NITRITE ET CIRCULATION MERIDIENNE A L'ÉQUATEUR DANS L'OCÉAN PACIFIQUE OCCIDENTAL

par C. OUDOT*, P. HISARD* et B. VOITURIEZ*

Résumé

La distribution du nitrite dans la région équatoriale entre $4^{\circ}S$ et $4^{\circ}N$ est étudiée, en relation avec la circulation méridienne et le champ de densité. L'enrichissement des eaux superficielles dans une zone d'upwelling a été clairement mis en évidence : la concentration maximale de nitrite en surface, qui peut aider à situer l'axe de divergence équatoriale, varie de 0,50 matg $N-NO_2/m^3$ à moins de 0,10 matg $N-NO_2/m^3$ suivant la circulation verticale. Les concentrations maximales de nitrite subsuperficiel caractérisent également des zones de divergence. La circulation des masses d'eau dans l'hypothèse d'un écoulement isentropique affecte grandement la distribution verticale du nitrite, qui devient ainsi un bon traceur de la circulation verticale. L'alternance avec la saison de la circulation méridienne influe sur la distribution d'ensemble du nitrite de part et d'autre de l'équateur. L'étude comparée des distributions méridiennes de nitrile et des autres sels nulritifs, ainsi que de l'UAO, montrent l'identité des mécanismes qui règlent la répartition de ces paramètres physico-chimiques et nous amène à penser que le nitrite pourrait être le résultat d'une oxydation incomplète de la matière organique.

SUMMARY

The distribution of nitrite in a profile across the Equator from $4^{\circ}S$ to $4^{\circ}N$ is related to the meridian circulation and the field of density. The increase of the fertility of surface waters is shown obviously in upwelling area: the maximum concentration of surface nitrite which can help to situate the axis of equatorial divergence, is varying from $0,50 \text{ matg } N-NO_2/m^3$ to less than $0,10 \text{ matg } N-NO_2/m^3$ according to the vertical circulation. The maximum subsurface concentrations show likewise divergence zones. The circulation of water masses, assuming an isentropic flow, influences greatly the vertical distribution of nitrite, which becomes thus an excellent tracer of the vertical circulation. The alternation of the meridian circulation with the season acts on the whole distribution of nitrite on both sides of Equator. The comparison of meridian distribution of nitrite and others nutrients salts as well as AOU, points out the identity of mechanisms, regulating the repartition of those physicochemical parameters and leads us to think that the nitrite could be the result of incomplete oxydation of organic matter.

* Océanographes. Centre ORSTOM de Nouméa (Nouvelle-Calédonie).

INTRODUCTION

L'étude des distributions verticales et horizontales du nitrite, comparativement à celles des autres caractéristiques hydrologiques et chimiques présente un intérêt à plusieurs égards. Les concentrations particulièrement élevées de nitrite superficiel dans la région équatoriale confirment l'existence du phénomène d'enrichissement des eaux de surface. L'étude très fine de la structure verticale du nitrite, comme l'ont montré HISARD et PITON (1969) peut donner des renseignements importants sur la circulation des masses d'eau.

Le nitrite intervenant à la fois dans les processus de nitrification et de dénitrification, a une origine très controversée par les auteurs. La distribution verticale du nitrite contenu dans l'eau de mer révèle parfois deux maxima, caractérisant l'existence de deux couches d'accumulation de nitrite. Le maximum supérieur ou maximum primaire, ainsi que l'ont signalé BRANDHORST (1959), WOOSTER *et al.* (1965), est toujours associé à un fort gradient de densité, lié à la thermocline. La présence de nitrite à ce niveau serait le résultat d'une oxydation bactérienne de l'ammoniaque et des substances aminées dérivées de la matière organique, dont la sédimentation est ralentie à cette barrière de densité. L'origine du nitrite pourrait être aussi une libération extracellulaire, au cours de l'assimilation de nitrate par le phytoplancton, lorsque celui-ci déficient en azote, se trouve brusquement au contact de grandes quantités de nitrate, au niveau de la thermocline (VACCARO et RYTHER, 1960). Cependant, dans leur étude cinétique du cycle de l'azote, MIYAKE *et al* (1968) considèrent le nitrite comme un stade de l'oxydation irréversible de la matière organique azotée en nitrate.

