	1	10	1996	-57.6828	-38.4608	Especies Costeras-EPEA
28	0	EH1396	24	9	1996	-57.5948	-38.4338	Polaca-EPEA
27	0	CC0696	4	9	1996	-57.6950	-38.4633	EPEA
26	0	EH1196	14	8	1996	-57.5778	-38.4343	Merluza-EPEA
25	0	OB0896	8	7	1996	-57.7137	-38.4630	Merluza-EPEA
24	0	EH0196	5	1	1996	-57.6867	-38.4718	Merluza-EPEA
23	0	EH0995	13	12	1995	-57.6823	-38.4662	Merluza-EPEA
22	0	OB1195	21	10	1995	-57.5820	-38.4275	Anchoita-EPEA
21	0	EH0695	28	9	1995	-57.8350	-38.5067	Especies Costeras-EPEA
20	0	EH0695	16	8	1995	-57.8367	-38.5150	Especies Costeras-EPEA
19	0	EH0595	25	7	1995	-57.5912	-38.5320	Langostino-EPEA
18	0	OB0895	31	7	1995	-57.6802	-38.4510	EPEA
17	0	EH0495	24	7	1995	-57.5867	-38.5333	Especies Costeras-EPEA
16	0	OB0695	29	4	1995	-57.6837	-38.4668	Langostino-EPEA
15	0	OB0595	15	4	1995	-57.6800	-38.4817	Merluza-EPEA

N_EPEA	N_DiPlaMCC	Campaña	Día	Mes	Año	Longitud	Latitud	Proyecto
14	0	OB0495	27	3	1995	-57.6751	-38.4668	Especies Australes-EPEA
13	0	EH0195	3	1	1995	-57.4903	-38.3835	Langostino-EPEA
12	0	OB1194	12	12	1994	-57.6930	-38.4720	Biología Reproductiva-EPEA
11	0	OB0994	25	11	1994	-57.6883	-38.4682	Especies Australes-EPEA
10	0	EH1394	9	11	1994	-57.6845	-38.4677	Especies Costeras-EPEA
9	0	EH1294	27	10	1994	-57.7000	-38.4667	EPEA
8	0	EH1194	20	10	1994	-57.7058	-38.4762	EPEA
7	0	OB0894	18	10	1994	-57.6667	-38.4583	Anchoita-EPEA
6	0	OB0794	5	9	1994	-57.6693	-38.4622	Polaca-EPEA
5	0	EH0894	11	8	1994	-57.6853	-38.4705	Merluza-EPEA
4	0	EH0894	27	7	1994	-57.6982	-38.4702	Merluza-EPEA
3	0	EH0694	12	6	1994	-57.6833	-38.4833	Merluza-EPEA
2	0	EH0594	30	5	1994	-57.6896	-38.4678	Anchoita-EPEA
1	0	EH0394	6	5	1994	-57.6773	-38.4597	Merluza-EPEA

3.5.2. Planilla "Abordo" soporte papel.

CAMPAÑA		PROYECTO	ESTACIÓ N GRAL.	ESTACIÓN PROYECTO	FECHA LOCAL	FECHA GMT	HORA LOCAL	HORA GMT	LATITUD	LONGITUD	HOJA Nº								
		DiPlaMCC		EPEA															
PROF. (m) ESTACION	SST (°C) (CDT/ Tsal)	SSS (CDT/ Tsal)	ESTADO DEL TIEMPO	COBERTURA DE NUBES	VIENTO		MAR	PRESIÓN ATM.	TEMP. AIRE (°C)	IRRADIANCIA									
					DIRECC.	VELOC. (Nudos)				EZ (PUV)	EO								
NISKIN	PROF. (m)	RÓTULO	OXIG	pH	ATCT	NUTR	CDOM	PP	ABSO (ml)	CLAT (ml)	CLAS (ml)	HPLC (ml)	FITOPLANCTON			BACTERIOPL		REDES	
													FITO (cuanti)	CITO (ml)	MOLE (ml)	BBIO (ml)	BDIV (ml)		FITO (25 µm cualitativo)
		A-1																	
		A-2																	
		B-1																	
		B-2																	
		C-1																	
		C-2																	
		D-1																	
		D-2																	
		E-1																	
		E-2																	
		F-1																	
		F-2																	
		Q-1																	

3.5.3. Planilla "Abordo" soporte digital.

Campaña	EH0114	Proyecto	DIPiMCC																	
Última modificaci	9/29/15	a cargo de:	GR																	
Nota	Encargado de planilla gral.:																			
Datos faltantes	Cuando no se toma muestra o no existe dato se usa el número "bandera"= 9999.																			
Campania	Indicar el código oficial de campaña, el que se usará en el resto del manejo de los datos.																			
Est_gral	Colocar el número de estación general siguiendo el formato "EGxxx".																			
Est_proy	En cuatro caracteres identificar la estación correspondiente. Ej. EPEA, CT01,UY05,etc.																			
Dia_local	dia del mes según hora local																			
Mes_local	mes del año según hora local																			
Anio_local	año según hora local																			
Dia_GMT	dia del mes según hora GMT																			
Mes_GMT	mes del año según hora GMT																			
Anio_GMT	año según hora GMT																			
Hora_GMT	hora GMT de inicio de estación																			
Min_GMT	los minutos de las horas GMT de inicio de estación																			
Lat_decimal	Latitud en decimales. Proviene de la planilla de abordo de OCEANOGRAFIA, expresada en grados y min; se transforma a decimal (hoja aparte) y se copia los valores. Ej.: 38.4705																			
Lon_decimal	Longitud en decimales. Proviene de la planilla de abordo de OCEANOGRAFIA, expresada en grados y min; se transforma a decimal (hoja aparte) y se copia los valores. Ej.: 57.68741																			
Z_est	Profundidad de la estación, expresado en metros (m), con 1 decimal. Proviene del Z-ini de la planilla de a bordo de OCEANOGRAFIA (que se copia a la planilla de abordo). Ej.: 45.000																			
Replica	Indicar el código de réplica, tal cual en el rótulo de la etiqueta. Ej: A-1,A-2,B-1,B-2...																			
Prof_mues	Profundidad de muestreo pedida, expresado en metros (m), con 1 decimal Ej.: 45.0																			
OXIG	Muestras para Oxígeno disuelto [Yes=1, No=9999]																			
CDOM	Muestras para CDOM [Yes=1; No=9999]																			
ABSO	Volumen de agua de mar filtrado																			
...	...																			
OB0214	EG156	EPEA	dd	mm	yyyy	dd	mm	yyyy	hh	mm	nn.nnn	nn.nnn	zzz.z	A-1	zzz.z	1 6 9999	1 6 9999	ml	ml	
Campania	Est_gral	Est_proy	Dia_local	Mes_local	Anio_local	Dia_GMT	Mes_GMT	Anio_GMT	Hora_GMT	Min_GMT	Lat_decimal	Lon_decimal	Z_est	Replica	Prof_mues	OXIG	CDOM	ABSO	CL	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	A-1	0	9999	9999	560	56	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	A-2	0	9999	9999	9999	99	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	B-1	5	9999	9999	560	56	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	B-2	5	9999	9999	9999	99	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	C-1	25	9999	9999	9999	56	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	C-2	25	9999	9999	9999	99	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	D-1	41	9999	9999	560	56	
155_104_EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	D-2	41	9999	9999	9999	99	

3.5.4. Planilla de datos finales.

Campaña	EH0114	Proyec	DIPiMCC																	
Última modi	6/22/17	a cargo de:	GR																	
Nota	Se pegaron datos de TEMP y SALI. Se borraron filas O.																			
Datos faltantes	Cuando no se toma muestra o no existe dato se usa el número "bandera"= 9999.																			
Campania	Indicar el código oficial de campaña, el que se usará en el resto del manejo de los datos.																			
Est_gral	Colocar el número de estación general siguiendo el formato "EGxxx".																			
Est_proy	En cuatro caracteres identificar la estación correspondiente. Ej. EPEA, CT01,UY05,etc.																			
Dia_local	dia del mes según hora local																			
Mes_local	mes del año según hora local																			
Anio_local	año según hora local																			
Dia_GMT	dia del mes según hora GMT																			
Mes_GMT	mes del año según hora GMT																			
Anio_GMT	año según hora GMT																			
Hora_GMT	hora GMT de inicio de estación																			
Min_GMT	los minutos de las horas GMT de inicio de estación																			
Lat_decimal	Latitud en decimales. Proviene de la planilla de abordo de OCEANOGRAFIA, expresada en grados y min; se transforma a decimal (hoja aparte) y se copia los valores. Ej.: 38.4705																			
Lon_decimal	Longitud en decimales. Proviene de la planilla de abordo de OCEANOGRAFIA, expresada en grados y min; se transforma a decimal (hoja aparte) y se copia los valores. Ej.: 57.68741																			
Z_est	Profundidad de la estación, expresado en metros (m), con 1 decimal. Proviene del Z-ini de la planilla de a bordo de OCEANOGRAFIA (que se copia a la planilla de abordo). Ej.: 45.000																			
Replica	Indicar el código de réplica final: A, B, C, D... Para profundidades. O se refiere a los blancos.																			
Prof_mues	Profundidad de muestreo pedida, expresado en metros (m), con 1 decimal Ej.: 45.0																			
TEMP	Temperatura en unidades de grados centígrados, obtenida del CTD. Se asigna a 0 m el valor de la mínima profundidad registrada (1m , 2 m, 3m...)																			
SALI	Salinidad, en unidades prácticas de salinidad, obtenida del CTD. Se asigna a 0 m el valor de la mínima profundidad registrada (1m , 2 m, 3m...)																			
CLAT	Concentración de clorofila a de la fracción total en mg/m-3. Proviene directamente de archivos de Daniel Cucchi o Carla Berghoff.																			
CLAS	Concentración de clorofila a de la fracción menor a 5 micrones en mg/m-3. Proviene directamente de archivos de Daniel Cucchi o Carla Berghoff.																			
Anotaciones	Todo lo que se detalla en anotaciones varias y otros comentarios que aclaren lo indicado en las distintas columnas. Asimismo incluye alguna información accesoria respecto del estado del tiempo tal como si lo vivi																			
OB0214	EG156	EPEA	dd	mm	yyyy	dd	mm	yyyy	hh	mm	nn.nnn	nn.nnn	zzz.z	A-1	zzz.z	°C	UPS	mg/m-3	mg/m-3	
Campania	Est_gral	Est_proy	Dia_local	Mes_local	Anio_local	Dia_GMT	Mes_GMT	Anio_GMT	Hora_GMT	Min_GMT	Lat_decimal	Lon_decimal	Z_est	Replica	Prof_mues	TEMP	SALI	CLAT	CLAS	An
EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	A	0	19,9315	33,9485	0,687	9999	Ter
EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	B	5	19,9351	33,9589	1,682	9999	999
EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	C	25	19,7506	33,9642	1,049	9999	999
EH0114	EG001	EPEA	16	01	2014	17	01	2014	02	07	-38,5015	-57,65717	45	D	41	14,6746	33,8611	0,659	9999	999

3.5.5. Planillas de trabajo para la transformación de archivos de espectros de absorción.

Planilla de trabajo 1

Campania	Est_gral	Est_proy	Replica	Prof_mues	ABSO	Ncamp	Nabt	Nabd
CC0400	EG019	EPEA	Q-1	5	300	1	1	1
CC0400	EG019	EPEA	A-1	0	300	1	2	2
CC0400	EG019	EPEA	B-1	2	300	1	3	3
CC0400	EG019	EPEA	C-1	5	300	1	4	4
CC0400	EG019	EPEA	D-1	10	300	1	5	5
CC0400	EG019	EPEA	E-1	23	300	1	6	6
CC0400	EG019	EPEA	F-1	30	300	1	7	7

Planilla de trabajo 2

Campania	Est_gral	Est_proy	Replica	Prof_mues	ABSO	Ncamp	Nabt	Nabd	FilesRP	FilesRD
052_001_CC0400	EG019	EPEA	Q-1	5	300	1	1	1	cc1abt1.txt	cc1abd1.txt
052_001_CC0400	EG019	EPEA	A-1	0	300	1	2	2	cc1abt2.txt	cc1abd2.txt
052_001_CC0400	EG019	EPEA	B-1	2	300	1	3	3	cc1abt3.txt	cc1abd3.txt
052_001_CC0400	EG019	EPEA	C-1	5	300	1	4	4	cc1abt4.txt	cc1abd4.txt
052_001_CC0400	EG019	EPEA	D-1	10	300	1	5	5	cc1abt5.txt	cc1abd5.txt
052_001_CC0400	EG019	EPEA	E-1	23	300	1	6	6	cc1abt6.txt	cc1abd6.txt
052_001_CC0400	EG019	EPEA	F-1	30	300	1	7	7	cc1abt7.txt	cc1abd7.txt

Planilla de trabajo 3 (traspuesta).

Campania	052_001_CC0400	052_001_CC0400
Est_gral	EG019	EG019
Est_proy	EPEA	EPEA
Replica	Q-1	A-1
Prof_mues	005m	000m
ABSO	300	300
FilesRP	cc1abt1.txt	cc1abt2.txt
FilesRD	cc1abd1.txt	cc1abd2.txt
N_EPEA	52	52
N_DIPL	1	1
FilesINTRP	INT-cc1abt1.txt	INT-cc1abt2.txt
FilesINTRD	INT-cc1abd1.txt	INT-cc1abd2.txt
FilenameDP	052_001_CC0400_EG019_EPEA_005m_DP_Q-1	052_001_CC0400_EG019_EPEA_000m_DP_A-1
FilenameDD	052_001_CC0400_EG019_EPEA_005m_DD_Q-1	052_001_CC0400_EG019_EPEA_000m_DD_A-1
FilenameAP	052_001_CC0400_EG019_EPEA_005m_AP_Q-1	052_001_CC0400_EG019_EPEA_000m_AP_A-1
FilenameAD	052_001_CC0400_EG019_EPEA_005m_AP_Q-1	052_001_CC0400_EG019_EPEA_000m_AP_A-1
FilenameAF	052_001_CC0400_EG019_EPEA_005m_AF_Q	052_001_CC0400_EG019_EPEA_000m_AF_A
FilenameAE	052_001_CC0400_EG019_EPEA_005m_AE_Q	052_001_CC0400_EG019_EPEA_000m_AE_A

4 Variabilidad de las propiedades bio-ópticas en la serie temporal EPEA

4.1. Introducción

4.1.1. Características hidrográficas en la EPEA

La estación EPEA, como se adelantó en el Capítulo 1, está ubicada al norte de la plataforma continental argentina (NACS 34,0° S – 41,0° S), a 13,5 millas náuticas de la costa y cerca de la isobata de 50 m. La EPEA se caracteriza por un régimen templado, con temperaturas anuales en la superficie del mar que oscilan entre 10°C y 21°C y valores de salinidad que varían de 33,5 a 34,1. Las aguas de la estación EPEA son el resultado del encuentro de diferentes masas de agua, modificadas por el drenaje continental y por su interacción con la atmósfera. Su régimen oceanográfico se describe como la transición entre las aguas costeras de alta salinidad y las aguas de la plataforma media (Auaud y Martos, 2012). Esporádicamente el sitio puede recibir aguas menos saladas del norte, influenciadas por el Río de La Plata, llevando la salinidad a menos de 31,0 (aguas costeras de baja salinidad), particularmente en verano cuando la pluma del Río de La Plata alcanza su máximo de extensión hacia el sur (Carreto *et al.*, 1995, Guerrero y Piola, 1997). Estas características hacen que esta estación sea altamente dinámica hidrográficamente. La columna de agua de la EPEA se caracteriza por un ciclo de mezcla y estratificación que es impulsado principalmente por la pérdida de calor a medida que avanza el invierno y el calentamiento durante la primavera y el verano (Guerrero y Piola 1997). La comunidad de fitoplancton alcanza su máxima biomasa durante el invierno, dominada principalmente por diatomeas microplanctónicas (Negri y Silva, 2011). Un estudio detallado de la comunidad del ultrafitoplancton (fracción del fitoplancton menor a los 5 µm de diámetro) mostró que en la EPEA esta fracción contribuye en promedio el 30% de la clorofila-*a* total, alcanzando más del 80% en el período de primavera tardía-verano, haciendo la mayor contribución a biomasa total de fitoplancton en esta temporada (Silva *et al.*, 2009).

Las variaciones estacionales que ocurren en el ambiente en un lugar dado debidos al ciclo de radiación solar incidente y cambios en los vientos determinan el grado de mezcla de la columna de agua, y por lo tanto la distribución vertical de los componentes presentes en la misma. Esto a su vez condiciona la composición y estado fisiológico del fitoplancton (Margalef,

1978, Platt *et al.*, 2005), ya que la luz (desde la superficie hacia profundidad) y la concentración de nutrientes (normalmente en dirección opuesta desde profundidad hacia la superficie) son los dos factores de primer orden que influyen sobre el crecimiento del fitoplancton. Las propiedades ópticas inherentes (definidas también en el Capítulo 1) así como los coeficientes de absorción de los componentes ópticamente activos se ven afectadas por este ciclo oceanográfico.

4.2. Objetivo

El objetivo principal de esta capítulo es realizar una caracterización de la variabilidad anual e interanual de las propiedades bio-ópticas determinadas *in situ* en la serie temporal EPEA, con el fin de conocer sus patrones de variación estacionales y evaluar los posibles forzantes ambientales que expliquen estos patrones.

4.3. Materiales y Métodos

4.3.1. Muestreo

Se han realizado un total de 166 visitas a la estación EPEA entre 1994 y 2016 (Capítulo 3). Las visitas a la estación se realizaron muchas veces como parte de campañas de otros proyectos (EPEAs “oportunistas”), realizándose en estos casos un muestreo mínimo de variables, la mayoría de ellos sólo de CTD, clorofila y fitoplancton. La proporción de muestreos oportunistas representa casi el 30% del total de visitas a la EPEA entre 1994 y 2016 (Figura 4.1).

La EPEA ha sido visitada por 7 buques distintos entre 1994 y 2016. Un total de 88 visitas se realizaron con el BIP Cap. Cánepa, seguido en cantidad por el BIP Cap. Oca Balda (31) y el BIP Eduardo Holmberg (29). El ARA Puerto Deseado visitó la EPEA en 12 oportunidades entre 2005 y 2016. En el año 2013 se realizó una campaña en el ARA Comodoro Rivadavia con motivo de una prueba de factibilidad de uso de esta embarcación para muestreos oceanográficos y biológicos. El buque de investigación científica Aldebarán, de la Dirección Nacional de Recursos Acuáticos de Uruguay (DINARA) pasó por la EPEA en el año 2011, ocasión en la que aportó los datos de los registros de CTD a la Base Regional de Datos Oceanográficos (BaRDO) del INIDEP. A partir del año 2015 el Motovelero Oceanográfico Dr. Bernardo Houssay de la Prefectura Naval Argentina (PNA) ha prestado servicios para ir a la EPEA en 3 oportunidades y en diciembre de dicho año, se ha firmado un convenio por el cual la PNA facilitará el uso del Motovelero al INIDEP para continuar ampliando los estudios del DiPlaMCC.

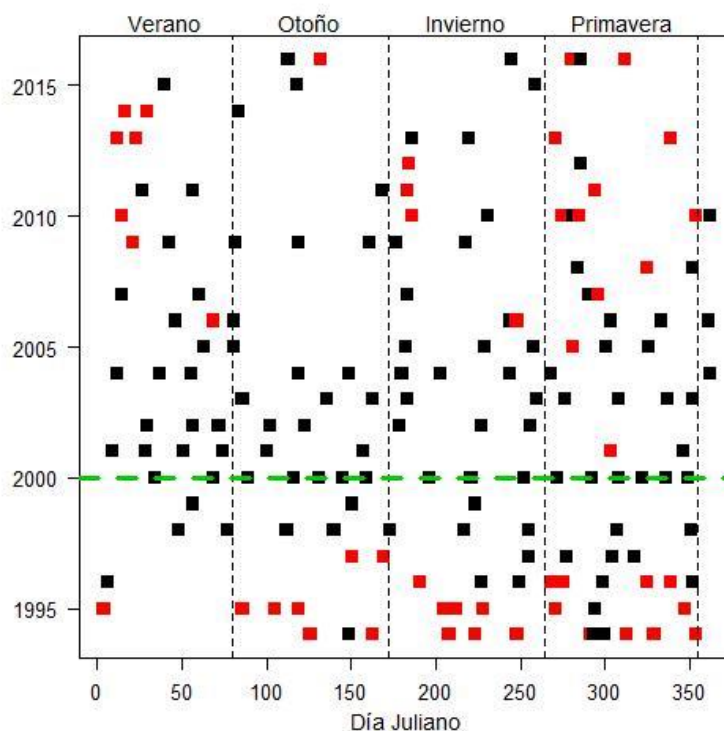


Figura 4.1. Visitas a la Estación Permanente de Estudios Ambientales (EPEA) a lo largo del año para el período 1994 - 2016. Los puntos negros corresponden a visitas en campañas propias de los proyectos Marea Roja o DiPlamCC, mientras que los puntos rojos corresponden a muestreos “oportunistas” en campañas de otros proyectos.

Las posiciones de las visitas a la EPEA que componen la serie temporal se muestra en la Figura 4.2. La dispersión en torno al punto teórico fijado puede explicarse en parte debido a que la medición de CTD se realiza, en ocasiones, luego de las maniobras de arrastre con redes de zooplancton que requieren que el barco recorra una pequeña distancia en torno a la posición objetivo. La estación 152_101_CR0313, a bordo del ARA Comodoro Rivadavia corresponde al punto más alejado de la posición teórica. En dicha oportunidad se combinaron dificultades meteorológicas y técnicas con el desarrollo de la maniobra de CTD y la navegación.

La misma secuencia de actividades es llevada a cabo en cada EPEA (Figura 4.3). En primer lugar se obtiene el perfil de penetración luminosa o irradiancia con un radiómetro sumergible, seguido por la obtención del perfil de temperatura y salinidad con una sonda CTD. Ambos equipos llevan adosados un fluorómetro para determinar fluorescencia. En base a la información brindada por estos perfiles, se deciden las profundidades a las que se realizará el muestreo: superficie, 5 m (profundidades fijas), y las profundidades a las que la irradiancia es un 50%, 25% y un 1% del valor observado en la superficie. En ocasiones en las que el perfil de fluorescencia presenta un máximo o se detecta la presencia de termoclina, también se toman muestras en dichas profundidades. Las muestras de agua en superficie se colectan con un balde, mientras que las muestras a las distintas profundidades se obtienen con botellas Niskin. Finalmente, se realizan barridos con diferentes redes de plancton para determinar la abundancia y taxonomía del fitoplancton y del zooplancton. Los métodos empleados para la

determinación de las variables analizadas a partir de las mediciones y muestras de agua utilizadas en esta tesis se detallan a continuación.

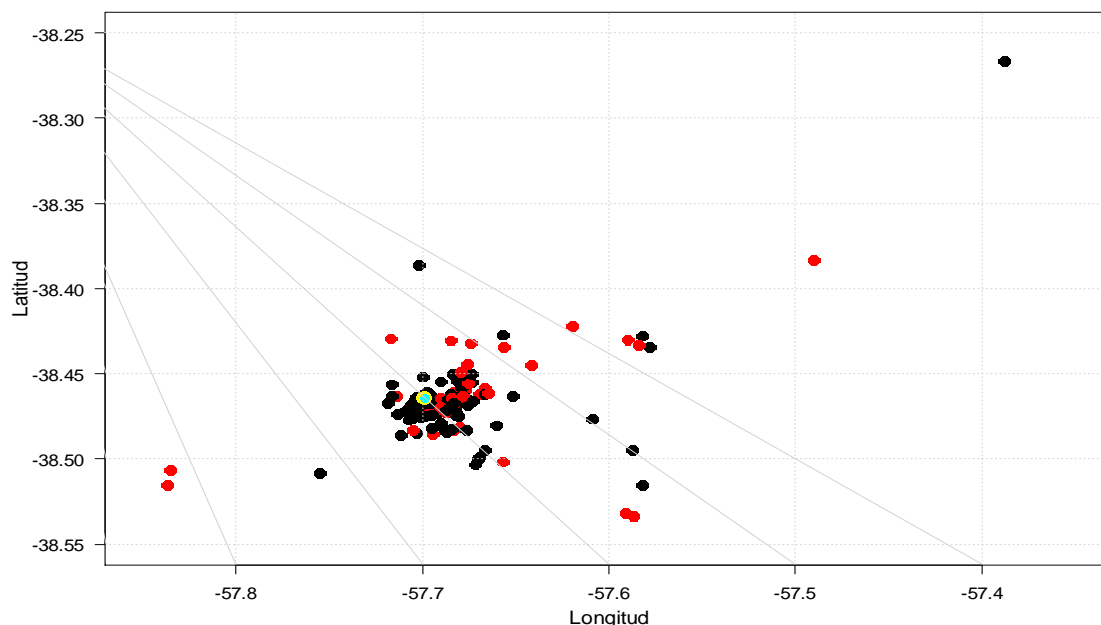


Figura 4.2. Posiciones de las visitas a la EPEA (1994-2016). Los puntos negros representan campañas propias de los proyectos Marea Roja y DiPlamCC y los rojos, los muestreos “oportunistas” en campañas de otros proyectos del INIDEP. El punto celeste es la posición teórica fijada para la EPEA (38°28’ S – 57°41’ O).

4.3.2. Obtención de perfiles de irradiancia

Se utilizó un radiómetro sumergible (PUV-500/510B Biospherical Instrument) mediante el cual se obtuvieron registros de la irradiancia integrada entre 400-700 nm ($\mu\text{mol quanta cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$), PAR (“photosynthetically available radiation”), y la irradiancia descendente integrada entre 400-700 nm ($\mu\text{mol quanta cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$) en función de la profundidad (m). El instrumento consta de una unidad sumergible en la que se ubica el sensor que se baja manualmente largando un cable conductor unido a una computadora en la cual se visualizan los datos en tiempo real. A su vez, cuenta con una unidad de cubierta que registra en forma continua la irradiancia PAR incidente. El perfil de irradiancia descendente obtenido es luego corregido por cualquier variación registrada en la irradiancia incidente (utilizando un programa *ad hoc*).

La estimación del Z_{eu} (m) se realizó determinando en cada caso, a qué profundidad ocurrió el 1% de la irradiancia registrada en la superficie. Para esto, se escribió una función en R basada en el hecho de que es altamente improbable medir en profundidad el valor exacto equivalente al 1% del valor de irradiancia medido en superficie; por lo tanto, se estimó como Z_{eu} la profundidad en la que se registró el valor más cercano al 1% del valor de PAR registrado.

4.3.3. Obtención de perfiles de temperatura, salinidad y fluorescencia

NOTA: Los datos físicos y de concentración de clorofila *a*, se utilizan en esta tesis para complementar la información de bio-óptica, y se presentan aquí por cortesía de los colegas encargados de su estudio en el Proyecto DiPlaMCC.

En la mayoría de los casos se utilizó un CTD SeaBird SBE19, al cual se le incorporó un sensor para medir la fluorescencia en continuo. Esta maniobra estuvo a cargo del Gabinete de Oceanografía Física del INIDEP. En la mayoría de los casos, también se midió la salinidad de muestras discretas de agua con un salinómetro Autosal Guideline 8408 con las cuales se calibró la sonda CTD. Los datos de temperatura, salinidad y fluorescencia, entre otros, así como la correspondiente geo-localización son volcados en la base BaRDO (ver Capítulo 3), la cual fue consultada para obtener en formato ASCII los perfiles de CTD de la serie EPEA. Luego, en base a estos y un programa escrito *ad hoc* en lenguaje R se obtuvieron los valores de temperatura y salinidad correspondientes a cada profundidad de muestreo.

4.3.4. Cálculo de la profundidad de la capa de mezcla y de la termoclina

La estratificación física en la EPEA está dada principalmente por el calentamiento de la capa superficial, razón por la cual aquí se usó la termoclina como *proxy* de la capa de mezcla. Se estimó la profundidad de la termoclina como la profundidad del máximo de la primera derivada del perfil de temperatura, siempre que este valor fuera mayor a un umbral de 0.18 (para evitar tomar cualquier pequeño ruido de la señal) y se tomó como medida de la fuerza de la misma al valor dZ/dT .

