



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos

Dinámica del CO₂ en el Océano Atlántico Sudoccidental

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el
área de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos

Lucía Carolina Kahl

Directores de tesis: Dr. Alejandro A. Bianchi

Dra. Diana Ruiz Pino

Consejero de Estudios: Alberto Piola

Lugar de trabajo: Servicio de Hidrografía Naval (SHN), Buenos Aires, Argentina.

Buenos Aires, 2018

Fecha de defensa: 20 de diciembre de 2018

Dinámica del CO₂ en el Océano Atlántico Sudoccidental

En esta tesis se estudia la dinámica del sistema de los carbonatos en el Atlántico Sudoccidental, utilizando un amplio set de datos in-situ. Se consideraron distintos tópicos. En el estudio de la interacción mar-atmósfera del CO₂ se destaca el rol del Atlántico Sudoccidental como sumidero neto de CO₂. Se analizó la variabilidad estacional y regional en los flujos CO₂ (FCO₂) en el Mar Patagónico (MP), donde se destaca la bomba biológica como proceso dominante. También se estudiaron las distribuciones de alcalinidad total (AT) y el carbono inorgánico disuelto (CT), analizando su relación con las masas de agua y los distintos procesos biológicos. Los resultados muestran que la AT es conservativa en toda la región de estudio. En cambio, el CT en el MP es fuertemente no conservativo. Se pudo observar que el accionar de la bomba biológica resulta en un secuestro neto del CO₂ en el MP. Al norte de 38°S, se observa estrecha relación entre el CT y las distintas masas de agua, mostrando predominio de los procesos físicos sobre la variabilidad del CT. Adicionalmente se analizó el estado actual del pH y los estados de saturación de calcita y aragonita (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}), estableciendo una línea de base para el estudio de la acidificación oceánica (AO). Finalmente, se estimaron las concentraciones del carbono antropogénico (Cant), mediante los métodos TrOCA y ϕCT^0 . Se obtuvieron valores medios de Cant de 54.2 y 48.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en el MP y de 50 y 58 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ al norte de 38°S, para TrOCA y ϕCT^0 respectivamente.

Palabras clave: Flujos de CO₂, Sistema de los Carbonatos, Carbono Antropogénico, Océano Atlántico Sudoccidental, Mar Patagónico

Dynamics of CO₂ in the Southwestern Atlantic Ocean

This thesis studies the dynamics of marine carbonate system in the Southwestern Atlantic Ocean, using a wide set of in-situ data. Different topics were considered. In the study of the sea-air interaction of CO₂, the role of the Southwestern Atlantic as a net CO₂ sink is highlighted. The seasonal and regional variability in CO₂ fluxes (FCO₂) in the Patagonian Sea (PS) was analyzed, where the biological pump is highlighted as the dominant process. The distributions of total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) were also studied, analyzing their relationship with water masses and the different biological processes. The results show that the TA is conservative throughout the study region. In contrast, the DIC in the PS is strongly non-conservative. It was observed that the action of the biological pump results in a net sequestration of CO₂ in PS. North of 38 °S, there is a close relationship between the DIC and the different water masses, showing predominance of physical processes. Additionally, the current status of pH and the saturation states of calcite and aragonite (Ω_{Ca} and Ω_{Ar}) were analyzed, establishing a baseline for the study of ocean acidification (OA). Finally, anthropogenic carbon concentrations (C_{ant}) were estimated using TrOCA and ϕCT^0 methods. Mean values of C_{ant} of 54.2 and 48.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ were obtained in the PS and 50 and 58 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ north of 38°S, for TrOCA and ϕCT^0 respectively.

Key words: CO₂ fluxes, Carbonate system, Anthropogenic carbon, Southwestern Atlantic Ocean, Patagonian Sea

*A mi hija Amelie,
con mucho amor.*

Agradecimientos:

Hacer una tesis es difícil, ser padre es difícil, las dos cosas juntas es aún más difícil. Solo lo pude hacer gracias al apoyo incondicional de mi familia, de mi marido José, mis papás Lucía y Federico y mis hermanos. Todos a su manera me permitieron llegar al fin de este camino. Especialmente agradezco a mis papas por haberme incentivado a estudiar y por enseñarme desde muy chica a ser perseverante y esforzarme por hacer lo que me gusta. A José le agradezco el haber estado siempre al lado mío, acompañándome y por no dejar que me rinda en ningún momento. A Amelie, sin saberlo ella es la mayor fuerza que me impulsa a ser mejor persona y mejor profesional.

A mis directores, Alejandro Bianchi y Diana Ruiz Pino, por haberme guiado y por confiar en mí para realizar esta tesis. A Ana Paula, por guiarme, acompañarme, ayudarme, decir solo gracias no alcanza. A todo el grupo de la sección Dinámica Oceánica, del Servicio de Hidrografía Naval, por todos estos años juntos de gran compañerismo. A mis amigas Ceci, Anahí y Carla, simplemente gracias por todo su apoyo y compañía. A Alberto Piola y Silvia Romero, por brindarme siempre su ayuda desinteresada y por haberme dado la oportunidad de tener distintas experiencias en el ámbito científico.

Al CONICET, por haberme otorgado una Beca Doctoral, y al Servicio de Hidrografía Naval, por brindarme el lugar de trabajo, gracias a los cuales se realizo este trabajo de tesis.

Además agradezco a las misiones científicas MODIS y personal asociado de NASA y al NASA Goddard Space Flight Center, Ocean Ecology Laboratory, Ocean Biology Processing Group (2014), Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) Ocean Color Data, NASA OB.DAAC. (http://doi.org/10.5067/ORBVIEW-2/SEAWIFS_OC.2014.0), por la producción de los datos utilizados en este trabajo de tesis. A la base de datos Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT). SOCAT es un esfuerzo internacional respaldado por el International Ocean Carbon Coordination Project (IOCCP), el Surface Ocean Lower Atmosphere Study (SOLAS) y el programa Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research (IMBER), para proveer una base de datos de CO₂ superficial del océano con un control de calidad uniforme. A los numerosos investigadores y agencias de financiación responsables de la recopilación de datos y el control de calidad se les agradece su contribución a SOCAT.

Índice general

Índice de figuras	i
Índice de tablas	ix
Introducción General	1
1. Marco contextual.....	1
2. El rol de los mares marginales en el ciclo del carbono	7
3. Región de estudio	8
3.1 Circulación.....	8
3.2 Masas de agua	10
3.3 Frentes.....	15
4. Antecedentes en el área de estudio	17
5. Hipótesis y objetivos	18
6. Organización de la tesis	19
Datos y Métodos	20
1. Muestreo de datos in-situ	20
1.1 Campañas oceanográficas	20
1.2 Adquisición y determinación de pCO ₂ , AT y CT	23
1.3 Adquisición y determinación de parámetros biogeoquímicos de interés: O ₂ , Chl- <i>a</i> y nutrientes.	26
2. Datos históricos hidrográficos	27
3. Base de datos SOCAT	28
4. Base de datos GLODAP	30
5. Productos satelitales.....	31
6. Métodos.....	32
6.1 Parámetro de Simpson	32
6.2 Efecto Biológicos y Térmicos.....	33
6.3 Calculo de los flujos de CO ₂	34
6.4 Porcentajes de saturación de pCO ₂ y O ₂	35
6.5 Capa de mezcla	36
6.6 Carácter no conservativo de un elemento	36
6.7 Modelo de mezcla	37
6.8 Estimación de parámetros del sistema de los carbonatos: CO ₂ SY38	
6.9 Análisis multiparamétrico	39
6.10 Estimación del Carbono Antropogénico y nivel de acidificación	39
Capítulo 1 : Flujo de CO₂ en el Mar Patagónico	42
1. Introducción y fundamentos.....	42
2. Resultados.....	44

Índice general

2.1	Efectos térmicos y biológicos en la $p\text{CO}_2$ del mar.....	44
2.2	Variabilidad regional de los flujos de CO_2	47
2.3	Relación entre %Satp CO_2 y %Sat O_2	52
3.	Discusión.....	58
4.	Conclusiones.....	62
Capítulo 2	: AT y CT en el Atlántico Sudoccidental.....	64
1.	Introducción.....	64
2.	Resultados y discusión.....	66
2.1	Zona 1: Mar Patagónico.....	66
2.2	Zona 2: Plataforma norte y océano abierto adyacente.....	92
3.	Síntesis y comparación.....	107
Capítulo 3	: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.....	112
1.	Introducción.....	112
2.	Datos.....	114
3.	Resultados y discusión.....	115
3.1	Zona 1: grado de acidificación del Mar Patagónico.....	115
3.2	Zona 2: Grado de Acidificación al norte de 38°S.....	127
4.	Síntesis.....	136
5.	Conclusiones.....	139
Capítulo 4	: Estimación de carbono antropogénico en el Atlántico Sudoccidental.....	140
1.	Introducción.....	140
2.	Resultados.....	142
2.1	Zona 1: Mar Patagónico y Corriente de Malvinas.....	142
2.2	Zona 2: Corriente de Brasil (Transecta SAMOC).....	152
3.	Discusión.....	155
4.	Conclusiones.....	162
Capítulo 5	: Estudio comparativo del CO_2 en el Océano Atlántico Sur.....	163
1.	Climatología de TSM y $\Delta p\text{CO}_2$ en el Atlántico Sur.....	163
1.1	Franja Ecuatorial.....	167
1.2	Región Subtropical.....	168
1.3	Franja Sur del Atlántico Sur.....	170
1.4	Franja Océano Austral.....	173
2.	Conclusiones.....	176
Conclusiones y perspectivas.....		177
1.	Conclusiones generales.....	177
2.	Perspectivas.....	179
Bibliografía.....		181

Índice general

Lista de abreviaciones	202
Apéndice A	205
Apéndice B	210
Apéndice C	213

Índice de figuras

Introducción general:

- Figura I-1: Compilación de registros de CO₂ y anomalías de temperatura de los pasados 800 mil años, obtenidos de distintos testigos de hielo de la Antártida. Cada período glacial se encuentra indicado con números romanos (Lüthi *et al.*, 2008). 1
- Figura I-2: Registro histórico de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Las medidas a partir de 1958 corresponden a la Curva de Keeling (registrada en la estación fija de Mauna Loa, Hawaii), disponible y actualizada en tiempo real en: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>. 2
- Figura I-3: Registro de concentración de CO₂ de la atmósfera en la estación Ushuaia, Argentina (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>). En el mapa se indican las posiciones de las estaciones de monitoreo del CO₂ atmosférico. 3
- Figura I-4: Representación esquemática del ciclo global del carbono perturbado a causa de la actividad antropogénica (Le Quéré *et al.*, 2018). 4
- Figura I-5: Series temporales superficiales de pH (Izq.) y saturación de aragonita (Der.), registrados en las estaciones *Iceland Sea* e *Irminger Sea* (Islandia), BATS (Bermuda), ESTOC (Canarias), HOT (Hawaii), CARIACO (Venezuela) y Munida (Nueva Zelanda), con las tendencias observadas en cada una de ellas (Bates *et al.*, 2014). 4
- Figura I-6: Flujo climatológico medio anual de CO₂ (gC·m⁻²·año⁻¹) referenciado al año 2000 (Extraído de Takahashi *et al.*, 2009). 5
- Figura I-7: Diagrama esquemático que resume los distintos procesos que afectan al CO₂ en el mar (bombas física y biológica). 6
- Figura I-8: Diagrama esquemático de los procesos involucrados en la dinámica del sistema de los carbonatos en los mares marginales (Extraído de: <https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Coastal+Carbon+Dynamics>). 7
- Figura I-9: Diagrama esquemático de la circulación del océano Atlántico Sudoccidental. En celeste se indican las aguas de baja salinidad (Strub *et al.*, 2015). 9
- Figura I-10: Secciones verticales media de la temperatura potencial, salinidad y oxígeno para una transecta en ~34.5°S (Valla *et al.*, 2018). 11
- Figura I-11: Diagrama temperatura potencial-salinidad para datos de estaciones hidrográficas realizadas durante el verano austral desde 20 a 55°S entre las isobata de 1000 y 2000 m. Se incluyen las líneas de anomalía de la densidad constante. Adaptado de Piola y Matano (2001). 12
- Figura I-12: Diagrama T-S para el área de la plataforma continental entre 20-40°S, para verano e invierno. Adaptado de Piola *et al.* (2000). 13
- Figura I-13: Distribuciones de salinidad superficial observadas durante dos relevamientos in situ en agosto de 2003 (invierno, izq.) y en febrero de 2004 (verano, der.). Adaptado de Möller *et al.*, (2008). 14

Figura I-14: Diagrama esquemático de los frentes marinos presentes en el Océano Atlántico Sudoccidental (Acha *et al.*, 2004)..... 16

Datos y Métodos:

Figura 1: Ubicación de los datos muestreados durante las campañas ARGAU (2000 – 2005) y GEF (2005 - 2006)..... 21

Figura 2: Ubicación de los datos muestreados durante las campañas SAMOC (2009 – 2014, negro) y STSF (2013, rojo)..... 23

Figura 3: Diagrama del instrumental de medición de $p\text{CO}_2$ en el aire y en el mar (adaptado de Poisson *et al.*, 1993). El aire es bombeado en la proa del barco, secado en una celda fría e introducido en el analizador IR, donde se mide la $p\text{CO}_2$ del aire. Para medir la $p\text{CO}_2$ en el agua de mar, se bombea agua a la celda de equilibrio, junto con aire a una $p\text{CO}_2$ estándar. El aire luego pasa a la celda fría y al analizador IR. 24

Figura 4: Izquierda: vista general del sistema de titulación potenciométrica en celda cerrada. Derecha: detalle de la celda de titulación. Extraído de Berghoff *et al.*, (2016)..... 25

Figura 5: Posición de estaciones hidrográficas extraídas de las bases de datos WOD13 y BaRDO..... 28

Figura 6: Datos de $p\text{CO}_2$ disponibles para el Atlántico Sur en la base SOCAT v4. 29

Figura 7: a) $p\text{CO}_2$ del mar determinada según la ecuación (1) versus la $f\text{CO}_2$ del océano y b) $p\text{CO}_2$ de la atmósfera versus la fracción molar de CO_2 en el aire ($x\text{CO}_2$), ambos para el Océano Atlántico Sur. 30

Figura 8: Ubicación de los datos históricos de AT y CT extraídos de la base GLODAPv2..... 31

Figura 9: Datos históricos de las bases WOD13 y BaRDO para el periodo de verano entre los años 1926 - 2010. 33

Figura 10: Diagramas ilustrativos para analizar el comportamiento no conservativo de un elemento (Extraído de Libes, 2009). 37

Capítulo 1:

Figura 1.1: Ciclos anuales medios para el periodo 2000-2006 de (a y b) TSM (cruces y línea sólida) y $p\text{CO}_2$ del mar (puntos y línea punteada), (c y d) $p\text{CO}_2$ debida al Efecto Biológico (EB, gris) y Efecto Térmico (ET, negro), las barras verticales indican la desviación estándar alrededor de cada media mensual. En todos los casos a la izquierda RN y derecha RS. 45

Figura 1.2: Diferencia entre los cambios estacionales debidos al efecto térmico y biológico (ET - EB, en μatm) sobre la $p\text{CO}_2$. Los valores negativos indican que el EB domina en la variabilidad de la $p\text{CO}_2$. Se muestran los contornos de ET - EB = 0..... 46

- Figura 1.3: Parámetro de Simpson climatológico de verano. El contorno negro marca la ubicación de $\Phi_c = 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$. Se indica la posición de las transectas a las cuales se hace referencia en la sección 2.2.3 (RN) y sección 2.2.4 (RS). ... 47
- Figura 1.4: Distribuciones superficiales estacionales de los flujos de CO_2 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) en el Mar Patagónico. La línea gruesa indica la el contorno del parámetro de Simpson crítico ($\Phi_c = 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$) que divide a RC de RP. En el paralelo de 47°S está marcado el límite entre RN y RS. 48
- Figura 1.5: $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) vs $\text{Chl-}a$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) para las transectas Bahía Camarones (a) y Bahía Grande (b), señaladas en la Figura 1.3. R es el coeficiente de correlación lineal y N el número de muestras analizado. 51
- Figura 1.6: Porcentaje de saturación de $p\text{CO}_2$. Valores mayores (menores) a 100% indican sobresaturación (subsaturación) de $p\text{CO}_2$ en la superficie del mar respecto a la atmósfera. 53
- Figura 1.7: Distribuciones superficiales estacionales de los porcentajes de saturación de O_2 54
- Figura 1.8: Diagramas de %Sat $p\text{CO}_2$ vs %Sat O_2 para a) verano, b) otoño, c) invierno y d) primavera. Las líneas verticales y horizontales representan los niveles de 100 % de saturación del O_2 y CO_2 respecto a la atmósfera, estas líneas separan a los gráficos en 4 cuadrantes: I, II, III y IV. La recta roja representa el efecto biológico y la azul el efecto térmico..... 55
- Figura 1.9: Ubicación de los datos de cada uno de los cuadrantes definidos en la Figura 1.8. Los datos del cuadrante I se marcan en rojo, en verde los del II, en azul los del III y en amarillo los del IV. 56
- Capítulo 2:**
- Figura 2.1: Posición de los datos del par AT-CT obtenidos durante las campañas ARGAU y GEF en el periodo 2002-2006, en la región del MP. 66
- Figura 2.2: Distribución estacional superficial de AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en el MP para el periodo 2002 - 2006, obtenidos con los datos de las campañas ARGAU y GEF (Figura 2.1). 68
- Figura 2.3: Distribución estacional de salinidad superficial del mar (SSM), obtenidos con datos de las mismas transectas de Figura 2.2. Se incluyen los contornos de SSM 33.4 y 33.9, que marcan los límites superficiales de las masas de agua: Agua del Estrecho de Magallanes (AEM), Agua Sub-Antártica de Plataforma (ASAP) y Agua de la Corriente de Malvinas (ACM). 69
- Figura 2.4: Distribuciones superficiales de CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en el MP, obtenido a partir de las mismas transectas que en Figura 2.2 (Figura 2.1). 71
- Figura 2.5: Distribuciones superficiales de Clorofila- a ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) en el MP obtenidas a partir de datos muestreados durante las campañas ARGAU y GEF. La paleta de colores se encuentra en escala logarítmica. 72
- Figura 2.6: Diagramas AT vs S y CT vs S, los puntos corresponden a los datos observados y las rectas corresponden al ajuste lineal (ver Tabla 2.2). (a) y (b)

para todos los datos de la región del Mar Patagónico, (c) y (d) datos separados estacionalmente, verano en rojo, otoño en azul, invierno en magenta y primavera en verde. (e) y (f) diagramas discriminando entre la capa superficial (recta y puntos rojos) y profunda (recta y puntos azules), considerando como límite entre ambas a la profundidad de la capa de mezcla.....	74
Figura 2.7: Diagramas (a y c) AT vs S y (b y d) CT vs S para las regiones costera (recta y puntos azules), plataforma (recta y puntos rojos), norte (recta y puntos magenta) y sur (recta y puntos naranja). Las ecuaciones de las rectas de ajuste se presentan en la Tabla 2.2.	76
Figura 2.8: Diagrama T-S del Mar Patagónico, los cuadrados rojos marcan los Agua Tipo característicos de cada masa de agua. Las líneas punteadas grises marcan el límite entre las masas de agua. En colores se representan las concentraciones de CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Las características termohalinas de cada miembro final se muestran en la Tabla 2.3.	77
Figura 2.9: (a y b) Diagramas de AT y CT estimados con el modelo de mezcla (AT_{mix} y CT_{mix} respectivamente) en función de los valores de AT y el CT observados para el MP. (c y d) Diagramas de los residuales de AT y CT (ΔAT y ΔCT) en función de la salinidad. En colores se discriminan las distintas estaciones del año.....	78
Figura 2.10: Distribuciones superficiales de ΔCT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).	80
Figura 2.11: Distribución superficial de ΔO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	81
Figura 2.12: Distribuciones estacionales medias de ΔCT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) de la capa profunda para a) primavera (septiembre 2005), b) verano (marzo 2006) y c) invierno (octubre 2006). Se marcan la posición de las estaciones cuyos perfiles verticales son presentados en la Figura 2.16.....	82
Figura 2.13: Perfiles verticales de Temperatura de CTD (negro), ΔCT (azul) y ΔO_2 (rojo) de las estaciones 59 y 70 de GEF2 (a y b), 18 de GEF1 (c) y 53 de GEF3 (d).	83
Figura 2.14: Diagramas estacionales de ΔCT vs ΔO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). En rojo se representan las rectas de mejor ajuste para cada caso.....	84
Figura 2.15: Correlación (a) ΔN vs ΔP y (b) ΔSi vs ΔN , los puntos grises del panel (b) fueron extraídos para realizar el ajuste lineal, debido a su gran dispersión.	87
Figura 2.16: Distribución superficial de ΔAT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) para el MP.....	89
Figura 2.17: Distribución superficial del factor de Revelle (R_f) en el MP, estimado a partir de AT y CT.....	91
Figura 2.18: Ubicación de las estaciones oceanográficas durante las campañas SAMOC (2009 – 2014, negro) y STSF (2013, rojo). Los puntos azules corresponden a la posición de los datos de la base global GLODAPv2. Se marcan en el mapa los contornos de las isobatas de 200, 1000 y 3000 m.....	92