Le maximum inférieur ou maximum secondaire, qui a une extension géographique limitée, est situé sous la thermocline dans une couche d'eau intermédiaire, caractérisée par des concentrations très faibles d'oxygène dissous. Cette couche d'accumulation de nitrite, repérée le long des côtes du Pérou (Wooster *et al.*, 1965; FIADEIRO et STRICKLAND, 1968) et dans l'Océan Pacifique tropical nord-est (BRANDHORST, 1959; THOMAS, 1966; WOOSTER, 1967; GOERING, 1968), traduirait un mécanisme de dénitrification à partir du nitrate, dont le stade final pourrait être l'azote moléculaire (GOERING, 1968). Cependant, la réduction bactérienne du nitrate nécessite des concentrations de matière organique particulaire et dissoute rarement rencontrée au cœur de l'océan et une explication de l'apparition du nitrite par une oxydation incomplète de la matière azotée semble plausible (FIADEIRO et STRICKLAND, 1968).

La répartition du nitrite dans certaines zones de l'océan semble être le refiet de lacirculation; WOOSTER et al. (1965) associent les concentrations élevées de nitrite au maximum de salinité du sous-courant du Chili-Pérou. HISARD et PITON (1969), étudiant la distribution du nitrite dans le système des courants équatoriaux de l'Océan Pacifique à 170°E, ont mis en évidence un phénomène d'accumulation remarquable de nitrite le long de la convergence qui sépare le courant équatorial du contre-courant équatorial sud.

L'étude qui suit est une description de la distribution du nitrite et une comparaison avec celle des autres paramètres physico-chimiques dans la zone équatoriale proprement dite, de 4°S à 4°N. Elle a été entreprise sur la base d'une série de croisières mensuelles (croisières Cyclone) effectuées par le N.O. « Coriolis », le long du méridien 170°E, de 20°S à 4°N, entre mars 1967 et mai 1968. Ces campagnes avaient pour but l'étude des variations saisonnières du système équatorial et tropical sud. Nous avons profité du matériel recueilli au cours de ces nombreuses croisières pour mieux cerner la distribution verticale du nitrite, dans une zone à structure fine très complexe.

Au cours des séquences équatoriales de 4° S à 4° N, 17 stations hydrologiques furent occupées, tous les 30 nautiques. Une croisière s'est déroulée à un rythme particulier : elle a comporté trois séquences de $3^{\circ}30$ S à 5° N répétées à une semaine d'intervalle. Chaque station hydrologique était suivie d'une station courantométrique au cours de laquelle les courants furent mesurés par rapport à une surface de référence (500 ou 1400 m) considérée immobile. A deux croisières s'ajoutèrent des prélèvements pour la détermination des pigments chlorophylliens. Toutes les analyses sont effectuées à bord du navire. Les méthodes analytiques employées sont pour l'oxygène : méthode de Winkler avec titration potentiométrique de l'iode libéré ; pour les sels nutritifs : nitrate, nitrite et phosphate, et les pigments phytoplanctoniques : celles décrites par STRICKLAND et PARSONS (1968). Les mesures d'extinction sont faites avec un spectrophotocolorimètre Beckman DU. L'utilisation apparente d'oxygène UAO est calculée à l'aide des tables de GREEN et CARRITT (1967).

Toutes les données relatives aux croisières Cyclone sont rassemblées dans les Rapports scientifiques n^{os} 15, 20, 21, 25 à 29 et 31 à 33, du laboratoire d'Océanographie du Centre O.R.S.T.O.M. de Nouméa.

DISTRIBUTION DU NITRITE

La figure 1 rassemble les coupes méridiennes de la distribution verticale des teneurs en nitrite, observée pour chaque croisière. Sur la coupe C. 2, les concentrations de nitrite en surface dépassent 0,50 matg N-NO₂/m³ de 0°30N à 1°N, alors qu'à C. 3 on ne relève pas de valeurs supérieures à 0,10 matg N-NO₂/m³. La distribution du nitrite à l'équateur varie beaucoup d'une croisière à l'autre, même dans l'intervalle de temps aussi court que celui qui sépare les trois coupes C. 7₁, C. 7₂ et C. 7₃.

Toutes les observations du N.O. « Coriolis » recueillies dans la zone équatoriale font ressortir l'existence quasi-permanente d'un « upwelling » caractérisé par un refroidissement et un accroissement de la fertilité des eaux superficielles (ROTSCHI, 1968).