4.3.5. Concentración de clorofila-*a*

Para la obtención de las muestras de clorofila-*a*, se tomaron muestras de agua de superficie utilizando un balde plástico atado con cabo, evitando el contacto con el casco del barco en todo momento. Se filtró un volumen determinado (usualmente alrededor de 250 ml) de agua de mar sobre filtros de fibra de vidrio tipo GFF de 0,7 μm de diámetro. Los filtros fueron conservados en nitrógeno líquido (-196°C) a bordo y luego almacenados en un ultrafreezer (-80°C) en el laboratorio hasta el momento de su análisis por el método de fluorimetría. Entre 2000 y 2005 se siguió el método de Holm-Hansen *et al.* (1965), y a partir del año 2006 este método fue modificado de acuerdo a Lutz *et al.* (2010). La modificación principal consistió en cambiar el solvente de extracción de acetona 90% por metanol 100%; se ha demostrado que el metanol es más eficiente (en algunos casos $> 30\%$) en extraer la clorofila de muestras con células pequeñas de paredes celulares gruesas (Wright *et al.*, 1997), las cuales suelen predominar en la EPEA en épocas de verano (Silva *et al.*, 2009).

4.3.6. Determinación del espectro de absorción del material particulado

Al igual que para las muestras de clorofila, se obtuvieron muestras de agua de superficie utilizando un balde. En el barco se filtró un volumen V determinado (usualmente alrededor de 500 ml) de agua sobre filtros de fibra de vidrio GFF, los cuales fueron conservados en nitrógeno líquido hasta el arribo al laboratorio y allí transferidos a un

ultrafreezer (-80 °C) hasta el momento del análisis. Se utilizaron copas de filtración con un área efectiva de filtrado Sup de 0.000125m^2 (12 mm de diámetro) con el fin de concentrar lo más posible el material en suspensión sobre el filtro. El $a_p(\lambda)$ ($[\text{m}^{-1}]$) se determinó utilizando la técnica cuantitativa en filtro (Mitchell, 1990) usando los coeficientes de amplificación del camino óptico de Hoepffner y Sathyendranath (1992). Esta técnica consiste en recolectar en un filtro el material particulado en suspensión de una muestra de agua, determinar el espectro de absorción del material retenido en un espectrofotómetro y finalmente corregir mediante cálculos la diferencia en el camino óptico entre la muestra depositada en el filtro y la equivalente muestra en suspensión (Duysens, 1956). Luego, se siguió el método de Kishino et al. (1985) para determinar el $a_{nap}(\lambda)$. Se extrajeron los pigmentos de las células tratando los filtros con metanol 100%, se los lavó con agua de mar filtrada para devolver al medio a sus condiciones iniciales ya que el metanol precipita las sales y a continuación, se determinó nuevamente el espectro de absorción del filtro así tratado. En base a lo anterior, el cálculo del coeficiente de absorción espectral del material particulado en suspensión ($a_p(\lambda)$) se calculó primero según las ecuaciones (4.1) y (4.2):

$$a_{p,filtro}(\lambda) = 2.303 \times \left(A_p(\lambda) \times \frac{Sup}{V} \right) \quad (4.1)$$

$$a_p(\lambda) = 0.31 \times a_{p,filtro}(\lambda) + 0.57 \times \left(a_{p,filtro}(\lambda) \right)^2 \quad (4.2)$$

en donde A_p es la densidad óptica, Sup es el área efectiva de filtrado y V el volumen de agua de mar de la muestra correspondiente, y los coeficientes de la ecuación exponencial son los descritos por Hoepffner y Sathyendranath (1992). El $a_{nap}(\lambda)$ se determina de forma análoga y finalmente, sustrayendo el $a_{nap}(\lambda)$ del $a_p(\lambda)$ se obtuvo el coeficiente de absorción espectral del fitoplancton $a_{phy}(\lambda)$.

4.3.7. Determinación del espectro de absorción del material orgánico coloreado disuelto

Para obtener las muestras del material orgánico coloreado disuelto (CDOM) se tomaron muestras de agua de mar de superficie con un balde y se las guardó directamente en botellas “ultra limpias”, las cuales se mantuvieron en oscuridad a 4°C hasta llegar al laboratorio. Luego, las muestras se filtraron utilizando material de vidrio “ultra limpio” y filtros de fibra de vidrio tipo GFF pre-combustionados y se determinó el espectro de absorción del CDOM ($a_{cdom}(\lambda)$, $[\text{m}^{-1}]$) del filtrado en un espectrofotómetro utilizando cubetas de cuarzo de 10 cm de camino óptico. El término “ultra limpio” se refiere a que el material de vidrio fue lavado previamente siguiendo un estricto protocolo utilizando agua ultra pura y HCl 10%. Este método analítico, así como el procesamiento de los datos puede revisarse en el Capítulo II de esta tesis y en Ruiz *et al.* (2017).

4.3.8. Métodos gráficos y estadísticos

Los gráficos del presente capítulo se realizaron utilizando el paquete *ggplot2* para R (Wickham, 2009). En los gráficos de variabilidad en función del día de año se ajustó una “regresión sólida ponderada localmente” (Cleveland, 1979), conocida también como “curva de

LOESS". La regresión sólida ponderada localmente es un método para suavizar un diagrama de dispersión, (x_i, y_i) , $i = 1, \dots, n$, en el que el valor ajustado en x_k es el valor de un polinomio ajustado a los datos utilizando mínimos cuadrados ponderados, donde el peso para (x_i, y_i) es grande si x_i es cercano a x_k y pequeño si no lo es. La curva de LOESS permite suavizar la información visualmente sin necesidad de derivar una función.

Los análisis de *cluster* se realizaron con la función *hclust* y *kmeans* en R. Se repite el mismo procedimiento descrito en el Capítulo 2: mediante un cluster jerárquico se determina el número de grupos y luego, en base a este número se realiza un agrupamiento *kmeans*.

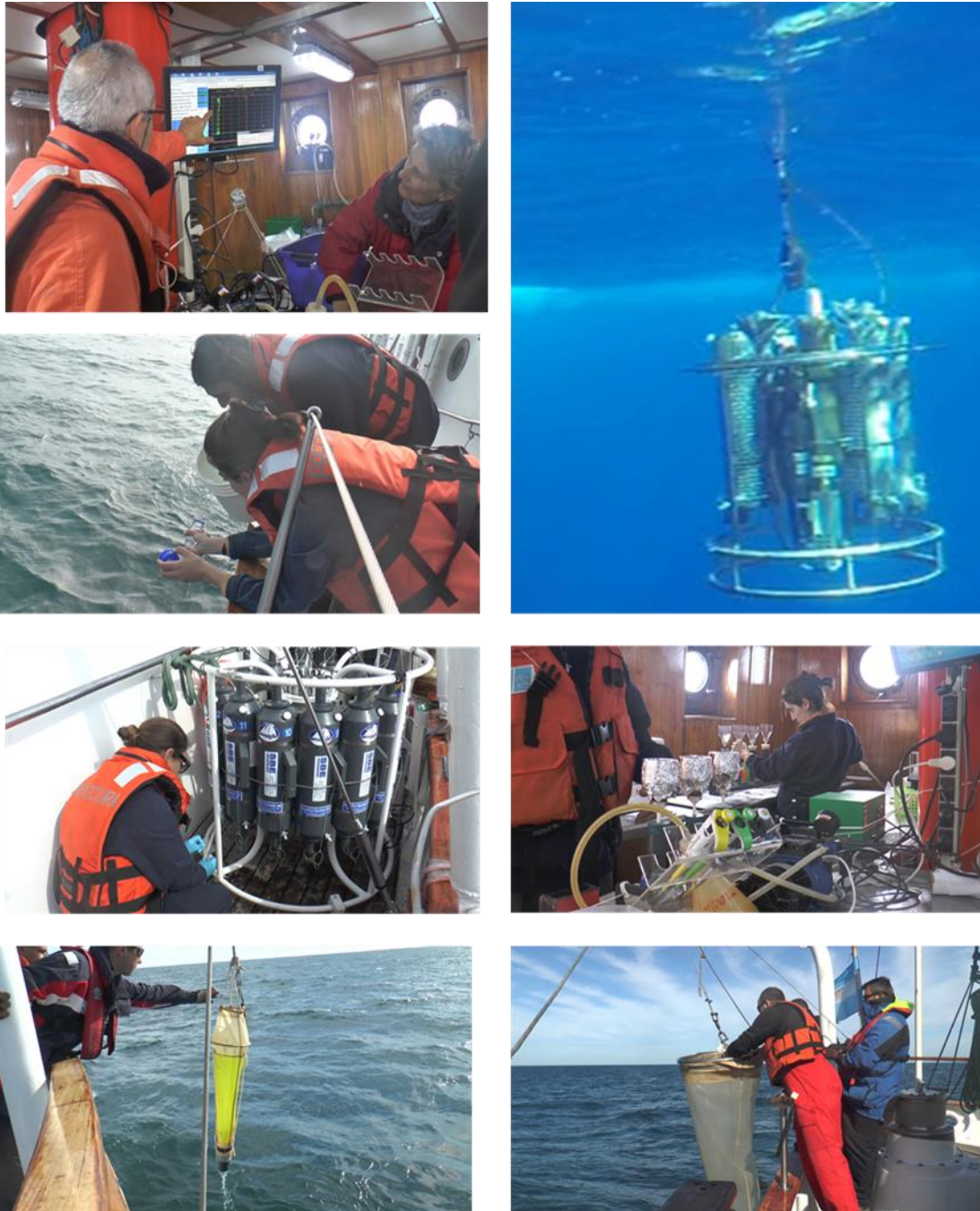


Figura 4.3. Algunos de los muestreos realizados en la estación EPEA: perfil de CTD, muestreo con balde y botellas Niskin, submuestreo de muestras de agua, filtrado en el laboratorio, y muestreo con redes de plancton.

4.4. Resultados

4.4.1. Variabilidad interanual de las condiciones ambientales

La Figura 4.4 muestra la variación de la temperatura superficial del mar (SST), la profundidad de la capa eufótica (Z_{eu}), la termoclina (m) y la fuerza de la misma en función del tiempo. Se observa en todos los casos un comportamiento cíclico, característico de latitudes medias para estas propiedades. La salinidad superficial del mar (SSS) típicamente osciló entre 33,43 y 34,24, con un valor medio 33,81, aunque en el período de estudio se han registrado en base a los datos *in situ* 5 eventos de baja salinidad en los que la SSS ha alcanzado valores de hasta 27.25. Estos eventos probablemente se hayan debido al ingreso de aguas de baja salinidad del Río de La Plata (Guerrero y Piola, 1997). La SST tuvo un valor promedio de 15,13°C y osciló entre 8,99 y 24,00°C. La profundidad máxima en la EPEA es cercana a los 48 m, variando en función de la ligera desviación de la posición de la embarcación en cada EPEA (Figura 4.2). La termoclina siguió un patrón de mezcla y estratificación estacional, siendo mayor la fuerza de la misma (valor más negativo de dT/dZ) cuanto más somera fuera la termoclina. La Z_{eu} sigue aproximadamente un ciclo inverso a la termoclina, con el valor promedio más somero en invierno (junio-julio).

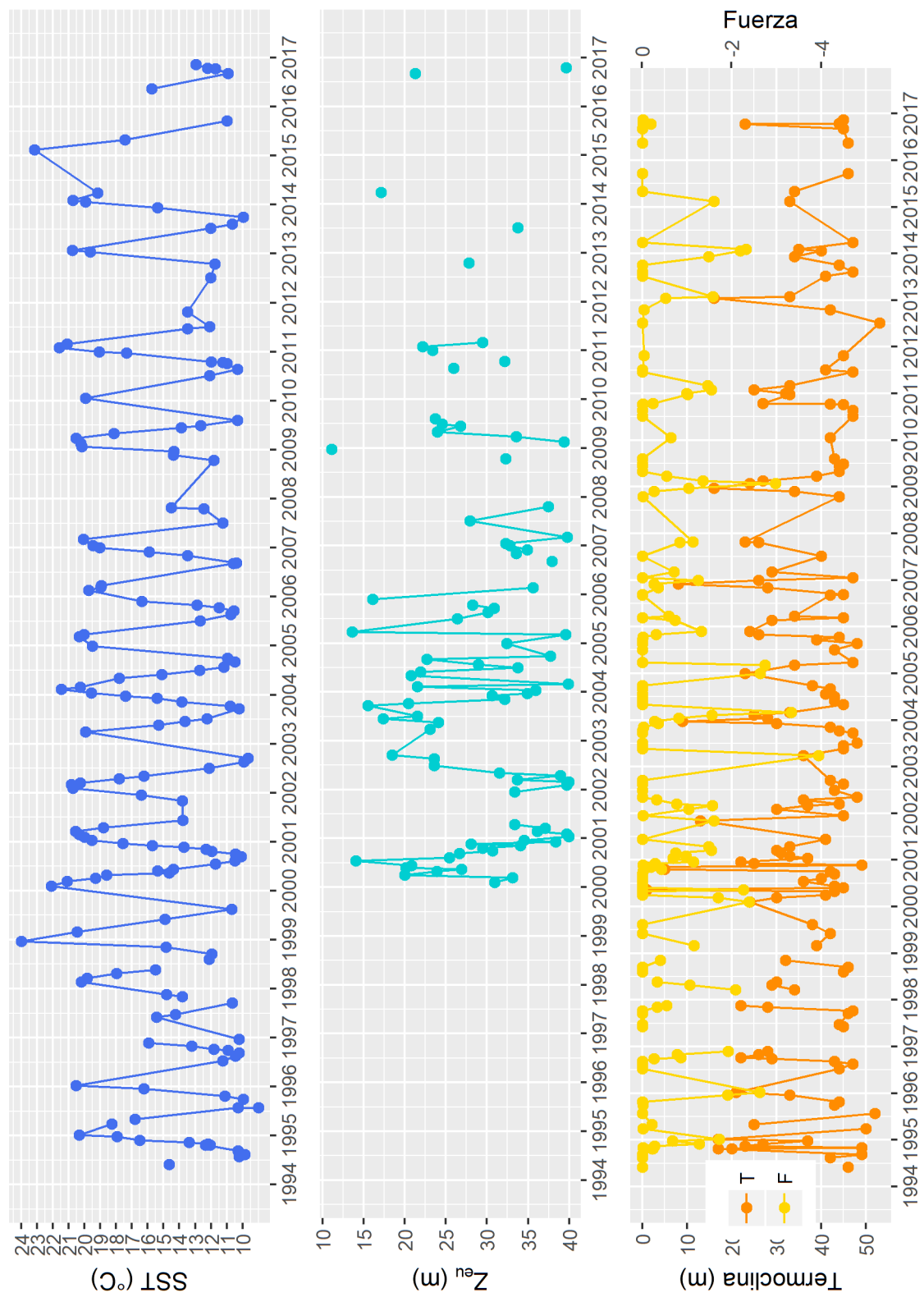


Figura 4.4. Series temporales de la SST, la Z_{eu} , la termoclina y la fuerza de la misma en base a muestras obtenidas *in situ* en la EPEA.

4.4.2. Variabilidad interanual de las propiedades bio-ópticas

De forma similar a lo descrito en la sección anterior, se muestran las series temporales de la concentración de clorofila *a in situ* ($[Cla]$) a 0 m y de los coeficientes de absorción a 443 nm de los componentes ópticamente activos a 0 m, el material particulado no algal (NAP), el fitoplancton (PHY) y el material orgánico coloreado disuelto (CDOM) en la Figura 4.5. En función del rango de valores que toma la $[Cla]$, la EPEA puede caracterizarse como un ambiente mesotrófico. Si bien no se trata aquí de forma estadística, habría una leve tendencia al aumento en la $[Cla]$ a partir del año 2005. Los coeficientes de absorción a 443 nm, en cambio, no parecen mostrar una tendencia a lo largo de los años como la clorofila, y en general la absorción del CDOM fue siempre mayor que la del NAP y el PHY a 443 nm.

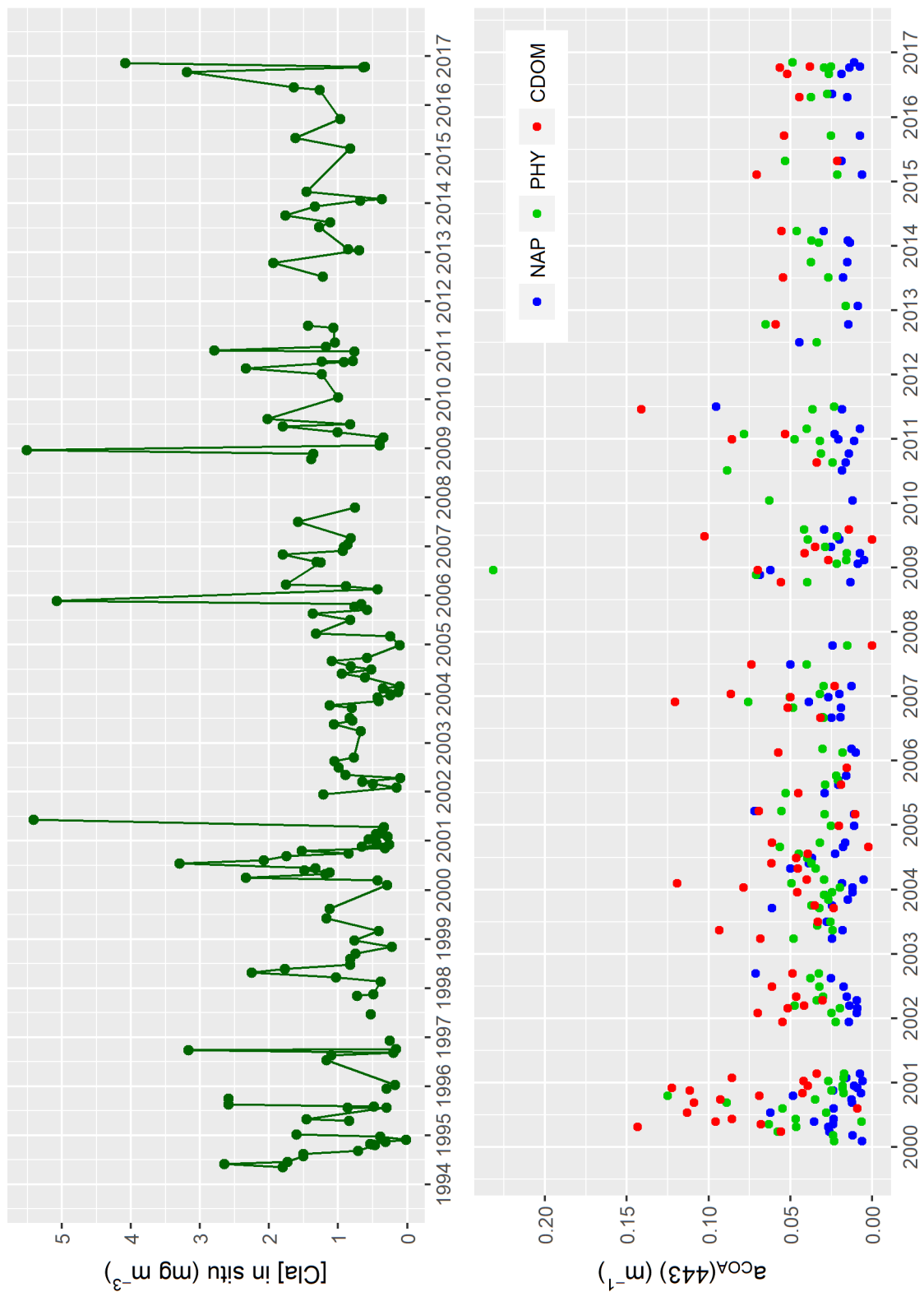


Figura 4.5. Series temporales de la concentración de clorofila *a in situ* y los coeficientes de absorción a 443 nm del NAP, PHY y CDOM en base a muestras obtenidas *in situ* en la EPEA.

4.4.3. Variabilidad estacional en las condiciones ambientales

Una forma de visualizar la existencia de patrones estacionales es graficar las magnitudes en función del día del año, de modo de superponer los datos de los distintos años. La Figura 4.6 muestra la variabilidad de las mismas variables ambientales presentadas en la Figura 4.4. La *SST* sigue un comportamiento casi sinusoidal, en el que se observa que el enfriamiento ocurre más lentamente que el calentamiento. La fase de enfriamiento comienza a fines del verano (mes de marzo, día del año = 60) y alcanza su máximo aproximadamente a principios de septiembre (día del año = 250). La termoclina alcanza los valores máximos a mediados de julio (día del año = 200), indicando que la columna está mezclada hasta el fondo, mientras que los valores más someros ocurren en diciembre y enero, indicando el período de máxima estratificación. Como era de esperar, la Z_{eu} se comporta de forma opuesta a la termoclina: la luz alcanza mayores profundidades en verano que en invierno, oscilando entre 40 y 20 m respectivamente.

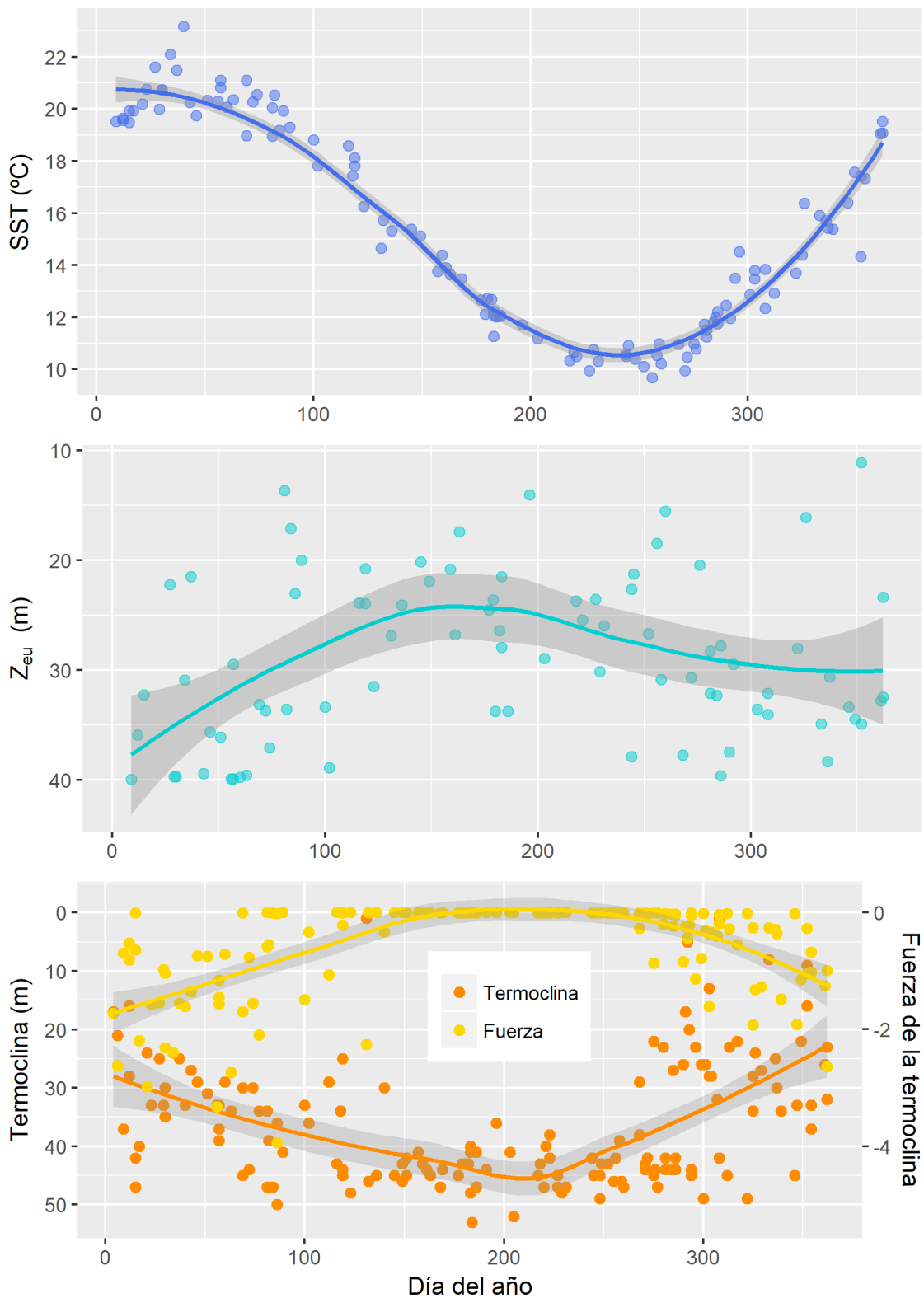


Figura 4.6. Variabilidad estacional de la SST, la Z_m , la Z_{eu} , la termoclina y la fuerza de la misma. Las líneas de tendencia corresponden a una regresión local polinómica LOESS.

4.4.4. Variabilidad estacional de las propiedades bio-ópticas

La Figura 4.7 muestra la variabilidad estacional de la $[Cla]$ *in situ* a 0 m. Los valores máximos se observan en los meses de junio y julio (día del año = 150-200). La variabilidad en los meses de verano es mayor que en los meses de invierno (día del año = 300-365).

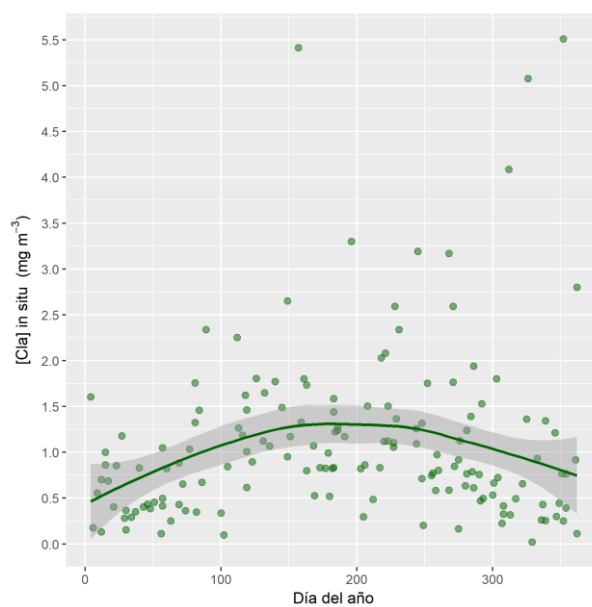


Figura 4.7. Variación estacional de la concentración de clorofila *in situ* de superficie. La curva de LOESS fue ajustada en base a los datos transformados con la función $\log(x)$ comprendidos entre ± 2 SD.

Se muestran conjuntamente los espectros de absorción del NAP, el PHY y del CDOM de superficie de la serie EPEA en el período de 2000-2016 (Figura 4.8).

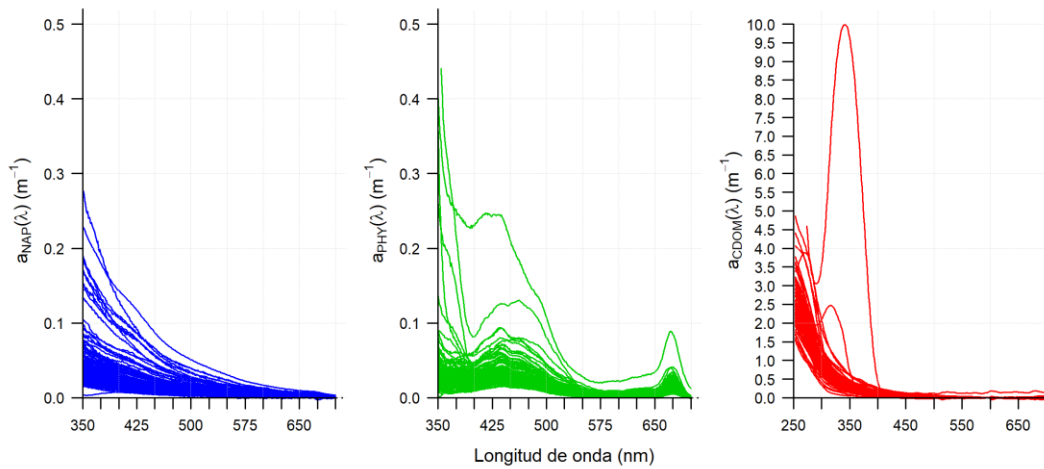


Figura 4.8. Espectros de absorción del NAP, PHY y CDOM de la serie EPEA (muestras de superficie). Notar las diferencias en la escala de ambos ejes en el $a_{cdom}(\lambda)$. Se destacan dos espectros de absorción del CDOM (EPEAs 054_003_CC0900 y 117_066_CC1206) en los que se observan “lomas” en la región UV debidos MAAs.