Figura 2.19: Distribuciones climatológicas medias de superficie, correspondientes al periodo Julio-Octubre entre los años 2009-2014, de a) AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), c) salinidad (SSM) y d) temperatura (TSM). e) Diagrama T-S de la capa superficial de la zona 2, en colores se representa el CT y se indican las masas de agua que se hacen referencia en el texto.	94
Figura 2.20: Secciones verticales de a) AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), c) Salinidad y d) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), transecta Albardao.....	95
Figura 2.21: Secciones verticales de a) AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), c) Salinidad, d) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y e) Oxígeno ($\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$), para la transecta SAMOC. Los contornos indican las superficies γ que delimitan a las masas de agua (Valla <i>et al.</i> , 2018), las mismas se indican en c). (f y g) Diagramas T-S correspondiente a la sección SAMOC, en color se indican los valores de AT (f) y CT (g).	97
Figura 2.22: Perfiles verticales de (a) AT y (b) CT. Los puntos verdes corresponden a los datos históricos disponibles en la región de estudio de la base global GLODAPv2 y los turquesa a los datos correspondientes a la transecta SAMOC.....	98
Figura 2.23: Diagramas AT vs S (a y c) y CT vs S (b y d). En los paneles superiores los puntos negros corresponden a los datos in-situ (en rojo la recta de mejor ajuste), y los azules a los datos históricos de la base global GLODAPv2. En los paneles inferiores los puntos rojos corresponden a los datos que se encuentran en la zona de plataforma y los puntos púrpura corresponden a los de agua oceánica.	99
Figura 2.24: Diagramas AT vs S (a) y CT vs S (b) para las aguas oceánicas. Las cruces negras corresponden a la capa sub-superficial (0-50 m), las rojas a la capa intermedia (50-500 m) y las azules a la profunda (500 m-fondo). Las expresiones de las correlaciones lineales se presentan en la Tabla 2.8.	102
Figura 2.25: Diagramas T-S correspondientes a la zona 2, a) Aguas de plataforma y b) Aguas oceánicas. Los cuadrados rojos marcan los miembros finales de cada masa de agua y en líneas punteadas se indican los triángulos de mezcla considerados.....	103
Figura 2.26: Diagramas de AT y CT estimados con el modelo de mezcla (AT_{mix} y CT_{mix} respectivamente) en función de la AT y el CT observados, para los datos de las aguas de plataforma (a y b) y aguas oceánicas (c y d).....	104
Figura 2.27: Diagramas de ΔAT y ΔCT en función de la salinidad, para aguas de plataforma (a y b) y aguas oceánicas (c y d).	105
Figura 2.28: Secciones verticales de ΔAT y ΔCT para las transectas Albardao (a y b) y SAMOC (c y d). En todos los casos se utiliza la misma paleta de colores, su unidad es $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	107
Figura 2.29: Diagramas AT-S basados en el trabajo Jiang <i>et al.</i> (2014). La recta teórica negra corresponde al caso en donde solo ocurren procesos de evaporación y precipitación, une el miembro final que correspondería a la	

superficie oceánica 0 ($S_{\text{ocean}} = 35$, $AT_{\text{ocean}} = 2400 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) con el origen en $S = 0$ y $AT_{S0} = 0$. La recta verde corresponde a la relación AT-S obtenida para el MP (Zona 1) y la roja a la Zona 2. Los efectos de las adiciones y eliminaciones de AT están indicados por las áreas rayadas en rojo y verde, respectivamente.

..... 109

Figura 2.30: (a) AT estimada a partir de las distintas parametrizaciones de la literatura (azul y rojo) y la obtenida en esta tesis para la capa sub-superficial del sector oceánico de la Zona 2 (negro), versus la AT observada. (b) Diferencia entre AT observada y la AT estimada..... 111

Capítulo 3:

Figura 3.1: Cristalización del carbonato de calcio (CaCO_3). A la izquierda, la aragonita (ortorrómbica), y a la derecha, la calcita (hexagonal). Extraído de Sánchez-Beristain *et al.*, (2016)..... 114

Figura 3.2: Distribuciones estacionales de pH superficial en el MP (Zona 1).
..... 116

Figura 3.3: Distribución superficial y variación estacional de Ω_{Ca} para el MP.
..... 118

Figura 3.4: Distribución superficial y variación estacional de Ω_{Ar} en el MP (Zona 1).
..... 119

Figura 3.5: Distribuciones superficiales de los promedios de 8 días de los productos satelitales de MODIS-Aqua, a-c) Clorofila ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) y d-f) Calcita ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$), de octubre de 2005. Las paletas se encuentran en escala logarítmica..... 122

Figura 3.6: Distribuciones superficiales medias estacionales de Calcita (MODIS-Aqua), para el periodo 2002 – 2006. La paleta se encuentra en escala logarítmica y sus unidades son $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$.
..... 123

Figura 3.7: Diagramas de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} versus ΔAT , ΔCT , Temperatura y Salinidad. 125

Figura 3.8: Porcentajes de la variabilidad explicada de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el MP, obtenidos como resultado del análisis multiparamétrico, considerando ΔAT , ΔCT , T, S y Chl-*a* como variables explicativas. 126

Figura 3.9: Distribución superficial media de (a) pH, (b) Ω_{Ar} y (c) Ω_{Ca} , en la zona de plataforma al norte de 38°S y océano abierto adyacente (Zona 2). En el panel (a) se marca la posición de las transectas Albardao y SAMOC, presentadas como secciones verticales en la Figura 3.12. (d) Calcita superficial media (MODIS-Aqua) para el periodo de muestreo. La paleta se encuentra en escala logarítmica y sus unidades son $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$. En gris se marcan los contornos batimétricos considerados como límite entre aguas de plataforma y aguas oceánicas..... 128

Figura 3.10: Imágenes de TSM promedio de 8 días, para a) 11-19 de julio de 2010 y b) 7-15 de octubre de 2014. El círculo en línea quebrada marca la ubicación de los *Eddies* a los cuales se hace referencia en el texto..... 130

Figura 3.11: Calcita superficial promedio de 8 días de los productos satelitales de MODIS-Aqua ara el tiempo de muestreo de cada campaña (Tabla 3.1). La paleta se encuentra en escala logarítmica y sus unidades son $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 131

Figura 3.12: Secciones de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , para la transecta Albardao (a - c), y para la transecta SAMOC (d - f)..... 132

Figura 3.13: Perfiles verticales de Temperatura (línea azul), Salinidad (línea roja), Oxígeno disuelto (línea negra), pH (puntos rojo, línea cortada), Ω_{Ca} (puntos magenta, línea cortada) y Ω_{Ar} (puntos verde, línea cortada), para las estaciones 1 a 8 marcadas en la Figura 3.12d (continua en la siguiente página)..... 134

Capítulo 4:

Figura 4.1: Posición de los datos utilizados para el cálculo del Cant en el Océano Atlántico Sudoccidental. Los datos de la Zona 1 (MP) corresponden al periodo 2005-2006, y los de la Zona 2 (norte de 35°S) a 2010-2014..... 143

Figura 4.2: Secciones medias verticales de Cant ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) estimado con los métodos TrOCA (Izquierda) y φCT0 (Derecha) para las 4 transectas estudiadas. 146

Figura 4.3: Secciones medias verticales de ΔpH estimado a partir de los métodos TrOCA (Izquierda) y φCT0 (Derecha) para las 4 transectas estudiadas. 147

Figura 4.4: a) pH actual, b) pH pre-industrial (o natural) y c) ΔpH . En b y c, los puntos negros corresponden a las estimaciones obtenidas a partir del método TrOCA y los puntos rojos corresponden a los de φCT0 . Las líneas punteadas definen los límites de agrupaciones de datos por regiones geográficas dentro del MP..... 150

Figura 4.5: Inventarios de Cant por columna de agua ($\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$), estimados a partir de los métodos a) TrOCA y b) φCT0 , referenciados al periodo 2005/2006. 151

Figura 4.6: Secciones verticales de Cant (a y b) y ΔpH (c y d), determinado con los métodos TrOCA y φCT0 . Transecta SAMOC..... 154

Figura 4.7: Secciones verticales de Cant y ΔpH correspondientes a transectas que cruzan el talud en $\sim 47^\circ\text{S}$. a-b y d-e corresponden a la Transecta 4 presentada en este capítulo (Sección 2.1.1) y c y f a la Transecta PATEX4 (Extraído de Orserlli *et al.*, 2018)..... 159

Capítulo 5:

Figura 5.1: Climatología de temperatura superficial media del mar (TSM) obtenida a partir de la información satelital de MODIS-Aqua para el periodo

Índice de figuras

2002-2015. Las líneas punteadas marcan los límites entre las distintas regiones.	164
Figura 5.2: Histograma comparativo de la cantidad de datos tomados por año en las distintas regiones pertenecientes a la base SOCATv4.....	165
Figura 5.3: Distribuciones climatológicas estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ (Verano (a), otoño (b), invierno (c) y primavera (d)) referenciado al año 2010 (en μatm)...	166
Figura 5.4: Flujos de CO_2 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) en la región oeste de la Franja Subtropical (extraído de Ito <i>et al.</i> , 2016).....	168
Figura 5.5: Flujos medios mensuales de CO_2 en la región de Benguela. Extraído de Santana-Casiano <i>et al.</i> (2009).	169
Figura 5.6: Distribuciones superficiales estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) realizadas con datos de la base SOCATv4.	171
Figura 5.7: $\Delta f\text{CO}_2$ (superior) y $f\text{CO}_2$ (inferior) a lo largo de una transecta en $\sim 35^\circ\text{S}$ desde la costa de Sudamérica hasta la de Sudáfrica (extraído de Lencina-Avila <i>et al.</i> , 2016).....	173
Figura 5.8: Distribución de $\Delta p\text{CO}_2$ (en μatm) en la región del Pasaje de Drake para a) verano, b) otoño, c) invierno y d) primavera. Los puntos negros indican la posición de los datos.	175
Figura 5.9: Climatología media anual de TSM ($^\circ\text{C}$) para el periodo 2002 - 2015 (Modis-Aqua, 4km). Los contornos de temperatura marcados aproximan la posición media de los frentes Sub-Antártico (FSA), Polar (FP) y Corriente Circumpolar Antártica Sur (FCCAS).....	175
Apéndice A:	
Figura A.1: variación del cociente $f(\text{CO}_2)/p\text{CO}_2$ con la temperatura (en kelvin), a la presión total de 1 atm para el CO_2 gaseoso puro y en la atmósfera. Extraído de Dickson <i>et al.</i> (2007).	208
Figura A.2: Diseño experimental para el estudio del efecto de la temperatura en la $p\text{CO}_2$ para muestras de agua del Atlántico Norte. La composición química del agua es mantenida constante en las mediciones. (Extraído de Takahashi <i>et al.</i> , 1993).	208
Apéndice B:	
Figura B.1: Tendencia observada en la $p\text{CO}_2$ del mar (Izq.) y de la atmósfera (Der.) para el periodo 1963-2015. Franja ecuatorial ($0 - 10^\circ\text{S}$).	211
Figura B.2: Ídem Fig. B.1 para la Franja Subtropical ($10 - 30^\circ\text{S}$).....	211
Figura B.3: Ídem B.1 para la Franja Sur del Atlántico Sur ($30 - 55^\circ\text{S}$).....	212
Figura B.4: Ídem B.1 para el Sector del Atlántico del Océano Austral ($55 - 65^\circ\text{S}$).....	212

Índice de tablas

Datos y Métodos:

Tabla 1: Transectas realizadas durante las campañas ARCAU y GEF en el Mar Patagónico. 22

Tabla 2: Transectas realizadas durante las campañas SAMOC y STSF en el sur de la plataforma de Brasil, Uruguay y Argentina al norte de 38°S, y océano abierto adyacente..... 23

Tabla 3: Coeficientes del polinomio de Chebyshev..... 30

Tabla 4: Constantes A_i ($i= 0$ a 4) y B_j ($j = 0$ a 2) determinadas experimentalmente en Benson y Krause (1984) para estimar el oxígeno de saturación..... 36

Capítulo 1:

Tabla 1.1: Valores medios areales, estacionales y anual, de $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) y FCO_2 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), con sus errores estándar¹, para RC, RP y la región completa. 50

Tabla 1.2: Valores medios areales, estacionales y anual, de $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) y FCO_2 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), con sus errores estándar, para RN, RS y la región completa. 51

Tabla 1.3: Valores estacionales medios (con su error estándar), máximos, mínimos y cantidad de datos (N) de los porcentajes de saturación de O_2 y $p\text{CO}_2$ 52

Capítulo 2:

Tabla 2.1: Valores medios por área estacionales y anuales de CT y AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) con sus respectivos errores estándar. 67

Tabla 2.2: Relaciones lineales anual, estacional y regional para AT-S y CT-S. Se detallan los estadísticos error estándar de la pendiente (SEa), p-valor de la regresión, error cuadrático medio (RMSE) y coeficiente de correlación (R^2). ... 75

Tabla 2.3: Características de cada una de las aguas tipo representativas de cada masa de agua. El R^2 representa la varianza explicada por el método de cada una de las variables..... 77

Tabla 2.4: Integrales de ΔCT (en TgC), para todo el MP, en la capa superficial y la capa profunda. Se discriminan los valores positivos de los negativos, y luego se presenta el valor neto resultante entre ambas integrales. 85

Tabla 2.5: Valores medios superficiales de ΔAT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) para el MP con sus respectivos errores estándar. 88

Tabla 2.6: Valores medios (con errores estándar de la media), mínimos y máximos del factor de Revelle para el MP..... 90

Tabla 2.7: Valores medios areales de AT y CT (en $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) superficiales, con sus respectivos errores estándar. Para la zona 2 completa y para las aguas de plataforma (incluyen ASAP, APP y ASTP) y aguas oceánicas adyacentes..... 93

Tabla 2.8: Expresiones y estadística de las correlaciones lineales de AT y CT con S y el par S-T, para el sector de aguas oceánicas de la Zona 2. Se presentan 3 capas en la vertical: sub-superficial (0-50 m), intermedia (50-500 m) y profunda (500 m-fondo). Entre paréntesis y en rojo se encuentran los p-valores de los coeficientes obtenidos para cada modelo de regresión lineal.. 101

Tabla 2.9: Valores característicos de los miembros finales definidos para cada masa de agua presente en la Zona 2. 103

Tabla 2.10: Comparación de distintas parametrizaciones para estimar la AT en la región de estudio. Los valores estadísticos SSe y R^2 corresponden a las correlaciones lineales de la Figura 2.34, en todos los casos $N= 90$ 111

Capítulo 3:

Tabla 3.1: Transectas realizadas durante las campañas ARCAU y GEF en el Mar Patagónico (2002-2006) y durante las campañas SAMOC y STSF al norte de 38°S , que incluye el sur de la plataforma de Brasil y océano abierto adyacente (2009-2014). El “*” marca aquellas campañas en las cuales se cuenta con datos en estaciones CTD. 115

Tabla 3.2: Valores medios estacionales y anual de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} para la capa superficial del MP. 117

Tabla 3.3: Contribución porcentual de cada parámetro sobre la variabilidad de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} . El coeficiente de correlación (R^2) corresponde a cada correlación lineal múltiple obtenida en cada caso..... 126

Tabla 3.4: Valores medios de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} con sus respectivos errores estándar para el sector de plataforma, océano abierto y Zona 2 total. 127

Tabla 3.5: Rangos de profundidad de compensación (Z_{comp} , en metros), estimados para los distintos océanos. La tabla fue construida a partir de los resultados publicados en Orr *et al.*, (2005), Feely *et al.* (2004, 2008 y 2012). 133

Tabla 3.6: Rango de pH superficiales obtenidos en esta tesis y en otros trabajos de la literatura..... 138

Capítulo 4:

Tabla 4.1: Valores medios, con sus respectivos errores estándar, de Cant y ΔpH para la capa comprendida entre la base de la capa de mezcla y los 100 m de profundidad, para las transectas 1 a 4 y para todo el MP. Para el cálculo de los valores medios de MP se incluyeron todos los datos presentados en la Figura 4.1 (Zona 1). 144

Tabla 4.2: Valores estadísticos (media y coeficiente de variación porcentual) de pH pre-industrial y ΔpH obtenidos con TrOCA y ϕCT0 para las distintas

Índice de tablas

regiones geográficas dentro del MP. N es la cantidad de datos disponible en cada región. 149

Tabla 4.3: valores medios de Cant, pH pre-industrial, pH actual (2010-2014) y Δ pH para 3 capas de la vertical, cada uno presenta su error estándar. N es la cantidad de datos disponible en cada capa. En la última fila se presentan los inventarios de Cant medios obtenidos para toda la columna a lo largo de la transecta SAMOC..... 155

Capítulo 5:

Tabla 5.1: Valores medios estacionales de Δ pCO₂ (en μ atm), con sus respectivos errores estándar de la media, para las diferentes franjas latitudinales calculados a partir de todos los datos de 1963 a 2015 y separados por estaciones. 165

Apéndice B:

Tabla B.1: Tasas de aumento de pCO₂ del mar y del aire para las distintas regiones detalladas en el periodo 1963-2015 (μ atm·año⁻¹). 210

Introducción General

En esta sección se presentan los conceptos generales necesarios para comprender la problemática del sistema de los carbonatos marinos y además se caracteriza la región de estudio. Los objetivos de este trabajo de doctorado y su estructura se describen al final de este capítulo.

1. Marco contextual

El dióxido de carbono (CO₂), junto con el vapor de agua (H₂O), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y el ozono (O₃), forma parte de los llamados gases de efecto invernadero (GEI). Los GEI son los componentes gaseosos de la atmósfera, tanto naturales como antropogénicos, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de onda modulando el clima terrestre (Le Treut *et al.*, 2007).

El CO₂ se encuentra naturalmente presente en la Tierra. Registros obtenidos a partir de testigos de hielo de la Antártida, permitieron reconstruir como fue su comportamiento desde cientos de miles de años antes de la era industrial, mostrando niveles de CO₂ oscilantes entre 180 y 260 ppm (Figura I-1). La variación observada en dicho registro está fuertemente ligada al ciclo natural de las glaciaciones, con mínimos de CO₂ durante los periodos glaciales y máximos en los interglaciales (Lüthi *et al.*, 2008).

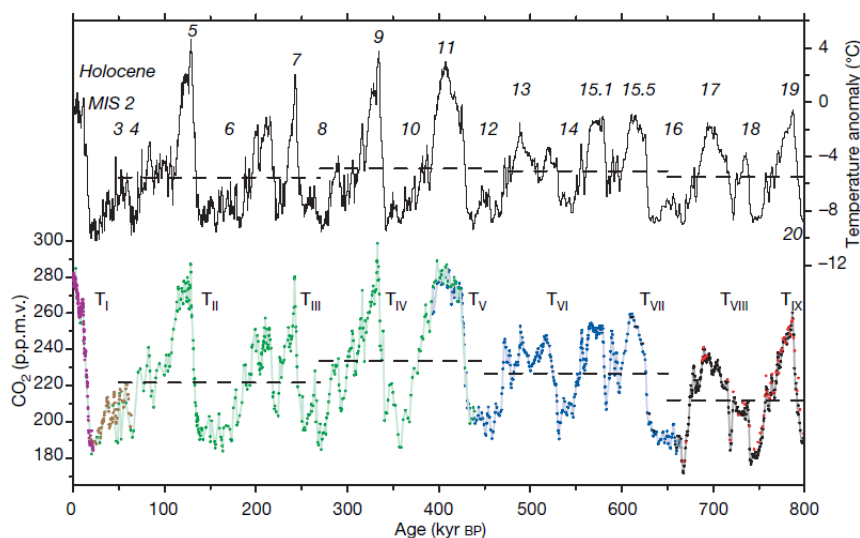


Figura I-1: Compilación de registros de CO₂ y anomalías de temperatura de los pasados 800 mil años, obtenidos de distintos testigos de hielo de la Antártida. Cada periodo glacial se encuentra indicado con números romanos (Lüthi *et al.*, 2008).