Les distributions méridiennes de l'anomalie thermostérique pour les croisières C. 2 et C. 3 (fig. 2) illustrent bien l'interférence de la situation d'upwelling sur la répartition du nitrite. Sur la figure 2, nous avons disposé les composantes méridiennes des courants mesurés parallèlement aux lignes isanostériques, adoptant le mode de représentation de BURKOV et OVCHINNIKOV (1960) dans l'hypothèse d'un écoulement isentropique. La forme en dôme des lignes isanostériques, relevée sur toutes les coupes excepté à C. 3, est toujours associée à un enrichissement en nitrite des eaux superficielles. La présence d'une convergence dans les cinquante premiers mètres à C. 3 est à rapprocher des très faibles concentrations de nitrite (<0,10 matg N-NO₂/m³) dans la même couche.

Dans la zone équatoriale les concentrations de nitrite en surface permettent de caractériser les divergences et convergences au même titre que le phosphate. L'absence d'upwelling équatorial à C. 3 est manifeste sur la figure 3 où l'on a représenté les concentrations superficielles de nitrite et phosphate en fonction de la latitude. En subsurface, la distribution du nitrite fait apparaître une structure en noyaux de concentrations supérieures à 1,00 matg N-NO₂/m³ (fig. 1).

Le profil vertical de la teneur en nitrite, à chaque station de 4°S à 4°N révèle un maximum dont la profondeur varie avec la latitude. La forme et la profondeur de ce maximum sont fonction de la structure hydrologique de la colonne d'eau (fig. 4) : le maximum est d'autant plus étalé que le gradient de densité est plus faible, dans la couche d'eau au-dessus de la thermocline. Aux stations où le phénomène de divergence est bien établi (fig. 4 : station 0°30N), la couche d'accumulation de nitrite soumise à des mouvements ascendants, est dispersée dans la colonne d'eau superficielle. La profondeur du maximum de nitrite est fixée par celle de la pycnocline dont le tracé, qui suit de près celui de la thermocline, peut être le reflet des convergences et divergences.

Une représentation schématique de la distribution méridienne de la concentration en nitrite est donnée sur la figure 5-A. A chaque station, nous avons évalué la quantité totale de nitrite dans une colonne d'eau de 1 m² de section, comprise entre la surface et l'isanostère 400 cl/t qui limite assez bien la base de la couche de nitrite. Sur le graphique, nous avons ramené cette quantité à l'unité de hauteur de la colonne d'eau, pour représenter la teneur moyenne de la colonne d'eau en matg N-NO₂/m³. Cette méthode de calcul est sujette à critiques car il est difficile de repérer





Fig. 2. — Distributions méridiennes de l'anomalie thermostérique (cl/t) le long de 170°E en mars (C. 2), en avril (C. 3), en août 1967 (C. 6) et en avril 1968 (C. 7₂). Vecteurs : composantes nord-sud du courant dont l'intensité est supérieure à 10 cm/s, disposées parallèlement aux lignes isanostériques.

la teneur maximale de nitrite. Cependant, la validité d'un tel procédé est confirmée par une bonne analogie avec la situation des autres caractéristiques physico-chimiques. Le même calcul a été appliqué aux autres sels nutritifs (fig. 5 et 6). Les quantités de phosphate reminéralisé sont calculées sur la base du rapport $\frac{\Delta O}{\Delta P} = 276$. Nous avons pris en compte pour ce calcul seulement les valeurs UAO positives, chiffrant l'excès de la consommation d'oxygène sur la libération photosynthétique.



Fig. 3. — Distributions méridiennes des concentrations superficielles de nitrite (matg $N-NO_2/m^3$) et de phosphate (matg $P-PO_4/m^3$) en mars (C. 2) et en avril 1967 (C. 3).



Fig. 4. — Distributions verticales du nitrite (matg N-NO₂/m³) et du gradient d'anomalie thermostérique à 2°30N et 0°30N, en mars 1967 (C. 2).



Fig. 5. — Distributions méridiennes des teneurs moyennes dans une colonne d'eau comprise entre la surface et l'isanostère 400 cl/t, du nitrite (matg N-NO₂/m³) en mars (A) et en août 1967 (B), phosphate et phosphate reminéralisé (matg P-PO₄/m³) en mars 1967 (C et D), le long de 170°E.