La variabilidad estacional de los coeficientes de absorción a 443 nm de los COA a 0 m se muestra en la Figura 4.9. Tanto el $a_p(443)$ como el $a_{nap}(443)$ presentaron los mayores valores en los meses de junio y julio (día del año 150-200). La forma del $a_{phy}(443)$ en función del día del año, en cambio, es relativamente plana, siendo muy semejante el valor medio y la dispersión a lo largo del año. El $a_{cdom}(443)$ presenta valores más altos en otoño y comienzos de verano, aunque con alta dispersión.

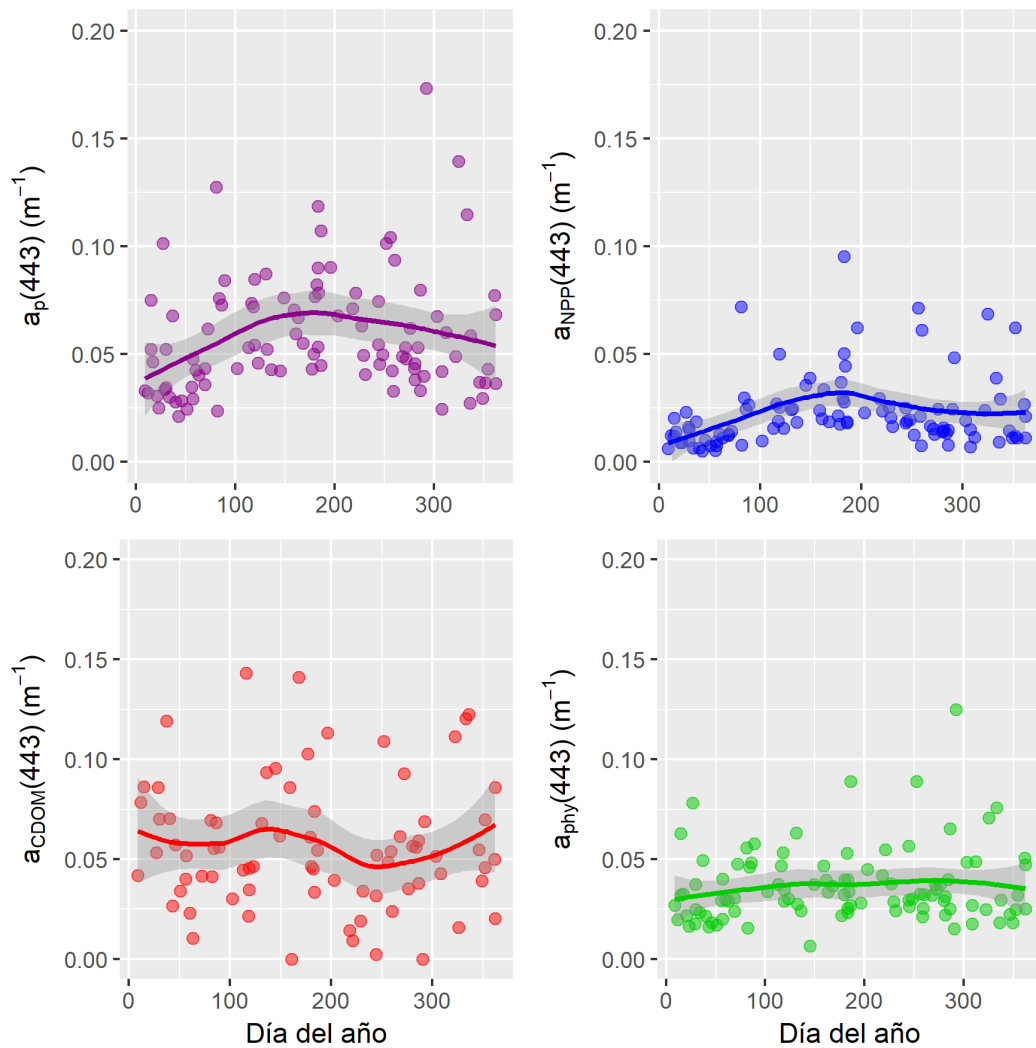


Figura 4.9. Variabilidad estacional de los coeficientes de absorción a 443 nm del material particulado total (P), el material particulado no algal (NAP), el material orgánico coloreado disuelto (CDOM) y el fitoplancton (PHY). Notar que el eje vertical del último panel fue cortado en 0.2 m^{-1} , dejando afuera el valor máximo registrado de 0.232 m^{-1} .

A fin de realizar un análisis más cuantitativo de la variabilidad de los coeficientes de absorción a 443 nm de los COA, se construyó un *boxplot* y se graficaron los $a_{COA}(443)$ como porcentaje de la absorción total en función del día del año (Figura 4.10). El *boxplot* demuestra la importancia de la magnitud de la absorción del CDOM en relación al PHY y al NAP.

El valor medio del $a_p(443)$ fue $0,062 \text{ m}^{-1}$ el cual osciló entre $0,021$ y $0,294 \text{ m}^{-1}$. El rango de variación del $a_{nap}(443)$ es $0,005$ - $0,072$, con un valor promedio de $0,023 \text{ m}^{-1}$, mientras que el valor promedio del $a_{phy}(443)$ fue $0,039$ y su rango de variación fue $0,007$ - $0,232 \text{ m}^{-1}$. El $a_{cdom}(443)$ tuvo un valor medio de $0,057 \text{ m}^{-1}$ y un rango de $0,0001$ - $0,143 \text{ m}^{-1}$. En términos de contribución a la absorción total (sin incluir la absorción del agua que es constante), el CDOM es el COA con mayor importancia durante todo el ciclo anual, presentando mayor porcentaje de contribución en verano-otoño y disminuyendo en los meses de invierno. En invierno, la contribución a la absorción del NAP aumenta. Hacia septiembre, la contribución del CDOM y del PHY son semejantes (40% aproximadamente).

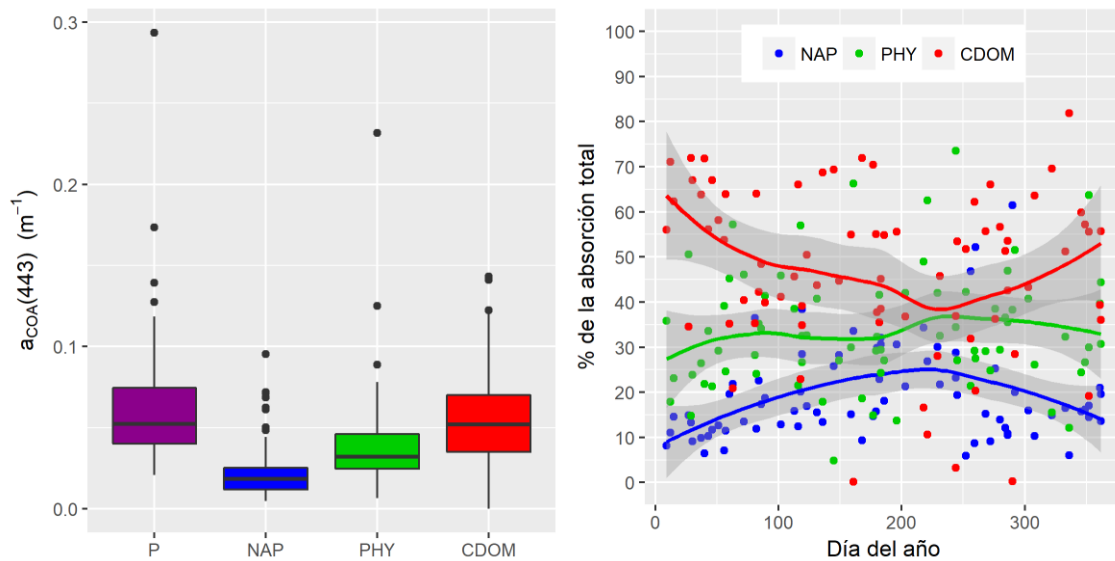


Figura 4.10. *Boxplot* de los valores de los coeficientes de absorción a 443 nm de los COA en la serie EPEA (izquierda). Gráfico de la variabilidad estacional de la contribución a la absorción total a 443 nm de los COA, expresada en porcentaje (derecha).

4.4.5. Variación estacional de los espectros de absorción del CDOM

Los espectros de CDOM obtenidos a partir de muestras de superficie en la EPEA fueron modelados con el modelo de regresión segmentada con dos puntos de quiebre descrito en el Capítulo 2. Se utilizó la Ecuación (2.6) para determinar a cuál de los grupo de formas espectrales pertenecen los espectros de CDOM de la EPEA y se encontró que todos los casos pertenecen al Grupo 1 “costero”. En la Figura 4.11 se muestran las distribuciones de los parámetros derivados del modelo SRM (*BKs* y pendientes). Aunque los *BKs* de los espectros de la serie EPEA se asemejan más al grupo “oceánico” descrito en el Capítulo 2, los valores promedio de las pendientes y las relaciones entre estos son similares al grupo “costero”. Se evaluó la variación estacional de la forma espectral del CDOM graficando los *BKs* y las pendientes en función del día del año (Figura 4.12). Los valores de los *BKs* oscilaron de forma conjunta con valores mínimos hacia mitad de año, aunque con muy alta dispersión. En cambio, no se observó ningún patrón distintivo en la variación de las pendientes a lo largo del año.

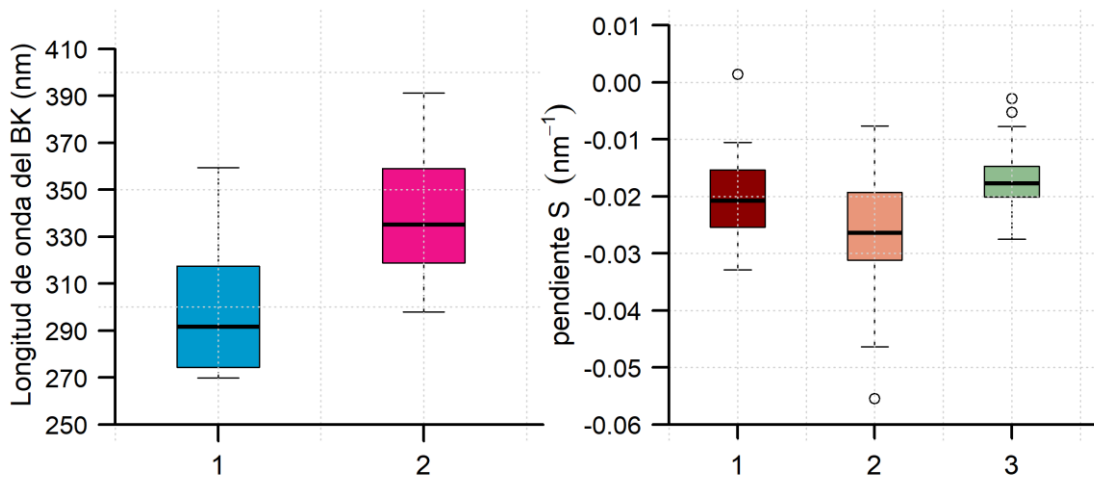


Figura 4.11. *Boxplots* de los parámetros derivados de aplicar el modelo SRM a los espectros de CDOM de superficie de la serie EPEA. Las EPEAs Nro. 054_003_CC0900 y 117_066_CC1206 no fueron incluidas en este análisis.

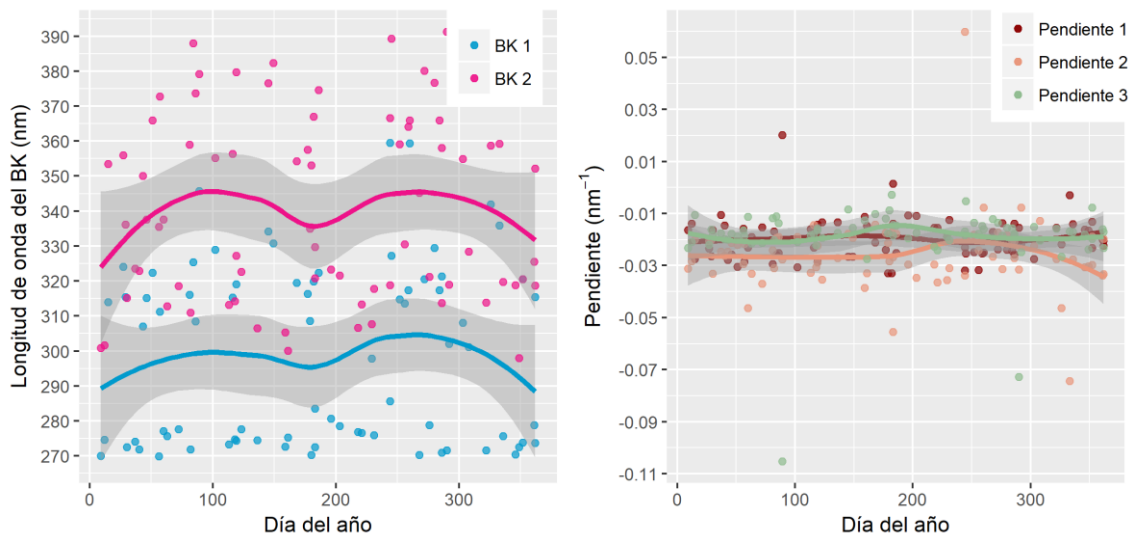


Figura 4.12. Variación de los parámetros derivados de aplicar el modelo SRM con dos puntos de quiebre aplicado a los espectros de CDOM de superficie de la serie EPEA en función del día del año.

4.4.6. Variación estacional de los espectros de absorción del fitoplancton

Con el fin de conocer si existen distintos grupos de formas de espectros del coeficiente de absorción del fitoplancton $a_{phy}(\lambda)$ en la EPEA, se realizó un análisis de *cluster en base a los* espectros normalizados a 676 nm. Se distinguieron 4 formas espectrales (Figura 4.13).

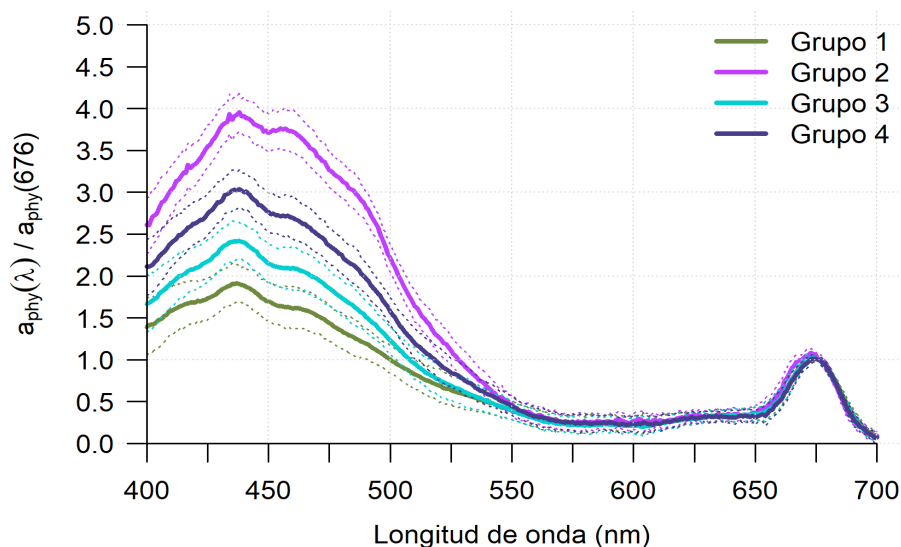


Figura 4.13. Grupos de formas espectrales del coeficiente de absorción del fitoplancton (muestras de superficie). Las líneas llenas representan el espectro medio del grupo y las punteadas ± 1 SD.

Los cuatro grupos se diferencian principalmente en la magnitud de la absorción a 443 nm, uno de los picos de máxima absorción de la clorofila *a*, en el que se suman además “colas” de absorción de otras clorofilas y en menor medida de carotenoides. El Grupo 2 presenta un “hombro” más pronunciado cercano a 460 nm, posiblemente debido a una mayor presencia de pigmentos fotoprotectores. Usualmente se utiliza el coeficiente de absorción específico del fitoplancton a 443 nm ($a_{phy}^*(443)$), en unidades de mgm^{-2}) como una medida de la eficiencia de absorción de luz del fitoplancton. Se observó que tanto el cociente $a_{phy}(443)/a_{phy}(676)$ como el $a_{phy}^*(443)$ siguen un patrón similar en función del día del año, con valores bajos en los meses de invierno y más altos, en primavera y verano (Figura 4.14).

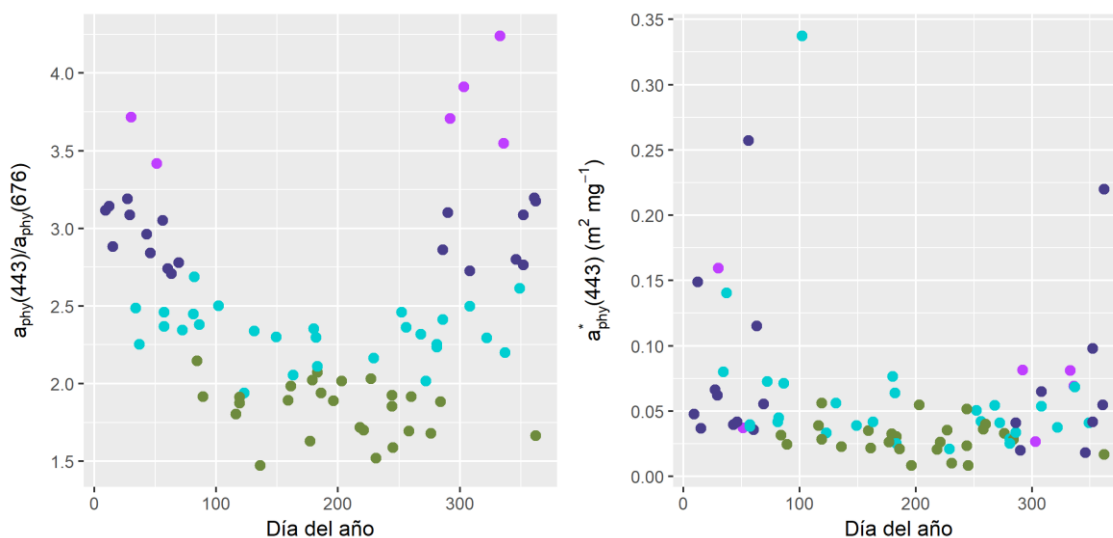


Figura 4.14. Gráficos del cociente $a_{phy}(443)/a_{phy}(676)$ y el $a_{phy}^*(443)$ en función del día del año. Los colores indican el grupo de forma espectral del fitoplancton según la Figura 4.13.

4.5. Discusión

La EPEA presenta en general un ciclo estacional propio de mares templados. Excepto para la SST , en base a las curvas LOESS ajustadas se observó mayor variabilidad en los meses de diciembre y enero que en el resto del año en el ciclo anual de las variables estudiadas.

La dinámica de la SST sigue al ciclo de luz solar, llegando a un valor máximo promedio en febrero y un mínimo en agosto. La columna de agua se encuentra completamente mezclada hasta el fondo desde el mes de mayo a septiembre, mes en el cual comienza a calentarse y a separarse una capa superficial de agua, estableciéndose una termoclina que alcanza su valor promedio más bajo en diciembre. Se observa cierto grado de desfase entre las mínimas Z_m termoclinas y las mayores Z_{eu} , lo cual sugiere que aunque el establecimiento de la termoclina es promovido por el aumento en la irradiancia, también se vería afectado por la acción de los vientos, la cual determina la alta variabilidad en su profundidad especialmente en primavera y verano.

En cuanto al ciclo estacional de los coeficientes de absorción de los COA, se encontró que en la EPEA el $a_{phy}(443)$ no tiene un patrón definido y es semejante durante todo el ciclo anual. Esto determina que la forma de la curva del $a_p(443)$ $a_p(443)$ en función del día del año esté dominada más bien por el $a_{nap}(443)$ que por el $a_{phy}(443)$. El $a_{nap}(443)$ presenta los valores más altos en invierno, probablemente como una consecuencia de la re-suspensión de material del fondo a medida que aumenta la Z_m profundidad de la termoclina (día del año 200, mes de julio, Figura 4.6). El $a_{cdom}(443)$ $a_{cdom}(443)$ presenta valores relativamente más altos en dos momentos del año fin de otoño y comienzo de verano, aunque muestra una alta variabilidad temporal.

La aplicación del modelo segmentado desarrollado en el Capítulo 2 para modelar los datos de CDOM de la EPEA demostró un buen ajuste en todos los casos. Mediante la ecuación discriminante (2.6) se clasificó a todos los espectros en el Grupo de forma espectral 1. Cuando se graficaron los parámetros resultantes del modelo (BKs y pendientes) en función de los días del año, los mismos no presentaron una marcada estacionalidad. Esto indicaría que en la EPEA la forma espectral del CDOM se mantiene relativamente constante a lo largo del año y podría denominarse "costera". Sin embargo, se observaron algunos casos excepcionales durante las campañas 054_003_CC0900 (29 de marzo de 2000) y 117_066_CC1206 (29 de noviembre de 2006), en las que se observó un pico de absorción en la región UV atribuible a MAAs. En dichas estaciones se detectaron altas abundancias de *Noctiluca scyntillians* (Negri, *com. pers.*), una especie productora de MAAs (Carreto *et al.*, 2005).

La Z_{eu} , que como es lógico está regida en primer lugar por la irradiancia incidente, también se vio influida por la variabilidad en la absorción de los COA. Si bien el CDOM es el componente que más contribuye a la absorción de luz durante todo el año en la EPEA, la variabilidad de segundo orden en la Z_{eu} guarda relación con el ciclo de absorción del NAP y con eventos especiales con el fitoplancton. El valor promedio más somero de la Z_{eu} ocurre en junio-julio en concordancia con los valores más altos de $a_{nap}(443)$, y a su vez los valores más profundos de Z_{eu} ocurren en febrero en concordancia con los valores mínimos de $a_{nap}(443)$.

La distribución estacional de la *Cla*, un *proxy* de la biomasa de fitoplancton, (sin considerar los valores extremos) presenta en superficie valores más bajos en verano-otoño y relativamente más altos hacia fin de invierno. En este sitio costero distintas comunidades del fitoplancton encuentran un ambiente propicio durante la época invernal, que responde con un ligero incremento en agosto debido al cambio en la irradiancia. Por otro lado, durante los meses de verano, la marcada termoclina (más somera) induce una disminución en las concentraciones de nutrientes (Carignan, *com. pers.*) y por lo tanto baja la biomasa de fitoplancton, en esta época del año la mayor parte del fitoplancton es de pequeño tamaño (Silva *et al.*, 2009).

Por sobre esta descripción del ciclo estacional promedio, se han observado eventos “cálidos” y “fríos”, atípicos para la época del año (Negri *et al.*, 2015). Se destacan eventos especiales con valores extremos de algunas variables; por ejemplo, en diciembre de 2008 se registró el valor máximo de *Cla* superficial (5.51 mg m^{-3}) que resultó en el valor más alto de absorción de la luz por el fitoplancton ($a_{phy}(443) = 0.232 \text{ m}^{-1}$) y el valor más somero de la capa eufótica ($Z_{eu} = 11 \text{ m}$).

5 Validación de estimaciones satelitales con datos *in situ* de concentración de clorofila-a y coeficientes de absorción

5.1. Introducción

5.1.1. Principios del sensoramiento remoto

La *teledetección*, denominada también *sensoramiento remoto* o *teleobservación*, es la ciencia por la cual se recolecta información sobre un objeto sin hacer contacto físico con el mismo. Los sensores a bordo de satélites miden la radiación electromagnética (REM) que proviene de la superficie terrestre. Esta definición engloba a un conjunto de técnicas que a menudo son referidas bajo el nombre de “observación de la Tierra” (*Earth observation*), las cuales tienen muchísimas aplicaciones tanto en el ámbito civil como en el militar.

La obtención de información sobre un objeto por sensoramiento remoto se logra detectando desde un avión o un satélite la REM emitida o reflejada por los elementos observados. El fundamento es el hecho de que los distintos elementos en la superficie terrestre tienen una forma particular de reflejar o emitir REM denominada *firma espectral*. Esta firma le es propia a cada uno de ellos y se la puede llegar a usar para diferenciarlos, y por ende, la REM reflejada o emitida por un objeto transporta información sobre el mismo y algunas de sus propiedades pueden ser determinadas mediante la detección remota de esta REM. Los satélites se encuentran a muchos kilómetros de distancia de la Tierra (>700 km) y la energía que miden corresponde a la emitida por el sistema Tierra-Atmósfera. O sea que la energía (cuya fuente es el Sol) que llega al sensor remoto es también modificada por las sustancias presentes en la atmósfera. El grado de esta modificación debe estimarse para poder obtener información de interés, o sea la que proviene de la superficie terrestre. El desarrollo de la teoría electromagnética, la fotografía, los radares, la computación, la aviación y por supuesto, la carrera espacial, son algunos de los engranajes necesarios que condujeron durante los siglos XIX y XX al desarrollo del *sensoramiento remoto*. Las primeras imágenes multiespectrales de la Tierra fueron tomadas por un sensor a bordo del *Apollo 6* en la década de 1960 y se considera al lanzamiento en 1972 del programa *Landsat* como el origen de la era moderna de esta disciplina. Desde entonces, la cantidad y diversidad de sistemas de percepción remota de la Tierra creció considerablemente. Hoy, se cuenta con casi medio siglo de información obtenida de forma remota y sistemática a una escala espacio-temporal

suficiente como para obtener la base de mediciones de cambio en varias áreas, incluido el cambio global.

5.1.2. Fundamentos básicos de la radiometría del color del océano

La radiometría del color del océano analiza las variaciones en la magnitud y la calidad espectral de la radiación proveniente de la superficie oceánica en la región del visible del EEM para obtener información cuantitativa sobre el tipo de sustancias presentes en el agua y sus concentraciones. Esta disciplina se basa en una sólida comprensión de las propiedades ópticas y de los procesos ópticos en el medio acuático y atmosférico.

La luz que llega al sensor remoto (1) se puede separar en tres componentes (Figura 5.1): (2) la luz que llega al sensor luego de ser dispersada por la atmósfera, (3) la luz que llega al sensor después de sufrir reflexión especular en la superficie del mar y (4) la luz que emerge de la superficie del mar después de sufrir retrodispersión en la columna de agua (y que atraviesa nuevamente la atmósfera antes de llegar al sensor).

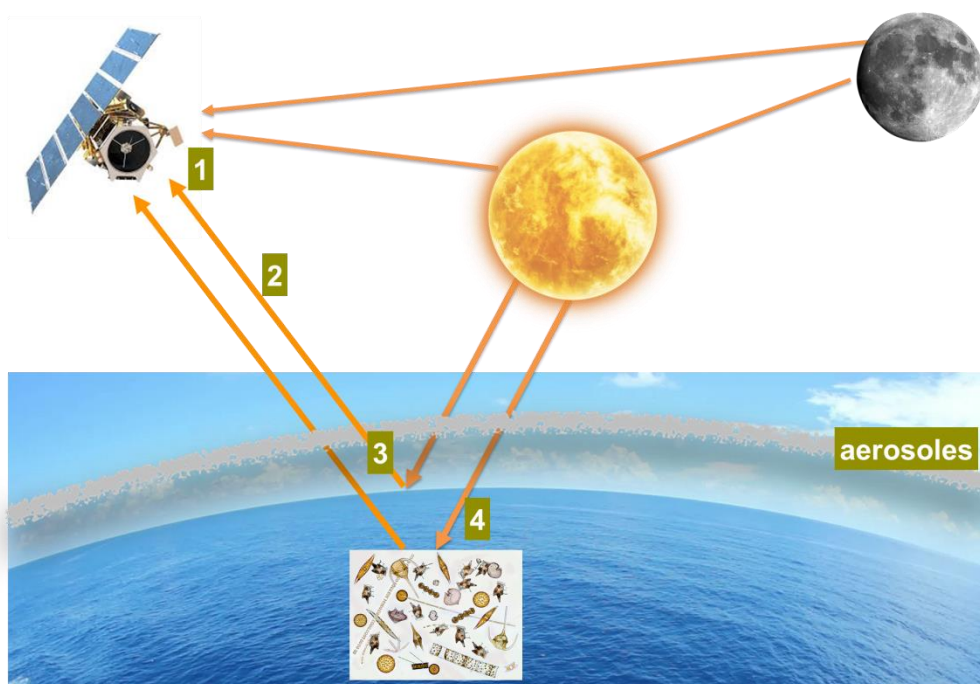


Figura 5.1. Posibles caminos que puede seguir la REM hasta alcanzar un sensor remoto.