Introducción General

Desde comienzos de la era industrial, la concentración de CO₂ en la atmósfera aumentó en más de 100 ppm (IPCC, 2007). Dicho aumento se correlaciona con el uso de combustibles fósiles para la generación de la energía y con el cambio en el uso de la tierra, y es conocido como el CO₂ antrópico (Sarmiento y Gruber, 2002). El incremento de la concentración de CO₂ atmosférico fue evidenciado en el registro más largo de mediciones de CO₂, correspondiente al observatorio de Mauna Loa, Hawai (1958 - actualidad), denominado curva de Keeling (Figura I-2). Actualmente las concentraciones de CO₂ en la atmósfera continúa en aumento, superando los 400 ppm (Figura I-2). Localmente, desde el año 1994 Argentina cuenta con una estación de monitoreo de CO₂ atmosférico (junto a otros parámetros), ubicado en la ciudad de Ushuaia, a cargo del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) en contribución con *National Oceanic & Atmospheric Administration* (NOAA). En dicha estación se verifica el incremento en la concentración de CO₂ en la atmósfera (Figura I-3).

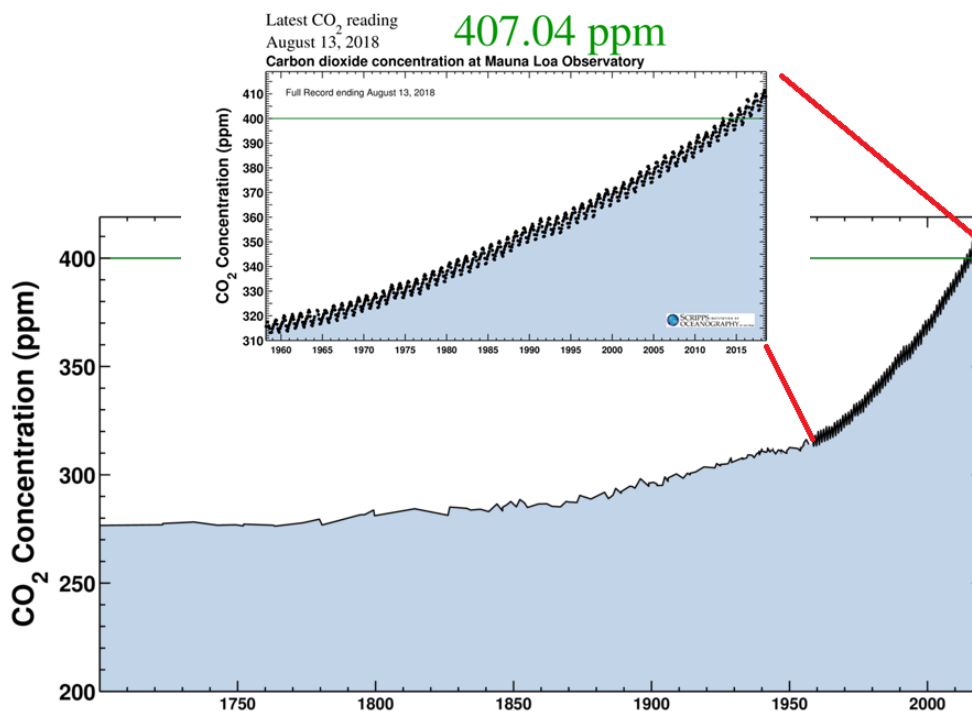


Figura I-2: Registro histórico de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Las medidas a partir de 1958 corresponden a la Curva de Keeling (registrada en la estación fija de Mauna Loa, Hawaii), disponible y actualizada en tiempo real en:

<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>.

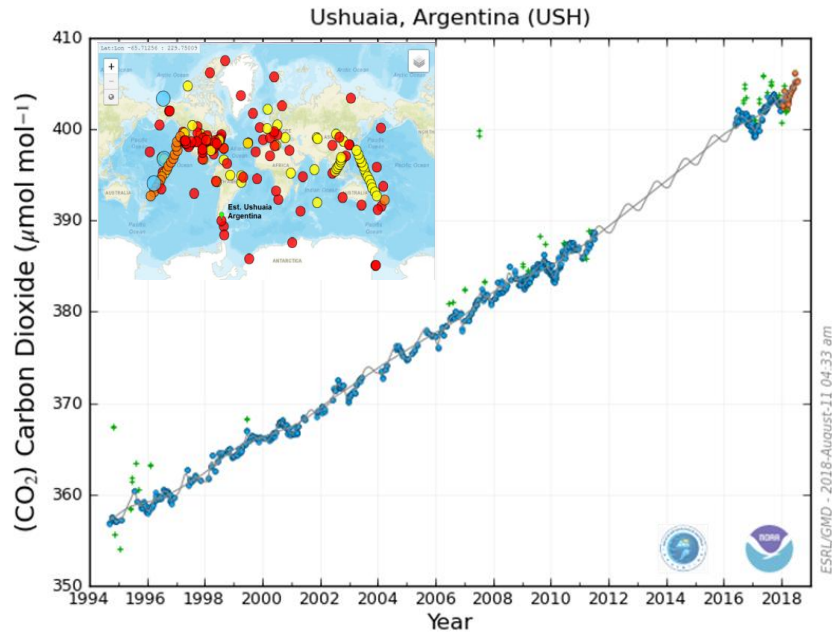


Figura I-3: Registro de concentración de CO₂ de la atmósfera en la estación Ushuaia, Argentina (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>). En el mapa se indican las posiciones de las estaciones de monitoreo del CO₂ atmosférico.

En este contexto, el océano juega un papel importante en el ciclo del carbono global (Figura I-4), al ser uno de los mayores reservorios de carbono y el mayor sumidero del CO₂. Se estima que en la última década la captura neta del océano fue de 2.4 PgC·año⁻¹ (Le Quéré *et al.*, 2018), valor cercano al 48% del CO₂ contenido en la atmósfera. Por un lado, la absorción de CO₂ por parte del océano ralentiza la acumulación de CO₂ en la atmósfera, mitigando el calentamiento global, pero, por el otro, la invasión de CO₂ de origen antrópico está alterando la química del carbono en el agua de mar, produciendo el otro problema del CO₂: la acidificación oceánica (Doney *et al.*, 2009; Feely *et al.*, 2009). La acidificación oceánica es el término dado a la disminución del pH del mar producido por la absorción del CO₂ antropogénico. Se estima, en promedio para la superficie oceánica, que el pH cambió desde el periodo pre-industrial hasta el año 1994 de 8.179 a 8.104 y se especula para el año 2100 un pH de ~7.9 (Orr *et al.*, 2005). Esto podría tener un notable efecto sobre los organismos en general, modificando su metabolismo, y particularmente sobre los organismos calcificantes, tales como corales, foraminíferos, cocolitofóridos y crustáceos, mediante una reducción en el grado de saturación de CaCO₃ en el agua de mar (Gattuso and Hansson, 2011; Feely *et al.*, 2012). Estos cambios en la química marina han sido evidenciados en varias estaciones de monitoreo en las últimas décadas (Figura I-5, Bates *et al.*, 2014).

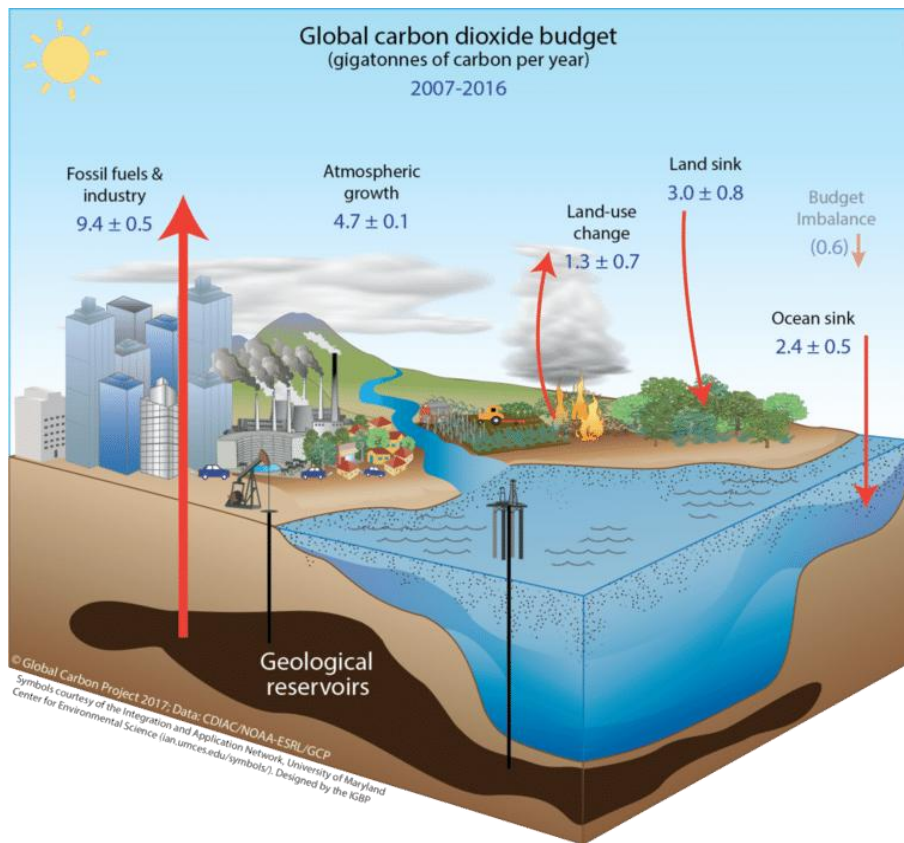


Figura I-4: Representación esquemática del ciclo global del carbono perturbado a causa de la actividad antropogénica (Le Quéré *et al.*, 2018).

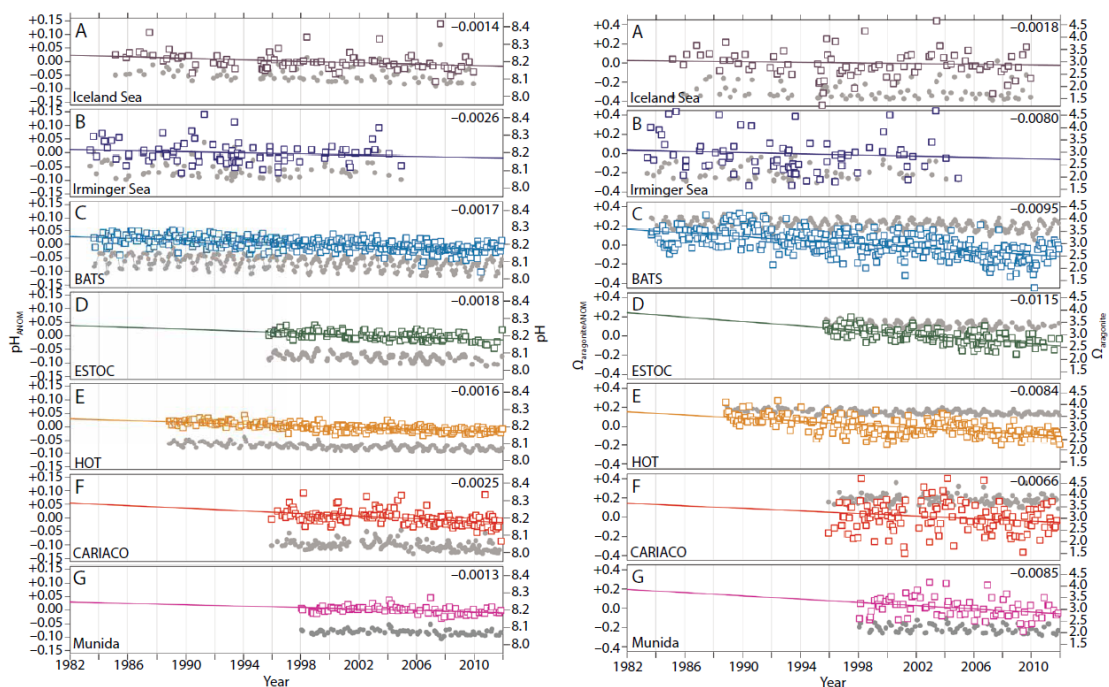


Figura I-5: Series temporales superficiales de pH (Izq.) y saturación de aragonita (Der.), registrados en las estaciones *Iceland Sea* e *Irminger Sea* (Islandia), BATS (Bermuda), ESTOC (Canarias), HOT (Hawaii), CARIACO (Venezuela) y Munida (Nueva Zelanda), con las tendencias observadas en cada una de ellas (Bates *et al.*, 2014).

Debido a los complejos patrones de circulación y a los ciclos biogeoquímicos, los cuales no se conocen completamente, la concentración de CO_2 en el océano muestra gran variabilidad espacial y temporal (Figura I-6, Takahashi *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2010). El conocimiento de estas variaciones es fundamental para entender el ciclo del carbono en el océano y así poder predecir a futuro la respuesta oceánica al cambio climático.

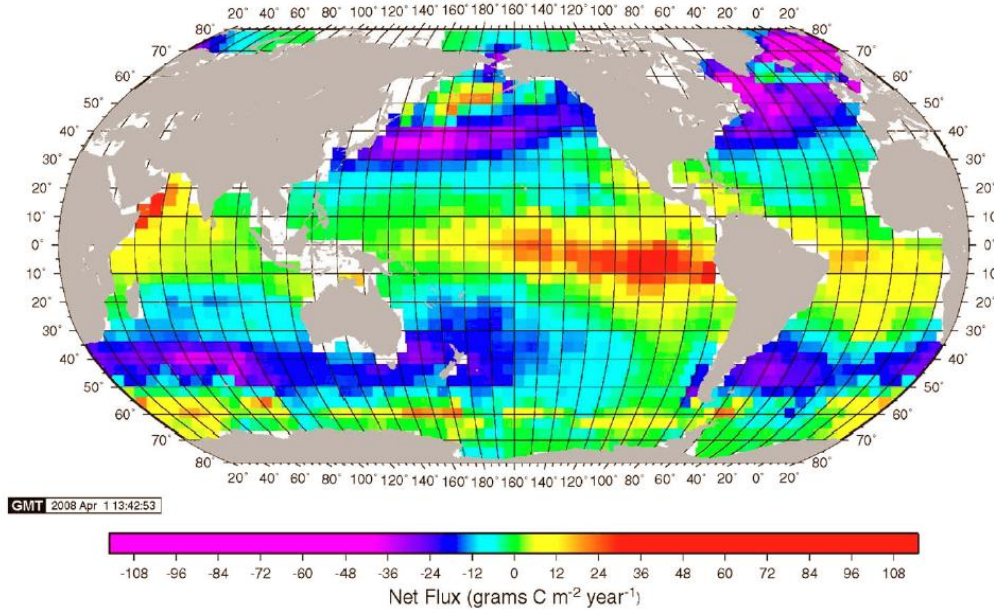


Figura I-6: Flujo climatológico medio anual de CO_2 ($\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$) referenciado al año 2000 (Extraído de Takahashi *et al.*, 2009).

La magnitud y dirección del flujo neto de CO_2 hacia el océano global está gobernada por la diferencia entre las presiones parciales de CO_2 de la superficie del mar y del aire ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2\text{mar}} - p\text{CO}_{2\text{aire}}$), y la velocidad de transferencia de los gases. La $p\text{CO}_2$ oceánica es la que regula el flujo mar-aire, debido al hecho de que las variaciones espaciales y temporales de la $p\text{CO}_2$ en la superficie del océano son mucho mayores que en la atmósfera.

Dichas variaciones pueden ser debidas a causas fisico-químicas y biológicas. Las causas fisico-químicas se refieren al surgimiento de aguas profundas ricas en CO_2 , variaciones en temperatura del agua que influyen en el coeficiente de solubilidad de los gases, y se conoce como “bomba física”. Las causas biológicas, como ser respiración de organismos que agrega CO_2 y fotosíntesis que lo consume, se conocen como “bomba biológica” (Figura I-7). El peso de cada uno de estos procesos en la variabilidad del flujo mar-

atmósfera es difícil de estimar, ya que se necesita el conocimiento de diferentes escalas de variabilidad tanto de la circulación oceánica como de la productividad primaria (Sarmiento y Gruber, 2002).

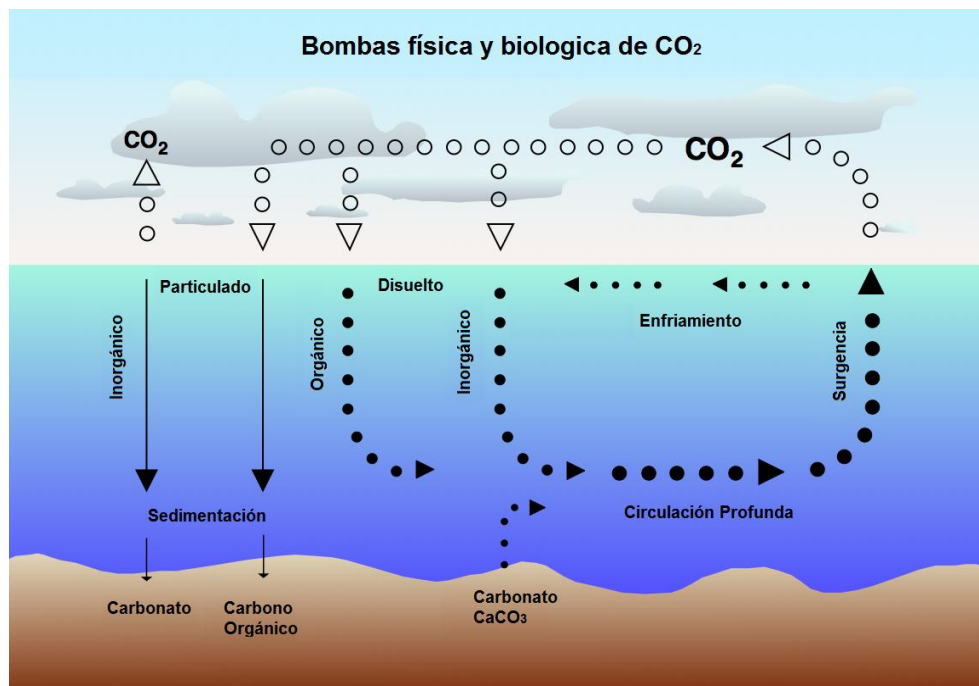


Figura I-7: Diagrama esquemático que resume los distintos procesos que afectan al CO₂ en el mar (bombas física y biológica).

Una vez que el CO₂ ingresa al mar se disuelve formando dióxido de carbono disuelto, CO₂^{*}, que reacciona con agua formando el ion bicarbonato (HCO₃⁻) y este se disocia en la forma de ion carbonato (CO₃²⁻). La suma de las concentraciones de las tres especies de carbono disuelto forman el denominado carbono inorgánico disuelto o carbono total ($CT = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$). En el océano, 90% del CT corresponde al ion bicarbonato, 9% al ion carbonato y 1% al dióxido de carbono disuelto (Williams y Follows, 2011). Estas reacciones del CO₂ en el agua producen iones de hidrógeno, lo que llevan a aumentar la acidez del ambiente. La alcalinidad total, referida como AT, se define como el número de iones de hidrógeno equivalentes al exceso de protones aceptores sobre protones dadores en 1 kg de agua de mar (Dickson, 2010, ver Apéndice A). El sistema de los carbonatos puede ser caracterizado a partir de 2 de los 4 parámetros clave (pCO₂, pH, CT y AT), junto con observaciones de temperatura, salinidad, presión y nutrientes (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001).