Fig. 6. — Distributions méridiennes des teneurs moyennes dans une colonne d'eau comprise entre la surface et l'isanostère 400 cl/t, du nitrite (matg N-NO₂/m³), nitrate (matg N-NO³/m³), phosphate et phosphate reminéralisé (matg P-PO₄/m³) en avril 1967 (C. 3).

NITRITE ET CIRCULATION MÉRIDIENNE À L'ÉQUATEUR

En examinant la figure 5-A, on retrouve trois zones riches en nitrite, correspondant aux trois noyaux de la figure 1-C. 2, et centrées sur 2°S, 0° et 2°N. A 4°S, apparaît le prolongement de la « poche de nitrite » (HISARD et PITON, 1969), associée à la zone de convergence centrée sur 5°S. Il est intéressant de noter que ces zones d'enrichissement en nitrite sont liées à des zones de divergence, mises en évidence par un dôme des lignes isanostériques (fig. 2-C. 2) : l'isanostère 480 cl/t, très voisine du maximum de nitrite, se rapproche de la surface à 2°S, 0°30N et 1°30N. Inversement, les zones moins riches en nitrite sont l'image de zones de convergence à 3°S, 1°S et 1° N.

Les croisières C. 2 et C. 6 ont eu lieu respectivement pendant qu'il régnait sur l'équateur un régime d'alizés de nord-est ou de sud-est. L'influence de la circulation atmosphérique sur la circulation des masses d'eau est clairement illustrée par la prédominance d'une circulation méridienne vers le sud ou vers le nord (fig. 2-C. 2 et 2-C. 6). Le déplacement vers le nord à C. 2 et vers le sud à C. 6, de l'axe de divergence, repéré en surface par la température la plus froide et les concentrations de phosphate et nitrate les plus élevées, est à rapprocher de la dissymétrie dans la répartition du nitrite de part et d'autre de l'équateur. Il y a plus de nitrite dans l'hémisphère nord à C. 2 et dans l'hémisphère sud à C. 6 : cette inversion est mise en évidence sur les figures 1, 5-A et 5-B.

La distribution du nitrite dans la région équatoriale est donc grandement affectée par la circulation méridienne : de plus, elle varie notablement au cours du temps, comme en témoignent les trois coupes C. 7_1 , C. 7_2 et C. 7_3 (fig. 1) répétées à une semaine d'intervalle.

NITRITE ET CHAMP DE DENSITÉ

Au retour de chaque campagne, des stations fixes de 24 heures et même de 48 heures furent occupées, à l'équateur, pour étudier la périodicité et l'amplitude des variations des paramètres physiques et chimiques. Toutes les quatre heures, on effectuait une station hydrologique avec prise d'eau pour l'analyse des sels nutritifs. Il se révèle que la profondeur du maximum de nitrite varie (fig. 7). Pour vérifier que ce phénomène est dû aux ondes internes, les concentrations de nitrite sont reportées en fonction de l'anomalie thermostérique et non plus de la profondeur (fig. 8). Le maximum apparaît alors se stabiliser sur la surface isanostérique 500 cl/t. Nous relevons à certaines stations un léger maximum au-dessus du maximum habituel (fig. 7) : cette accumulation se maintient durant 28 heures puis reparaît 8 heures plus tard. L'espacement des bouteilles est trop grand pour fixer de façon précise ce maximum.

La distribution verticale du nitrite en fonction de l'anomalie thermostérique, à chaque station de 4°S à 4°N, montre d'une façon générale que les eaux de l'hémisphère nord ont un maximum de nitrite associé à une anomalie thermostérique plus grande que les eaux de l'hémisphère sud. La jonction entre ces deux masses d'eau se fait toujours près de l'équateur : sur la figure 9, de 2°S à 0°, le maximum de nitrite est situé sur la surface isanostérique 480 cl/t et de 2°N à 3°30N sur la surface 500 cl/t. La zone de transition est caractérisée par un maximum de nitrite, qui évolue de 480 à 500 cl/t avec parfois des stations présentant deux maxima l'un proche de 480 cl/t, l'autre de 500 cl/t (figure 9 : stations à 0°30N et 1°30N). Cette superposition de deux maxima marque la rencontre de deux masses d'eau de caractéristiques hydrologiques différentes. Un examen des courbes T-S confirme cette séparation des masses d'eau (fig. 10) : entre 0°30N et 1°N, on assiste à un changement du profil de la courbe T-S, en particulier entre 480 et 500 cl/t. Un autre argument en faveur de la différenciation de ces deux types de masses d'eau, est la convergence des composantes méridiennes subsuperficielles de la vitesse entre 0°30S et 0°30N (fig. 2-C. 7_2).