La componente (4) es la señal que lleva información valiosa acerca de los procesos biológicos y biogeoquímicos que ocurren en la capa superficial del mar, mientras que las otras dos constituyen “ruido” que debe ser eliminado, pues no han interactuado con los COA. A su vez, la componente (4) es la resultante de un conjunto de procesos ópticos que ocurren en la capa superficial del agua y que dependen de la concentración y propiedades ópticas de los distintos componentes ópticamente activos presentes en el agua de mar. Estas propiedades son la absorción y dispersión debida a los COA, es decir, las moléculas de agua, a las sustancias disueltas y las sustancias suspendidas en ellas (incluyendo al fitoplancton) e incluso la reflexión producida por el fondo oceánico en lugares poco profundos.

Mediante los *algoritmos satelitales* es posible obtener a partir de la radiación que llega a los sensores remotos la componente (4) estimando la radiación correspondiente a las componentes (2) y (3) que no tienen información relevante sobre la composición del medio acuático, y también eliminar los efectos debidos a la interacción de la radiación con la atmósfera que lleva la señal (4) (*corrección atmosférica*).

5.1.1. Las propiedades ópticas aparentes: el color del mar

Las **propiedades ópticas aparentes (AOPs)** son propiedades que dependen tanto de las IOPs como de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente, y muestran suficiente regularidad y estabilidad como para ser útiles descriptores del cuerpo de agua (Preisendorfer, 1961). Las AOPs comúnmente utilizadas son la *reflectancia*, los *cosenos promedio* y los *coeficientes de atenuación difusos*.

En el imaginario colectivo el mar es azul. Sin embargo, también puede ser turquesa como en el Caribe o verdoso como en Mar del Plata. Pues entonces, ¿qué es lo que le da color al mar? El color del mar se relaciona con las proporciones en las que los componentes ópticamente activos están presentes en el agua, así como con la cantidad y calidad de la luz incidente. Basta con mirar al mar de noche y observar que este no es azul ni turquesa como se lo ve al mediodía. El color del mar está determinado por la variación espectral de la *reflectancia* ($R(\lambda, z)$) en la región visible del espectro electromagnético que se refleja desde la capa superficial del agua. La *reflectancia* es la magnitud que indica qué proporción de la luz que incidió sobre una superficie es reflejada por la misma. Se calcula como:

$$R(\lambda, z) = \frac{E_u(\lambda, z)}{E_d(\lambda, z)} \quad (5.1)$$

el cociente entre la **irradiancia ascendente** ($E_u(\lambda, z)$) y la **irradiancia descendente** ($E_d(\lambda, z)$), siendo la *irradiancia* la energía que incide o emite una superficie (en unidades de $W\ m^{-2}$), resultando así la reflectancia una magnitud adimensional. La variación en la absorción, la dispersión y la retrodispersión de cada uno de los componentes ópticamente activos es responsable de la variación espectral en la reflectancia que como primera aproximación puede modelarse según:

$$R(\lambda) \approx f \frac{a(\lambda)}{a(\lambda) + b(\lambda)} \quad (5.2)$$

donde f es un parámetro que representa cierta variabilidad (IOCCG, 2000b).

Si bien $E_u(\lambda, z)$ representa a toda la irradiancia que proviene de la superficie del agua, un sensor (remoto o de campo) sólo es capaz de detectar una porción de este flujo radiante determinada por la geometría de su campo de visión. Por lo tanto, teniendo en cuenta la dirección de propagación de la luz, se define la **radiancia** $L(\lambda, \theta, \phi, z)$ como la magnitud que cuantifica el flujo radiante por unidad de área y por ángulo sólido con unidades de esteroradianes [sr^{-1}]. En el contexto del sensoramiento remoto, nos referimos a la **reflectancia**

sensada remotamente ($R_{rs}(\lambda, \theta, \phi, z)$) como la reflectancia que se calcula en base a la *radiancia* en vez de a la irradiancia ascendente:

$$R_{rs}(\lambda, \theta, \phi, 0^+) = \frac{L(\lambda, \theta, \phi, 0^+)}{E_d(\lambda, 0^+)} \quad (5.3)$$

en la que los argumentos θ y ϕ se refieren a los ángulos cenitales y acimutales relacionados con la configuración geométrica del sensor y 0^+ a la profundidad justo por encima de la superficie del agua (Figura 5.2). Esta magnitud se relaciona de forma conocida con la $R(\lambda)$ mediante un coeficiente, y es tenida en cuenta en el desarrollo de algoritmos satelitales.

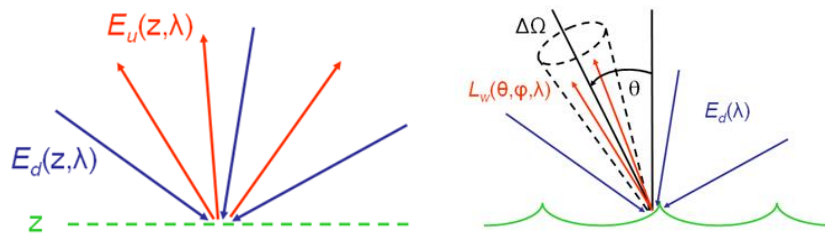


Figura 5.2. Diferencias conceptuales entre la reflectancia (izquierda) y la reflectancia sensada remotamente (derecha).

5.1.1. Sistemas satelitales: SeaWiFS y MODIS-Aqua

Debido a su gran accesibilidad, las imágenes de color del océano de los sensores SeaWiFS y MODIS-Aqua son habitualmente las más usadas. En conjunto, se cuenta con cobertura diaria global desde octubre de 1997 y hasta la actualidad por medio de estos dos sensores.

Tanto SeaWiFS como MODIS están a bordo de satélites de órbita polar. Estos siguen una ruta alrededor de la Tierra de modo tal que pasan cerca de los polos Norte y Sur a medida que la Tierra gira debajo de ellos. De esta manera observan una parte diferente de la superficie de la Tierra en cada órbita sucesiva, cubriendo así toda la superficie terrestre, con una pequeña cantidad de solapamiento entre cada pasada en latitudes bajas y mayor superposición en latitudes altas (Figura 5.3). Las órbitas de los satélites se diseñan para que vean la misma latitud a la misma hora solar local, lo que se denomina “órbita sincrónica al sol”.

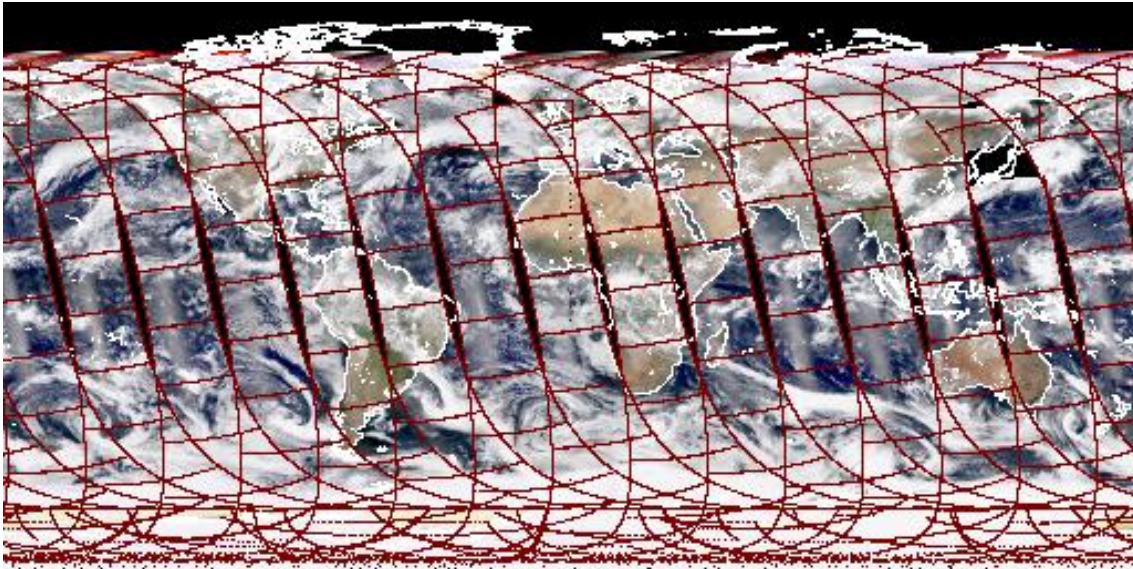


Figura 5.3. Esquema de la cobertura diaria de la superficie terrestre por el sistema MODIS-Aqua (órbita polar).

5.1.1.1. SeaWiFS

La idea original detrás de SeaWiFS, que significa “sensor de amplio campo de visión del mar”, era monitorear el color del océano. SeaWiFS se lanzó en agosto de 1997 a bordo del satélite *SeaStar*, comenzó a operar en septiembre de 1997 y duró hasta el 11 de diciembre de 2010. En diciembre de 2010 se perdió la comunicación con la nave espacial *SeaStar*, por lo que no se pudo desde entonces contactar a la nave para intentar solucionar problemas del sensor ni recibir datos de este. En febrero de 2011 se la declaró perdida y actualmente forma parte de la “chatarra espacial”.

El sensor SeaWiFS ha sido diseñado para proporcionar a la comunidad científica datos cuantitativos sobre propiedades bio-ópticas del océano, de los que puede derivarse información sobre la concentración de diversos pigmentos como la clorofila a , que está directamente relacionada con la biomasa de fitoplancton. Este tipo de información es útil no sólo para estudios de procesos globales como el ciclo del carbono, sino también para actividades comerciales como la pesca (por ejemplo, brindado información como “zonas de pesca potenciales”).

SeaWiFS es un instrumento basado en el primer sensor de color del océano, el “*Coastal Zone Color Scanner*” (CZCS) que operó en el satélite *Nimbus-7* entre 1978 y 1986. La selección de sus bandas se ha basado en las características espectrales de algunos constituyentes ópticos del agua y en la transmitancia espectral del oxígeno y el vapor de agua atmosféricos (es decir, haciendo uso de las “ventanas atmosféricas”). De las ocho bandas o *canales* que tiene el sensor (Tabla 5.1), seis de ellos operan en la banda visible: 3 en el azul, 2 en el verde y uno en el rojo. Los dos canales restantes operan en la zona del infrarrojo cercano. SeaWiFS transmitía según dos modos: datos LAC (abreviatura para “Cobertura de Área Local”) y datos GAC (“Cobertura de Área Global”). Los datos LAC de una dada región se transmitían de forma continua en el caso de que existiera una estación terrena cercana a dicha región y tienen una resolución de 1,2 km en una franja de 2.800 km de ancho. Los datos GAC se

almacenan a bordo y se enviaban a la estación terrena de Wallops Flight Facility (situada en la Costa Este de Virginia - USA) cada 12 horas y tienen una resolución de 4 km en una franja de 1.500 km.

Tabla 5.1. Características generales del sensor SeaWiFS.

Bandas del instrumento		
Banda	Longitud de onda central (nm)	Ancho de banda (nm)
1	412	20
2	443	20
3	490	20
4	510	20
5	555	20
6	670	20
7	765	40
8	865	40
Características de la misión		
Tipo de órbita	Solar sincrónica, a 705 km de altura	
Hora a la que cruza el Ecuador	mediodía +20 min, descendente	
Periodo orbital	99 minutos	
Ancho de franja	2,801 km LAC/HRPT (58.3 grados)	
Ancho de franja	1,502 km GAC (45 grados)	
Resolución espacial	1.1 km LAC, 4.5 km GAC	
Tiempo de revisita	1 día	
sensibilidad radiométrica	10 bits	

5.1.1.1. MODIS

MODIS es la abreviatura en inglés para “espectrorradiómetro de imágenes de resolución moderada”, es un instrumento clave a bordo de los satélites Terra (conocido como EOS AM-1) y Aqua (EOS PM-1). La órbita de Terra alrededor de la Tierra está sincronizada para que pase de norte a sur cruzando del Ecuador en la mañana, mientras que Aqua pasa de sur a norte sobre el Ecuador en la tarde. MODIS-Terra y MODIS-Aqua están visualizando toda la superficie de la Tierra cada 1 o 2 días. El Terra se lanzó el 18 de diciembre de 1999 y el Aqua el 4 de mayo de 2002. Las especificaciones técnicas completas de este instrumento se detallan en su sitio web (<https://modis.gsfc.nasa.gov/>) y se resumen en la Tabla 1.1. Desafortunadamente, el sensor MODIS-Terra ha sufrido problemas técnicos y las bandas en la región del visible de éste no son confiables. A pesar de haber sido diseñado con una vida útil de 6 años, MODIS-Aqua lleva más de 16 años proporcionando imágenes.

MODIS posee un espejo de escaneo que pesa más de 4 kilos que gira continuamente en un ángulo de $\pm 55^\circ$, el cual desvía la energía visible e infrarroja que viene de la Tierra a los detectores de fotones del sensor. Esto, sumado a la órbita a 705 km de altura, permite que el ancho de la franja de visualización de MODIS sea de 2330 km y que brinde cobertura global cada uno o dos días. Tiene una alta sensibilidad radiométrica (12 bits) en 36 bandas espectrales, o grupos de longitudes de onda, que van desde 405 nm a 14.385 μm (Tabla 5.2). Recopila datos en tres resoluciones espaciales: 250, 500 y 1.000 metros. De las imágenes de MODIS se obtienen productos de datos globales que describen la fenomenología terrestre, atmosférica y oceánica, desde las temperaturas de la superficie del océano y la tierra hasta las

propiedades físicas de las nubes. Las bandas 8 a 16 son las que se utilizan en la teledetección del color del mar.

Tabla 5.2. Características generales del sensor MODIS.

Uso primario de las bandas	Banda	Longitud de onda central (nm)	Ancho de banda (nm)	Resolución espacial (m)
Bordes de tierra, nubes y aerosoles	1 y 2	645 y 859	50 y 35	250
Propiedades de tierra, nubes y aerosoles	3 - 7	469		500
Color del océano, fitoplancton y biogeoquímica	8	415	15	1000
	9	443	10	1000
	10	492	10	1000
	11	531	10	1000
	12	551	10	1000
	13	668	10	1000
	14	678	10	1000
	15	748	10	1000
	16	867	15	1000
Vapor de agua atmosférico	17-19		30	1000
Temperatura de la superficie y de las nubes	20-23			1000
Temperatura atmosférica	24 y 25			1000
Vapor de agua de nubes Cirrus	26-28			1000
Propiedades de las nubes	29			1000
Ozono	30			1000
Temperatura de la superficie y de las nubes	31 y 32			1000
Altura superior de las nubes	33-36			1000

5.1.2. Algoritmos satelitales

Podría decirse que el objetivo último del sensoramiento remoto del color del océano es cuantificar la concentración de los componentes ópticamente activos a partir de mediciones de la reflectancia en la región visible del EEM. Esto no podría llevarse a cabo sin el desarrollo de modelos teóricos y del conocimiento de la variabilidad de la IOPs. La variabilidad de las IOPs está dada por la variabilidad en los coeficientes específicos y en la concentración de cada componente, ambas características de un medio natural dado. Por eso resulta de interés conocer la variabilidad (ciclos anuales y estacionales) de las IOPs en cada región, así como contar con descripciones lo más exactas posible de las distintas formas espectrales de los coeficientes específicos¹.

En el contexto de la radiometría de color del océano, nos referimos al hecho de derivar las AOPs a partir de las IOPs como “el problema directo”, mientras que “el problema inverso” consiste en derivar las IOPs habiendo medido las AOPs bajo condiciones de iluminación conocidas. Estas propiedades se relacionan de forma exacta por medio de la Ecuación de

¹ En el Capítulo 2 se abordó la problemática entorno al modelo para el $a_{cdom}(\lambda)$ y en el Capítulo 4 se exploraron la forma espectral del el coeficiente de absorción del fitoplancton para la EPEA.

Transferencia Radiativa (RTE)², la cual conecta las propiedades ópticas del medio acuático con las condiciones de iluminación en el agua. La *aditividad* que caracteriza las IOPs permite identificar la concentración de las diversas sustancias disueltas o en suspensión en el agua, siempre que su acción específica haya sido previamente estudiada y cuantificada (por ejemplo, el coeficiente de absorción espectral específico del fitoplancton, $a_{phy}^*(\lambda)$). En cambio, las AOPs no pueden relacionarse directamente a las concentraciones de las sustancias porque dependen de las condiciones del campo lumínico y por lo tanto no son aditivas, por lo que el *problema inverso* tiene que ser resuelto para poder estimar las IOPs y luego la concentración de los respectivos componentes.

Los algoritmos satelitales funcionan bajo el principio básico de que la señal captada por el sensor remoto es primero corregida por los efectos atmosféricos, y luego, habiendo estimado la reflectancia sensada remotamente que proviene de la capa superficial del mar, se estima la concentración de los componentes ópticamente activos, ya sea mediante algoritmos empíricos o semi-analíticos. El desarrollo de algoritmos para la corrección atmosférica es una disciplina en sí misma y no se aborda en esta tesis. No obstante, debe mencionarse que la corrección atmosférica más usada para aguas “Caso 1” no suele funcionar en aguas “Caso 2”. Esto se debe a que uno de los principales supuestos de esta corrección, el de asumir nula la reflectancia en el infrarrojo cercano, no se cumple en aguas “Caso 2” debido a la contribución a la señal en esta región del EEM por parte de materiales en suspensión y disueltos, los cuales a menudo están en alta concentración en este tipo de aguas.

5.1.1. Algoritmos estándar para la estimación de concentración de clorofila

Durante los últimos 40 años, los algoritmos para resolver el “problema inverso (es decir, estimar las concentraciones de clorofila-*a* del fitoplancton a partir de mediciones de la radiancia o reflectancia espectral del océano superficial) han evolucionado de simples **regresiones empíricas** (Gordon y Morel, 1983) a **algoritmos semi-analíticos** basados en la teoría de la transferencia radiativa (Sathyendranath *et al.*, 1989, Carder *et al.*, 1999, Maritorena *et al.*, 2002b). Si bien cada uno de estos enfoques tiene sus propias ventajas y desventajas (así como rango de aplicabilidad), históricamente se ha utilizado un algoritmo empírico basado en el cociente de mediciones de $R_{rs}(\lambda)$ como el predeterminado para producir productos globales de concentración de clorofila-*a* a partir de mediciones hechas por instrumentos a bordo de satélites.

Los **algoritmos empíricos** son ecuaciones que se derivan mediante una regresión estadística entre valores de radiancia $L(\lambda, z)$ medida justo sobre la superficie del agua (0^+) en longitudes de onda del azul y el verde y la $[Chl a]$ *in situ* determinada en forma coincidente. El fundamento de estos es el hecho bien conocido de que el fitoplancton absorbe relativamente más luz azul y roja que verde, y que el color del océano vira del azul al verde a medida que la concentración de fitoplancton aumenta (Yentsch, 1960). En los comienzos, el algoritmo elegido como operacional para distribuir los productos de clorofila del sensor SeaWiFS fue el algoritmo

² No es objeto de esta tesis abordar en profundidad esta ecuación, la cual no tiene una solución analítica, aunque técnicas matemáticas y numéricas han sido desarrolladas para derivar soluciones casi exactas (Mobley *et al.*, 1993).

OC2 (O'Reilly et al., 1998). "OC" se refiere a "ocean chlorophyll" y "2" porque hace uso del cociente entre la $R_{rs}(\lambda)$ a 2 bandas, 490 y 555 nm. El algoritmo es un polinomio ajustado a los datos de concentración de clorofila (eje y) en función del cociente $R_{rs}(490)/R_{rs}(555)$ (eje x), con ambos ejes en escala logarítmica. Este algoritmo fue sucedido por el **OC4** (O'Reilly et al., 2000), un algoritmo que hace uso de 4 bandas (443, 490, 510, 555 nm). A diferencia del OC2, este nuevo enfoque denominado "máxima relación de bandas" hace uso del mayor de los cocientes entre $R_{rs}(443)/R_{rs}(555)$, $R_{rs}(490)/R_{rs}(555)$ y $R_{rs}(510)/R_{rs}(555)$, y de esta manera logra optimizar la relación señal:ruido a medida que se aplana el espectro de reflectancia con el aumento de la concentración de clorofila-a. El algoritmo **OC3M** (Campbell y Feng, 2005) es una adaptación del algoritmo OC4 para las bandas del sensor MODIS. El algoritmo **OCx** ("x" según se trate de 3 o 4, de acuerdo al sensor) queda definido como:

$$[Cla] = 10^{(a_0 + a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^3 + a_4 R^4)} \quad (5.4)$$

en el que R es el mayor de los cocientes $\frac{R_{rs}(\lambda_{azul})}{R_{rs}(\lambda_{verde})}$ y λ_{azul} , λ_{verde} y los coeficientes a_i son dependientes de cada sensor (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Coeficientes de los algoritmos OC4v6 y OC3M.

Algoritmo	Sensor	Banda azul	Banda verde	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
OC4	SeaWiFS	443 > 490 > 510	555	0,3272	-2,9940	2,7218	-1,2259	-0,5683
OC3M	MODIS	443 > 488	547	0,2424	-2,7423	1,8017	0,0015	-1,2280

La NASA realiza *reprocesamientos* periódicos de los productos satelitales distribuidos cada vez que pueda demostrarse que los avances en los algoritmos o en el conocimiento de la calibración de los sensores mejoran significativamente la calidad de los productos. A partir del reprocesamiento del año 2014, el producto estándar de concentración de clorofila se obtiene combinando dos algoritmos, el algoritmo de relación de bandas de O'Reilly ("**OCx**") y el algoritmo llamado "índice de color" (**CI**) de Hu y colaboradores (2012), y se lo denomina "**OCI**". El algoritmo CI se basa, en vez de en cocientes de reflectancia a distintas bandas, en un "índice de color" definido como la diferencia entre la R_{rs} en una banda verde y una referencia formulada linealmente entre R_{rs} en el azul y rojo. Este refinamiento se restringe a aguas relativamente claras (con $[Cla] < 0,25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, lo cual equivale aproximadamente al 78% del océano global) y el impacto general es la reducción de artefactos y sesgos en las estimaciones de concentración de clorofila en aguas claras debido a errores como por ejemplo el brillo solar ("*sun glint*"), luz dispersa y errores en la corrección atmosférica (Hu et al., 2012).

El algoritmo **CI** (5.5) para estimar la $[Cla]$ se obtuvo mediante la regresión de la concentración de clorofila *in situ* y el índice CI, ambos obtenidos *in situ*:

$$[Cla] = 10^{-0.4909 + 191.6590 * CI} \quad (5.5)$$

Donde el índice CI se calcula a partir de las R_{rs} medidas según:

$$CI = R_{rs}(\lambda_{verde}) - \left[R_{rs}(\lambda_{azul}) + \left(\frac{\lambda_{verde} - \lambda_{azul}}{\lambda_{rojo} - \lambda_{azul}} \times (R_{rs}(\lambda_{rojo}) - R_{rs}(\lambda_{azul})) \right) \right] \quad (5.6)$$

Y en donde las longitudes de onda azul, verde y rojo son las más cercanas 443, 555 and 670 nm según el sensor en cuestión y los coeficientes de la ecuación lineal en el exponente de la ecuación (5.5) son específicos de cada sensor. El algoritmo se aplica para valores de $CI < -0.0005 \text{ sr}^{-1}$ (aguas claras). Por lo tanto, el algoritmo estándar para la distribución del producto estándar de concentración de clorofila **OCI** queda definido como:

$$OCI = \begin{cases} CI & [Cla] < 0.15 \\ blend & 0.15 < [Cla] < 0.2 \\ OCx & 0.2 < [Cla] \end{cases} \quad (5.7)$$

$$blend = \alpha * [Cla]_{OCx} + \beta * [Cla]_{CI} \quad (5.8)$$

con las concentraciones de clorofila expresadas en mg.m^{-3} y los coeficientes α y β como:

$$\alpha = \frac{[Cla]_{CI} - 0.15}{0.2 - 0.15} \quad (5.9)$$

$$\beta = \frac{0.2 - [Cla]_{CI}}{0.2 - 0.15} \quad (5.10)$$

5.1.2. Algoritmo estándar para la estimación de los coeficientes de absorción

A diferencia de los algoritmos estándar para estimar la concentración de clorofila, las propiedades ópticas inherentes son estimadas por **algoritmos semi-analíticos (SAA)**. Los algoritmos semi-analíticos se basan en modelos de transferencia radiativa y en ecuaciones empíricas para lograr “invertir” las IOPs y estimar cuantitativamente las características ópticas del agua de mar, incluida la concentración de clorofila. Algunos de estos algoritmos son el **QAA (Quasi-Analytical-Algorithm)** (Lee et al., 2002) y el **GSM (Garver-Siegel-Maritorena)** (Maritorena et al., 2002b). La mayoría de estos algoritmos a menudo difieren solamente en los supuestos necesarios para definir ciertos *eigenvectores* y en los métodos matemáticos aplicados para calcular los correspondientes *autovalores*.

Desde el año 2014 la NASA distribuye varias de las propiedades ópticas inherentes como productos estándar. Para tal fin ha desarrollado un entorno de *software* para desarrollar e implementar diferentes SAA denominado “Modelo Generalizado de las Propiedades Ópticas” (conocido por sus siglas en inglés “*GIOP model*”, (Werdell et al., 2013). El GIOP puede ser implementado por el usuario a través del software SeaDAS³, tiene varias configuraciones posibles, es aplicable a varios sensores de color del océano y requiere como datos de entrada

³ SeaDAS es un *software* integral para el procesamiento, visualización, análisis y control de calidad de datos de color del océano, originalmente desarrollado para apoyar la misión SeaWiFS y compatible con la mayoría de las misiones de color oceánico (<https://seadas.gsfc.nasa.gov/>).

valores de $R_{rs}(\lambda, 0)$ en el visible, la temperatura y la salinidad superficial del mar. La NASA utiliza una configuración por defecto o "*default configuration*" del GIOP ("GIOP-DC") para la distribución de los productos satelitales de nivel 2 la cual se detalla a continuación, aunque admite que esta configuración puede ser mejorada conforme aumente el conocimiento de la dinámica de las IOPs. Por lo tanto, el GIOP no es técnicamente un algoritmo sino un entorno de software para el procesamiento de información satelital con el que se pueden construir diferentes modelos de las IOPs en base a una amplia serie de modelos de las formas espectrales del coeficiente de absorción $a(\lambda)$ y el coeficiente de retrodispersión $b_b(\lambda)$ (*eigenvectores*) publicados.

A continuación se describe la base teórica del GIOP. Mediante la ecuación (5.11) (Lee et al., 2002) se puede relacionar la $R_{rs}(\lambda, 0^+)$ a valores sub-superficiales:

$$r_{rs}(\lambda, 0^-) = \frac{R_{rs}(\lambda)}{0.52 + 1.7 R_{rs}(\lambda)} \quad (5.11)$$

La reflectancia sensada remotamente sub superficial ($r_{rs}(\lambda, 0^-)$) relaciona las IOPs según la ecuación (5.12) (Gordon 1998):

$$r_{rs}(\lambda, 0^-) = G(\lambda) v(\lambda) = G(\lambda) \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda) + b_b(\lambda)} \quad (5.12)$$

donde el factor G contiene la mayor parte de las "condiciones de contorno" (dirección del campo de luz), y es dependiente de la función de volumen de dispersión (*Scattering Phase Function*) y de las propiedades de la superficie (Gordon et al., 1988, Morel y Gentili, 2004). La mayoría de los SAA primero resuelven el factor $v(\lambda)$ y luego estiman el coeficiente de absorción espectral $a(\lambda)$ y el coeficiente de retrodispersión o *backscattering*, $b_b(\lambda)$, para los distintos componentes ópticamente activos en la columna de agua (CDOM, NAP y PHY).