2. El rol de los mares marginales en el ciclo del carbono

Los mares marginales son sitios de ciclos biogeoquímicos activos, ya que los ciclos de carbono terrestre, atmosférico y marino interactúan en este ámbito (Chen y Borges, 2009). Los procesos importantes que afectan los flujos del ciclo del carbono en el océano costero incluyen surgencia, descarga de ríos, intercambio de gas mar-aire, producción, respiración, entierro de sedimentos, exportación y dinámica del hielo marino (Figura I-8). La magnitud y la variabilidad de los flujos de carbono son, en consecuencia, mucho más altas en los mares costeros que en los entornos del océano abierto, observándose tanto intensa emisión como absorción de CO₂ (Tsunogai *et al.*, 1999; Thomas *et al.*, 2004; Chen y Borges, 2009). En ellos, grandes cantidades de carbono pueden ser exportadas mediante el mecanismo de “bomba de la plataforma continental”, en donde las aguas enriquecidas en carbono, como consecuencia de la absorción del CO₂ atmosférico y de carbono de origen terrestre, fluyen desde la plataforma hacia el mar abierto (Tsunogai *et al.*, 1999). Se estima que en promedio los mares marginales son un importante sumidero de CO₂, aunque su contribución al balance oceánico global tiene grandes incertezas. Las estimaciones disponibles varían entre 0.19 y 0.45 PgC·año⁻¹ (Thomas *et al.*, 2004; Cai *et al.*, 2006; Chen y Borges, 2009; Borges, 2011).

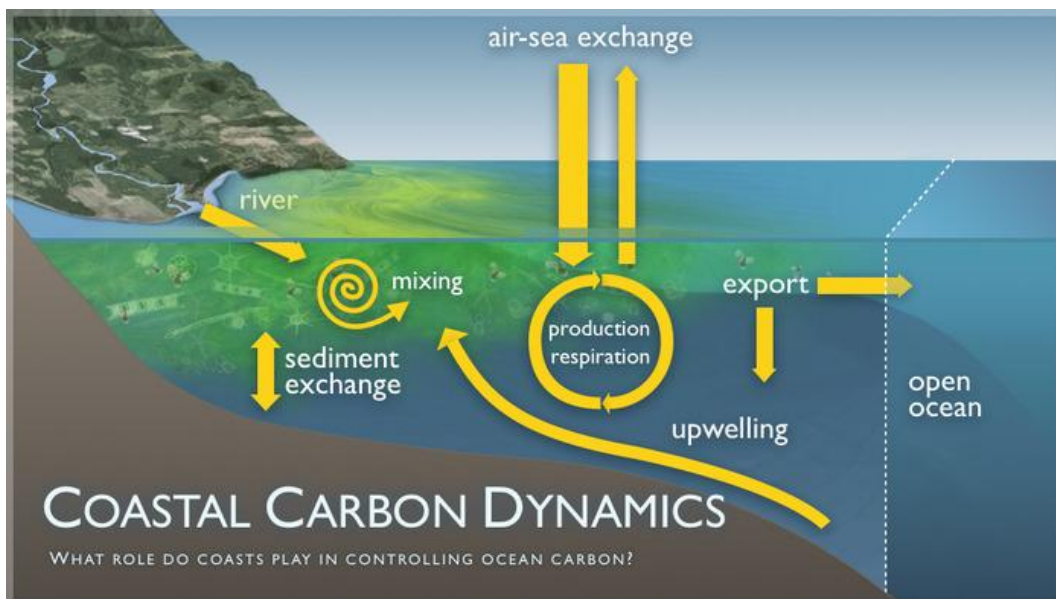


Figura I-8: Diagrama esquemático de los procesos involucrados en la dinámica del sistema de los carbonatos en los mares marginales (Extraído de: <https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Coastal+Carbon+Dynamics>).

Diversos procesos pueden afectar a la AT en los mares marginales: cambios en la dilución del agua causada por la evaporación y precipitación (Millero *et al.*, 1998), la influencia de los ríos (Friis *et al.*, 2003; Cai *et al.*, 2010), la producción y exportación de carbonato de calcio (CaCO₃), el consumo o regeneración de nutrientes por producción primaria o respiración, respectivamente (Brewer y Goldman, 1976; Wolf-Gladrow *et al.*, 2007) y la ventilación y surgencia de aguas sub-superficiales con alta alcalinidad como resultado de la disolución del CaCO₃ (Lee *et al.*, 2006).

A pesar de la importancia ecológica, biológica y económica de los océanos costeros, la magnitud y la variabilidad de los flujos y las reservas de carbono, están pobremente cuantificadas en la mayoría de las regiones costeras contrariamente a lo que ocurre en relación con los flujos de carbono terrestres y de mar abierto. La importancia de conocer los distintos aspectos del sistema de los carbonatos en los mares marginales ha sido reconocida por la mayoría de los programas internacionales involucrados en el estudio del cambio climático y la acidificación marina (e. g. IPCC, GOA-ON).

3. Región de estudio

El área de estudio que se plantea para este trabajo de doctorado es la plataforma continental, entre 30° y 55°S, y las áreas adyacentes del océano Atlántico Sud-Occidental (Figura I-9). Esta es una de las regiones biológicamente más productivas del globo (Machado *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2016). Diversos trabajos realizados en la región han mostrado una estrecha relación entre los ambientes altamente productivos con la dinámica característica del área: estructuras frontales, descarga de ríos, etc. (Brandini *et al.*, 2000; Saraceno *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2006; Lutz *et al.*, 2010; Marrari *et al.*, 2013; Segura *et al.*, 2013; Carreto *et al.*, 2016). A continuación se describen las principales características oceanográficas de la región de estudio.

3.1 Circulación

La circulación oceánica en esta región se caracteriza, en el norte, por el flujo hacia el sur de la corriente cálida y salada de Brasil (CB) y, en el sur, por el flujo hacia el norte de la corriente fría de Malvinas (CM) (Figura I-9, Combes

y Matano, 2014). Alrededor de 38°S, ambas corrientes se encuentran formando una zona muy energética denominada Confluencia Brasil-Malvinas (CBM)(Gordon, 1981; Gordon y Greengrove, 1986; Bianchi *et al.*, 1993). Los meandros, remolinos y filamentos en la CBM son extraordinarios en términos de su forma, tamaño y abundancia en comparación con otras regiones del océano (Saraceno *et al.*, 2004). La región de la CBM presenta un marcado frente termohalino (Gordon y Greengrove, 1986), que fluctúa con variabilidad estacional (Saraceno *et al.*, 2004) y en escalas interanual a decadal (Lumpkin y Garzoli, 2011).

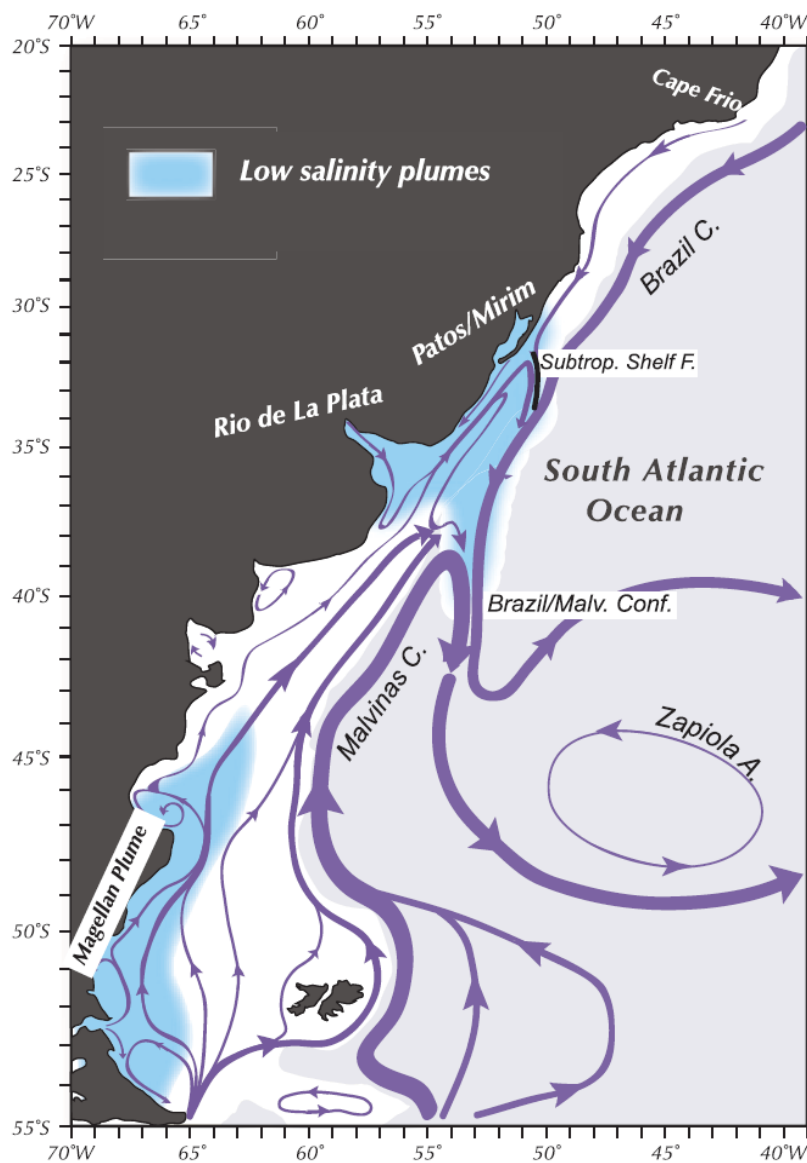


Figura I-9: Diagrama esquemático de la circulación del océano Atlántico Sud-occidental. En celeste se indican las aguas de baja salinidad (Strub *et al.*, 2015).

En plataforma, la circulación se caracteriza por un flujo hacia el nor-noreste, referida como Corriente Patagónica (Brandhorst y Castello, 1971), que fluye desde el extremo sur del Mar Patagónico hasta la boca del Río de la Plata y, en el norte del dominio, por un flujo hacia el sudoeste (Figura I-9). Simulaciones numéricas indican que al sur de 40°S la circulación media es controlada por la descarga del estrecho de Magallanes, la mezcla de las mareas, la intensidad del viento y la influencia de la Corriente de Malvinas (Palma *et al.*, 2008; Combes y Matano, 2018). Al norte de 40°S la circulación presenta una mayor variabilidad estacional, con intrusiones de aguas sub-Antárticas frías y aguas mezcladas del Río de la Plata que se expanden hacia el norte durante el otoño y se retraen durante la primavera y verano, siendo el viento el principal forzante de dicha variabilidad (Möller *et al.*, 2008; Palma *et al.*, 2008; Strub *et al.*, 2015).

3.2 Masas de agua

La región oceánica del Atlántico Sud-Occidental, alberga agua formada en áreas remotas del mundo, que se ubican en esta región debido a la circulación oceánica de gran escala (Piola y Matano, 2001). Este encuentro de masas de agua genera una estructura hidrográfica vertical muy compleja (Figura I-10). La capa superior está dominada por las aguas Sub-Tropicales y Sub-Antárticas, asociadas a los flujos de las corrientes CB y CM y la confluencia. En el océano profundo, la estratificación vertical está dominada por las contribuciones de aguas profundas y de fondo del Atlántico Norte, del Pacífico Sur, y de las regiones antárticas (Piola y Matano, 2001).

En la capa superficial, hasta los ~200 m de profundidad, se encuentra el Agua Tropical (TW), se caracteriza por presentar, en promedio, temperatura potencial (θ) ~20.0 °C y S ~ 36.10 (Valla *et al.*, 2018). El TW es agua altamente salina y cálida, formada por subducción en la región de transición trópicos/subtrópicos y advectada hacia el sur por la corriente de Brasil (Tomczak y Godfrey, 2003). Por debajo del TW se encuentra el Agua Central del Atlántico Sur (SACW), definida en el diagrama θ -S por una estrecha línea entre los puntos 5 °C, 34.3 y 20 °C, 36.0 (Figura I-11). La misma muestra un patrón muy estable con variaciones menores inducidas por la interacción mar-atmósfera durante el invierno en la región hacia el sur de la CB (Piola y Matano, 2001). Su formación ocurre en la región de la CBM y es recirculada por la rama sur del giro subtropical (Provost *et al.*, 1999).

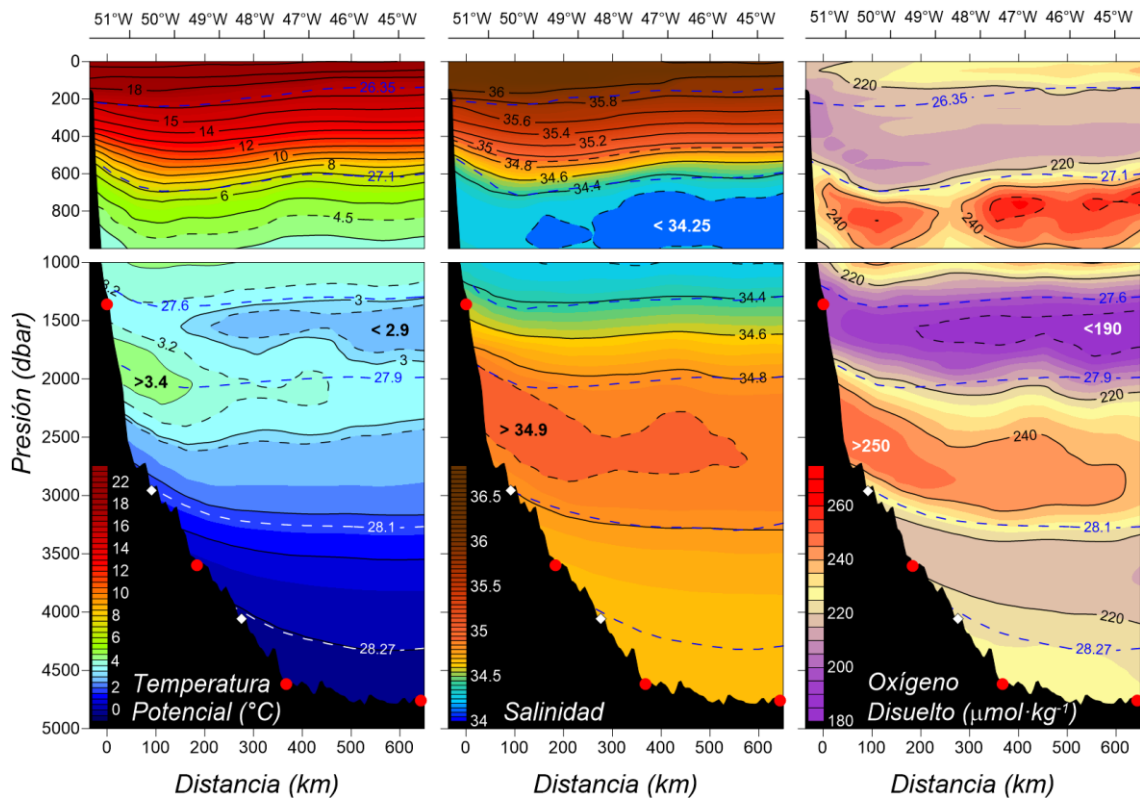


Figura I-10: Secciones verticales media de la temperatura potencial, salinidad y oxígeno para una transecta en $\sim 34.5^{\circ}\text{S}$ (Valla *et al.*, 2018).

El Agua Intermedia Antártica (AAIW) es formada en una región superficial de la capa circumpolar, en el norte del Pasaje de Drake y en la CM (Stramma y England, 1999). Estas aguas pueden reconocerse por su máximo de oxígeno y mínimo de salinidad (Santos *et al.*, 2016; Valla *et al.*, 2018) y se las puede encontrar entre ~ 700 y 1100 m de profundidad (Fig. I-10). Por debajo del AAIW se encuentra el Agua Circumpolar Profunda (CDW), poco salina, pobre en oxígeno y rica en nutrientes, y fluye hacia el norte con la CM. En la cuenca Argentina, el Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW) divide a la CDW en dos ramas: superior (UCDW) e inferior (LCDW) (Tsuchiya *et al.*, 1994). Desde el Pasaje de Drake el UCDW fluye entre las isobatas de 1000 - 1500 m y se caracteriza por un mínimo de oxígeno (Fig. I-10). El LCDW es el agua más densa, fluye hacia el este a través del Pasaje de Drake y continúa hacia el norte a lo largo del talud continental de la Cuenca Argentina en la profundidad de 3000 - 3500 m (Piola y Matano, 2001). El NADW se origina en las altas latitudes del Atlántico Norte, desde dónde se esparce hacia el sur por medio de la corriente profunda de borde oeste (Tomczak y Godfrey, 2003). En la región de estudio, el NADW está caracterizado por relativamente altos

valores de concentración de oxígeno ($O_2 > 240 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), de temperatura potencial ($2.0 \text{ }^\circ\text{C} < \theta < 3.5 \text{ }^\circ\text{C}$) y salinidad ($S > 34.8$) (Valla *et al.*, 2018). El Agua de Fondo Antártica (AABW) es el agua de mayor densidad cuyo origen ocurre en la Corriente Circumpolar Antártica (ACC) y en el Mar de Weddell. El AABW se esparce hacia el norte ingresando en la Cuenca Argentina y, luego de atravesar el canal de Vema, ingresa en la Cuenca de Brasil (Stramma y England, 1999; Piola y Matano, 2001).

En la región de la CBM, alrededor de los 38°S , se observa una compleja estructura vertical termohalina, con 7 masas de agua identificadas (Maamaatuaiahutapu *et al.*, 1992). Las aguas de origen Sub-Antártico de la CM y las de origen subtropical de la CB tienen distintas características termohalinas, aunque poseen el mismo rango de densidad ($25\text{--}27 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). La convergencia de estas masas de agua en la CBM producen intrusioniones que alternan las aguas Sub-Antárticas y Sub-Tropicales (Piola and Matano, 2001), las cuales son evidenciadas en los diagramas T-S de la región (Figura I-11, línea quebrada).

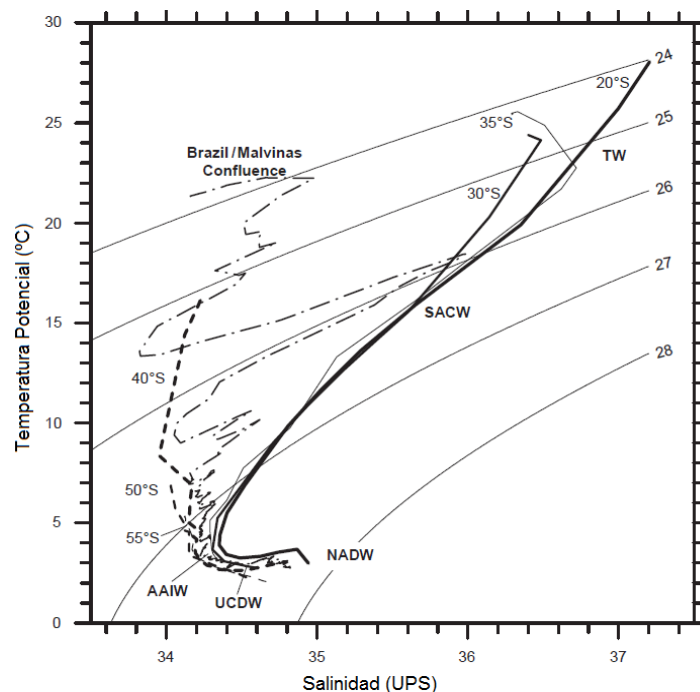


Figura I-11: Diagrama temperatura potencial-salinidad para datos de estaciones hidrográficas realizadas durante el verano austral desde 20 a 55°S entre las isobata de 1000 y 2000 m. Se incluyen las líneas de anomalía de la densidad constante.

Adaptado de Piola y Matano (2001).

Al norte de 38°S, en la plataforma continental se identifican (Figura I-12): Agua de la Pluma del Plata (APP), Agua Sub-Antártica de Plataforma (ASAP) y Agua Sub-Tropical de Plataforma (ASTP) (Piola *et al.*, 2000; Soares y Möller, 2001; Möller *et al.*, 2008). Las aguas del Río de la Plata forman una lengua de baja salinidad, denominada Agua de la Pluma del Plata (APP), que se extiende acorde a la circulación forzada por el viento (Palma *et al.*, 2008; Simionato *et al.*, 2010), alcanzando un desplazamiento meridional durante el invierno que llega hasta 28°S y alrededor de 32°S durante el verano (Figura I-13) (Piola y Romero, 2004; Piola *et al.*, 2008a). Presenta variabilidad de escala inter a multi-anual relacionada al modo de variabilidad ENSO (Ortega y Martínez, 2007). Una fuente secundaria de agua dulce es la cuenca hidrológica de la Laguna de los Patos, que queda embebida dentro de APP (Möller *et al.*, 2008). El ASTP se forma por la mezcla lateral entre APP, con el TW y el Agua central del Atlántico Sur (Piola *et al.*, 2008b). El ASTP es agua relativamente cálida y salina ($S > 34.5$), característica de la parte norte de la región, mientras que el ASAP, relativamente fría y poco salina ($S < 34.0$), es típica de la parte sur (Figura I-13). No hay mezcla entre ambas masas de agua debido a la presencia de un intenso frente térmico, salino y de nutrientes, llamado Frente Subtropical de Plataforma (STSF) que las separa.