Le nitrite, composé transitoire, sujet aux transformations chimiques et biologiques, permet cependant grâce à sa structure verticale présentant une couche d'accumulation, de suivre la circulation des masses d'eau subsuperficielles, dans l'hypothèse de mouvements méridiens isentropiques.







Fig. 8. — Distribution du nitrite (matg N-NO₂/m³) en fonction de l'anomalie thermostérique, pendant une station de 48 heures à l'équateur et à 170°E, en juin 1967.



Fig. 9. — Distribution du nitrite (matg $N-NO_2/m^3$) en fonction de l'anomalie thermostérique le long de 170°E, en avril 1968 (C. 7₂).

NITRITE ET CIRCULATION MÉRIDIENNE À L'ÉQUATEUR



Fig. 10. - Diagramme T.S. aux stations 0°, 0°30N, 1°N ct 1°30N en avril 1968 (C. 72).

NITRITE ET MINÉRALISATION

Les deux premières croisières C. 2 et C. 3 en mars et avril 1967, représentent deux exemples extrêmes de situation physico-chimique à l'équateur, comme en témoignent les coupes de nitrite (fig. 1). Les figures 5 et 6 illustrent en fonction de la latitude les teneurs moyennes dans une colonne d'eau superficielle de nitrite, nitrate, phosphate et phosphate reminéralisé, ce dernier symbolisant la minéralisation.

A la croisière C. 2, exemple d'upwelling équatorial particulièrement intense, le maximum de nitrite est le plus accentué aux stations où le phosphate marque un enrichissement et où la minéralisation est plus intense (fig. 5). La campagne C. 3 où la divergence équatoriale est absente, est marquée par un appauvrissement à l'équateur en nitrite, nitrate, phosphate et phosphate reminéralisé. Les stations montrant un enrichissement des sels nutritifs et une minéralisation plus intense de part et d'autre de l'équateur sont le siège de mouvements ascendants subsuper-

79



Fig. 11. — Distribution méridienne de l'UAO (ml/l) et de la teneur moyenne dans une colonne d'eau comprise entre la surface et l'isanostère 400 cl/t du nitrite (matg N-NO₂/m³) en mars 1967 (C. 2) le long de 170°E.



Fig. 12. — Distribution méridienne de la chlorophylle a (mg/m³) en juin 1967 (C. 4), le long de 170°E. On a représenté les noyaux de concentrations de nitrite supérieures à 1,00 matg N-NO₂/m³.

ficiels (fig. 2-C. 3). La couche d'accumulation de nitrite est toujours présente, mais elle n'est pas affectée par des mouvements ascendants ramenant le nitrite jusqu'en surface. La matière organique azotée accumulée au-dessus de la thermocline pourrait être soumise aux mêmes mouvements

81

ascendants et minéralisée dans les couches superficielles riches en oxygène : on expliquerait ainsi les fortes teneurs de nitrite en présence d'une divergence.

La distribution de l'UAO est aussi directement fixée par le système des convergences et divergences. Bien que l'emploi de l'UAO pour évaluer la minéralisation ne soit pas rigoureusement exact dans les couches superficielles, elle donne des résultats compatibles avec la situation hydrologique et physico-chimique. Le tracé de la profondeur de compensation (UAO = 0) à C. 2 (fig. 11) suit de façon très satisfaisante la distribution méridienne moyenne du nitrite, traduisant une relation entre le nitrite et le processus de minéralisation : dans une zone de divergence, la profondeur de compensation diminue, et la quantité de matière organique minéralisée sur place augmente, pour une même hauteur de colonne d'eau.