Asumiendo la aditividad las propiedades ópticas de los COA (ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3), tanto para la absorción total como para la retrodispersión, y que cada IOP puede caracterizarse según la ecuación (1.4) como el producto de un *autovalor* (amplitud) y un *autovector* (coeficiente específico), el coeficiente de absorción total queda expresado como:

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{phy}} A_{phy_i} a_{phy_i}^*(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{nap}} A_{nap_i} a_{nap_i}^*(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{cdom}} A_{cdom_i} a_{cdom_i}^*(\lambda) \quad (5.13)$$

Notar la diferencia de la ecuación (5.13) con las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3) en el hecho de aquí se contempla la posibilidad de representar la absorción por más una población de fitoplancton representadas cada una de ellas por una forma espectral del PHY y de forma

análoga, las distribuciones de tamaño de las partículas y las mezclas de compuestos que contribuyen al NAP y al CDOM. Debido a la similitud en la forma espectral de la absorción del NAP ($a_{nap}(\lambda)$) y el CDOM ($a_{cdom}(\lambda)$) y que los mismos no pueden ser diferenciadas sencillamente, estas suelen ser modeladas conjuntamente por una exponencial decreciente ($a_{dg}^*(\lambda)$) según:

$$a_{dg}^*(\lambda) = \exp(-S_{dg}\lambda) \quad (5.14)$$

en la que los subíndices d y g se refieren a NAP y CDOM respectivamente. Luego, la ecuación (5.13) se reescribe como:

$$(\lambda) = a_w(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{phy}} A_{phy_i} a_{phy_i}^*(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{dg}} A_{dg_i} a_{dg_i}^*(\lambda) \quad (5.15)$$

la cual es la configuración por defecto para el GIOP. Por último, el $b_b(\lambda)$ combina las contribuciones del agua (w) y las partículas (p):

$$b_b(\lambda) = b_{bw}(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{bp}} B_{bp_i} b_{bp_i}^*(\lambda) \quad (5.16)$$

en la que B_p representa el *eigenvalor* y b_p^* es el *eigenvector* modelado como una función de potencia de la longitud de onda:

$$b_{bp}^*(\lambda) = \lambda^{S_{bp}} \quad (5.17)$$

La ecuación general del modelo queda entonces expresada como:

$$r_{rs}(\lambda, 0^-) = G(\lambda) \frac{b_{bw}(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{bp}} B_{bp_i} b_{bp_i}^*(\lambda)}{a_w(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{phy}} A_{phy_i} a_{phy_i}^*(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{dg}} A_{dg_i} a_{dg_i}^*(\lambda) + b_{bw}(\lambda) + \sum_{i=1}^{N_{bp}} B_{bp_i} b_{bp_i}^*(\lambda)} \quad (5.18)$$

Para encontrar los distintos *eigenvalores*, se toma como datos de entrada la $R_{rs}(\lambda)$, $G(\lambda)$, el $a_w(\lambda)$ y $b_{bw}(\lambda)$ y los *eigenvectores*. El GIOP permite optar entre distintos $G(\lambda)$, *eigenvectores* según varios modelos publicados y entre el método de optimización lineal o no lineal para resolver la ecuación (5.18).

Por último se describe la configuración por default del GIOP utilizada por NASA para distribuir los productos estándar de IOPs de nivel 2 del R.2014. La misma consiste en:

- Una forma simple de la ecuación (5.18) que asume una única forma espectral para cada COA:

$$G(\lambda) = \frac{b_{bw}(\lambda) + B_{bp}b_{bp}^*(\lambda)}{a_w(\lambda) + A_{phy}a_{phy}^*(\lambda) + A_{dg}a_{dg}^*(\lambda) + b_{bw}(\lambda) + B_{bp}b_{bp}^*(\lambda)} \quad (5.19)$$

- Valores de $G(\lambda)$ según Gordon et al. (1988)
- $b_{bp}^*(\lambda)$ estimado usando S_{bp} de Lee et al. (2002)
- $a_{dg}^*(\lambda)$ estimado usando $S_{dg} = 0.018 \text{ nm}^{-1}$ según Roesler et al. (1989)
- $a_{phy}^*(\lambda)$ según Bricaud et al. (2004), el cual fue estimado usando valores de concentración de clorofila estimados satelitalmente y normalizado de modo que $a_{phy}^*(443) = 0.055 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$.

5.1.3. ¿Por qué es necesaria la validación de los algoritmos satelitales?

Los sensores de color del océano a bordo de los satélites que orbitan por el espacio *miden* el espectro de la luz solar reflejada desde la superficie del agua a determinadas longitudes de onda ("bandas") del espectro visible e infrarrojo cercano. Obtienen información de la *radiancia* la cual es utilizada para *estimar* parámetros biogeoquímicos como la $[Cla]$ mediante la aplicación de algoritmos bio-ópticos (O'Reilly et al., 1998). Entonces, se *mide* radiancia en el espacio y se *calcula* la clorofila en el mar. A su vez, la $[Cla]$ es un dato de entrada en otros modelos como los de producción primaria. Por lo tanto cualquier error en las mediciones originales será propagado a los cálculos siguientes.

Pero entonces, ¿qué es el error? El error es la diferencia entre el valor satelital estimado y el correspondiente valor medido *in situ*. Y la **validación**, es "el proceso de determinar los errores espaciales y temporales de un dado producto satelital biológico o biogeoquímico" (McClain et al., 2002). Se considera al dato *in situ* "la verdad de campo" pues proviene de mediciones hechas directamente en el terreno. En el caso de la concentración de clorofila, su determinación implica extraer el pigmento de las células de fitoplancton y cuantificarlo, mientras que la estimación satelital de $[Cla]$ es indirecta, obtenida a través de un algoritmo que relaciona empíricamente la *reflectancia* (una función de la radiancia medida con los instrumentos) y la concentración de clorofila. A esto se le suma además el error debido a la diferencia en la dimensión espacial, ya que una muestra *in situ* representa un volumen aproximado de medio litro de agua, mientras que una estimación satelital representa el volumen correspondiente a una capa superficial de profundidad variable de agua de 1 km^2 .

Las agencias espaciales desarrollan programas dedicados enteramente a la calibración y validación de cada misión satelital durante la vida útil de la misma, con énfasis para los productos satelitales que se usan en series temporales que involucran a más de un sensor. El esfuerzo de validación continua que estas realizan tienen en parte el fin de monitorear la estabilidad de los instrumentos satelitales en el largo plazo, ya que alguna deriva en el funcionamiento o calibración de estos podría afectar los productos derivados y ser malinterpretados como fenómenos biogeoquímicos (Bailey y Werdell, 2006). Además de esto, la validación de los algoritmos permite tener una medida de la incerteza con la que estos estiman las distintas variables e identificar condiciones oceánicas y atmosféricas para las que los productos satelitales derivados son inválidos.

Como se comentó anteriormente, existen varios algoritmos bio-ópticos para la estimación de la concentración de clorofila-a y coeficientes de absorción, cada uno basado en

sus supuestos. En esta tesis, se validarán los algoritmos usados por NASA en forma operacional y que son distribuidos como productos estándar de nivel 2 de concentración de clorofila-a (algoritmo OCI) y de coeficientes de absorción (GIOP-DC).

5.2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es validar los productos satelitales estándar de nivel 2 de color del océano (OC) y de propiedades ópticas inherentes (IOPs) con mediciones *in situ* obtenidas en la EPEA. Los productos que se validaron son la concentración de clorofila-a, el coeficiente de absorción total a 412, 443, 488, 531, 667 y 678 nm ($a(\lambda)$), el coeficiente de absorción del material particulado no algal + CDOM a 443 nm ($a_{dg}(443)$) y por último, el coeficiente de absorción del fitoplancton a 443 nm ($a_{phy}(443)$), para los sensores SeaWiFS y MODIS-Aqua (Tabla 5.4).

Tabla 5.4. Productos satelitales estándar que se validaron en esta tesis.

Variable bio-óptica	Suite	Sensor	Algoritmo	Tipo de algoritmo
[Cl _a]	OC	SeaWiFS	OCI (OC4v4 & CI)	empírico
		MODIS	OCI (OC3M & CI)	
$a(412)$	IOPs	MODIS & SeaWiFS	GIOP	Semi-analítico
$a(443)$				
$a(488)$				
$a(531)$				
$a(667)$				
$a(678)$				
$a_{dg}(443)$				
$a_{phy}(443)$				

5.3. Métodos y Obtención de datos

5.3.1. Datos de campo

La determinación de la concentración de clorofila-a *in situ*, el espectro de absorción del material particulado y el espectro de absorción del material orgánico coloreado disuelto fueron explicadas en los Capítulos 2 y 4.

5.3.2. Cálculo de los coeficientes de absorción *in situ* "multi-espectrales"

En cuanto a los productos satelitales de las IOPs estimadas mediante el algoritmo GIOP, el **coeficiente de absorción total** para una banda dada (ej. 443 nm) se define según la Ecuación 3.16:

$$a_{443_giop} = a_p(443) + a_{cdom}(443) + a_w(443) \quad (5.20)$$

en la que $a_p(443)$ es el coeficiente de absorción del material particulado total, $a_{cdom}(443)$ es el coeficiente de absorción del material coloreado orgánico disuelto y $a_w(443)$ es el coeficiente de absorción del agua, todos a 443 nm. Cada uno de los coeficientes del miembro

derecho de la ecuación se obtiene de forma “multi-espectral” de acuerdo al ancho de la banda del sensor MODIS. Por lo tanto, para poder comparar los productos satelitales con los datos obtenidos *in situ*, se calcularon los coeficientes *in situ* “multi-espectrales” a partir de los espectros “hiper-espectrales” de absorción del material particulado total y el CDOM obtenidos en el laboratorio, por un lado, y de los coeficientes de absorción del agua utilizados en el desarrollo de los algoritmos satelitales (Werdell et al., 2013). La Tabla 5.5 contiene información sobre las bandas de SeaWiFS y MODIS y los coeficientes de absorción del agua y de *backscattering* a_w y b_{bw} utilizados en los algoritmos, los cuales son el promedio de ventanas de 10 nm centradas en la longitud de onda central y derivados del espectro de absorción del agua determinado por Pope and Fry (1997).

Tabla 5.5. Coeficientes de absorción y retrodispersión del agua utilizados en el cálculo de los coeficientes de absorción y retrodispersión totales.

SeaWiFS				MODIS			
Banda	Longitud de onda central (nm)	a_w (m^{-1})	b_{bw} (m^{-1})	Banda	Longitud de onda central (nm)	a_w (m^{-1})	b_{bw} (m^{-1})
1	412	0.004641	0.003327	8	412	0.004641	0.003327
2	443	0.007098	0.002438	9	443	0.007098	0.002438
3	490	0.01527	0.001583	10	488	0.01458	0.001611
4	510	0.0326	0.001334	11	531	0.04394	0.001123
5	555	0.05965	0.000929	13	667	0.4339	0.0004251
6	670	0.4402	0.0004171	14	678	0.461	0.0003966

5.3.1. Datos Satelitales

Para evaluar el producto de $[C_{la}]$, se obtuvieron imágenes satelitales diarias de nivel de procesamiento L2 del *suite* OC correspondientes al reprocesamiento R2014.0 del centro de distribución de archivos de la NASA (*Distributed Active Archive Center*, <https://oceancolor.gsfc.nasa.gov>) de los sensores SeaWiFS y MODIS-Aqua para el cuadrante delimitado por los paralelos -37° y -40° y los meridianos -60° y -54° . Para la evaluación de las *IOPs* se obtuvieron imágenes satelitales diarias del sensor SeaWiFS de nivel de procesamiento L1 del *suite* IOP (imágenes de cobertura de área local “LAC” de resolución espacial de 1.1 km) y se procesaron a nivel L2 aplicando la configuración estándar del algoritmo GIOP mediante SeaDAS v7.4. Para MODIS, en cambio, se obtuvieron directamente las imágenes de nivel 2 del *suite* IOP. Para extraer los productos de las imágenes se utilizó el paquete *netcdf4* para el lenguaje de programación R (R Core Team, 2015) y se escribieron códigos *ad hoc*.

5.3.2. Evaluación de las estimaciones satelitales ("match-up")

Se siguió un procedimiento tradicional para la comparación entre datos *in situ* y satelitales o "match up", tal como se describe en Bailey y Werdell (2006). Para el *match up*, se seleccionaron las imágenes correspondientes al día anterior, mismo día y día siguiente al muestreo *in situ*, delimitando en un principio la ventana temporal entre la estimación satelital

y la *in situ* en ± 48 hs. Para cada una de las imágenes seleccionadas, se buscó el pixel que contiene a la posición de cada uno de los muestreos *in situ* en la EPEA y luego se encontró una ventana de 3x3 píxeles centrada en dicho pixel. Para considerar válida la estimación satelital (homogénea espacialmente), se requirió que al menos 5 de los 9 píxeles no tuvieran activa ninguno de los indicadores de calidad o *flags* que son pertinentes para el cálculo de la concentración de clorofila; estos son: ATMFAIL, LAND, HIGLINT, HILT, HISATZEN, STRAYLIGHT, CLIDE, HISOLZEN y LOWLW, los cuales corresponden a “error de la corrección atmosférica”, “pixel sobre tierra”, “reflectancia supera un umbral”, “saturación en el valor observado de radiancia”, “ángulo de visión del sensor excede umbral”, “probable contaminación por luz directa”, “probable contaminación por nube o hielo”, “ángulo zenital supera un umbral” y “valor muy bajo de radiancia ascendente” respectivamente.

Estos mismos *flags* son las que aplican para evaluar la calidad de las imágenes de IOPs. También se consideraron erróneos y no se tuvieron en cuenta en la comparación valores negativos de los productos satelitales. Luego, se calculó el promedio, el desvío estándar y el coeficiente de variación de los N píxeles válidos “NPB” y se consideró dicho promedio como estimación satelital de la variable biogeoquímica. Por último, para el *match up* se consideraron sólo los datos satelitales con un coeficiente de variación (CV) $CV < 0.25$, y se seleccionó el par con menor diferencia horaria entre la pasada del sensor y el muestreo *in situ* en aquellos casos en los que hubiera más de una imagen para una misma muestra *in situ* en la ventana temporal de ± 48 horas.

5.3.3. Criterios de evaluación del *match up*

En primer lugar, se analizó la estadística descriptiva de la serie completa de concentración de clorofila de la EPEA y de los distintos subconjuntos de datos satelitales y se construyeron histogramas superpuestos para observar y comparar su distribución. Para conocer con qué grado de error los algoritmos satelitales estiman las distintas variables biogeoquímicas, se calculó, por un lado, una regresión lineal Tipo II (conocida en inglés como “Standard Major Axis”, SMA) entre la estimación satelital y la empírica (Sokal y Rohlf, 1995) y por otro, distintas métricas de incerteza.

En cuanto a las IOPs, debido al menor N obtenido para el sensor SeaWiFS, el análisis estadístico se focalizó en la estadística descriptiva de las distribuciones de los datos.

5.3.3.1. Análisis de regresión SMA

La regresión SMA es corrientemente empleada en este tipo de validaciones. Este método es apropiado porque en esta situación se cumple que: a) se busca encontrar una relación funcional entre ambas variables, más que realizar una predicción de una en función de la otra; b) las dos variables son aleatorias, es decir no están controladas por el investigador y existe un error de medición asociado a X e Y; c) el problema es simétrico, es decir, es indistinto cuál de las variables es llamada «dependiente».

A diferencia de una regresión lineal ordinaria por mínimos cuadrados en la que el error es definido como la desviación vertical de un punto de la línea de regresión (distancia A-B, Figura 5.4) y la cantidad minimizada es la suma del cuadrado de estos errores, en una regresión SMA el error se define como el área del triángulo C-D-E (Figura 5.4) y la cantidad

minimizada es la suma de estas áreas, ya que la varianza residual es minimizada en ambos ejes. Del análisis SMA se obtuvieron la ordenada al origen, la pendiente y el coeficiente de determinación R^2 , de los cuales se espera que sean cercanos a 0, 1 y 1 respectivamente. Cabe señalar que el R^2 indica qué porcentaje de la varianza de la variable en el eje Y es explicado por la varianza en el eje X, pero no es una medida de la performance del algoritmo. La regresión SMA se implementó mediante el paquete lmodel2 para R. Los datos de concentración de clorofila fueron transformados con la función $\log(x)$, alcanzando de esta manera la distribución normal bivariada requerida por la regresión SMA (supuesto chequeado con funciones del paquete *MNV* de R).

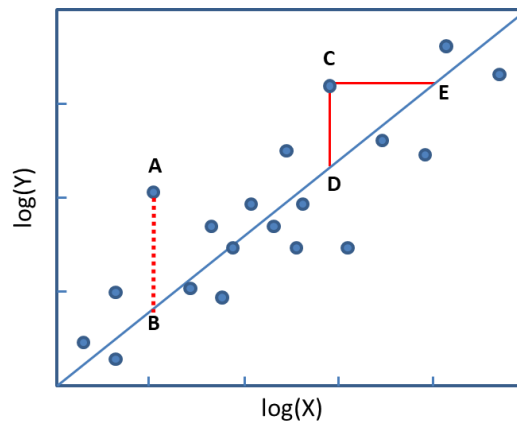


Figura 5.4 Diferencia en el cálculo del error entre la regresión lineal ordinaria por mínimos cuadrados y la regresión SMA.

5.3.3.2. Medidas de incerteza

El error de estimación del algoritmo se define como la diferencia entre la estimación satelital y la *in situ* y a esta última se la considera el “valor verdadero”. Es conveniente relativizar la magnitud del error con respecto al valor verdadero, pues un error (es decir una diferencia) de 1 en una medición de 2 no tiene el mismo significado que en una medición de 100. Por lo tanto, se estimó el valor medio del error relativo porcentual (*Bias*) como una medida de exactitud según la ecuación:

$$Bias = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{SAT - SITU}{SITU} \right) \times 100 \quad (5.21)$$

El bias permite determinar si el algoritmo sobreestima o subestima el valor verdadero. Además se calculó el valor medio del error absoluto porcentual (*APD*) como una medida de incertidumbre relativa promedio como:

$$APD = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{|SAT - SITU|}{SITU} \right) \times 100 \quad (5.22)$$

Y finalmente se obtuvo una medida de la varianza de los errores, el error cuadrático medio *RMSE* según:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (SAT - SITU)^2} \quad (5.23)$$

RMSE equivale a la desviación estándar del error y da una idea de la dispersión de errores y es útil para comparar algoritmos entre sí ya que no es una medida escalada. Toma las unidades de la variable representada en el eje Y. Uno de los objetivos propuestos para la misión SeaWiFS fue el de “lograr una precisión radiométrica (...) dentro del 35% en el rango de 0.05-50.0 mg.m⁻³ para la concentración de clorofila” (Hooker y Esaias, 1993). Por lo tanto, un valor de *APD* de hasta un 35% en la estimación satelital de clorofila estaría dentro del rango esperable.

Por último, se estimó el error relativo *RE* de la estimación de la clorofila y de la estimación del coeficiente de absorción total a distintas bandas como:

$$RE = \frac{SAT - SITU}{SITU} \quad (5.24)$$

en la que *SITU* se refiere a la medición *in situ* y *SAT* a la estimación satelital.

5.4. Resultados

5.4.1. Serie temporal de concentración de clorofila-a en la EPEA

En el período 1994-2016, se obtuvieron un total de 155 determinaciones *in situ* de la concentración de clorofila-a (*[Cla]*) en la EPEA de superficie, la cual tiene un valor promedio de 1,09 mg m⁻³ con un desvío estándar de 0,92 mg m⁻³. El valor mínimo registrado fue de 0,02 mgm⁻³ el 25 de Noviembre de 1994 y el máximo fue de 5,51 mgm⁻³ el 17 de Diciembre de 2008. Una descripción más detallada de la variabilidad interanual de la *[Cla]* *in situ* se presenta en el Capítulo 4. Cada uno de los subconjuntos de datos *in situ* utilizados para cada *match up* fueron representativos de la serie completa de *[Cla]* en términos del valor promedio y la varianza, aunque no abarcaron eventos de alta concentración. Asimismo, ambos subconjuntos de estimaciones satelitales guardaron semejanza con la serie de valores *in situ* (Tabla 5.6). La distribución de los valores de *[Cla]* *in situ* (N=155) y la de los dos subconjuntos de datos usados en la validación (N=19 y N=23) siguen una distribución normal, con una cola hacia la derecha representada por los eventos de alta concentración (Figura 5.5, izquierda). La misma distribución se observa al transformar los datos con la función *log(x)* y en los conjuntos de estimaciones satelitales utilizados en los *match up* (Figura 5.5, derecha).

Tabla 5.6. Estadística descriptiva de la concentración de clorofila (mg m⁻³) de los distintos subconjuntos de datos usados en cada *match up*. SAT: estimación satelital; SITU: estimación *in situ*; SW: SeaWiFS; MO: MODIS.

EPEA	<i>[Cla]</i> _{SITU-SW}	<i>[Cla]</i> _{SITU-MO}	<i>[Cla]</i> _{SAT-SW}	<i>[Cla]</i> _{SAT-MO}
------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

N	155	19	23	19	23
Promedio	1,098	0,722	0,899	1,058	1,029
Mediana	0,856	0,616	0,863	0,860	0,912
Sd	0,922	0,518	0,568	0,542	0,474
Mínimo	0,022	0,114	0,114	0,445	0,387
Máximo	5,511	2,339	2,339	2,290	2,298

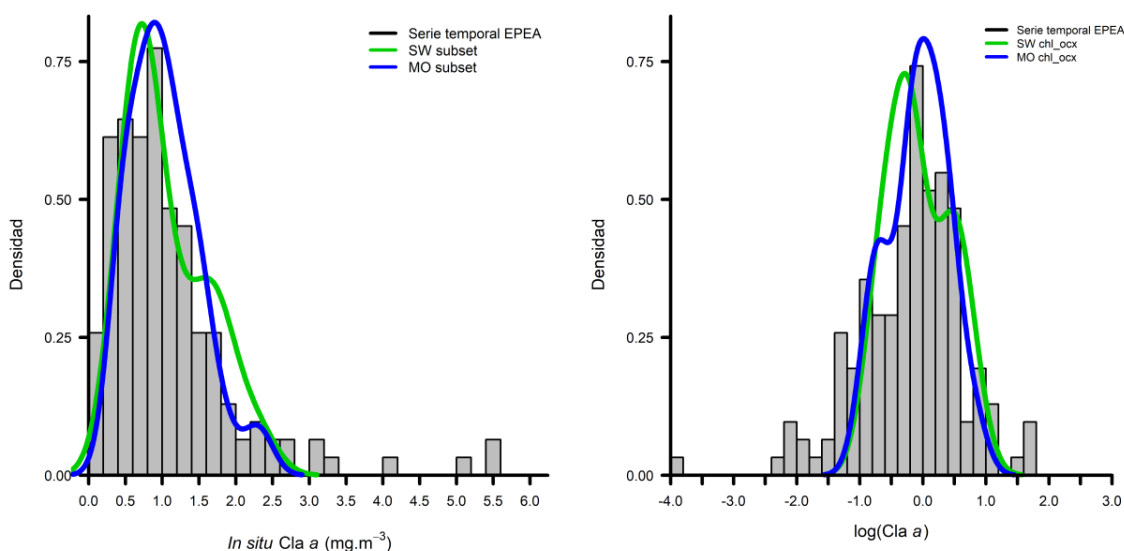


Figura 5.5. Izquierda, distribución de la $[Cla]_{SITU}$ de la serie EPEA ($n=155$, gris), el subconjunto de datos *in situ* utilizado para el *match up* de SeaWiFS ($N=19$, verde) y de MODIS ($N=23$, azul). Derecha, se muestran en escala logarítmica superpuestos a la distribución de $[Cla]_{SITU}$ los subconjunto de estimaciones satelitales utilizadas en cada *match up*.

5.4.2. Eventos de alta concentración de clorofila-a en la EPEA

En el período 1994-2016 se han observado varios eventos de alta concentración de clorofila-a ($> 2,6 \text{ mg.m}^{-3}$), con un promedio cercano a los 4 mg.m^{-3} (Tabla 5.7). Para la floración observada el 22 de Noviembre de 2005 ($5,08 \text{ mg.m}^{-3}$) se obtuvo una estimación satelital válida ($NPB=9$ y $CV=0,12$) de $10,98 \text{ mg m}^{-3}$ por SeaWiFS con una diferencia horaria de $-1,1$ horas. Esta estimación fue identificada como altamente influyente en la distribución de los datos estimados satelitalmente por SeaWiFS, responsable de que este conjunto de datos no alcanzara la distribución bivariada normal requerida por el análisis de regresión SMA. Por lo tanto, este par de puntos fue apartado del análisis de *match up* de SeaWiFS.

Tabla 5.7. Eventos de alta $[Cla]$ observados en la EPEA durante el período 1994-2016. SAT: estimación satelital; SITU: estimación *in situ*; SW: SeaWiFS; MO: MODIS; NA: no hay estimación satelital.

EPEA_Nro	Fecha	$[Cla]_{SITU}$	$[Cla]_{SAT-SW}$	$[Cla]_{SAT-MO}$
002_000_EH0594	1994-05-29	2,65	NA	NA
028_000_EH1396	1996-09-24	3,17	NA	NA
059_008_CC1900	2000-07-14	3,30	NA	NA
073_022_EH0501	2001-06-06	5,41	NA	NA

110_059_CC1005	2005-11-22	5,08	10,98	NA
126_075_OB0408	2008-12-17	5,51	NA	NA
141_090_CC1010	2010-12-28	2,80	NA	NA
163_112_AH0516	2016-09-01	3,19	NA	1,39
166_115_PD0616	2016-11-07	4,09	NA	NA

5.4.3. Análisis de *match up* de la concentración de clorofila-a

En el análisis de *match up*, existe un compromiso entre la cantidad de datos que se usan en la regresión y la ventana temporal (DT) entre el muestreo *in situ* y la estimación satelital correspondiente. Si bien el método descrito por Bailey y Werdell (2006) es estricto y recomienda un máximo de $DT=\pm 3$ horas, en una primera instancia se realizó el *match up* para distintas ventanas temporales para cada sensor (Tabla 5.8 y Tabla 5.9). Los parámetros de las regresiones no mejoraron con el incremento del N, por lo que se continuó el análisis de *match up* con la ventana temporal más estricta ($DT=\pm 3$ horas) y el menor N, tanto para SeaWiFS como para MODIS.

Tabla 5.8. Regresión SMA y medidas de incerteza según la ventana temporal (DT) del *match up* para SeaWiFS.

DT	N	Intercepto	Pendiente	R ²	BIAS	APD	RMSE
3	19	0,321	0,691	0,162	109,619	118,924	0,669
6	20	0,299	0,696	0,148	103,705	113,411	0,652
9	21	0,271	0,676	0,154	98,06	108,716	0,638
18	21	0,271	0,676	0,154	98,06	108,716	0,638
25	34	0,198	0,643	0,132	75,945	92,646	0,606

Tabla 5.9. Regresión SMA y medidas de incerteza según la ventana temporal (DT) del *match up* para MODIS-Aqua.

DT	N	Intercepto	Pendiente	R ²	BIAS	APD	RMSE
3	23	0,132	0,610	0,352	62,506	79,066	0,584
6	30	0,225	0,624	0,251	92,459	106,217	0,640
10	34	0,219	0,627	0,24	85,055	99,947	0,641
24	45	0,220	0,674	0,197	74,663	92,066	0,648
27	51	0,206	0,689	0,206	67,757	86,803	0,678
41	56	0,201	0,700	0,215	65,350	83,956	0,654

A continuación se realizó un análisis de influencia “*jackknife*” (Gotelli y Ellison, 2004) para detectar la presencia, y eventualmente separar de la regresión, puntos influyentes. Brevemente, el análisis consiste en eliminar el par $j=1$ y estimar los parámetros de la recta y las medidas de incerteza. Luego se repone el par de datos $j=1$ al conjunto y se repite la operación sucesivamente hasta $j=N$. El resultado es una distribución para cada uno de los parámetros de regresión (intercepto, pendiente y R^2) y estadísticos de incerteza (*BIAS*, *APD* y *RMSE*) de tamaño N en las cuales se busca aquellos valores que se alejen del valor medio en más de 2 desvíos estándar. Para evidenciar puntos influyentes se construyeron los gráficos de los residuos eliminados estudentizados en función de los residuos estudentizados (para responder si algún punto se aleja de la recta 1:1), de los interceptos en función de las pendientes de cada uno de los modelos eliminados (para responder si algún punto se aleja de la nube en torno al modelo general), y el gráfico del error relativo (*RE*) de la estimación satelital de [*Chl a*] en función de la estimación *in situ*.