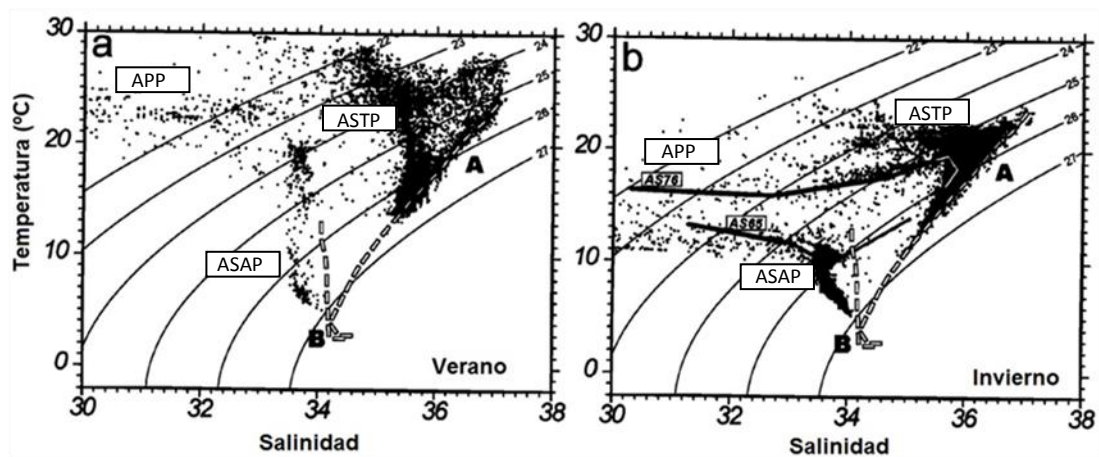


Figura I-12: Diagrama T-S para el área de la plataforma continental entre 20-40°S, para verano e invierno. Adaptado de Piola *et al.* (2000).

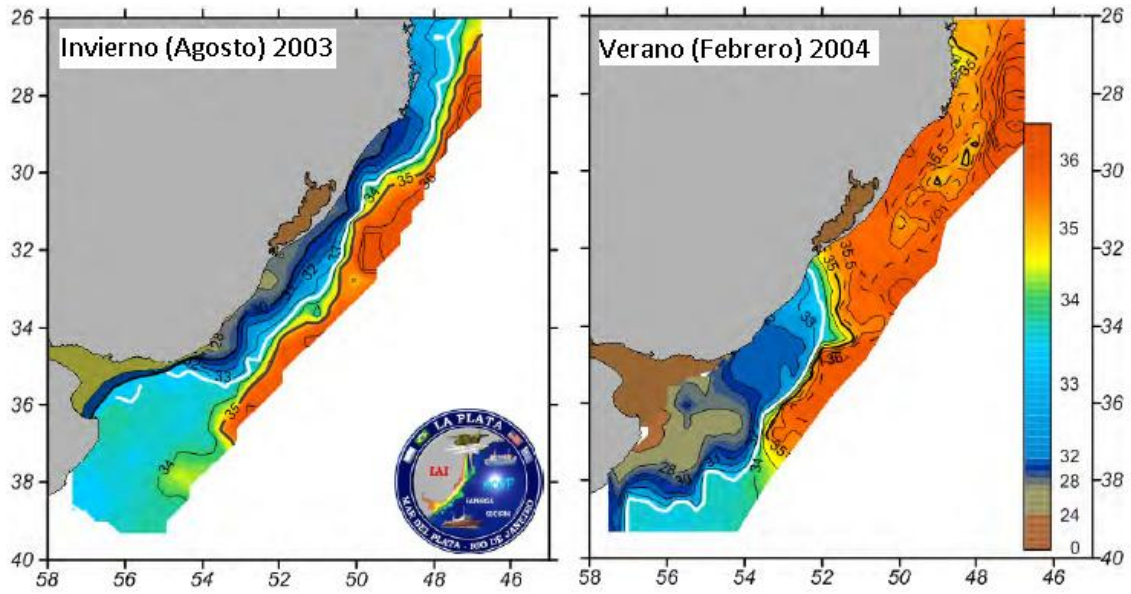


Figura I-13: Distribuciones de salinidad superficial observadas durante dos relevamientos in situ en agosto de 2003 (invierno, izq.) y en febrero de 2004 (verano, der.). Adaptado de Möller et al., (2008).

Al sur de 38°S, en el Mar Patagónico, las variaciones estacionales en la salinidad son bajas, por lo que se la utiliza para describir a las masas de agua (Guerrero y Piola, 1997). De esta manera, se identifican 4 masas de agua: Agua de la Corriente de Malvinas (ACM), que corresponde a aguas transportadas por la CM, cuyas salinidades se encuentran entre 33.8 y 34.2; Agua del Estrecho de Magallanes (AEM); Agua del Golfo San Matías (GSM) y Agua Sub-Antártica de Plataforma, con salinidades entre 33.4 y 33.8. El AEM resulta del aporte de aguas diluidas por escurrimiento continental, que ingresan a la plataforma a través de los canales Fueguinos y del Estrecho de Magallanes, con una salinidad menor a 33.5. Estas aguas son transportadas luego por advección y difusión hacia el NNE por medio de la Corriente Patagónica, formando una pluma de baja salinidad en el centro de la plataforma, cuyo límite de extensión estaría modulado por la descarga de aguas de alta salinidad del GSM (Palma y Matano, 2012). El Agua del GSM se caracteriza por su alta salinidad ($S > 33.8$), causada por un exceso local de evaporación (Scasso y Piola, 1988; Tonini *et al.*, 2013). Estas aguas de alta salinidad pueden extenderse hacia el noreste durante el otoño-invierno, ocupando parte de la región de El Rincón, y se ubican al este de la boca del golfo en primavera-verano (Lucas *et al.*, 2005).

3.3 Frentes

Los frentes marinos son parte de la complejidad estructural del mar; son fronteras estrechas que separan diferentes masas de agua (Acha *et al.*, 2015). Los frentes pueden ser causados por diversos procesos, como son la mezcla por la marea, descarga de ríos, surgencia, etc. El incremento de la mezcla lateral y vertical, que tienen lugar en las regiones frontales, resulta en un aumento en la actividad biológica, con mayor producción primaria y secundaria (Olson y Backus, 1985).

Como se mencionó anteriormente, la región de la CBM presenta un marcado frente termohalino, con intensos gradientes en temperatura, salinidad y nutrientes (Gordon and Greengrove, 1986; Brandini *et al.*, 2000; Saraceno *et al.*, 2004, 2005). Este frente presenta importantes variaciones espaciales y temporales (Goni *et al.*, 2011; Lumpkin y Garzoli, 2011), formando una gran área de intensa mezcla de aguas sub-tropicales y sub-antárticas.

La plataforma del Atlántico Sudoccidental alberga una variedad de frentes oceánicos: surgencia, marea, talud y estuarinos fríos y templados (Figura I-14), los cuales juegan un papel ecológico significativo (Acha *et al.*, 2004; Sabatini *et al.*, 2004; Piola *et al.*, 2018). Uno de los frentes más prominentes se ubica en la región de talud del Mar Patagónico (MP), en donde las aguas de la plataforma continental se encuentran con las aguas relativamente frías y de alta salinidad de la CM, formando el Frente de Talud (FT). Entre 39 y 44 °S, el FT presenta el mayor gradiente de temperatura, con un ciclo anual marcado (Rivas y Pisoni, 2010), siendo máximo durante el verano y el otoño (Saraceno *et al.*, 2004; Franco *et al.*, 2008; Rivas and Pisoni, 2010). Su posición está controlado por la topografía y está ubicado cerca de la isobata de 200 m (Saraceno, Provost and Piola, 2005; Franco *et al.*, 2008). El FT tiene un papel ecológico importante. Se trata de una región muy productiva, con altas concentraciones de clorofila-*a* (Chl-*a*), que se extienden a lo largo de la plataforma de 38 a 51°S (Saraceno, Provost and Piola, 2005; Romero *et al.*, 2006; Lutz *et al.*, 2010; Carreto *et al.*, 2016). Esta región se caracteriza por un predominio del cocolitofórido *Emiliana huxleyi* dentro de la comunidad fitoplanctónica durante la primavera y el verano (Signorini *et al.*, 2006; Garcia *et al.*, 2008, 2011; Poulton *et al.*, 2013; Balch *et al.*, 2014) y poblaciones de varias especies de importancia comercial, que se reproducen y se alimentan a

lo largo del frente (Bogazzi *et al.*, 2005; Signorini *et al.*, 2009; Mauna *et al.*, 2010; Alemany, Acha and Iribarne, 2016).

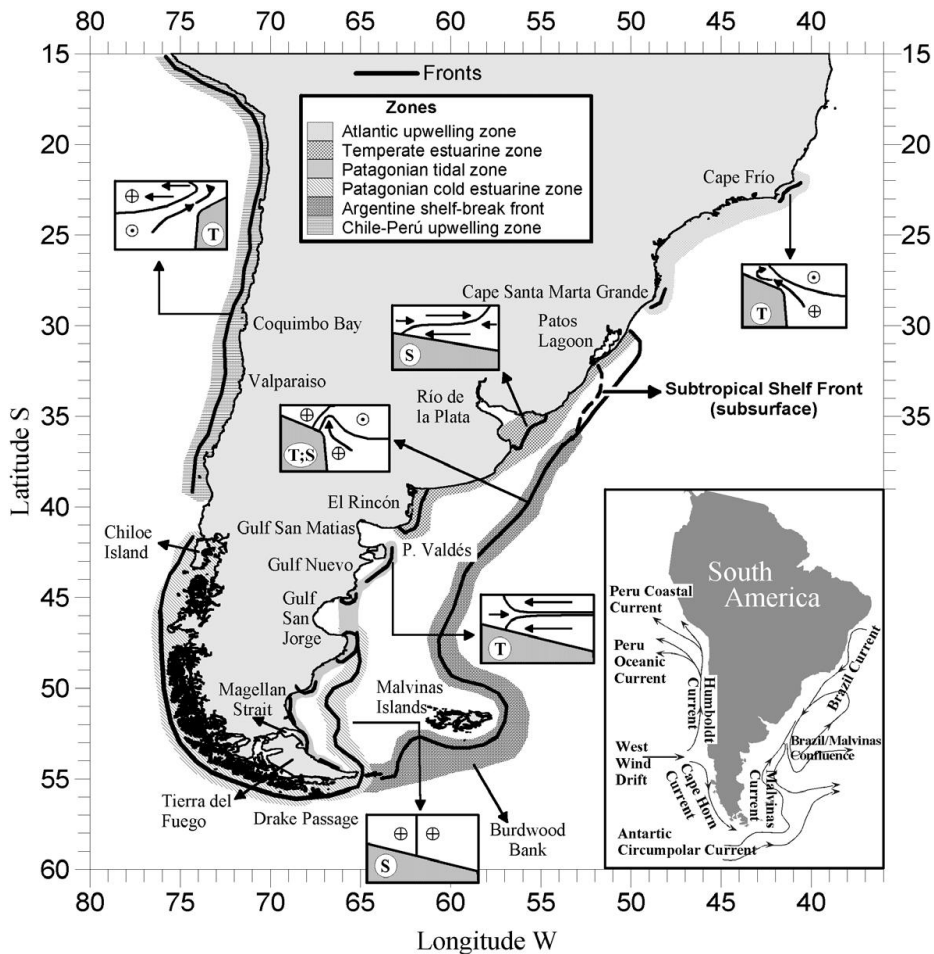


Figura I-14: Diagrama esquemático de los frentes marinos presentes en el Océano Atlántico Sudoccidental (Acha *et al.*, 2004).

Otro frente característico remarcable de la región de plataforma del Atlántico Sudoccidental, es el Frente Subtropical de Plataforma (STSF) (Piola *et al.*, 2018). Este frente marca un límite sub-superficial entre las masas de agua ASAP y ASTP (Piola *et al.*, 2000) y se extiende desde alrededor de la latitud de Río Grande (~32°S) hasta ~36°S en el borde del talud (Möller *et al.*, 2008; Piola *et al.*, 2008).

En el MP, cerca de la costa, la mezcla producida por la marea conduce a la formación de los denominados frentes de mareas (FM), separando las aguas costeras bien mezcladas de las estratificadas de plataforma (Carreto *et al.*, 1995; Glorioso y Flather, 1997; Rivas y Pisoni, 2010). Estos frentes presentan

marcados gradientes de temperatura ($> 0.045^{\circ}\text{C}\cdot\text{km}^{-1}$), con fuerte ciclo anual (Rivas, 2006; Rivas y Pisoni, 2010). Los frentes más intensos se ubican alrededor de Cabo Blanco (entre $46 - 50^{\circ}\text{S}$) y en el área de la Península Valdés ($41 - 43^{\circ}\text{S}$), durante la primavera y el verano donde separan una zona relativamente fría, poco profunda, verticalmente homogénea, de aguas cálidas (en la superficie), estratificadas y más profundas. A partir de Marzo-Abril, cuando el mar comienza a enfriarse desde la superficie (y se vuelve verticalmente homogéneo), esos frentes se debilitan (Rivas y Pisoni, 2010). Si bien la mezcla inducida por la marea es intensa a lo largo de la costa al sur de 51°S , los gradientes térmicos son débiles, a causa de una estratificación térmica débil en la región media de la plataforma (Rivas y Pisoni, 2010). Esta región, que se caracteriza por la penetración de la pluma del Estrecho de Magallanes y de pequeñas contribuciones de ríos, se considera como un frente estuarino frío (Fig. I-14, Acha *et al.*, 2004). Otro importante frente ubicado en el MP es el Frente de Plataforma Media (FPM), el cual se extiende entre 38 y 42°S entre las isobatas de 30 y 80 m (Lucas *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2006). El FPM desempeña un importante rol ecológico ya que presenta altas concentraciones de Chl-*a*, mayores a $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Romero *et al.*, 2006), y abundancia de zooplancton, representando la principal área reproductiva de primavera para la población norteña de la anchoveta Argentina *Engraulis anchoita* (Marrari *et al.*, 2013).

4. Antecedentes en el área de estudio

En los últimos años se han desarrollado varios trabajos relacionados al sistema de los carbonatos en el Atlántico Sudoccidental. Empleando datos obtenidos entre 2000 y 2006, Bianchi *et al.* (2009) concluyeron que el MP es uno de los más fuertes sumideros de CO_2 en el Océano Global, con una captura neta de $-3.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. En el MP, la interacción mar-atmósfera de CO_2 presenta una marcada estacionalidad y fuertes gradientes en las regiones frontales (Bianchi *et al.*, 2005, 2009). Se estableció, además, que existe una relación inversa significativa entre la diferencia de presiones parciales de CO_2 (mar-atmósfera) y la concentración de Chl-*a* (Schloss *et al.*, 2007; Bianchi *et al.*, 2009), evidenciando el rol crucial de la fotosíntesis en la regulación de los flujos de CO_2 en estas aguas. Por otro lado, al norte del MP, en la región subtropical de la plataforma de Brasil, varios trabajos indican que, en

promedio, los flujos de CO₂ (FCO₂) son de emisión hacia la atmósfera (Ito *et al.*, 2005, 2016; Lencina-Avila *et al.*, 2016). Esta región presenta alta variabilidad asociada a procesos de mesoescala, surgencia y a la descarga de las aguas del Río de la Plata (Padin *et al.*, 2010; Ito *et al.*, 2016). Padin *et al.* (2010) observaron que en la Confluencia Brasil-Malvinas existe un fuerte sumidero de CO₂ para el mes de noviembre, con un valor para el flujo medio de $-5.4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$.

Enfocados al estudio de acidificación oceánica y la captura de carbono antropogénico (Cant), son escasos los trabajos realizados para la región de estudio. Algunos de ellos corresponden a estudios de mayor escala, que incluyen por ejemplo a todo el Océano Atlántico (e.g. Vázquez-Rodríguez *et al.*, 2009; Ríos *et al.*, 2010, 2015; Velo *et al.*, 2010). Particularmente para el Atlántico Sudoccidental son 2 los trabajos hallados, Orselli *et al.* (2018) estiman el Cant en la región del FT y Carvalho-Borges *et al.* (2018) lo hacen para la región del talud de plataforma subtropical de Brasil. En esta tesis se presentan por primera vez las estimaciones de carbono de origen antrópico para el mar patagónico.

5. Hipótesis y objetivos

Teniendo en cuenta la relevancia del CO₂ a nivel global y regional, los antecedentes y las características oceanográficas y biológicas de la región de estudio, se proponen para el presente trabajo de tesis doctoral las siguientes hipótesis:

(H1) La región al Norte de 47°S del Mar Patagónico es más eficiente en la captura de CO₂ atmosférico que la región austral debido a la mayor duración de los florecimientos y la existencia de un frente de plataforma media.

(H2) En el Atlántico Sudoccidental la bomba biológica es mucho más importante que la bomba física en cuanto a la dinámica del sistema de los carbonatos.

(H3) El cambio climático no tendrá impactos negativos verificables (p. ej. disminución de la captura de CO₂, menor producción primaria) en los escenarios futuros de la zona de estudio aunque podría generar una mayor acidificación.

Para responder a estas hipótesis planteamos como objetivos generales:

1. Cuantificar y analizar las variaciones estacionales y espaciales de la interacción mar-atmósfera de CO₂ (Capítulos 1 y 5).
2. Estudiar la variabilidad e identificar procesos dominantes en la AT y CT, y otros parámetros relevantes del sistema de carbono marino obtenidos a partir de mediciones in-situ, en la plataforma del Atlántico Sudoccidental y áreas oceánicas adyacentes (Capítulo 2).
3. Estudiar las contribuciones de los procesos físicos y biológicos en la variabilidad del sistema de los carbonatos (Capítulos 1 y 2).
4. En el contexto de la acidificación marina, establecer el escenario actual del pH y los estados de saturación de aragonita y calcita (Capítulo 3).
5. Estimar el carbono antropogénico en el océano profundo para las regiones de la Corriente de Brasil (34.5°S), Corriente de Malvinas y para las aguas de plataforma mediante la utilización de diferentes métodos existentes en la literatura (Capítulo 4).

6. Organización de la tesis

La estructura de la tesis consta de 3 partes principales: Introducción general (esta sección), Datos y Métodos, y Resultados. En la sección Datos y Métodos se encuentran detallados todos los datos y las metodologías aplicadas para realizar este trabajo de tesis. La sección resultados, a su vez, está organizada en 5 capítulos. Cada capítulo trata de un tópico diferente pero todos ligados a la temática del sistema de los carbonatos. Poseen su propia estructura interna, con introducción y discusión, escritos de manera tal que cada capítulo puede ser leído en forma independiente al resto de los capítulos. En el final de la tesis se incluyen las principales conclusiones obtenidas a lo largo de cada uno de los capítulos y perspectivas de trabajo futuro. La producción científica proveniente de esta tesis se detalla en el Apéndice C.

Datos y Métodos

En esta sección se presentan los datos que fueron utilizados para realizar el presente trabajo de tesis. Se detallan los métodos de adquisición y medición de los mismos y los métodos utilizados para analizarlos.

1. Muestreo de datos in-situ

1.1 Campañas oceanográficas

El muestreo de los datos in-situ utilizados para el estudio del Mar Patagónico se realizó en el marco de los programas de cooperación Francia-Argentina: “Cooperación entre ARGentina y Francia para el estudio del Océano Atlántico Austral” (ARGAU) y, en el marco de un programa de Naciones Unidas, un proyecto competitivo (BB12) financiado por “Global Environment Facility”, de ahora en mas denominado GEF (Tabla 1, Figura 1).

Las campañas ARGAU se realizaron desde Buenos Aires hasta el mar de Weddell a bordo del “Rompehielos Almirante Irizar” (RHAI), entre los años 2000 y 2005. En estas campañas se realizó un muestreo continuo y automatizado de temperatura superficial del mar (TSM), salinidad superficial del mar (SSM), presión parcial de CO₂ (pCO₂) atmosférico y del mar en superficie, fluorescencia, presión atmosférica, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, temperatura del aire e irradiancia en el espectro visible. Adicionalmente se realizaron muestreos discretos, cada tres horas aproximadamente, de los que se obtuvieron mediciones de oxígeno disuelto (O₂) y concentración de clorofila *a* (Chl-*a*), entre otras variables. A partir de la campaña ARGAU 2 (año 2002) se determinaron además la alcalinidad total (AT) y el carbono inorgánico disuelto o carbono total (CID o CT).