La détermination de la chlorophylle a à la croisière C. 4 (fig. 12) a confirmé la relation nitritepopulations phytoplanctoniques à l'équateur, signalée par HISARD et PITON (1969). Les teneurs en chlorophylle a supérieures à 0,30 mg/m³, couvrent une aire importante située au-dessus de la couche d'accumulation de nitrite, repérée par les noyaux de concentrations supérieures à 1,00 matg N-NO₂/m³. Les teneurs élevées de chlorophylle a traduisent une fertilité accrue des eaux dans une zone d'upwelling.

CONCLUSION

Le nitrite, par sa distribution verticale particulière, différente de celle des autres sels nutritifs, peut être un excellent traceur des masses d'eau. Les coupes méridiennes de nitrite confirment la circulation extrêmement complexe de la zone équatoriale : la structure en noyaux met clairement en évidence la juxtaposition des divergences et convergences alimentant les cellules de circulation. La dissymétrie dans la répartition du nitrite de part et d'autre de l'équateur illustre le balancement saisonnier du système des courants équatoriaux et le rôle de la circulation méridienne sur la distribution du nitrite.

L'enrichissement en nitrite de la couche superficielle d'une colonne d'eau siège du phénomène de divergence s'explique par la remontée et la diffusion de la couche d'accumulation reposant sur la thermocline. Mais le fait que la quantité moyenne de nitrite dans cette colonne d'eau soit plus grande en présence d'une divergence que d'une convergence suggère que la matière organique azotée reprise par les mouvements ascendants a pu être oxydée en nitrite au contact des couches superficielles plus riches en oxygène.

Dans la région équatoriale riche en pigments chlorophylliens, le maximum primaire de nitrite semble plutôt être le résultat d'un processus de minéralisation de la matière organique. La théorie de Miyake expliquant l'existence d'une couche d'accumulation par des conditions du milieu réglant les cinétiques de formation et de disparition du nitrite est compatible avec nos observations.

BIBLIOGRAPHIE

BRANDHORST (W.), 1959. — Nitrification and denitrification in the eastern tropical north Pacific. J. Cons. Internation. Explor. Mer, 25, 3-20.

- BURKOV (V. A.), OVCHINNIKOV (I. M.), 1960. Structure of zonal streams and meridional circulation in the central Pacific during the Northern Hemisphere winter. Trudy Inst. Okeanol. Akad. Nauk. S.S.S.R., 40, 93-107 (en russe).
- FIADEIRO (M.), STRICKLAND (J. D. H.), 1968. Nitrate reduction and the occurrence of a deep nitrite maximum in the ocean of the west coast of south America. J. Mar. Res., 26, 187-201.
- GOERING (J. J.), 1968. Denitrification in the oxygen minimum layer of the eastern tropical Pacific ocean. Deep sea Res., 15, 157-164.
- GREEN (E. J.), CARRITT (D. E.), 1967. New tables for oxygen saturation of sea water. J. Mar. Res., 25, 140-147.
- HISARD (Ph.), PITON (B.), 1969. La distribution du nitrite dans le système des courants équatoriaux de l'Océan Pacifique, à 170°E. J. Cons. Internation. Explor. Mer., 32 (3), 303-317.
- MIYAKE (Y.), WADA (E.), 1968. The nitrogen cycle in the sea. Rec. Oceanogr. Works in Japan, 9, 197-208.
- ROTSCHI (H.), 1968. Remontée d'eau froide et convergence à l'équateur dans le Pacifique Occidental. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 267, 1459-1462.
- STRICKLAND (J. D. H.), PARSONS (T. R.), 1968. A practical handbook of sea water analysis. Fish. Res. Board Canada, Bulletin 167, 311 p.
- THOMAS (W. H.), 1966. On denitrification in the northeastern tropical Pacific ocean. Deep Sea Res., 13, 1109-1114.
- VACCARO (R. F.), 1961. The oxidation of ammoniac in sea water. J. Cons. Internation. Explor. Mer, 27, 1-14.

VACCARO (R. F.), RYTHER (J. H.), 1960. — Marine phytoplankton and the distribution of nitrite in the sea. J. Cons. Internation. Explor. Mer. 25, 260-271.

- WOOSTER (W. S.), 1967. Further observations on the secondary nitrite maximum in the northern equatorial Pacific. J. Mar. Res., 25, 154-161.
- WOOSTER (W. S.), CHOW (T. J.), BARRETT (I.), 1965. Nitrite distribution in Peru current waters. J. Mar. Res., 23, 210-221.