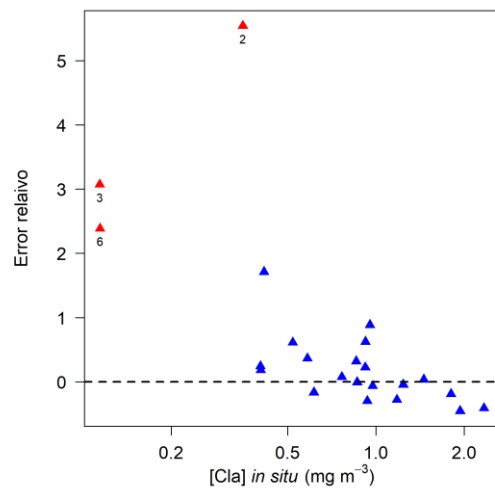
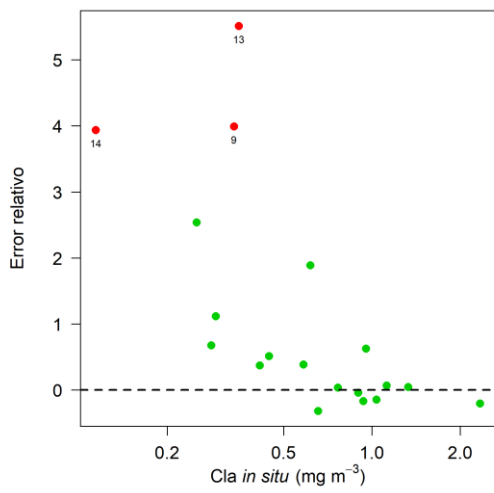
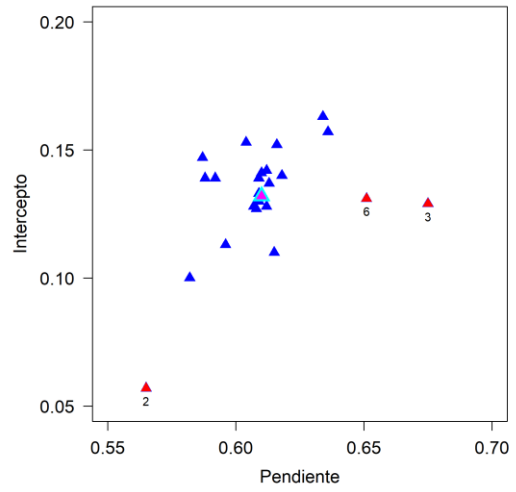
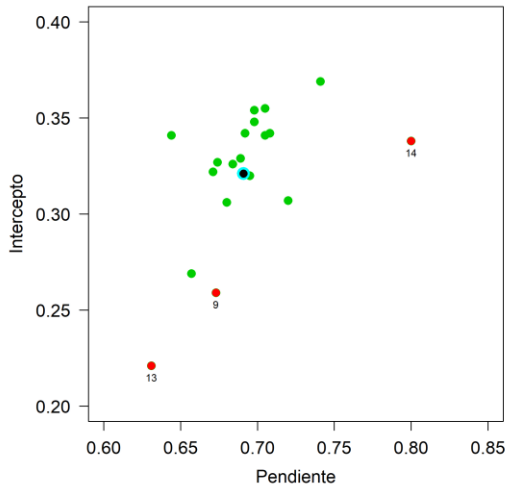
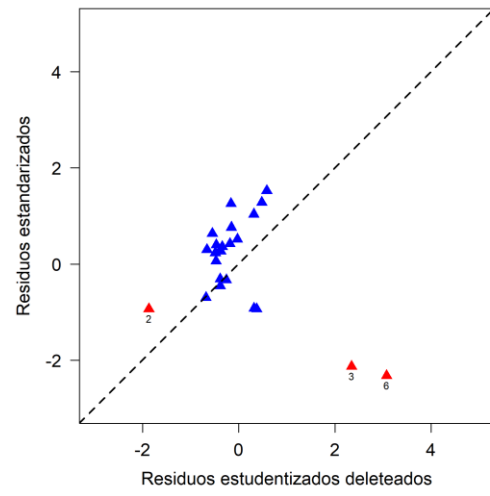
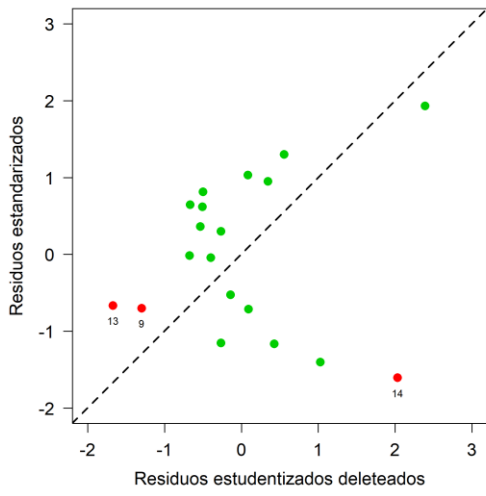


Figura 5.6. Análisis de influencia sobre la regresión SMA (DT= 3 horas) para SeaWiFS (verde) y MODIS (azul).

Con el análisis de influencia se encontraron 3 puntos influyentes en el *match up* de SeaWiFS y 3 en el de MODIS. En ambos casos, los puntos identificados presentan un alto error relativo. Notoriamente, dos de esos 3 puntos correspondientes a Febrero de 2004 resultan influyentes tanto en el *match up* de SEAWIFS como el de MODIS (Tabla 5.10). Se observó que para ambos sensores, el *RE* disminuye a medida que la *[Cla]* aumenta y en general cambia de signo en torno a valores de *[Cla]* de 1 mgm⁻³.

Tabla 5.10. Puntos influyentes en el análisis SMA para SeaWiFS y MODIS. SAT: estimación satelital; SITU: estimación *in situ*; SW: SeaWiFS; MO: MODIS; etiqueta: identificación del punto en la Figura 5.7.

EPEA_Nro	Fecha	[Cla] _{SITU}	[Cla] _{SAT-SW} ; [Cla] _{SAT-MO}	RE _{SW;MO}	Etiqueta	Sensor
072_021_CC0901	2001-04-10	0,338	1,687	3,993	9	SeaWiFS,
094_043_CC0204	2004-02-06	0,351	2,289; 2,298	5,516; 5,540	13; 2	SeaWiFS, MODIS
095_044_CC0404	2004-02-25	0,114	0,563; 0,464	3,938; 3,071	14; 3	SeaWiFS, MODIS
102_051_CC1904	2004-12-27	0,114	0,387	2,387	6	MODIS

Finalmente, se separaron estos pares de puntos de cada *match up* y se calcularon las regresiones SMA y las medidas de incerteza nuevamente. Los resultados de la regresión SMA y medidas de incerteza se resumen en la Tabla 5.11 y en la Figura 5.7.

Tabla 5.11. Regresión SMA y medidas de incerteza del match up de SeaWiFS y MODIS-Aqua (DT= ±3 horas).

Sensor	N	Intercepto	Pendiente	R ²	BIAS	APD	RMSE
SeaWiFS	16	0,16	0,723	0,42	46,1	57,179	0,413
MODIS	20	0,049	0,751	0,408	16,9	35,935	0,438

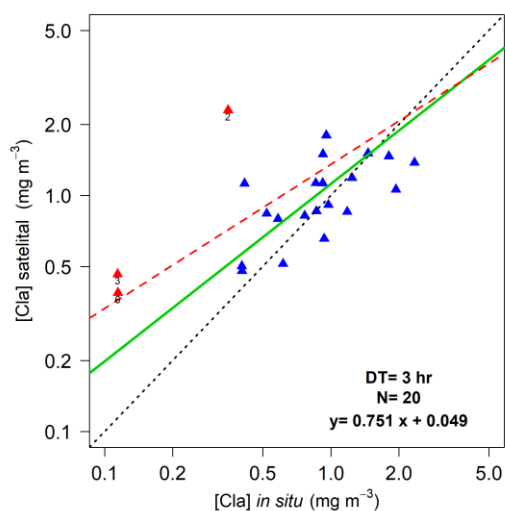
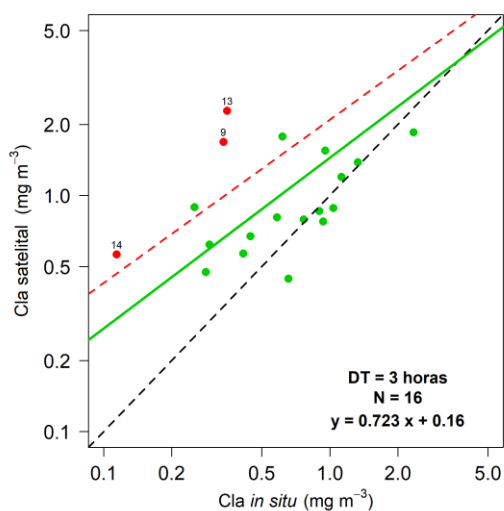


Figura 5.7. Gráficos de dispersión de la concentración de clorofila satelital en función de la clorofila *in situ* para el sensor SeaWiFS (izquierda) y MODIS (derecha). En cada caso, la línea verde, la ecuación y el N reportados corresponden al modelo SMA con DT= ±3 horas sin los puntos influyentes. En color rojo se identifican los puntos influyentes y la línea punteada roja la regresión SMA que incluye a estos puntos.

5.4.1. Estimación de [Chl-a] por SeaWiFS y MODIS para un mismo dato *in situ*

En el período de estudio se obtuvieron estimaciones satelitales por SeaWiFS y MODIS coincidentes con un mismo dato *in situ* en 12 oportunidades en una ventana temporal de ±24 horas. A partir de estas observaciones se construyeron, por un lado, gráficos de dispersión de la estimación satelital de SeaWiFS en función de la de MODIS para analizar la coherencia entre ambos sensores (Figura 5.8, izquierda), y por otro, un gráfico conjunto de la estimación satelital versus la estimación *in situ* (Figura 5.8, derecha) para evidenciar diferencias entre ambos. La correlación entre ambos sensores es alta, excepto en un caso para el que MODIS estima la [Chl-a] en 2,5 veces más que SeaWiFS (EPEA Nro 113_062_CC0406, del 22 de marzo de 2006). En general, ambos sensores sobreestiman la [Chl-a] para estos 12 casos, tratándose de concentraciones relativamente bajas (< 1 mg.m⁻³).

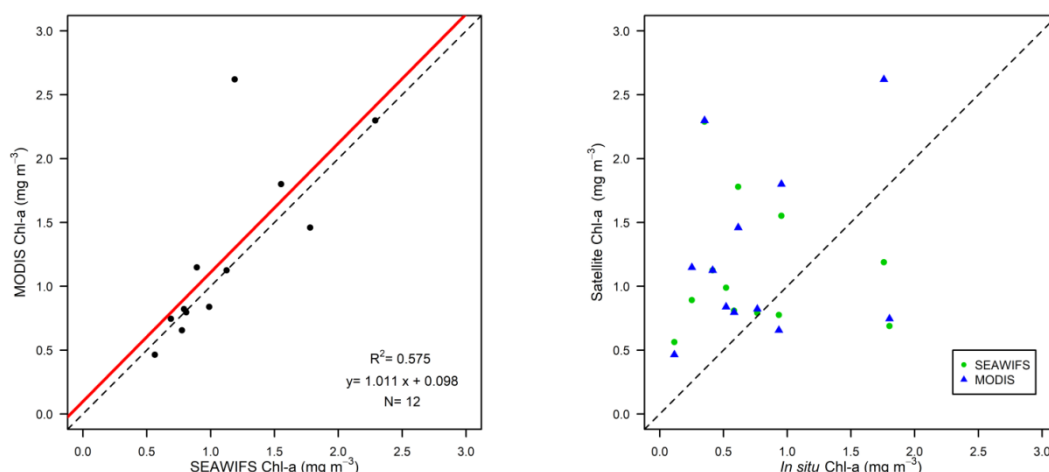


Figura 5.8. Muestras *in situ* con doble estimación satelital (SeaWiFS y MODIS). Gráficos de dispersión de la estimación satelital de SeaWiFS en función de la de MODIS para 12 casos coincidentes con una misma muestra *in situ* (izquierda). Gráfico conjunto de la estimación satelital por SeaWiFS y MODIS versus la estimación *in situ*. La línea roja representa el modelo SMA y la línea punteada la recta 1:1.

5.4.2. Análisis de *match up* de las IOPs

La serie EPEA cuenta en el período 2000 a 2016 con 122 muestras para la estimación del coeficiente de absorción espectral del material particulado y 75 para el coeficiente de absorción espectral del CDOM. Una descripción detallada de la variabilidad interanual de estas propiedades se presenta en el Capítulo 4.

5.4.2.1. Estimación de las IOPs por SeaWiFS

Para la evaluación de las IOPs estimadas por el sensor SeaWiFS, se obtuvieron solamente 13 imágenes coincidentes con las muestras *in situ* disponibles, de las cuales sólo 11

resultaron válidas según el criterio de $NPB \geq 5$. No obstante, se observó una alta variabilidad entre bandas en el CV de la ventana de 3x3 píxeles de los productos satelitales (Figura 5.9), por lo que se concluyó que el límite superior de 0,25 sugerido por Bailey y Werdell (2006) no es factible de aplicar a todos los productos de IOPs por igual. Por ejemplo, todos los valores de CV para el producto $a(670)$ estuvieron por encima de 0.25 pero fueron semejantes entre sí. En cuanto al $a(412)$, el CV osciló entre 0,08 y 0,78. A su vez, los casos n°3 y n°6 muestran una mayor variabilidad que los demás días en conjunto para todos los CV. Por lo tanto, sólo se realizó un análisis descriptivo de las distribuciones de datos de IOPs *in situ* y satelitales obtenidas por SeaWiFS.

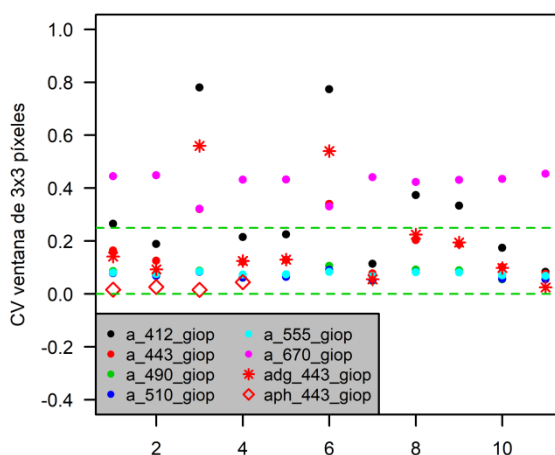


Figura 5.9. Coeficientes de variación de la ventana de 3x3 píxeles para cada uno de los productos satelitales de IOPs estimados por SeaWiFS. Las líneas punteadas indican CV = 0 y CV = 0,25.

En la Tabla 5.12 y en la Figura 5.10 se muestra la estadística descriptiva de los coeficientes multi-espectrales *in situ* y los correspondientes productos satelitales estimados mediante el GIOP-DC. En general, las estimaciones satelitales del coeficiente de absorción total en las bandas azules y verdes fueron más variables que en las otras longitudes de onda respecto a los datos *in situ*. El $a(412)_{SAT}$ fue mucho mayor en media y en varianza que el $a(412)_{SITU}$. El $a(443)_{SAT}$ fue más variable que el correspondiente *in situ*. A 490, 510, 555 y 670 nm, el coeficiente de absorción total estimado por GIOP-DC fue semejante a los estimados *in situ* tanto en media como en varianza y a su vez fueron semejantes en magnitud entre sí. El $a_{dg}(443)$ estimado por GIOP-DC fue mayor en media y varianza que el $a_{dg}(443)$ estimado *in situ*, mientras que el $a_{phy}(443)$ fue menor. Se observa que la contribución del NAP y del CDOM a la absorción total *in situ* a 443 nm no puede ser despreciada en comparación con la absorción por el fitoplancton a esta longitud de onda (Figura 5.10).

Tabla 5.12. Estadística descriptiva de los coeficientes de absorción *in situ* multi-espectrales y los correspondientes productos satelitales obtenidos de imágenes SeaWiFS.

	N	Promedio	Mediana	Sd	Varianza	Mínimo	Máximo
a_412_situ	10	0,1903	0,2004	0,0625	0,0039	0,1135	0,2840
a_412_giop	10	0,3259	0,2198	0,2533	0,0642	0,0829	0,7802
a_443_situ	10	0,1431	0,1508	0,0526	0,0028	0,0770	0,2269
a_443_giop	10	0,1680	0,1268	0,0950	0,0090	0,0754	0,3400
a_490_situ	10	0,0856	0,0838	0,0354	0,0012	0,0408	0,1697

a_490_giop	10	0,0729	0,0683	0,0193	0,0004	0,0487	0,1059
a_510_situ	10	0,0859	0,0838	0,0286	0,0008	0,0493	0,1542
a_510_giop	10	0,0693	0,0659	0,0139	0,0002	0,0514	0,0906
a_555_situ	10	0,0809	0,0827	0,0128	0,0002	0,0604	0,1054
a_555_giop	10	0,0757	0,0743	0,0064	0,0000	0,0673	0,0845
a_670_situ	10	0,4517	0,4494	0,0126	0,0002	0,4369	0,4682
a_670_giop	10	0,4147	0,4321	0,0477	0,0023	0,3215	0,4539
adg_443_situ	10	0,0643	0,0689	0,0279	0,0008	0,0295	0,1146
adg_443_giop	10	0,2043	0,1271	0,1914	0,0366	0,0245	0,5594
aph_443_situ	3	0,0560	0,0627	0,0240	0,0006	0,0293	0,0759
aph_443_giop	3	0,0288	0,0264	0,0146	2,00E-04	0,0155	0,0445

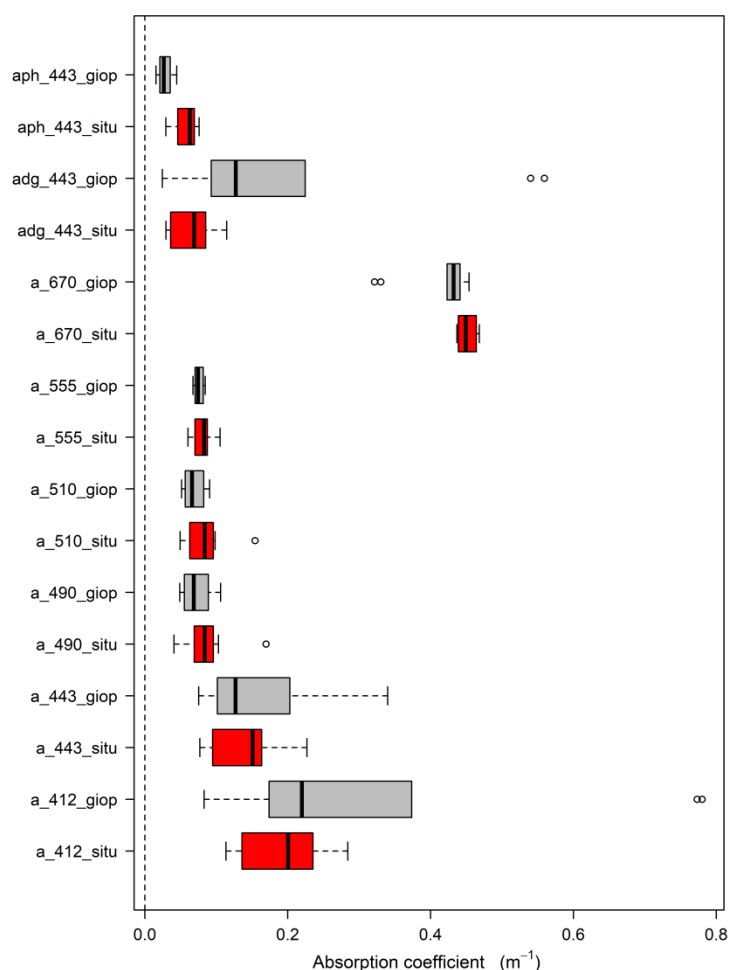


Figura 5.10. Estadística descriptiva mediante *boxplots* de los coeficientes de absorción multi-espectrales *in situ* y los correspondientes productos satelitales obtenidos de imágenes SeaWiFS con el algoritmo GIOP-DC.

5.4.2.2. Estimación de las IOPs por MODIS

Para la validación de las IOPs estimadas en base a imágenes MODIS, se obtuvieron 35 imágenes coincidentes con las muestras *in situ* en una ventana temporal menor a 24 hs, de las cuales 21 tienen una diferencia menor a 3.5 horas. En todos los casos, se verificó que el NPB fuera mayor o igual a 5 (de hecho fue 9 en todos los casos) y que el CV < 0,25. En la Tabla 5.13

y en la Figura 5.11 se muestra la estadística descriptiva de los coeficientes multi-espectrales *in situ* y los correspondientes productos satelitales.

Tabla 5.13. Estadística descriptiva de los coeficientes de absorción *in situ* multi-espectrales y los correspondientes productos satelitales obtenidos de imágenes MODIS.

	N	Promedio	Mediana	Sd	Varianza	Mínimo	Máximo
a_412_situ	21	0,1500	0,1332	0,0555	0,0031	0,0860	0,2801
a_412_giop	21	0,2272	0,2009	0,1501	0,0225	0,0642	0,7577
a_443_situ	21	0,1141	0,1012	0,0474	0,0022	0,0544	0,2266
a_443_giop	21	0,1339	0,1282	0,0566	0,0032	0,0525	0,2952
a_488_situ	21	0,0741	0,0726	0,0300	0,0009	0,0329	0,1733
a_488_giop	21	0,0706	0,0751	0,0186	0,0003	0,0400	0,1141
a_531_situ	21	0,0724	0,0699	0,0170	0,0003	0,0532	0,1226
a_531_giop	21	0,0694	0,0707	0,0098	0,0001	0,0527	0,0897
a_667_situ	21	0,4420	0,4401	0,0091	0,0001	0,4217	0,4569
a_667_giop	21	0,4278	0,4319	0,0260	0,0007	0,3276	0,4522
a_678_situ	21	0,4654	0,4650	0,0130	0,0002	0,4369	0,4904
a_678_giop	21	0,4547	0,4592	0,0287	0,0008	0,3444	0,4815
adg_443_situ	20	0,0710	0,0667	0,0374	0,0014	0,0121	0,1605
adg_443_giop	20	0,1289	0,1158	0,1164	0,0135	0,0247	0,5500
aph_443_situ	8	0,0484	0,0475	0,0230	0,0005	0,0184	0,0780
aph_443_giop	8	0,0354	0,0314	0,0185	0,0003	0,0157	0,0622

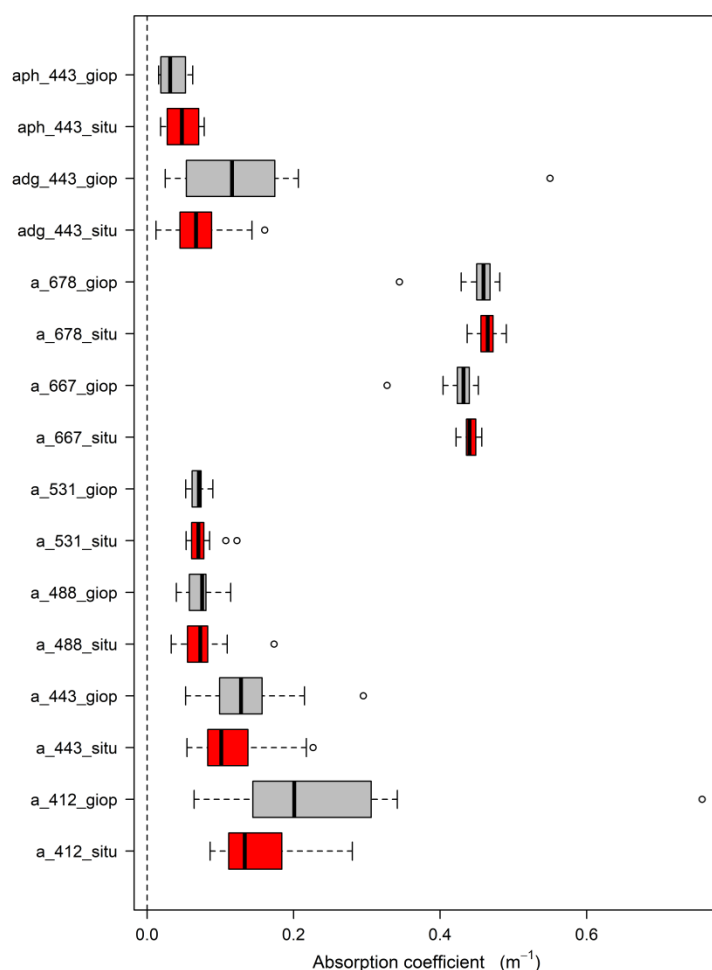


Figura 5.11. Estadística descriptiva mediante *boxplots* de los coeficientes de absorción multi-espectrales *in situ* y los correspondientes productos satelitales obtenidos de imágenes MODIS con el algoritmo GIOP-DC.

El algoritmo GIOP-DC subestimó el $a_{phy}(443)$ e incluso estimó algunos valores negativos, los cuales no resultaron enmascarados por los *flags*, pero que fueron eliminados, como se mencionó la sección 5.3.1, ya que evidencian un error del algoritmo A su vez, en promedio el GIOP-DC sobreestimó el coeficiente $a_{dg}(443)$, mostrando mayor varianza que los datos *in situ*. Al igual que en el caso de SeaWiFS, la contribución del NAP y del CDOM a la absorción total a esta longitud de onda no puede ser despreciada en la EPEA respecto de la contribución del fitoplancton. La estimación del GIOP-DC del $a(443)$ fue en general mayor y más variable que la estimación *in situ*. Las distribuciones de las estimaciones *in situ* y satelital de los coeficientes de absorción total a 488, 531, 667 y 678 nm fueron semejantes en media y en varianza. Sólo a 412 nm la estimación por GIOP mostró un valor promedio y varianza considerablemente mayores que los datos *in situ*.

En cuanto al $a_{dg}(443)$ y $a_{phy}(443)$, se construyeron gráficos de dispersión en los que se observó que la estimación satelital por el GIOP-DC no es buena. El producto satelital $a_{dg}(443)$ tiene muy alta varianza para el acotado rango de valores *in situ*. Esto sugiere que la configuración del GIOP-DC no es del todo adecuada para la zona de la EPEA, por lo que se

recomienda no utilizar la configuración default del GIOP para estimar estos productos en esta región del océano.

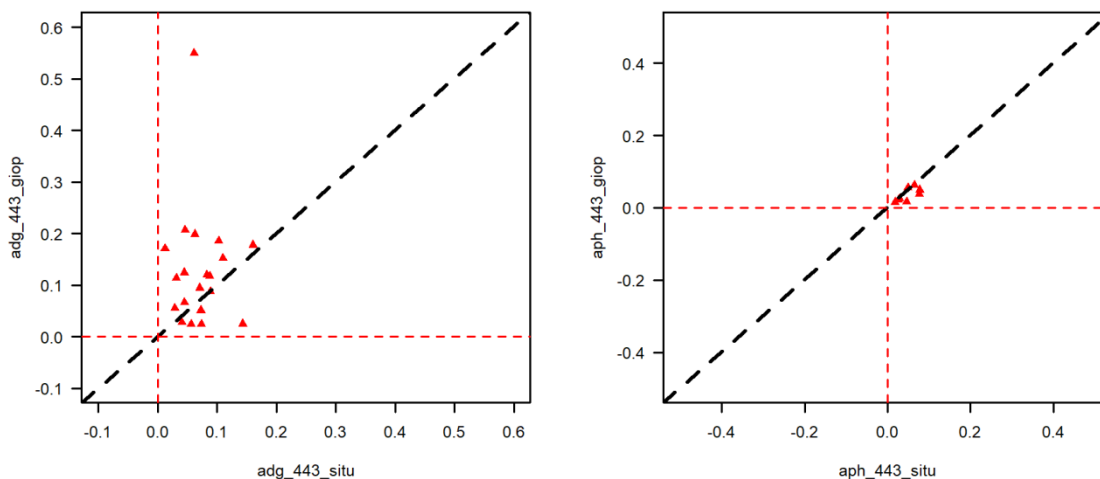


Figura 5.12. Diagrama de dispersión de la estimación satelital versus la *in situ* para el $a_{ag}(443)$ y $a_{phy}(443)$, izquierda y derecha respectivamente.