En el marco del proyecto GEF, se realizaron 3 campañas (GEF1, GEF2 y GEF3), entre octubre de 2005 y septiembre de 2006, a bordo del buque oceanográfico “ARA Puerto Deseado” (BOPD). La región de muestreo fue el MP. En estas campañas se determinaron todas las variables mencionadas para ARGAU y se realizaron estaciones CTD (Charo y Piola, 2014). En las mismas se obtuvieron mediciones de O₂, Chl-*a*, nutrientes, AT y CT.

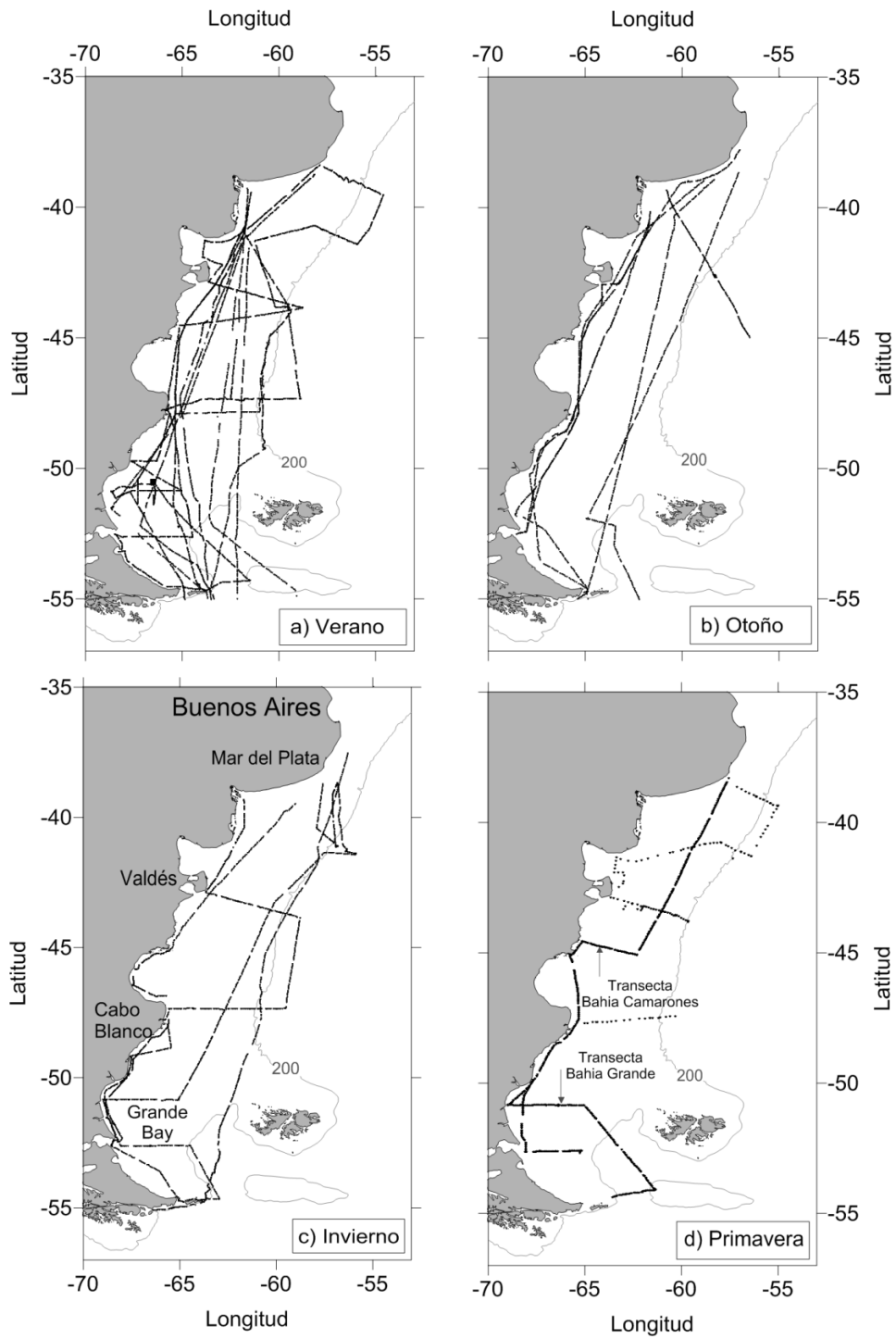


Figura 1: Ubicación de los datos muestreados durante las campañas ARGAU (2000 – 2005) y GEF (2005 - 2006).

Tabla 1: Transectas realizadas durante las campañas ARCAU y GEF en el Mar Patagónico.

Campañas	Fechas
ARGAU-0 T0	24 - 25 Marzo 2000
ARGAU-0 T1	27 - 30 Marzo 2000
ARGAU-0 T3	11 - 12 Mayo 2000
ARGAU-1 T3	24 - 27 Enero 2001
ARGAU-1 T4	19 - 21 Febrero 2001
ARGAU-1 T8	5 - 8 Abril 2001
ARGAU-1i	8 - 15 Agosto 2001
ARGAU-2 T1	31 Enero a 2 Febrero 2002
ARGAU-2 T6	23 - 27 Marzo 2002
ARGAU-2 T7	10 - 13 Abril 2002
ARGAU-2 T10	3 - 5 Mayo 2002
ARGAU-3 T1	7 - 10 Febrero 2003
ARGAU-3 T10	15 - 18 Mayo 2003
ARGAU-4 T7	27 Febrero a 1 Marzo 2004
ARGAU-4 T8	13 - 16 Marzo 2004
ARGAU-4 T11	14 - 18 Abril 2004
ARGAU-5 T1	25 - 28 Diciembre 2004
ARGAU-5 T9	9 - 12 Abril 2005
GEF 1	9 - 28 Octubre 2005
GEF 2	10 Marzo a 01 Abril 2006
GEF 3	7 - 25 Septiembre 2006

Para la región del Sur de la plataforma de Brasil, área común de pesca Argentina-Uruguay y océano abierto adyacente, se utilizaron datos in-situ muestreados durante las campañas realizadas en el marco de la iniciativa conocida como *South Atlantic Meridional Overturning Circulation* (SAMOC) y de *Subtropical Shelf Front* (STSF), ver Tabla 2 y Figura 2.

El objetivo del proyecto SAMOC es observar el transporte meridional de masa a través de 34.5°S en el Océano Atlántico Sur (http://www.aoml.noaa.gov/phod/SAMOC_international/). El proyecto es liderado por investigadores del National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), del Servicio de Hidrografía Naval (SHN) y de las Universidades de Sao Paulo (USP, Brasil) y Federal de Rio Grande do sul (FURG, Brasil). Para este trabajo de tesis solo se utilizan los datos muestreados entre 2009 y 2014, a bordo del buque oceanográfico ARA Puerto Deseado (Tabla 2). En dichas campañas se obtuvieron medidas de AT y CT, además de otros parámetros oceanográficos.

La campaña STSF, realizada en octubre de 2013, fue la principal actividad de campo asociada al proyecto denominado *Export of shelf waters along the*

Subtropical Shelf Front: A one way ticket? (o Exportación de aguas de la plataforma continental a lo largo del Frente Subtropical de Plataforma: Un boleto de ida?, <http://sacc.coas.oregonstate.edu/~sacc/index.php>), financiado por el Instituto Inter-Americano para la Investigación del Cambio Global (IAI). En ella se realizaron 51 estaciones oceanográficas (CTD y roseta), en las cuales se tomaron muestras de AT, CT, O₂, Chl-*a* y nutrientes.

Tabla 2: Transectas realizadas durante las campañas SAMOC y STSF en el sur de la plataforma de Brasil, Uruguay y Argentina al norte de 38°S, y océano abierto adyacente.

Campañas	Fechas
SAMOC 2	Agosto 2009
SAMOC 3	Julio 2010
SAMOC 5	Julio 2011
SAMOC 7	Julio 2012
SAMOC 10	Octubre 2014
STSF	Octubre 2013

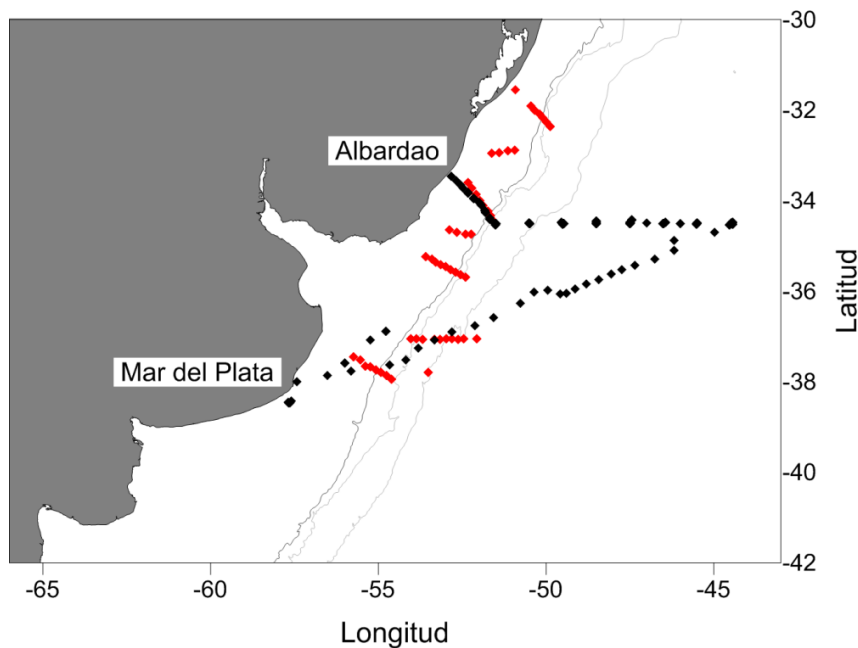


Figura 2: Ubicación de los datos muestreados durante las campañas SAMOC (2009 – 2014, negro) y STSF (2013, rojo).

1.2 Adquisición y determinación de pCO₂, AT y CT

La pCO₂ superficial (del mar y del aire), junto con otras variables asociadas, fueron determinadas con un sistema integrado que permite el relevamiento continuo y automatizado de las mismas (Figura 3). El desarrollo y la construcción de este dispositivo fue realizado íntegramente en el “*Laboratoire*

de *Biogeochimie et Chimie Marines*” de la Universidad “Pierre et Marie Curie” de París, actualmente “*Laboratoire d’Océanographie et du Climat*” (LOCEAN). El equipamiento de medición consiste en un sistema de flujo equilibrado montado con un analizador infrarrojo (IR) Siemens Ultramat 5F. Este sistema se alimenta mediante un flujo de agua de mar constante, que es bombeado desde una toma ubicada en el casco del buque (a 9 m de profundidad en el RHAI y a 3.5 m en el BOPD). La medición de $p\text{CO}_2$ en superficie se realiza de manera indirecta utilizando una celda de intercambio líquido/gaseoso. Para realizar las correcciones correspondientes y establecer la $p\text{CO}_2$ in-situ (Copin-Montegut, 1988), la celda de intercambio dispone de un termómetro y un barómetro propio. A su vez, a fin de garantizar que la deriva del analizador IR sea mínima, el sistema realiza calibraciones automáticas cada seis horas con tres gases estándares de 270.0, 361.0 y 489.9 ppm. Las muestras para evaluar la $p\text{CO}_2$ del aire se obtienen en la proa a partir de una toma, que se instala allí con el propósito de evitar que las mediciones resulten sesgadas por las emisiones del buque.

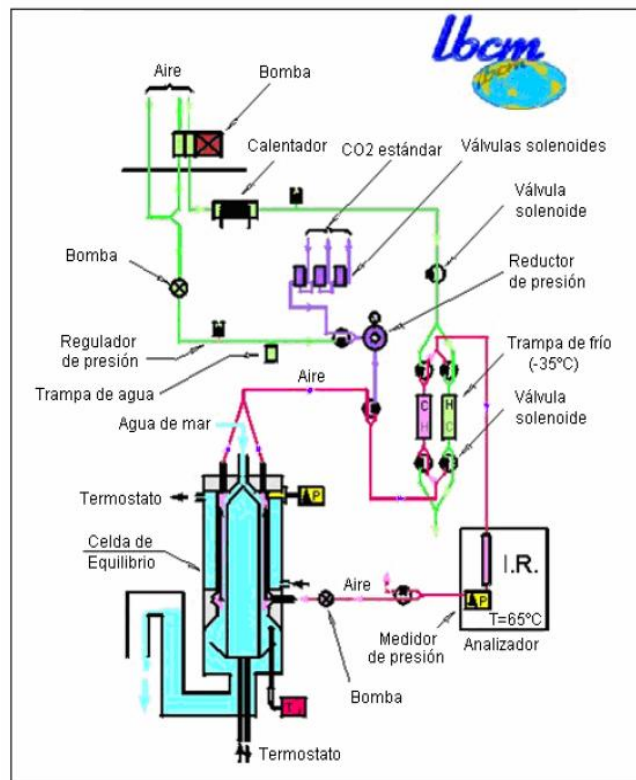


Figura 3: Diagrama del instrumental de medición de $p\text{CO}_2$ en el aire y en el mar (adaptado de Poisson *et al.*, 1993). El aire es bombeado en la proa del barco, secado en una celda fría e introducido en el analizador IR, donde se mide la $p\text{CO}_2$ del aire. Para medir la $p\text{CO}_2$ en el agua de mar, se bombea agua a la celda de equilibrio, junto con aire a una $p\text{CO}_2$ estándar. El aire luego pasa a la celda fría y al analizador IR.

El sistema utilizado para la medición de AT y CT en el agua de mar, mediante un método potenciométrico en celda cerrada (Berghoff *et al.*, 2016), consiste en un equipo integrado, desarrollado y construido en el actual LOCEAN. El equipo realiza la titulación potenciométrica de las especies mayores del sistema ácido-base del agua de mar, mediante un dispensador (bureta) automatizado de alta precisión y una celda potenciométrica cerrada a la atmósfera. La celda contiene 2 electrodos, uno de medición y otro de referencia, ambos conectados a un peachímetro (Figura 4), se encuentra termostatazada y la temperatura dentro de la misma se mide y se registra con un termómetro de platino. Durante el proceso de titulación se coloca en la celda una alícuota de volumen conocido de agua de mar y se adicionan sucesivamente pequeños volúmenes de una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N. El avance de la titulación se monitorea registrando el cambio en la f.e.m. generado con cada adición de HCl. La titulación finaliza una vez que se ha añadido 5 mL de HCl.



Figura 4: Izquierda: vista general del sistema de titulación potenciométrica en celda cerrada. Derecha: detalle de la celda de titulación. Extraído de Berghoff *et al.*, (2016).

Durante el desarrollo de la titulación, el instrumento mide la diferencia de potencial de la solución contenida en la celda después de cada agregado de ácido, utilizando para ello un electrodo Calomel combinado (Ag-AgCl pHG201-7) y un electrodo de referencia (REF 201). Se genera una curva de potencial en función del volumen a partir del cual se obtienen los valores de AT y CT

mediante un análisis de mínimos cuadrados no lineal. En este análisis se ajusta toda la curva de titulación con una curva de titulación teórica basada en lo que ocurre en la solución durante la titulación (Dickson, 1981; Dickson and Goyet, 1994; Anderson *et al.*, 1999). Define un vector de residuales a partir de las ecuaciones de balance de masa que describen la concentración total de H⁺ relativa al punto de equivalencia de la alcalinidad total y luego se aplica un algoritmo de minimización de la suma de cuadrados de los residuales por el procedimiento no lineal de Levenberg-Marquardt (Elzhov *et al.*, 2016). De este modo se estiman los 4 parámetros que permiten hallar la AT y el CT: E°, AT, CT y K₁ (Dickson *et al.*, 2007). La precisión de las medidas de AT y CT se determina mediante la medición de los Materiales de Referencia Certificados (CRM), provistos por el Dr. A. Dickson (https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Dickson_CRM). Basado en el análisis de los CRM se estima una precisión de alrededor del 3%.

1.3 Adquisición y determinación de parámetros biogeoquímicos de interés: O₂, Chl-*a* y nutrientes.

Durante las campañas ARGAU, las muestras para la determinación del oxígeno disuelto se tomaron solo en superficie cada 3 horas, mientras que en las campañas GEF, SAMOC y STSF el muestreo se realizó en las estaciones CTD, en distintos niveles de la vertical. En todos los casos, la determinación del oxígeno disuelto se realizó a bordo siguiendo el método de Winkler modificado por Carpenter (1965), la cual consiste en una técnica de titulación amperométrica.

Las concentraciones de Chl-*a*, en las campañas ARGAU, se determinaron a partir de muestras de 1.5 a 2 litros, colectadas de la misma toma de agua del sistema pCO₂. Las muestras fueron filtradas con filtros GF/F y almacenadas en la oscuridad a -20° C, su análisis se realizó luego de 2 a 3 meses después de cada campaña, previa adición de 8 ml de 90% de acetona. El material extraído fue leído en un espectrofotómetro Beckman DU 650. Los cálculos de las concentraciones de pigmentos se realizaron de acuerdo a Strickland y Parsons (1972).

Durante las tres campañas GEF, las muestras de Chl-*a* fueron tomadas de superficie con un balde en cada estación CTD y aproximadamente cada dos

horas, tomando la muestra a través del sistema de flujo. Las muestras se filtraron sobre filtros GF/F, y se mantuvieron en nitrógeno líquido (-196° C) a bordo y en ultra congelamiento (-84° C) en el laboratorio. El análisis siguió el método fluorométrico de Holm-Hansen *et al.* (1965) con algunas modificaciones (Lutz *et al.*, 2007). El material extraído se hizo en 100% de metanol y fueron leídos con un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS3.

Las concentraciones de nitrato, nitrito, fosfato y silicato, en las estaciones CTD ubicadas entre 47 y 55°S de las campañas GEF, se midieron en el Centro Nacional Patagónico (CENPAT), usando un analizador de nutrientes automático marca Skalar (Sabatini *et al.*, 2012).

Al momento de realizar la tesis no se contaba con datos de nutrientes in situ para la región de al norte de 38°S (Figura 2). Por lo tanto, para esta región se utilizaron datos históricos de nutrientes, obtenidos de la base de datos US NODC World Ocean Database 2013 (WOD13, sección 2). Los datos de nutrientes disponibles en la base NODC para dicha región corresponden a una campaña realizada como parte del proyecto WOCE, durante el año 1994 a bordo del buque R/V Maurice Ewing.

2. Datos históricos hidrográficos

Para calcular el Parámetro de Simpson (Capítulo 1) y realizar la climatología de la SSM en el Mar Patagónico (Capítulo 2), se utilizaron datos hidrográficos de las bases de datos históricos WOD13 (<https://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOD/>, Boyer *et al.*, 2013) y de la Base Regional de Datos Oceanográficos (BaRDO: <http://www.inidep.edu.ar/oceanografia/>). Los datos corresponden al periodo 1911 – 2010 y cubren la región comprendida entre 37 y 55°S, desde la costa hasta 55°O, y cuenta con ~10,000 estaciones hidrográficas (Figura 5).

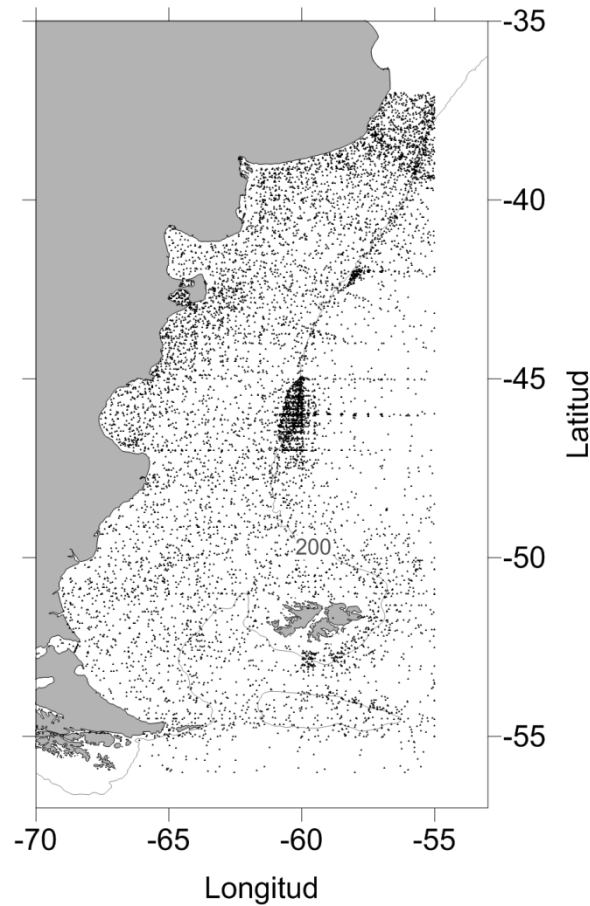


Figura 5: Posición de estaciones hidrográficas extraídas de las bases de datos WOD13 y BaRDO.

3. Base de datos SOCAT

Para calcular el ΔpCO_2 en todo el Océano Atlántico Sur (Capítulo 5) se utilizaron los datos de pCO_2 del mar y de la atmósfera de la base de datos SOCATv4 (<http://www.socat.info/>, Bakker *et al.*, 2016). Se utilizaron datos de la región delimitada entre -70 y 25° de longitud y -65 a 0° de latitud, con un total de 3.087.840 datos para el periodo 1963-2015 (Figura 6). La base SOCAT v4 provee datos de fugacidad del CO_2 en el agua de mar (fCO_2) y fracción molar de CO_2 en el aire (xCO_2), además de otros parámetros tales como temperatura, salinidad, presión atmosférica, entre otros.

Las medidas de fCO_2 fueron convertidas a presión parcial de CO_2 (pCO_{2oce}) mediante la expresión de Körtzinger *et al.* (1999):

$$pCO_{2oce} = fCO_{2oce} \cdot \exp \left(P_{atm} \frac{B+2\delta}{RT} \right)^{-1} \quad (1)$$

En donde P_{atm} es la presión atmosférica, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, B y δ son coeficientes virales (Weiss, 1974):

$$B(T) = -1636.75 + 12.0408xT - 3.27957x10^{-2}xT^2 + 3.16528x10^{-5}xT^3 \quad (2)$$

$$\delta = 57.7 - 0.118xT \quad (3)$$

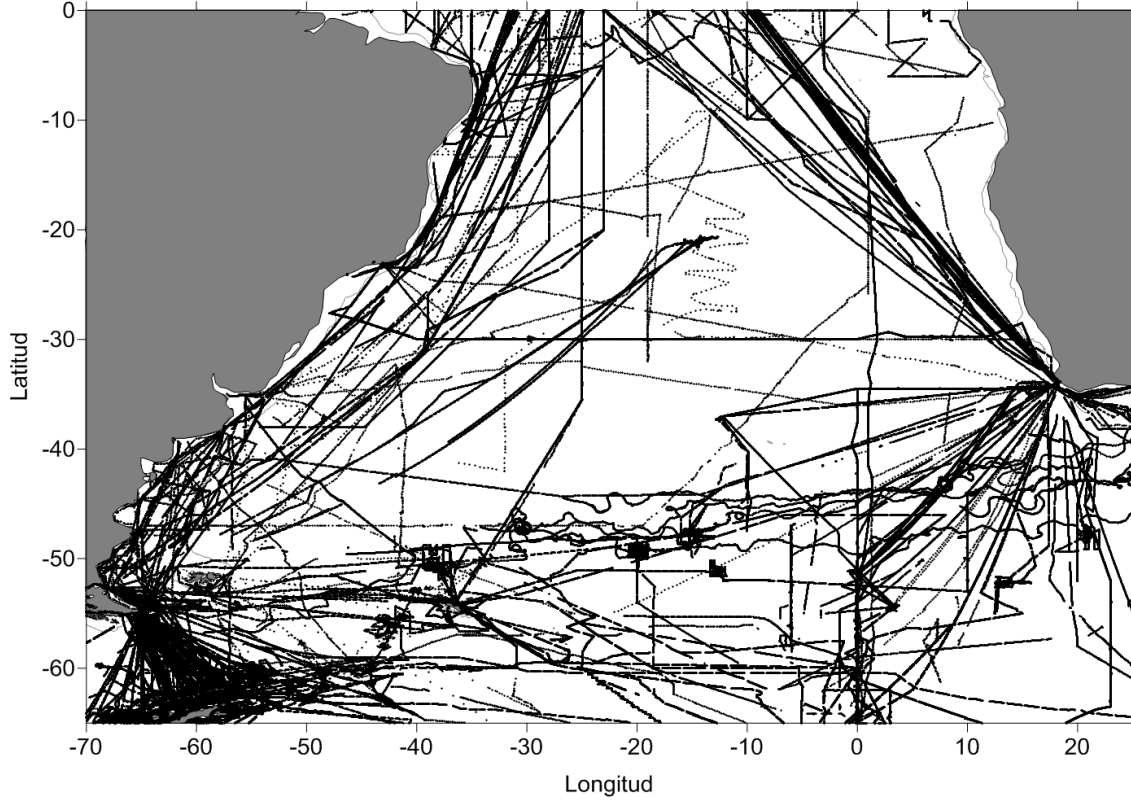


Figura 6: Datos de pCO_2 disponibles para el Atlántico Sur en la base SOCAT v4.

Las pCO_2 de la atmósfera se obtienen a partir de la xCO_2 mediante la ecuación (4), donde PH_2O es la presión de vapor de agua mar determinado según las indicaciones de Dickson *et al.* (2007).

$$pCO_{2atm} = xCO_2 \cdot (P_{atm} - PH_2O) \quad (4)$$

$$PH_2O(\text{agua de mar}) \approx PH_2O(\text{agua pura}) \cdot \exp(-0.018 \cdot \phi \cdot \sum_B m_B / m^0) \quad (5)$$

$PH_2O(\text{agua pura})$ es la presión de vapor del agua pura y se obtiene a partir de la ecuación (6).

$$\ln \left(\frac{PH_2O(\text{agua pura})}{P_{atm}} \right) = \left(\frac{1}{2} a_0 + \sum_{k=1}^{11} a_k E_k \right) / T \quad (6)$$

En donde E_k es el polinomio de Chebyshev de grado k (Ambrose y Lawrenson, 1972) y utiliza los coeficientes detallados en la Tabla 3.

El coeficiente osmótico del agua de mar ϕ se determina según la expresión obtenida en Millero (1979) (ec. 7) y la molinidad total de las especies disueltas ($\sum_B m_B$), para el agua de mar se obtiene de la ec. 8.

$$\phi = 0.90799 - 0.8992 \left(\frac{\frac{1}{2} \sum_B m_B}{m^0} \right) + 0.18458 \left(\frac{\frac{1}{2} \sum_B m_B}{m^0} \right)^2 - 0.07395 \left(\frac{\frac{1}{2} \sum_B m_B}{m^0} \right)^3 - 0.00221 \left(\frac{\frac{1}{2} \sum_B m_B}{m^0} \right)^4 \quad (7)$$

$$\sum_B m_B / m^0 = \frac{31.998S}{10^3 1.005S} \quad (8)$$

Tabla 3: Coeficientes del polinomio de Chebyshev.

$a_0 = 2794.0144$	$a_3 = 7.6875$	$a_6 = 0.1371$	$a_9 = 0.02$
$a_1 = 1430.6181$	$a_4 = -0.0328$	$a_7 = 0.0629$	$a_{10} = 0.0117$
$a_2 = -18.2465$	$a_5 = 0.2728$	$a_8 = 0.0261$	$a_{11} = 0.0067$

En la Figura 7a puede observarse que no hay diferencias significativas entre la pCO_2 del mar y la fugacidad del gas, siendo la diferencia media entre ambas de $1.3 \mu atm$. Mientras que la relación entre la pCO_2 de la atmósfera y la xCO_2 no es directa (Figura 7b), lo que resalta la importancia de realizar las correcciones correspondientes.

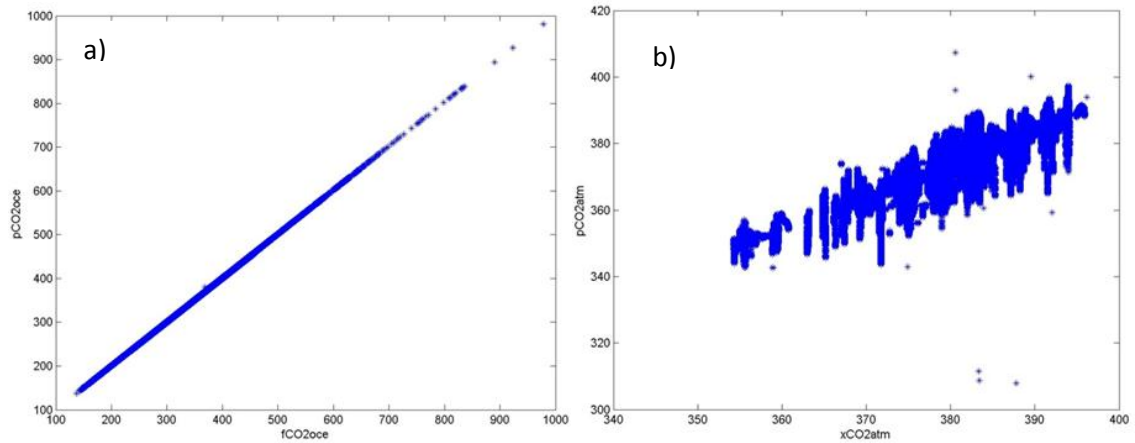


Figura 7: a) pCO_2 del mar determinada según la ecuación (1) versus la fCO_2 del océano y b) pCO_2 de la atmósfera versus la fracción molar de CO_2 en el aire (xCO_2), ambos para el Océano Atlántico Sur.

4. Base de datos GLODAP

Para la obtención de datos históricos de AT y CT se utilizó la base de datos *Global Ocean Data Analysis Project* (GLODAP) versión 2 (Key *et al.*, 2015;

Olsen *et al.*, 2016). GLODAPv2 incluye datos de aproximadamente un millón de muestras individuales de agua de mar tomadas en ~800 cruceros entre los años 1972 – 2013. Los datos son sometidos a un extenso control de calidad y posterior calibración. Los datos de GLODAPv2 son de libre acceso y están disponibles en la web: http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/GLODAPv2/Data_Products/.

Para el presente trabajo de tesis utilizamos los datos correspondientes a la región del Océano Atlántico Sudoccidental (Figura 8), que consta de ~2400 datos para el periodo 1972 - 2013.

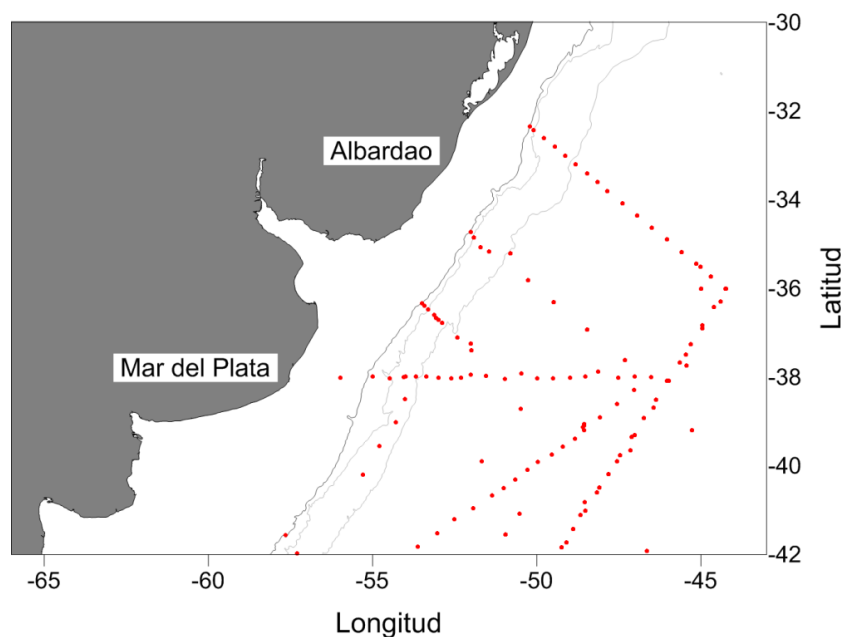


Figura 8: Ubicación de los datos históricos de AT y CT extraídos de la base GLODAPv2.

5. Productos satelitales

En diversas partes de la tesis se utilizaron distintos productos satelitales. En el Capítulo 3 se presentan dos composiciones de TSM, las mismas son productos de MODIS-Aqua, 4 μ m, L3 v2014, promedios de 8 días con resolución espacial de 4km. Estos productos están disponibles en <https://opendap.jpl.nasa.gov/opendap/>. Además, también en el Capítulo 3, se hizo uso del producto satelital de Chl-*a* y Calcita, ambos son productos L3 de MODIS-Aqua y están disponibles en el sitio web de Ocean Color

(<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>). El producto Calcita, que representa el carbonato de calcio suspendido en el mar, se obtiene a partir de las imágenes de color del mar mediante los algoritmos de Balch *et al.* (2005) y Gordon *et al.* (2001). Se utilizaron promedios mensuales con resolución espacial de 9 km para el mismo tiempo de muestreo de cada región estudiada en esta tesis. Y también se utilizaron promedios de 8 días con resolución espacial de 4 km, para los periodos de interés que se detallan en el Capítulo 3.

En el Capítulo 5 se presenta la climatología de TSM, obtenida a partir de la información satelital de MODIS-Aqua 4 μ m de noche, L3 v2014, para el periodo 2002-2015. La misma fue obtenida de Giovanni V4.24 (<https://giovanni.sci.gsfc.nasa.gov/giovanni/>).

6. Métodos

6.1 Parámetro de Simpson

El parámetro de Simpson (Φ) es una medida de la energía requerida para mezclar la columna de agua (Simpson, 1981), y está definido por la ecuación 9.

$$\Phi = \frac{g}{h} \int_h^0 (\rho - \rho_0) \cdot z \cdot dz \quad (9)$$

Donde g es la aceleración gravitacional, h la profundidad de la columna de agua, ρ es la densidad del agua de mar, y ρ_0 es la densidad media de la columna de agua. De esta manera, Φ proporciona una medida cuantitativa simple de la estratificación vertical que permite diferenciar a las aguas mezcladas de las estratificadas de la plataforma.

Para determinar el parámetro de Simpson se utilizaron datos de CTD de la base de datos históricos (Sección 2), para el periodo del verano austral (diciembre a marzo). Se cuenta con un total de 3163 estaciones hidrográficas entre los años 1926 y 2010 (Figura 9). Si bien existen varios trabajos en los cuales se determina el grado de estratificación mediante el parámetro de Simpson en el Mar Patagónico (p. ej. Sabatini *et al.*, 2000, 2004 y 2012; Bianchi *et al.*, 2005, entre otros), en este trabajo de tesis se vuelve a estimar Φ_c utilizando una actualización significativa del conjunto de datos.

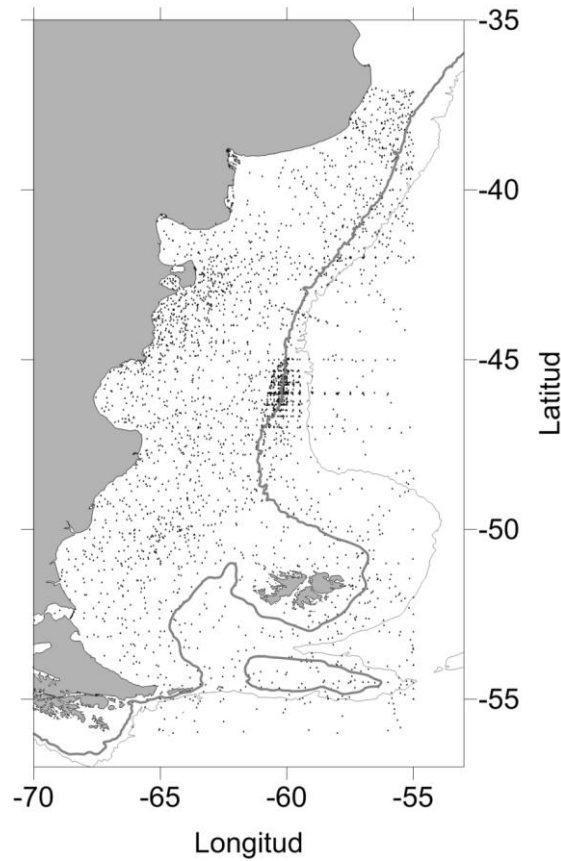


Figura 9: Datos históricos de las bases WOD13 y BaRDO para el periodo de verano entre los años 1926 - 2010.

6.2 Efecto Biológicos y Térmicos

Para determinar la importancia relativa de los efectos biológicos y térmicos (EB y ET) en la variabilidad de la $p\text{CO}_2$ del mar (Capítulo 1), se aplicó la metodología propuesta por Takahashi *et al.* (2002). Para remover el efecto de la temperatura sobre la $p\text{CO}_2$, los valores de la $p\text{CO}_2$ son normalizados a la temperatura media anual del agua de mar de la región de estudio (ec. 10). Cuando se elimina el efecto de la temperatura, las variaciones restantes en $p\text{CO}_2$ se deben a EB, que incluye los efectos de la utilización biológica neta del CO_2 y otros procesos, incluyendo el transporte vertical y lateral y el intercambio de aire y mar entre el CO_2 .

$$(p\text{CO}_2)_{T \text{ media anual}} = (p\text{CO}_2)_{\text{obs}} \cdot e^{[0.0423(T_{\text{media}} - T_{\text{obs}})]} \quad (10)$$

donde T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, y los subíndices “medio” y “obs” indican los valores promedio anual y observado, respectivamente. El efecto de la temperatura en $p\text{CO}_2$ ($\partial \ln p\text{CO}_2 / \partial \text{SST} = 0.0423^{\circ}\text{C}^{-1}$) se determinó basándose

en el análisis de las aguas superficiales del Atlántico Norte (Takahashi *et al.*, 1993), que es casi independiente de la temperatura y de la composición química del agua de mar.

El efecto de los cambios de temperatura en la pCO_2 puede ser computado como una perturbación de la pCO_2 media anual con las diferencias entre las temperaturas observadas y la media anual. Los valores de la pCO_2 para las temperaturas observadas pueden ser calculados usando la ecuación 11.

$$(pCO_2)_{T_{obs}} = (pCO_2)_{media\ anual} \cdot e^{[0.0423(T_{obs}-T_{media})]} \quad (11)$$

6.3 Cálculo de los flujos de CO_2

Los flujos netos de CO_2 entre el mar y el aire (FCO_2) se estiman utilizando la siguiente relación:

$$FCO_2 = k_w \cdot k_s \cdot \Delta pCO_2 \quad (12)$$

En donde k_w es la velocidad de transferencia gaseosa, k_s es el coeficiente de solubilidad del CO_2 en agua de mar, y ΔpCO_2 es la diferencia entre las presiones parciales de CO_2 del mar y del aire ($pCO_{2mar} - pCO_{2aire}$).

6.3.1 Coeficiente de solubilidad (k_s)

k_s fue calculado acorde a las expresiones desarrolladas y adaptadas por Copin-Montégut (1996) a partir de las parametrizaciones de Weiss (1974) y Weiss y Price (1980).

$$k_s = \frac{F}{(P_{atm} - pH_2O) \cdot e^{\left(\frac{(B+2 \cdot \delta)}{82.02 \cdot T} \cdot P_{atm}\right)}} \quad (13)$$

$$F = \frac{pCO_{2atm}}{360} \cdot e^{\beta} \cdot 10^3 \quad (14)$$

$$\beta = \log(xCO_2) + A_1 + A_2 \cdot \frac{100}{T} + A_3 \cdot \log\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 + S \cdot \left(B_1 + B_2 \cdot \frac{T}{100} + B_3 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2\right) \quad (15)$$

$$pH_2O = e^{\left(24.4543 - 67.4509 \cdot \left(\frac{100}{T}\right) - 4.8489 \cdot \log\left(\frac{T}{100}\right) - 0.000544 \cdot S\right)} \quad (16)$$

donde $A_1 = -142.1068$, $A_2 = 218.2968$, $A_3 = 90.9241$, $A_4 = -1.47696$, $B_1 = 0.025695$, $B_2 = -0.025225$ y $B_3 = 0.0049867$. xCO_2 es la fracción molar de CO_2 en el aire seco en condiciones normales de presión y temperatura. Para el periodo analizado, en promedio global $xCO_2 = 368 \times 10^{-6}$ atm. T es la temperatura absoluta, S la salinidad, P_{atm} es la presión atmosférica (en atm), B

y δ son los coeficientes virales (ec. 2 y 3) y p_{H_2O} es la presión parcial de vapor de agua (en atm).