Se analizó la variación del error relativo (RE) de la estimación del coeficiente de absorción total para todas las bandas. En general, se observa que el RE disminuye a medida que la absorción aumenta, cualquiera sea la banda en cuestión. La estimación correspondiente al par N° 20 (EPEA_Nro 160_109_AH0515, del 16 de Septiembre de 2015), tiene un error relativo significativamente alto para $a(412)$ y también se aparta de la nube correspondiente a los productos $a(667)$ y $a(678)$, en las que representa el par con menor RE.

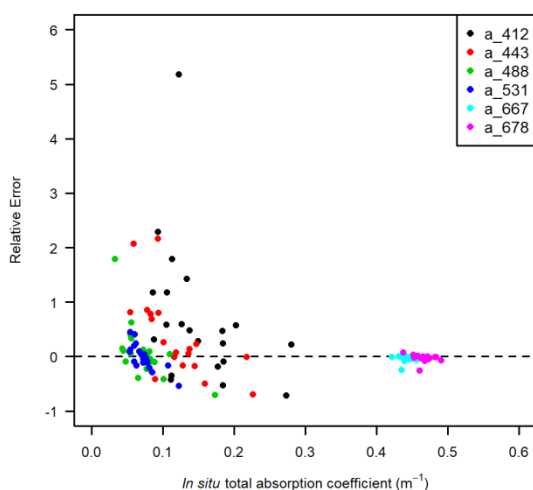


Figura 5.13. Error relativo en función del coeficiente de absorción total *in situ* para los distintos productos satelitales de absorción total.

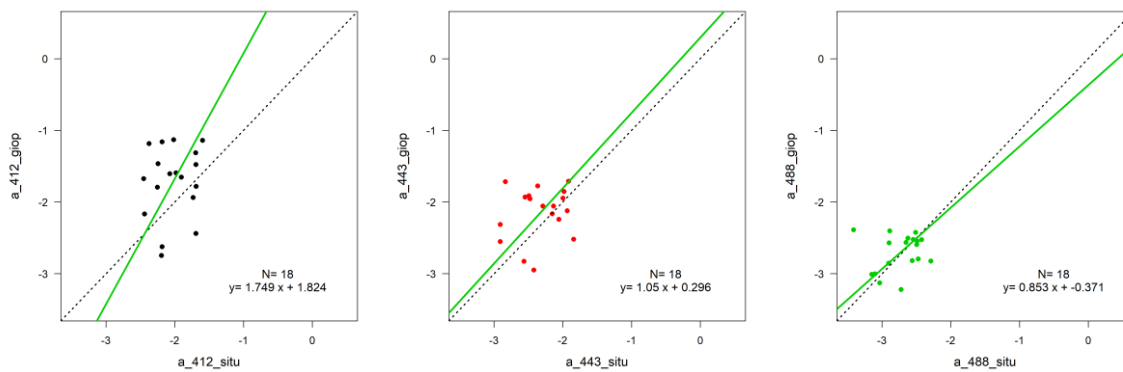
El supuesto de distribución bivariada normal se verificó para los datos del coeficiente de absorción total a 412, 443, 488 y 531 (N=21 en todos los casos). En las distribuciones de los datos de $a(667)$ y $a(678)$ se observó que la presencia del par N° 20, correspondiente a la

EPEA_Nro 160_109_AH0515, del 16 de Septiembre de 2015, es suficiente para que el supuesto no se cumpla. Por lo tanto, considerando lo observado en la Figura 5.13, el hecho de que los datos no son del todo independientes porque los datos satelitales provienen de distintas imágenes correspondientes a una misma escena y la muestra *in situ* es la misma para los distintas comparaciones, se separó el par N°20 de todos los conjuntos de datos y se realizó el análisis de regresión SMA (Tabla 5.14 y Figura 5.14).

Tabla 5.14. Análisis SMA y medidas de incerteza para el match up de los coeficientes de absorción total a distintas longitudes de onda.

Longitud de onda	N	Intercepto	Pendiente	R ²	BIAS	APD	RMSE
412	20	1.205	1.503	0.195	46.8	69.637	0.644
443	20	-0.024	0.943	0.158	25.3	47.059	0.524
488	20	-0.711	0.745	0.226	5.9	29.202	0.428
531	20	-1.004	0.638	0.065	-2.3	15.891	0.236
667	20	0.313	1.41	0.46	-2.1	2.441	0.034
678	20	0.037	1.064	0.231	-1.1	2.653	0.038

Al igual que en el análisis de *match up* de la concentración de clorofila, se realizó a continuación un análisis de influencia para evidenciar puntos influyentes en el cálculo de los parámetros de la regresión y en las medidas de incerteza para cada uno de los productos. Se encontraron influyentes a los datos correspondientes a las estaciones 094_043_CC0204 (6 de Febrero de 2004), 117_066_CC1206 (29 de Noviembre de 2006) y 160_109_AH0515 (16 de Septiembre de 2015). No obstante, la eliminación de estos 3 puntos de los conjuntos de datos determina la pérdida de la distribución bivariada normal en algunos productos y en otros no, pero a pesar de separarlos del análisis, los parámetros de la regresión no mejoran sustancialmente. Por lo tanto, se consideran representativos los resultados de la Tabla 1.1 del *match up* entre estimaciones *in situ* y satelitales por el GIOP-DC de los coeficientes de absorción total para la serie temporal EPEA. La Figura 5.14 muestra los gráficos de dispersión junto con la regresión SMA para cada producto.



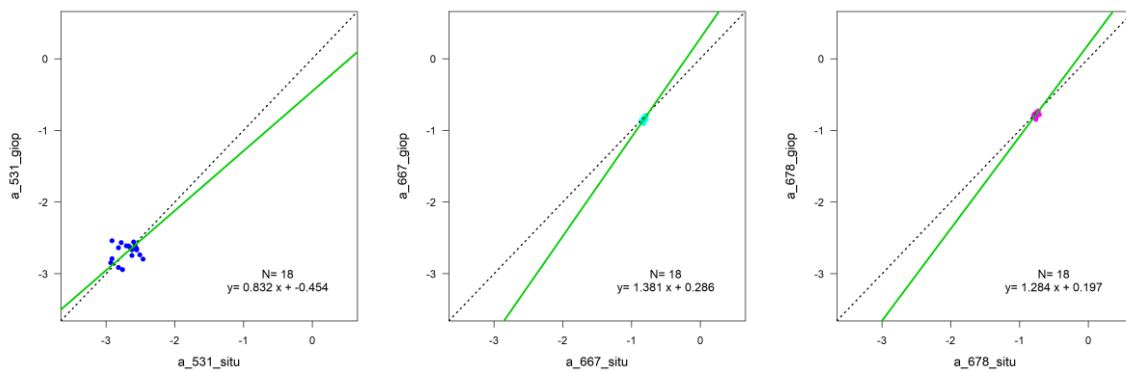


Figura 5.14. Regresión SMA entre estimaciones *in situ* y satelitales por MODIS para los distintos coeficientes de absorción total.

5.5. Discusión

A pesar de contar con un N relativamente pequeño (N=19 y N=23), los subconjuntos de datos satelitales utilizados en el *match up* de SeaWiFS y de MODIS fueron representativos de la distribución de valores de concentración de clorofila-*a* en la EPEA observados durante más de 20 años (Figura 5.5). En cuanto a la [C_{la}], el *match up* de SeaWiFS resultó no muy satisfactorio (APD = 57,18%, N=16) pero similar a la encontrada en trabajos anteriores para la plataforma Argentina (Dogliotti *et al.* 2009), mientras que el de MODIS estuvo dentro de lo que se suele considerar como aceptable (APD=35.94%, N=20) (Tabla 5.11). No fue posible contar con imágenes válidas para el *match up* de los eventos especiales de alta concentración de clorofila observados *in situ*, por lo que quedaron excluidos de la regresión. Esto determina que el rango de concentraciones para el cual se hicieron las regresiones sea menor al realmente observado en la EPEA. No obstante, uno de los eventos de floración observados *in situ* contó con una imagen SeaWiFS válida y la estimación mediante el algoritmo OCI fue de casi el doble (Tabla 5.7). En general, en base a los gráficos de dispersión se observa que ambos sensores sobreestiman [C_{la}], siendo mayor el sesgo de SeaWiFS que el de MODIS (Figura 5.7).

Los resultados de la validación aquí descrita están en concordancia con resultados previos reportados para la Plataforma Continental Argentina y el Atlántico Sur. Dogliotti *et al.* (2009) evaluaron la performance de los entonces algoritmos operacionales OC4v4 y OC3M para SeaWiFS y MODIS respectivamente y observaron que en general, el sensor SeaWiFS sobreestima la [C_{la}] en condiciones en las que [C_{la}] < 1 mg m⁻³ y subestima si [C_{la}] > 1 mg m⁻³ en un 20-40%, mientras que en general MODIS sobreestima la [C_{la}] en todo el rango de concentraciones estudiado (0,2 – 6,1 mg m⁻³) en un 30% aproximadamente. Si bien los algoritmos evaluados en esta tesis son ligeramente diferentes pues corresponden a nuevas versiones, tal vez la diferencia con lo aquí observado respecto al sensor MODIS se deba al rango de [C_{la}] incluido en cada análisis, ya que en el trabajo de Dogliotti *et al.* (2009) la mayoría de los puntos evaluados para MODIS comprenden valores de [C_{la}] de 0,2 a 6 mgm⁻³, abarcando un rango de concentraciones más amplio que el observado en la EPEA (en general [C_{la}] < 1 mgm⁻³). Una dependencia de la calidad del ajuste satélite-*in situ* con la [C_{la}] también fue observada para la plataforma continental del Atlántico Sur entre 40°S y 25°S por García *et*

al. (2004). En dicho trabajo concluyen que el algoritmo OC4v4 sobreestima [C_{la}] principalmente en situaciones en las que la [C_{la}] es alta, y atribuyen esta diferencia a una mala performance en la corrección atmosférica debido a la mayor presencia de aerosoles en la atmósfera, lo cual lo evidencian desarrollando un algoritmo regional denominado OC2-LP basado en mediciones *in situ* de radiancia con el que logran compensar esta sobreestimación.

Se ha observado una alta correlación entre la estimación de SeaWiFS y la de MODIS de [C_{la}] en el rango de 0,05 – 2,00 mgm⁻³ (Figura 5.8). La coherencia entre estos dos sensores ha sido evaluada en otros trabajos, por ejemplo para la estimación de [C_{la}] en la Plataforma Continental Argentina (Dogliotti *et al.*, 2009, Marrari *et al.*, 2016). Según estos trabajos, la tendencia general es que el error entre los dos sensores es mucho menor que entre los sensores y las muestras *in situ* y que la diferencia entre ambos sensores no es despreciable y varía con la concentración de clorofila. Las estimaciones de ambos sensores son más congruentes entre sí a bajas concentraciones de clorofila que a altas ya que MODIS produce sistemáticamente mayores estimaciones que SeaWiFS a altas concentraciones. Los distintos sensores poseen diferentes características ópticas (incluso para una misma banda), tienen distintas sensibilidades, relación señal ruido, calibraciones e historia de degradación. Además, las distintas órbitas satelitales conducen a diferencias en el momento, la geometría, la nubosidad y otros factores que afectan la observación de la escena. Conocer el grado de coherencia entre distintos sensores es altamente deseable para construir *sets* de datos de color del mar en largas escalas espaciales y temporales, para lo cual es indispensable contar con *match ups* para validar estos conjuntos de datos combinados (*merge data*). En este caso los datos coincidentes para los dos sensores e *in situ* mostraron valores similares. Por lo tanto, no fue necesario calcular parámetros de conversión (*merge*) de un sensor a otro. Sin embargo, para un futuro se prevé comparar el uso de datos de [C_{la}] satelital de cada sensor y el producto *merge* que se pueda obtener utilizando los parámetros obtenidos por ejemplo, por Marrari para el área de la EPEA (*com. pers.*) con el fin de utilizarlo en una descripción ecológica de una serie de tiempo más larga.

La validación de los algoritmos satelitales se realiza en general utilizando datos de [C_{la}] *in situ* obtenidos por el método de cromatografía líquida de alta performance (HPLC, por sus siglas en inglés) y no por medio del método fluorométrico. Si bien es esperable una congruencia general en las concentraciones de clorofila obtenidas por ambos métodos (Bailey y Werdell, 2006), también es ampliamente conocido que la [C_{la}] determinada por el método fluorométrico puede sufrir contaminación por la clorofila *b* y clorofila *c* y sus productos de degradación (Gibbs, 1979; Marrari *et al.*, 2006; Trees *et al.*, 1985; Wright *et al.*, 1997). No obstante, en el caso de la serie EPEA la concentración de clorofila-*a* se ha determinado siempre por medio del método fluorométrico utilizando un espectro-fluorómetro Perkin-Elmer LS3. Este equipo, a diferencia de los fluorómetros convencionales, es más selectivo en la longitud de onda de excitación y emisión cercana a los máximos correspondientes para la clorofila-*a* por lo que se minimiza la contaminación por otras clorofilas. En este caso es más probable que las diferencias se deban a que los algoritmos empíricos OC4, OC3M y CI que se han desarrollado en base a datos que no representan la región de la EPEA, por lo que es esperable cierto grado de error en la estimación de [C_{la}].

En los análisis de regresión SMA realizados para evaluar la *performance* de los algoritmos se encontraron algunos puntos influyentes mediante un análisis de influencia (*jackknife*), tanto para la clorofila como para las IOPs (Tabla 5.15). Estos datos pueden no aparecer como valores atípicos o *outliers*, pero sí tienen una influencia desmedida en la estimación de la pendiente y el intercepto. En el contexto del *match up* satelital, resulta interesante conocer en qué situaciones un algoritmo no funciona como lo esperado, sobre todo teniendo en cuenta que diferentes combinaciones de valores de IOPs ($a(\lambda)$ y $b_b(\lambda)$) pueden resultar en la misma $R_{rs}(\lambda)$ en la región visible del espectro electromagnético. Por un lado, se observa que en todos los casos la absorción en la región azul (443 nm) está dominada por el CDOM; sin embargo, el valor del $a_{cdom}(\lambda)$ fue relativamente invariable a lo largo de la serie (47%). Por lo tanto, el $a_{cdom}(\lambda)$ no sería un factor con gran influencia en el error relativo RE . Es un hecho bien conocido la falla del algoritmo de corrección atmosférica estándar (conocido como "SAC") en aguas ópticamente complejas en las que las partículas (ya sea inorgánicas o el fitoplancton mismo y sus derivados) favorecen el proceso de dispersión y por lo tanto contribuyen al incremento de la reflectancia (ver ecuación (5.2)). La Figura 5.15 muestra una relación lineal positiva significativa entre el RE en la estimación de $[Cla]$ y el $a_{phy}^*(443)$, el cual explica el 54% de la variabilidad ($p < 0,001$). El $a_{phy}^*(443)$ es en general inversamente proporcional al tamaño celular (Bricaud *et al.*, 2004, Ciotti *et al.*, 2002). A su vez, el $b_b(\lambda)$ es también inversamente proporcional al tamaño celular (Stramski y Kiefer, 1991, Stramski *et al.*, 2001). En la EPEA, el ultrafitoplancton (fracción del fitoplancton de tamaño menor a 5 μ m) domina la biomasa del fitoplancton durante el verano (Silva *et al.*, 2009, Silva, 2011). Por lo tanto, es posible que los altos RE se originen en el aumento relativo de la dispersión y retrodispersión debida a la predominancia de algas pequeñas u otras partículas con altamente dispersivas. De hecho, en la EPEA Nro. 094_043_CC0204 se ha reportado la presencia del cocolitofórido *Gephyrocapsa oceanica*, en abundancias relativamente altas de aproximadamente 200.000 células por litro; en la siguiente visita a la estación, la EPEA Nro. 095_044_CC0404, no se observó presencia de este *Gephyrocapsa oceanica* pero sí de cocolitos sueltos (Negri, *com. pers.*); tanto *Gephyrocapsa oceanica* como los cocolitos contribuyen al proceso de dispersión y probablemente hayan tenido influencia en las condiciones ópticas observadas durante esos días. A su vez, en las EPEAs 102_051_CC1904 y en la 117_066_CC1206 se observó la presencia de *Noctiluca scyntillians* (Negri, *com. pers.*), una especie productora de MAA, los cuales absorben fuertemente en el UV (Carreto *et al.*, 2005) y también de *Dactyliosolen sp.*, una diatomea muy delgada que forma cadenas de 3 o 4 células. Los MAAs con seguridad fueron responsables del error en la estimación del coeficiente de absorción total en la EPEA 117_066_CC1206.

El incremento del error en la estimación del coeficiente de absorción total hacia longitudes de onda más cortas, i.e. el azul, probablemente esté indicando un error en la corrección atmosférica. La estimación de la contribución por parte de los aerosoles presentes en la atmósfera sobre la radiación total que llega al satélite se realiza con la información que llega al sensor en las bandas del infrarrojo (NIR, 750-900 nm) donde se asume que la radiación que proviene de la capa superficial del agua es depreciable y por lo tanto lo que llega al sensor proviene únicamente de la atmósfera. Pero los diferentes modelos de aerosoles que se utilizan en el algoritmo tienen valores muy similares en el NIR pero difieren en las longitudes de onda

más corta (modelada una ecuación exponencial). Por lo tanto un error en la estimación del modelo de aerosoles, que es pequeña en el NIR, se magnifica y es máxima en el azul debido a la extrapolación que se hace del NIR al visible. La *performance* del algoritmo estándar de la NASA podrá ser evaluada utilizando mediciones radiométricas *in situ*, las cuales no se realizan en forma sistemática en la EPEA, pero que se esperan incorporar en un futuro cercano.

Tabla 5.15. Propiedades ópticas observadas para los "puntos influyentes" encontrados mediante análisis de influencia en la regresión SMA del *match up* de concentración de clorofila-a (EPEA_Nro: 072_021_CC0901, 094_043_CC0204, 095_044_CC0404 y 117_066_CC1206) y de coeficientes de absorción (117_066_CC1206 y 160_109_AH0515).

EPEA_Nro	072_021_ CC0901	094_043_ CC0204	095_044_ CC0404	102_051_ CC1904	117_066_ CC1206	160_109_ AH0515
Fecha	10/04/2001	06/02/2004	25/02/2004	27/12/2004	29/11/2006	16/09/2015
$[Cla]_{SIRVU}$	0,338	0,351	0,114	0,114	0,934	0,975
$[Cla]_{SAT}$	1,687	2,298	0,464	0,387	0,656	0,912
RE	3,933	5,54	3,071	2,387	-0,298	-0,065
$a_{nap}(443)$	NA	0,018	0,006	0,011	0,039	0,008
$a_{phy}(443)$	NA	0,05	0,029	0,026	0,076	0,025
$a_{cdom}(443)$	NA	0,143	0,035	0,045	0,105	0,053
$a_{phy}^*(443)$	NA	0,141	0,256	0,224	0,082	0,026
$a(443)$	NA	0,211	0,07	0,082	0,22	0,086
% NAP	NA	8,5	8,6	13,4	17,7	9,3
% PHY	NA	23,7	41,4	31,7	34,5	29,1
% CDOM	NA	67,8	50,0	54,9	47,7	61,6

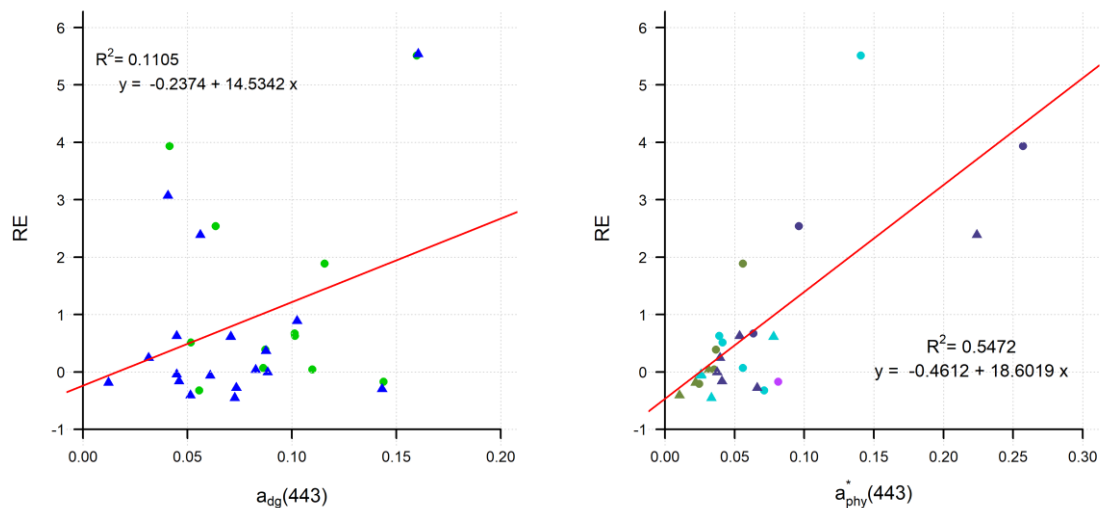


Figura 5.15. Gráficos del error relativo (RE) de la estimación satelital de $[Cla]$ en función del coeficiente de absorción de la suma del CDOM y el NAP a 443 nm (izquierda) y del coeficiente de absorción específico del fitoplancton a 443 nm (derecha). Las estimaciones de ambos sensores se incluyen en esta figura (círculos verdes: SEAWIS; triángulos azules: MODIS; misma referencia de colores en el panel de la derecha que en Figura 4.13).

En cuanto a la estimación de las propiedades ópticas inherentes, se observaron las mismas generalidades para ambos sensores. Si bien en este caso el CV% de los píxeles

alrededor de la EPEA para el SeaWiFS fue un poco más alto que el estrictamente utilizado para el análisis de clorofila ($< 0,25$), el mismo fue poco variable para cada IOP.

Las estimaciones satelitales del coeficiente de absorción total en las distintas bandas tuvieron menor sesgo para longitudes de onda más largas y mayor para el verde y el azul (para el caso de MODIS, $ADP < 30\%$ y $APD > 45\%$ respectivamente, Tabla 5.14). Por otro lado, la estimación para los componentes individuales del $a_{dg}(443)$ y $a_{phy}(443)$ no fue buena (Figura 5.12).

Este resultado puede deberse a la forma en que el algoritmo GIOP-DC modela las formas espectrales de las propiedades ópticas inherentes de los COA. El GIOP-DC asume una forma espectral estática y ubicua para el espectro suma del CDOM y el NAP $a_{dg}(\lambda)$. En la EPEA, la contribución del CDOM es en promedio un 47% a la absorción total y la del NAP oscila entre un 10 y un 20% aproximadamente según la estación del año, por lo que la forma espectral del $a_{dg}(\lambda)$ está dominada por el CDOM. Tal como se demostró en el Capítulo 2, es posible modelar el $a_{cdom}(\lambda)$ mediante un modelo de regresión segmentada con mayor exactitud que con una exponencial simple, como se lo ha hecho tradicionalmente. La parametrización del $a_{dg}(\lambda)$ con una SEM ha sido la forma incluida en el desarrollo de los primeros algoritmos semi-analíticos. Recientemente se han propuesto parametrizaciones del $a_{cdom}(\lambda)$ (por ejemplo, (Massicotte y Markager, 2016) con mejor aproximación que la SEM e incluso se han observado diferencias en la forma espectral del $a_{cdom}(\lambda)$ asociadas a aguas oceánicas y aguas costeras (Ruiz *et al.*, 2017). Por lo tanto, el valor de la pendiente S_{dg} con la que se modela el $a_{dg}(\lambda)$ en el GIOP-DC no es la adecuada para la EPEA. Si se modelara con una SEM a los espectros de la EPEA en el rango 275-400 nm, se habría obtenido un valor promedio de para la pendiente espectral de $0,022 \text{ nm}^{-1}$, el cual difieren del $0,018 \text{ nm}^{-1}$ utilizado por el GIOP-DC. Se podría mejorar regionalmente el algoritmo incluyendo una parametrización propia obtenida con los datos *in situ* de la EPEA.

Por otro lado, el GIOP-DC asume una única forma espectral del fitoplancton fija (Bricaud *et al.*, 2004). Es conocido que el coeficiente específico de absorción de luz $a_{phy}^*(\lambda)$ es altamente dependiente del tipo de fitoplancton presente (Ciotti *et al.*, 2002) y aun para un mismo grupo taxonómico varía de acuerdo a su estado fisiológico (ej. Lutz *et al.*, 2003). Existen estudios para otras zonas que intentan modelar estos cambios en las comunidades de fitoplancton con las variaciones en los (Ciotti *et al.*, 2002; Lorenzoni *et al.*, 2015; Lutz *et al.*, 2006). Existe para la EPEA información relevante para la descripción de la sucesión de los distintos grupos fitoplanctónicos (Negri, 2017; Silva *et al.*, 2009). También se ha podido detectar para el primer año de la serie que los valores de variaron de acuerdo a las épocas del año (Lutz *et al.*, 2006). Por lo tanto, se espera prontamente poder modelar las variaciones en forma temporal, y a partir de allí mejorar el método de estimación satelital de las IOPs (por ejemplo, (Magnuson *et al.*, 2004).

6 Conclusiones generales

En el plan original de trabajo para esta tesis, se plantearon como objetivos principales describir la variabilidad de las propiedades bio-ópticas en la serie temporal EPEA y realizar una validación de los algoritmos operacionales de NASA para la estimación de la concentración de clorofila y de los coeficientes de absorción de luz. Estos objetivos fueron abordados en los Capítulos 4 y 5 respectivamente. Para ello fue necesario, por un lado, ordenar la información correspondiente a casi 20 años de observaciones bio-ópticas *in situ* en una *base de datos* (Capítulo 3). Por otro, fue necesario convenir una forma de *parametrizar* el coeficiente de absorción espectral del CDOM, así como revisar algunos aspectos del protocolo empírico de adquisición del mismo para continuar incorporando espectros a la *base de datos* (Capítulo 2), ya que hasta ese entonces esta era la variable cuyo método de determinación había sido poco ajustado para la EPEA.

El Capítulo 2, comenzó siendo un trabajo meramente metodológico y terminó aportando a la comprensión de la forma espectral del CDOM y su distribución a escala regional. Se reveló la existencia de dos grupos de formas de espectros de CDOM, las cuales mostraron una marcada distribución a escala regional en ambientes “costeros” y “oceánicos”. Por primera vez se han modelado ambos grupos de formas espectrales con alta exactitud mediante un modelo de regresión segmentada (*SRM – M2*) del cual se derivan 5 parámetros, en base a los cuales es posible discriminar el grupo de forma espectral al que pertenece un espectro de CDOM, reconstruir los espectros de absorción en el rango 275-400 nm y modelar con buena aproximación la absorción en el visible, donde los espectrofotómetros tradicionales tienen baja relación señal:ruido. Por otro lado, se obtuvo una función “discriminante” de 4 variables ambientales (salinidad, distancia a la costa, distancia al fondo y fluorescencia) que permite discriminar en base a una regla de decisión simple a qué grupo de forma espectral pertenecería un espectro de CDOM asociado a una configuración ambiental determinada. Hasta aquí no sólo se ha hecho un aporte al modelado del coeficiente de absorción espectral del CDOM (lo cual es de gran interés para el desarrollo de algoritmos satelitales de color del océano), sino también, se han aportado elementos para responder el interrogante de si es posible estimar la absorción del CDOM basándose solamente en información ambiental. Midiendo estas 4 variables ambientales, podríamos dividir el océano en dos regiones (“Grupo 1” y “Grupo 2”) y groseramente asignar el espectro de CDOM promedio a cada región estimando la absorción con las ecuaciones del *SRM – M2* y los valores promedio de los

parámetros derivados del mismo. Esto ya es un avance en relación al modelo anterior de regresión exponencial simple (*SEM*).

Esta tesis aportó conocimiento sobre la variabilidad inter e intranual de las propiedades bio-ópticas en una estación costera en la Plataforma Continental Argentina que podrá ser tenida en cuenta para el desarrollo de algoritmos satelitales de color del mar más ajustados a la zona.

La descripción de la variabilidad de las condiciones ambientales y de las propiedades bio-ópticas en la EPEA, fue basada en un sólido conjunto de mediciones *in situ* del período 1994-2016 para la concentración de clorofila y variables ambientales, y desde el año 2000 para los coeficientes de absorción. El ciclo estacional en la EPEA aparece como la alternancia de un período frío con la columna de agua totalmente mezclada a un período más cálido con la columna de agua estratificada. La mayor variabilidad inter anual se ha observado en los meses de primavera – verano, sugiriendo que en la EPEA los veranos son diferentes de un año a otro según el grado de estratificación que alcance la columna de agua, lo cual se manifiesta en la concentración de clorofila y en las propiedades ópticas. Los inviernos, en cambio, son más semejantes entre sí que los períodos cálidos.

El ciclo anual de la concentración de clorofila *a* ($[C]_a$) en la EPEA oscila entre valores más bajos en el período cálido y más altos en el período frío. La cantidad de luz absorbida por el fitoplancton ($a_{phy}(443)$) se mantiene relativamente constante a lo largo del año, lo que determina que la eficiencia de absorción del fitoplancton sea mayor durante el período fuertemente estratificado. La asociación del cociente $a_{phy}(443)/a_{phy}(667)$ con la sucesión florística, la variabilidad de la biomasa y del estado fisiológico de las comunidades de fitoplancton ha sido documentada, así como la asociación de los mayores valores de $a_{phy}^*(443)$ con una mayor eficiencia de absorción y grupos taxonómicos de pequeño tamaño. En la EPEA, el cociente $a_{phy}(443)/a_{phy}(667)$ muestra una fuerte variación a lo largo del año, con valores más altos en el período primavera-verano y más bajos en el período otoño-invierno y se observó también que a principios de verano los valores más altos de este cociente ocurren en las estaciones en las que la luz alcanzó mayores profundidades. Paralelamente, los tipos de formas espectrales del fitoplancton con los valores más altos del cociente estuvieron presentes exclusivamente en el período cálido y a la inversa, los tipos de formas espectrales con los valores más bajos del cociente $a_{phy}(443)/a_{phy}(667)$ estuvieron presentes sólo en el período frío.

Se observaron algunos patrones estacionales respecto a la contribución de cada componente ópticamente activo a la absorción total de luz. La contribución del material particulado no algal (NAP) aumenta relativamente en los meses de invierno, y dado que la absorción del fitoplancton es relativamente constante a lo largo del año, la variación de la absorción del material particulado total refleja la variación del NAP. La contribución a la absorción del CDOM en la EPEA es la mayor durante todo el ciclo anual, siendo a mediados de septiembre muy semejante a la del fitoplancton a 443 nm. Sus espectros de absorción se caracterizaron por tener una forma “costera” más que “oceánica”, en base al modelo de regresión segmentada presentado en el Capítulo 2. El hecho de que la magnitud de la absorción, su varianza y la forma espectral del CDOM no presenten ningún patrón estacional,

sugiere que el origen del CDOM es externo a este sistema y no un derivado de la actividad planctónica del sitio.

La validación de los algoritmos empíricos para estimar satelitalmente la $[Chl]$ en la EPEA resultó dentro lo esperado: el sensor SeaWiFS presenta mayor sesgo que el sensor MODIS, ambos sobreestimando los valores de $[Chl]$ cuando esta es mayor a 1 mgm^{-3} . En la EPEA, el error relativo en la estimación satelital de $[Chl]$ guarda una fuerte relación con la eficiencia de absorción del fitoplancton y por ende, la estacionalidad: el sesgo de estos algoritmos empíricos es mayor en verano que en invierno.

La estimación de los coeficientes de absorción de luz por medio del algoritmo operacional de NASA para las propiedades ópticas inherentes (GIOP-DC) no fue satisfactoria para la EPEA, sobre todo en longitudes de onda verde y azul. La larga duración de la serie temporal EPEA confiere robustez al patrón estacional en las propiedades bio-ópticas observadas *in situ* en este sistema costero. El mismo es ópticamente complejo y por ende, la estimación de las propiedades bio-ópticas de forma remota para este sitio requiere implementar algoritmos satelitales semi-analíticos que consideren por un lado, formas espectrales para los distintos componentes ópticamente activos más apropiadas que las utilizadas por el GIOP-DC y por otro, que contemplen la variación estacional ya sea en la forma espectral como en la amplitud de la absorción de los componentes ópticos. En la EPEA, la absorción del CDOM y del NAP debería modelarse de forma independiente, desdoblado la pendiente espectral para cada uno de estos componentes, aplicando por ejemplo la parametrización del $SRM - M2$.

7 Referencias

- Andrew, A.A., Del Vecchio, R., Subramaniam, A. & Blough, N.V. (2013). Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Equatorial Atlantic Ocean: Optical properties and their relation to CDOM structure and source. *Marine Chemistry*, 148: 33-43.
- Auad, G. & Martos, P. (2012). Climate Variability of the Northern Argentinean Shelf Circulation: Impact on *Engraulis Anchoita*. *The International Journal of Ocean and Climate Systems*, 3: 17-43.
- Bailey, S.W. & Werdell, P.J. (2006). A multi-sensor approach for the on-orbit validation of ocean color satellite data products. *Remote Sensing of Environment*, 102: 12-23.
- Bivand, R.S., Pebesma, E. & Gómez-Rubio, V. (2013). *Applied Spatial Data Analysis with R*, New York: Springer-Verlag New York.
- Blough, N.V. & Del Vecchio, R. (2002). Chromophoric DOM in the coastal environment. IN Hansell, D.A. & Carlson, C.A. (Eds.) *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. San Diego: Elsevier Science.
- Bricaud, A., Claustre, H., J, R. & Oubelkheir, K. (2004). Natural variability of phytoplanktonic absorption in oceanic waters: Influence of the size structure of algal populations. *Journal of Geophysical Research*, 109: doi:10.129/2004JC002419.
- Bricaud, A., Morel, A. & Prieur, L. (1981). Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnol Oceanogr*, 26: 43-53.
- Campbell, J.W. & Feng, H. (2005). The empirical chlorophyll algorithm for MODIS: testing the OC3M algorithm using NOMAD data. *Ocean Color Bio-optical Algorithm Mini-workshop*. Durham, NH.
- Carder, K.L., Chen, F.R., Lee, Z.P., Hawes, S.K. & Kamykowski, D. (1999). Semianalytic Moderate-Resolution Imaging Spectrometer algorithms for chlorophyll a and absorption with bio-optical domains based on nitrate-depletion temperatures. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104: 5403-5421.
- Carder, K.L., Steward, R.G., Harvey, G.R. & Ortner, P.B. (1989). Marine humic and fulvic acids: their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology & Oceanography*, 34: 68-81.
- Carignan, M. & Carreto, J.I. (2013). Characterization of mycosporine-serine-glycine methyl ester, a major mycosporine-like amino acid from dinoflagellates: a mass spectrometry study. *Journal of Phycology*, 49: 680-9.
- Carreto, J.I., Carignan, M.O. & Montoya, N.G. (2005). A high-resolution reversephase liquid chromatography method for the analysis of mycosporine-like amino acids (MAAs) in marine organisms. *Marine Biology*, 146: 237-252.
- Carreto, J.I., Lutz, V.A., Carignan, M.O., Cucchi Colleoni, A.D. & De Marco, S.G. (1995). Hydrography and chlorophyll a in a transect from the coast to the shelf-break in the Argentinian Sea. *Continental Shelf Research*, 15: 315-336.
- Catalá, T.S., Reche, I., Álvarez, M., Khatiwala, S., Guallart, E.F., Benítez-Barrios, V.M., Fuentes-Lema, A., Romera-Castillo, C., Nieto-Cid, M., Pelejero, C., Fraile-Nuez, E., Ortega-Retuerta, E., Marrasé, C. & Álvarez-Salgado, X.A.C.G. (2015). Water mass age and aging driving chromophoric dissolved organic matter in the dark global ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 29: 917-934.

- Catalá, T.S., Reche, I., Ramón, C.L., López-Sanz, À., Álvarez, M., Calvo, E. & Álvarez-Salgado, X.A.C.G.L. (2016). Chromophoric signatures of microbial by-products in the dark ocean. *Geophysical Research Letters*, 43: 7639-7648.
- Ciotti, Á.M., Lewis, M.R. & Cullen, J.J. (2002). Assessment of the relationship between dominant cell size in natural phytoplankton communities and the spectral shape of the absorption coefficient. *Limnology and Oceanography*, 47: 404-417.
- Clark, C.D., Litz, L.P. & Grant, S.B. (2008). Salt marshes as a source of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) to Southern California coastal waters. *Limnology and Oceanography*, 53: 1923-1933.
- Cleveland, W.S. (1979). Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots. *Journal of the American Statistical Association*, 74: 829-836.
- D'sa, E.J., Miller, R.L. & Del Castillo, C. (2006). Bio-optical properties and ocean color algorithms for coastal waters influenced by the Mississippi River during a cold front. *Applied Optics*, 45: 7410-7428.
- D'sa, E.J., Steward, R.G., Vodacek, A., Blough, N.V. & Phinney, D. (1999). Determining optical absorption of colored dissolved organic matter in seawater with a liquid capillary waveguide. *Limnology and Oceanography*, 44: 1142-1148.
- Dogliotti, A.I., Schloss, I.R., Almandoz, G.O. & Gagliardini, D.A. (2009). Evaluation of SeaWiFS and MODIS chlorophyll-a products in the Argentinean Patagonian Continental Shelf (38°S - 55°S) 10.1080/01431160802311133. *Int J Remote Sens*, 30: 251-273.
- Duysens, L.N.M. (1956). The flattening of the absorption spectrum of suspensions, as compared to that of solutions. *Biochimica et Biophysica Acta*, 19: 1-12.
- Fichot, C.G. & Benner, R. (2011). A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical Research Letters*, 38.
- Garcia, C.A.E., Sarma, Y.V.B., Mata, M.M. & Garcia, V.M.T. (2004). Chlorophyll variability and eddies in the Brazil-Malvinas Confluence region. *Deep-sea Research II*, 51: 159-172.
- Gordon, H.R., Brown, O.B., Evans, R.H., Brown, J.W., Smith, R.C., Baker, K.S. & Clark, D.K. (1988). A semianalytic radiance model of ocean color. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 93: 10909-10924.
- Gordon, H.R. & Morel, A. (1983). Remote assessment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery. A review. IN Barber, R.T., Mooers, N.K., Bowman, M.J. & Zeitzschel, B. (Eds.) *Lecture notes on coastal and estuarine studies*. New York: Springer-Verlag.
- Gotelli, N.J. & Ellison, A.M. (2004). *A Primer of Ecological Statistics*, Sunderland, Massachusetts, U.S.A.: Sinauer Associates, Inc.
- Guerrero, R. & Piola, A. (1997). Masas de agua en la plataforma continental. IN Boschi, E. (Ed.) *Antecedentes históricos de las exploraciones en el mar y las características ambientales*. Mar del Plata: INIDEP. Publicaciones especiales.
- Helms, J.R. & Mopper, K. (2006). *Spectral shape as an indicator of molecular weight in chromophoric dissolved organic matter*: 2006.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J. & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53: 955-969.
- Hernes, P.J. & Benner, R.C. (2003). Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108: 3291.
- Hoepffner, N. & Sathyendranath, S. (1992). Bio-optical characteristics of coastal waters: Absorption spectra of phytoplankton and pigment distribution in the western North Atlantic. *Limnology and Oceanography*, 37: 1660-1679.
- Højerslev, N.K. (1980). On the origin of yellow substance in the marine environment. *Oceanogr Rep, University Copenhagen*, 42: 1:35.
- Højerslev, N.K. & Aas, E. (2001). Spectral light absorption by yellow substance in the Kattegat-Skagerrak area. *Oceanologia*, 43: 39-60.
- Holm-Hansen, O., Lorenzen, C.J., Holmes, R.W. & Strickland, D.H. (1965). Fluorometric determination of chlorophyll. *Journal du Conseil*, 30: 3-15.
- Hooker, S.B. & Esaias, W. (1993). An overview of the SeaWiFS Project. *EOS Transactions*, 74: 241-246.

- Hu, C., Lee, Z. & Franz, B.C.C. (2012). Chlorophyll algorithms for oligotrophic oceans: A novel approach based on three-band reflectance difference. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117.
- Iocccg (Ed.) (2000a). *Remote Sensing of Ocean Colour in Coastal, and Optically-Complex, Waters.*, Dartmouth, Canada.
- Iocccg (Ed.) (2000b). *Remote sensing of ocean colour in coastal, and other optically-complex, waters*, Dartmouth: International Ocean-Colour Coordinating Group.
- Jerlov, N.G. (1957). A Transparency-Meter for Ocean Water. *Tellus*, 9: 229-233.
- Jørgensen, L., Stedmon, C.A., Granskog, M.A. & Middelboe, M.C.G.L. (2014). Tracing the long-term microbial production of recalcitrant fluorescent dissolved organic matter in seawater. *Geophysical Research Letters*, 41: 2481-2488.
- Kishino, M., Takahashi, M., Okami, N. & Ichimura, S. (1985). Estimation of the spectral absorption coefficients of phytoplankton in the sea. *Bulletin of Marine Science*, 37: 634-642.
- Lee, Z., Carder, K.L. & Arnone, R.A. (2002). Deriving inherent optical properties from water color: a multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. *Applied Optics* 41: 5755-72.
- Lee, Z., Wei, J., Voss, K., Lewis, M., Bricaud, A. & Huot, Y. (2015). Hyperspectral absorption coefficient of "pure" seawater in the range of 350-550 nm inverted from remote sensing reflectance. *Applied Optics*, 54: 546-558.
- Loiselle, S.A., Bracchini, L., Dattilo, A.M., Ricci, M., Tognazzi, A., Căzărar, A. & Rossi, C. (2009). Optical characterization of chromophoric dissolved organic matter using wavelength distribution of absorption spectral slopes. *Limnology and Oceanography*, 54: 590-597.
- Longhurst, A.R. (2007). Chapter 2 - BIOGEOGRAPHIC PARTITION OF THE OCEAN. *Ecological Geography of the Sea (Second Edition)*. Burlington: Academic Press.
- Lutz, V., Frouin, R., Negri, R.N., Silva, R., Pompeu, M., Rudorff, N., Cabral, A., Dogliotti, A. & Martinez, G. (2016). Bio-optical characteristics along the Straits of Magallanes. *Continental Shelf Research*, 119: 56-67.
- Lutz, V.A., Segura, V., Dogliotti, A.I., Gagliardini, D.A., Bianchi, A. & Balestrini, C.E. (2010). Primary Production in the Argentine Sea during spring estimated by field and satellite models. *Journal of Plankton Research*, 32: 181-195.
- Lutz, V.A., Subramaniam, A., Negri, R.M., Silva, R.I. & Carreto, J.I. (2006). Annual variations in bio-optical properties at the 'Estación Permanente de Estudios Ambientales (EPEA)' coastal station, Argentina. *Continental Shelf Research*, 26: 1093-1112.
- Magnuson, A., Harding, L.W.J., Mallonee, M.E. & Adolf, J. (2004). Bio-optical model for Chesapeake Bay and the Middle Atlantic Bight. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 61 403-424.
- Mannino, A., Novak, M.G., Hooker, S.B., Hyde, K. & Aurin, D. (2014). Algorithm development and validation of CDOM properties for estuarine and continental shelf waters along the northeastern U.S. coast. *Remote Sensing of Environment*, 152: 576-602.
- Margalef, R. (1978). Life-forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment. *Oceanologica Acta*, 1: 493-509.
- Maritorena, S., Siegel, D.A. & Peterson, A.R. (2002a). Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. *Applied Optics*, 41: 2705-2714.
- Maritorena, S.P., Siegel, D.A. & Peterson, A.R. (2002b). Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. *Applied Optics*, 41: 2705-2714.
- Marrari, M., Piola, A.R., Valla, D. & Wilding, J.G. (2016). Trends and variability in extended ocean color time series in the main reproductive area of the Argentine hake, *Merluccius hubbsi* (Southwestern Atlantic Ocean). *Remote Sensing of Environment*, 177: 1-12.
- Mason, J.D., Cone, M.T. & Fry, E.S. (2016). Ultraviolet (250-550 nm) absorption spectrum of pure water. *Applied Optics*, 55: 7163-7172.
- Massicotte, P. & Markager, S. (2016). Using a Gaussian decomposition approach to model absorption spectra of chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 180: 24-32.
- McClain, C.R., Esaias, W., Feldman, G.C., Frouin, R., Gregg, W. & Hooker, S.B. (2002). The proposal for the NASA Sensor Intercalibration and Merger for Biological and Interdisciplinary Oceanic Studies (SIMBIOS) Program. *NASA Tech Memo*, vol. 2002-210008: National Aeronautics and Space Administration, Goddard Space Flight Center.
- Mei, Z.-P., Saucier, F.O.J., Le Fouest, V., Zakardjian, B., Sennville, S., Xie, H. & Starr, M. (2010). Modeling the timing of spring phytoplankton bloom and biological production of the Gulf of St. Lawrence

- (Canada): Effects of colored dissolved organic matter and temperature. *Continental Shelf Research*, 30: 2027-2042.
- Miller, R.L., Belz, M., Castillo, C.D. & Trzaska, R. (2002). Determining CDOM absorption spectra in diverse coastal environments using a multiple pathlength, liquid core waveguide system. *Continental Shelf Research*, 22: 1301-1310.
- Mitchell, B.G. (1990). Algorithms for Determining the Absorption Coefficient of Aquatic Particulates Using the Quantitative Filter Technique (QFT). *Ocean Optics X*. Orlando, Florida: SPIE.
- Mitchell, B.G., Kahru, M., Wieland, J. & Stramska, M. (2003). Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples. IN Mueller, J.L., Fargion, G.S. & McClain, C.R. (Eds.) *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 4*, . Greenbelt, Maryland 20771: NASA Goddard Space Flight Center, NASA/TM - 2003-.
- Mobley, C.D., Stramski, D., Bissett, W.P. & Boss, E. (2004). Optical modeling of ocean waters: Is the Case 1 - Case 2 classification still useful? *Oceanography*, 17: 60–67.
- Morel, A. & Gentili, B. (2004). Radiation transport within oceanic (case 1) waters. *Journal of Geophysical Research*, 109.
- Morel, A., Gentili, B., Claustre, H., Babin, M., Bricaud, A., Ras, J. & Tìèche, F. (2007). Optical properties of the “clearest” natural waters. *Limnology and Oceanography*, 52: 217-229.
- Morel, A. & Prieur, L. (1977). Analysis of variations in ocean color. *Limnol Oceanogr*, 22: 709-722.
- Muggeo, V. (2008). segmented: An {R} package to Fit Regression Models with Broken-Line Relationships. *R News*, 8: 20-25.
- Muggeo, V.M. & Adelfio, G. (2011). Efficient change point detection for genomic sequences of continuous measurements. *Bioinformatics*, 27: 161-6.
- Muggeo, V.M.R. (2003). Estimating regression models with unknown break-points. *Statistics in Medicine*, 22: 3055-3071.
- Nasa (2009). Distance to the Nearest Coast. *NASA Ocean Biology DAAC*, released June 2009, <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/DOCS/DistFromCoast/>, accessed April 22 2015.
- Nayar, S. & Chou, L.M. (2003). Relative efficiencies of different filters in retaining phytoplankton for pigment and productivity studies. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58: 241-248.
- Negri, R. & Silva, R.I. (2011). Estructura de la comunidad del fitoplancton en la estación costera EPEA durante el período 2000-2010 (provincia de Buenos Aires, Argentina). *IX Congreso de Ficología de Latinoamérica y el Caribe*. Córdoba, Argentina.
- Negri, R.M., Lutz, V., Silva, R., Carignan, M.O., Ruiz, M.G., Hozbor, C., Molinari, G.N., Montoya, N., Segura, V., Berghoff, C., Cucchi Colleoni, A.D., Paslastanga, V. & Cozzolino, E. (2015). Eventos especiales en magnitud y génesis en la serie de tiempo ambiental y de plancton “EPEA” en el Mar Argentino. IN Campos, N., Ospino, M., Arellano, E., Garay, C. & Rodríguez, L. (Eds.) *XVI Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar - COLACMAR y XVI Seminario Nacional de Ciencias y Tecnologías del Mar*. Santa Marta, Colombia: Entrelibros e-book solutions.
- Nelson, N., Siegel, D.A. & Michaels, A.F. (1998). Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep-sea Research II*, 45: 931-957.
- Nelson, N.B. & Coble, P.G. (2009). Optical analysis of chromophoric dissolved organic matter. IN Wurl, O. (Ed.) *Practical Guidelines for the Analysis of Seawater*. CRC Press.
- Nelson, N.B., Siegel, D.A., Carlson, C.A. & Swan, C.M.C.L. (2010). Tracing global biogeochemical cycles and meridional overturning circulation using chromophoric dissolved organic matter. *Geophysical Research Letters*, 37: n/a-n/a.
- O'reilly, J.E., Maritorena, S., Mitchell, B.G., Siegel, D.A., Carder, K.L., Garver, S.A., Kahru, M. & McClain, C. (1998). Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103: 24937-24953.
- O'reilly, J.E., Maritorena, S., Siegel, D., O'brien, M.O., Toole, D., Mitchell, B.G., Kahru, M., Chavez, F., Strutton, P.G., Cota, G.F., Hooker, S.B., McClain, C., Carder, K., Muller-Karger, F., Harding, L., Magnuson, A., Phinney, D., Moore, G., Aiken, J., Arrigo, K.R., Letelier, R.M. & Culver, M. (2000). Ocean color algorithms for SeaWiFS, OC2 and OC4: Version 4. SeaWiFS postlaunch calibration and validation analyses, part 3. Greenbelt, MD: NASA Goddard Space Flight Center.
- O'brien, T.D., Lorenzoni, L., Isensee, K. & Valdés, L. (Eds.) (2017). *What are Marine Ecological Time Series telling us about the ocean? A status report*.

- Panella, A., Michelato, R., Perdiacaro, G., Magazzù, F., Decembrini, P. & Scarazzato, P. (1991). A preliminary contribution to understanding the hydrological characteristics of the Straits of Magellan: Austral Spring 1989. *Boll Ocean Teor Appl*, 9: 106-126.
- Pebesma, E.J. & Bivand, R.S. (2005). Classes and methods for spatial data in R. *R News*, 5: 9-13.
- Platt, T., Bouman, H.A., Devred, E., Yaco-Fuentes, C. & Sathyendaranath, S. (2005). Physical forcing and phytoplankton distribution. *Scientia Marina*, 69: 55-73.
- Pope, R.M. & Fry, E.S. (1997). Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Appl Opt*, 36: 8710-8723.
- Pope, R.M., Weidemann, A.D. & Fry, E.S. (2000). Integrating Cavity Absorption Meter measurements of dissolved substances and suspended particles in ocean water. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 31: 307-320.
- Preisendorfer, R.W. (1961). *Hydrologic optics*, Honolulu: U. S. Department of Commerce National Oceanic and atmospheric Administration, Environment Research Laboratory.
- R Core Team (2015). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Roesler, C.S., Perry, M.J. & Carder, K.L. (1989). Modeling in situ phytoplankton absorption from total absorption spectra in productive inland marine waters. *Limnology and Oceanography*, 34: 1510-1523.
- Romera-Castillo, C., Sarmiento, H., Álvarez-Salgado, X.A., Gasol, J.M. & Marraséa, C. (2010). Production of chromophoric dissolved organic matter by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 55: 446-454.
- Röttgers, R. & Doerffer, R. (2007). Measurements of optical absorption by chromophoric dissolved organic matter using a point-source integrating-cavity absorption meter. *Limnology and Oceanography: Methods*, 5: 126-135.
- Röttgers, R. & Koch, B.P. (2012). Spectroscopic detection of a ubiquitous dissolved pigment degradation product in subsurface waters of the global ocean. *Biogeosciences*, 9: 2585-2596.
- Rudorff, N. (2013). Ocean colour variability in the Southern Atlantic and Southeastern Pacific. *Sensoriamento Remoto*. São José dos Campos: INPE.
- Ruiz, M.G., Lutz, V. & Frouin, R. (2017). Spectral absorption by marine chromophoric dissolved organic matter: Laboratory determination and piecewise regression modeling. *Marine Chemistry*, 194: 10-21.
- Sarpal, R.S., Mopper, K. & Keiber, D.J. (1995). Absorbance properties of dissolved organic matter in Antarctic sea water. *Antarctic Journal*, 30: 139-140.
- Sathyendranath, S., Prieur, L. & Morel, A. (1989). A three-component model of ocean colour and its application to remote sensing of phytoplankton pigments in coastal waters. *International Journal of Remote Sensing*, 10: 1373-1394.
- Segura, A.M., Milessi, A.C., Vögler, R., Galván-Magaña, F. & Muggeo, V. (2013). The determination of maturity stages in male elasmobranchs (Chondrichthyes) using a segmented regression of clasper length on total length. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 70: 830-833.
- Siegel, D.A., Maritorena, S., Nelson, N.B., Behrenfeld, M.J. & McClain, C.R. (2005). Colored dissolved organic matter and its influence on the satellite-based characterization of the ocean biosphere. *Geophysical Research Letters*, 30: L20605.
- Silva, R., Negri, R. & Lutz, V. (2009). Summer succession of ultraphytoplankton at the EPEA coastal station (Northern Argentina). *Journal of Plankton Research*, 31: 447-458.
- Sogandares, F.M. & Fry, E.S. (1997). Absorption spectrum (340-640 nm) of pure water. I. Photothermal measurements. *Applied Optics*, 36: 8699-8709.
- Sokal, R.R. & Rohlf, F.J. (1995). *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*, San Francisco, USA: W.H. Freeman.
- Stramski, D., Bricaud, A. & Morel, A. (2001). Modelling the inherent optical properties of the ocean based on the detailed composition of the planktonic community. *Applied Optics*, 40: 2929-2945.
- Stramski, D. & Kiefer, D.A. (1991). Light scattering by microorganisms in the open ocean. *Progress in Oceanography*, 28: 343-383.

- Subramaniam, A., Carpenter, E.J., Karentz, D. & Falkowski, P.G. (1999). Optical properties of the marine diazotrophic cyanobacteria *Trichodesmium* spp.; I -absorption and spectral photosynthetic characteristics. *Limnology and Oceanography*, 44: 608-617.
- Twardowski, M.S., Boss, E., Sullivan, J.M. & Donaghay, P.L. (2004). Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 89: 69-88.
- Twardowski, M.S. & Donaghay, P.L. (2002). Photobleaching of aquatic dissolved materials: Absorption removal, spectral alteration, and their interrelationship. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107: 6-1-6-12.
- Vaughan, D.G., Comiso, J.C., Allison, I., Carrasco, J., Kaser, G., Kwok, R., Mote, P., Murray, T., Paul, F., Ren, J., Rignot, E., Solomina, O., Steffen, K. & Zhang, T. (2013). Observations: Cryosphere. IN Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. & Midgley, P.M. (Eds.) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Werdell, P.J., Franz, B.A., Bailey, S.W., Feldman, G.C., Boss, E., Brando, V.E., Dowell, M., Hirata, T., Lavender, S.J., Lee, Z., Loisel, H., Maritorena, S.P., Mäkelä, F.D., Moore, T.S., Smyth, T.J., Antoine, D., Devred, E., Dâ€™Andon, O.H.F. & Mangin, A. (2013). Generalized ocean color inversion model for retrieving marine inherent optical properties. *Applied Optics*, 52: 2019-2037.
- Wickham, H. (2009). *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York.
- Wright, S.W., Jeffrey, S.W. & Mantoura, R.F.C. (1997). Evaluation of methods and solvents for pigment extraction. IN Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C. & Wright, S.W. (Eds.) *Phytoplankton Pigments in Oceanography*. Paris: UNESCO.
- Yentsch, C.S. (1960). The influence of phytoplankton pigments on the colour of sea water. *Deep Sea Research (1953)*, 7: 1-9.