6.3.2 Coeficiente de velocidad de transferencia gaseosa (k_w)

Para estimar el coeficiente k_w se optó por utilizar la parametrización propuesta por Wanninkhof (2014). Esta parametrización es una actualización del método de Wanninkhof (1992):

$$k_w = 0.251 \cdot U^2 \cdot \left(\frac{S_c}{660}\right)^{-0.5} \quad (17)$$

S_c es el número de Schmidt, definido como la viscosidad cinemática del agua dividida el coeficiente de difusión del gas. U es la intensidad del viento a 10 metros (en $m \cdot s^{-1}$).

Para el CO_2 en agua de mar, S_c se calcula de la siguiente manera:

$$S_c = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E \cdot t^4 \quad (18)$$

En donde $A = 2116.8$, $B = -136.25$, $C = 4.7353$, $D = -0.092307$ y $E = 0.0007555$, son constantes determinadas empíricamente por Jähne *et al.* (1987), y t es la temperatura en $^{\circ}C$.

De acuerdo a los comentarios y recomendaciones publicadas en Wanninkhof (2014), la relación de la ecuación (17) es apropiada para determinar los flujos de CO_2 tanto en escalas regionales como globales, con una incerteza global de 20%, utilizando el producto de vientos Cross-Calibrated Multi-Platform (CCMP) con resolución temporal de 6 horas y espacial de 0.25° (Atlas *et al.*, 2011). Siguiendo dicha recomendación se utilizaron los vientos de CCMP obtenidos de Physical Oceanography Distributed Active Archive Center of the Jet Propulsion Laboratory (PO.DAAC, JPL, NASA, http://podaac.jpl.nasa.gov/DATA_CATALOG/).

6.4 Porcentajes de saturación de pCO_2 y O_2

El %Sat pCO_2 se calcula según la siguiente ecuación:

$$\%Sat pCO_2 = \left(\frac{pCO_2 \text{ mar}}{pCO_2 \text{ atm}}\right) \times 100 \quad (19)$$

El %Sat O₂ se determinó según las expresiones algorítmicas de Benson y Krause (1984), a partir del oxígeno disuelto (en μmol·kg⁻¹), la temperatura (en Kelvin) y la salinidad (ec. 20 y 21). Las constantes A_i (i entre 0 y 4) y B_j (j entre 0 y 2) de la ecuación (21) se definen en la Tabla 4. Notar que el parámetro C representa al oxígeno de saturación.

$$\%Sat O_2 = \left(\frac{O_2}{C}\right) \times 100 \quad (20)$$

$$\ln C = A_0 + \frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{T^2} + \frac{A_3}{T^3} + \frac{A_4}{T^4} - S \cdot \left(B_0 + \frac{B_1}{T} + \frac{B_2}{T^2}\right) \quad (21)$$

Tabla 4: Constantes A_i (i= 0 a 4) y B_j (j = 0 a 2) determinadas experimentalmente en Benson y Krause (1984) para estimar el oxígeno de saturación.

A ₀ = -135.2996	B ₀ = 0.020573
A ₁ = 1.572288 x 10 ⁵	B ₁ = -12.142
A ₂ = -6.637149 x 10 ⁷	B ₂ = 2.3631 x 10 ³
A ₃ = 1.243678 x 10 ¹⁰	
A ₄ = -8.621061 x 10 ¹¹	

6.5 Capa de mezcla

Para determinar la profundidad de la capa de mezcla (PCM) se utilizaron los datos disponibles de CTD (ver sección 1.1). Se definió a la PCM como aquella profundidad en la que ocurre el máximo gradiente de densidad, utilizando como criterio que dicho gradiente sea mayor a 0.03kg·m⁻³ (ec. 22). Aquellos perfiles no cumplen la condición son considerados perfiles homogéneos y que por lo tanto, no presentan estratificación.

$$si \frac{\partial \rho}{\partial z} > 0.03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \Rightarrow PCM = z \left(\max \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \right) \quad (22)$$

6.6 Carácter no conservativo de un elemento

La técnica más sencilla para establecer el comportamiento no conservativo de un elemento, o de una de sus especies químicas, es comparar su concentración con la de un trazador conservativo. Normalmente se utiliza a la salinidad como el trazador conservativo porque es una medida estándar realizada en la mayoría de las muestras de agua de mar. Hay que tener en

cuenta que este tipo de comparación solo proporciona información sobre el resultado neto de las reacciones químicas.

La Figura 10 ilustra 2 casos de comportamiento no conservativo. La relación de la Figura 10b se observa generalmente para los solutos con fuentes terrestres, tales como las que se liberan en el agua del río como resultado de la meteorización química y la contaminación. Algunos de estos solutos presentan una adición neta en los estuarios, por lo que sus concentraciones se encuentran por encima de la línea de mezcla conservativa.

Por otro lado, aunque la mayoría de los iones tienen inputs terrestres de la meteorización química, sus tiempos lentos de eliminación química en el océano hacen que sus concentraciones de agua de mar sean mayores que sus concentraciones fluviales. Por lo tanto, el grafico de la mezcla conservativa toma la forma general que se muestra en la Figura 10a.

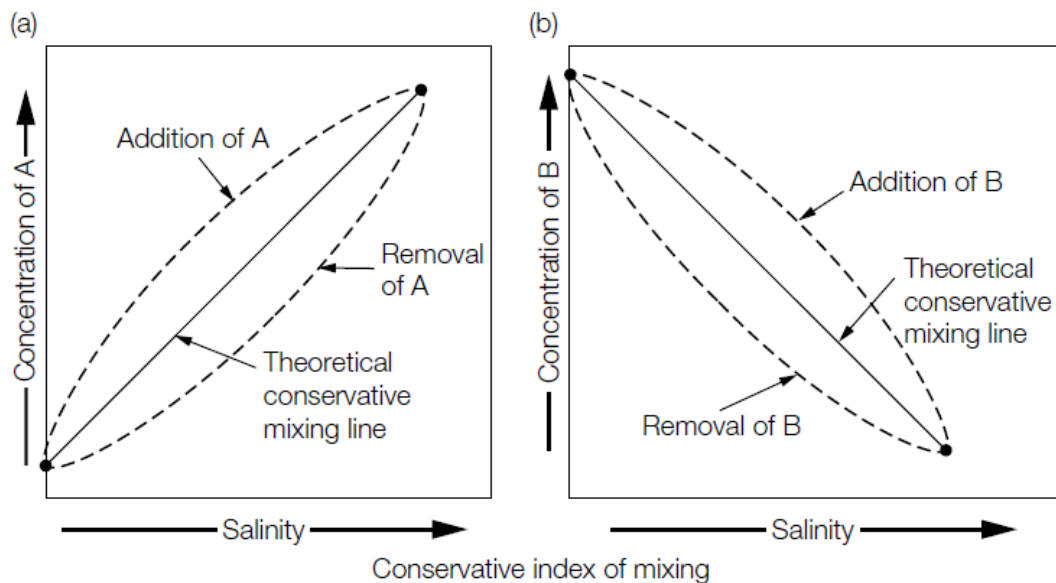


Figura 10: Diagramas ilustrativos para analizar el comportamiento no conservativo de un elemento (Extraído de Libes, 2009).

6.7 Modelo de mezcla

Basado en el trabajo de Tomczak (1981), quien desarrollo un análisis de masas de agua a partir de triángulos de mezcla, Pérez *et al.* (1998) desarrollaron una metodología que permite estimar la contribución de las masas de agua a una determinada variable biogeoquímica (ej. CT, AT, O₂, etc.). En dicho método se definen un conjunto de puntos característicos de cada

masa de agua de un diagrama T-S (“*end-members*”), para determinar la variabilidad termohalina debida a la mezcla física en parámetros biogeoquímicos.

Según la metodología propuesta, la contribución de las masas de agua ($M_{k,i}$) para cada muestra ‘i’ puede ser computado resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (23) a (25), en donde ‘k’ es cada miembro final. Por ejemplo, para el caso de estudio del Mar Patagónico, presentado en el Capítulo 2 de esta tesis, se consideran 3 masas de agua (ACM, ASAP y AEM), por lo que $k = 1, 2$ y 3 . S_k y θ_k corresponden a los puntos seleccionados que caracterizan a cada masa de agua.

$$\mathbf{1} = \sum M_{k,i} \quad (23)$$

$$S_i = \sum M_{k,i} \cdot S_k \quad (24)$$

$$\theta_i = \sum M_{k,i} \cdot \theta_k \quad (25)$$

Una vez obtenida la matriz $M_{k,i}$ (para cada uno de los datos), la concentración esperada para alguna variable C, se determina según la ecuación (26), en donde C_k es el valor de la variable C en el punto seleccionado como característico de cada masa de agua.

$$C_i = \sum M_{k,i} \cdot C_k \quad (26)$$

6.8 Estimación de parámetros del sistema de los carbonatos: CO2SYS

A fin de determinar los distintos parámetros del sistema de los carbonatos, se utiliza el software CO2SYS versión MATLAB_v1.1 (http://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS_calc_MATLAB_v1.1/, vanHeuven *et al.*, 2011). La versión de CO2SYS en MATLAB está basada en la versión original de CO2SYS para DOS escrita por Lewis y Wallace (1998).

El programa CO2SYS realiza cálculos relacionados con los parámetros del sistema de carbono en agua de mar y agua dulce. El programa utiliza dos de los cuatro parámetros medibles del sistema de los carbonatos (AT, CT, pH y $p\text{CO}_2$) con un conjunto de condiciones de entrada (temperatura y presión) y un conjunto de condiciones de salida elegidas por el usuario, para calcular los otros dos parámetros y otros parámetros de interés (p. ej., factor de Revelle).

El programa CO2SYS está diseñado para el modo de entrada única o el modo de entrada por lotes, y permite una variedad de opciones, incluida la elección de 14 formulaciones para K1 y K2, 4 para KSO4 y la elección de cuatro escalas de pH (libre, total, agua de mar o NBS).

En el presente trabajo de tesis se utilizaron las constantes de disociación K₁ y K₂ de Mehrbach *et al.* (1973) actualizada por Dickson y Millero (1987), KSO4 de Dickson (1990), BT de Uppström (1974) y escala de pH Total Scale. Como parámetros de entrada se emplearon datos de AT y CT. De esta manera, mediante el CO2SYS se obtuvieron pH, pCO₂, factor de Revelle (R_f), Ω_{Ca}, y Ω_{Ar}.

6.9 Análisis multiparamétrico

Para comprender cuales son los factores que dominan sobre la variabilidad del pH (Capítulo 3, Sección 3.1.2), se aplica un método multiparamétrico acorde al trabajo Rérolle *et al.* (2016). Consiste en la aplicación de un método de regresión lineal múltiple (p. ej. Stepwise), utilizando parámetros estandarizados (centrados en 0 y con varianza escalada en 1):

$$P_{est} = \frac{P - P_{medio}}{\sigma_P} \quad (27)$$

En donde P es el parámetro considerado (e.g. pH, T, S), P_{medio} su valor medio y σ_P el desvío estándar del parámetro P. Con los parámetros estandarizados, la construcción multilineal, en el caso del pH, resulta:

$$pH_{est} = x_{\Delta AT} \cdot \Delta AT_{est} + x_{\Delta CT} \cdot \Delta CT_{est} + x_T \cdot T_{est} + x_S \cdot S_{est} + x_{Chla} \cdot Chla_{est} \quad (28)$$

En donde los x_i son los coeficientes de regresión asociados a cada parámetro. A partir de estos coeficientes se determina el factor de influencia de cada parámetro en la variabilidad del pH:

$$Contribución\ relativa\ (P) = RMSE \cdot \frac{x_P}{\sum_i x_i} \quad (29)$$

En donde RMSE es el error cuadrático medio de la regresión multilineal.

6.10 Estimación del Carbono Antropogénico y nivel de acidificación

Para estimar la concentración de carbono antropogénico (Cant) se aplicaron 2 métodos: TrOCA y φC_T⁰. Dichos métodos fueron seleccionados teniendo en cuenta la disponibilidad de los datos. Debe aclararse que, dado que la capa

superficial del mar están sujetos a grandes variaciones espaciales y estacionales (Goyet *et al.*, 2000), los datos utilizados en esta sección para determinar el Cant corresponden a los que se encuentran por debajo de la capa de mezcla. Los resultados de estas estimaciones serán discutidos en el Capítulo 4.

El método TrOCA está basado en el trazador semi-conservativo obtenido de la combinación de oxígeno disuelto, CT y AT. El mismo fue definido por Touratier y Goyet (2004) y posteriormente mejorado por Touratier *et al.* (2007). El Cant se estima mediante la diferencia del trazador actual (TrOCA, ec. 30) y el pre-industrial (TrOCA⁰, ec. 31).

$$TrOCA = O_2 + a(CT - AT/2) \quad (30)$$

$$TrOCA^0 = e^{(b+c\theta+\frac{d}{AT^2})} \quad (31)$$

$$C_{ant} = \frac{TrOCA - TrOCA^0}{a} \quad (32)$$

Los coeficientes a, b, c y d fueron determinados en Touratier *et al.* (2007) en base a trazadores $\Delta^{14}C$ y CFC de la base de datos GLODAP, obteniendo los siguientes valores:

$$a = 1.279 \pm 7.3 \times 10^{-3}$$

$$b = 7.511 \pm 5.2 \times 10^{-3}$$

$$c = -1.087 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-5}$$

$$d = -7.81 \times 10^5 \pm 2.9 \times 10^4$$

La incertidumbre asociada al cálculo de Cant es de $\pm 6.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Touratier *et al.*, 2007). TrOCA es el método más sencillo para determinar el Cant, ya que solo requiere conocer O₂, CT, AT y la temperatura potencial (θ).

El segundo método, denominado φC_T^0 , fue desarrollado por Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009). Este método es una actualización del método clásico de Gruber *et al.* (1996), consiste en una técnica de retrocálculo y se basa en la estimación del carbono preformado (C_T^0), es decir, el CT existente al momento de la formación de cada masa de agua.

Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009) proponen la expresión (33) como la forma mediante la cual se determina el C_{ant}:

$$C_{ant} = \frac{\Delta C^* - \Delta C_{dis}^t}{1 + \varphi |\Delta C_{dis}^t| / C_{ant}^{sat}} \quad (33)$$

En donde ΔC^* es un trazador cuasi-conservativo (ec. 34), ΔC_{dis} es el término de desequilibrio de CO₂ entre el mar y la atmósfera (ec. 35), C_{ant}^{Sat} es el término de saturación de C_{ant} referenciado a $xCO_{2,aire} = 375 ppm$ (ec. 36), φ es un factor de proporcionalidad considerado constante, Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009) obtienen un valor de $\varphi = 0.55 \pm 0.10$ para el Océano Atlántico.

$$\Delta C^* = C_T^0 - C_{Teq}^\pi \quad (34)$$

C_{Teq}^π es el CT inicial de cualquier masa de agua en la época preindustrial, puede ser estimado a partir de AT, la presión del vapor de agua y del pCO₂ del aire preindustrial (Pérez *et al.*, 2002).

$$\Delta C_{dis}^t = CT - \left(\frac{AOU}{Rc} + 0.5(PAT - PAT^0) \right) - C_{Teq}^t \quad (35)$$

Rc es la tasa der Redfield entre el oxígeno y el carbono, PAT es la alcalinidad potencial ($PAT = AT + NO_3 + PO_4$), AOU es la utilización aparente de oxígeno. El término C_{Teq}^t se calcula como función de xCO₂, AT⁰, S y θ (Pérez *et al.*, 2002). En todos los casos el superíndice “0” hace referencia a la cantidad preformada.

$$C_{ant}^{Sat} = \frac{S}{35} (0.85\theta + 460) \quad (36)$$

Para poder utilizar el método φC_T^0 es necesario contar con información de θ , salinidad, oxígeno disuelto, silicatos, nitratos, fosfatos, CT y AT.

A partir de los valores estimados de Cant es posible inferir el nivel de acidificación ΔpH (Goyet *et al.*, 2009; Kerr *et al.*, 2017; Orselli *et al.*, 2018), el cual representa la diferencia entre el pH observado en la actualidad (pH_{actual}) y el de la época pre-industrial (pH_{pre-industrial}):

$$\Delta pH = pH_{actual} - pH_{pre-industrial} \quad (37)$$

Los cálculos de pH se realizan utilizando el CO2SYS con la configuración de constantes detallada en la sección 6.8. El pH_{actual} se determina a partir de los valores observados de AT y CT, mientras que para determinar el pH_{pre-industrial} se utiliza la AT observada (la AT no se modifica por el Cant) y el CT_{pre-industrial} definido como en la ecuación (38).

$$CT_{pre-industrial} = CT - C_{ant} \quad (38)$$

Capítulo 1 : Flujo de CO₂ en el Mar Patagónico

Este capítulo está enfocado al estudio del intercambio mar-atmósfera de CO₂ en el Mar Patagónico (MP). El objetivo principal es estimar las contribuciones térmicas y biológicas en la presión parcial de CO₂ en el agua de mar (pCO₂) y el flujo resultante de CO₂ (FCO₂), considerando una subdivisión regional que aporta nuevos conocimientos sobre los procesos que controlan a los FCO₂ en el MP. El capítulo se basa en el artículo de investigación publicado en la revista internacional *Continental Shelf Research* (Kahl *et al.*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2017.05.011>). La cita completa del artículo se encuentra en el Apéndice C.

1. Introducción y fundamentos

El intercambio de CO₂ entre el mar y la atmósfera es controlado por las bombas física (o de solubilidad) y biológica (Volk y Hoffert, 1985). Estas producen una distribución espacial de los flujos de CO₂ heterogénea.

El MP se destaca por ser una de las regiones de plataforma más extensa y productiva del mundo (Lutz *et al.*, 2010; Dogliotti *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2016). La actividad fitoplanctónica, caracterizada por altos valores de clorofila-*a* (Chl-*a*) y de producción primaria (PP), que pueden alcanzar los 28.6 mg·m⁻³ y 5480 mgC·m⁻²·d⁻¹, respectivamente (Lutz *et al.*, 2010; Segura *et al.*, 2013), es intensa en esta región. La misma contribuye a disminuir la concentración del carbono inorgánico en la capa superior del mar, favoreciendo la captura de CO₂ de la atmósfera. Tanto la concentración de Chl-*a* como la diferencia mar-atmósfera de las pCO₂ (ΔpCO_2), experimentan cambios bruscos en las regiones de los frentes de marea del MP (Bianchi *et al.*, 2009). Estas observaciones sugieren que los flujos verticales de nutrientes y de CO₂ asociados con los frentes oceánicos promueven el crecimiento del fitoplancton en el lado *offshore* de los frentes de marea y modulan el flujo de CO₂ a través de la superficie del mar. De este modo, se observa un vínculo entre la dinámica de la pCO₂, la estratificación vertical, la mezcla turbulenta y la producción de fitoplancton. En estudios previos, utilizando los datos in-situ de pCO₂ medidos durante las campañas ARGAU y GEF, mostraron que la zona del MP constituye uno de los más intensos sumideros de CO₂ del océano y además se mostró una intensa

variabilidad estacional en los flujos de CO₂ (Bianchi *et al.*, 2005, 2009). Estos estudios presentaron los primeros datos y el conocimiento de la variabilidad regional y estacional de pCO₂ de la región del MP, pero quedaron abiertas las preguntas sobre cuáles son los mecanismos que dominan sobre los gradientes de pCO₂ y los flujos de CO₂ que se intercambian a través de la interfaz mar-atmósfera. En este capítulo se realizó una subdivisión del MP entre regímenes distintos: las aguas costeras y las de plataforma (RC y RP, respectivamente), y se discuten las diferencias en los flujos de CO₂ de cada región. Para separar las 2 regiones, se utilizó al parámetro de Simpson como límite entre RC y RP. El parámetro de Simpson (Φ) es una medida de la energía requerida para mezclar la columna de agua (Simpson, 1981). Φ proporciona una medida cuantitativa simple de la estratificación vertical que permite diferenciar a las aguas mezcladas (RC) de las estratificadas de la plataforma (RP) y, de esta manera identificar su papel en los gradientes de CO₂ y en los flujos de CO₂.

Las diferencias regionales se justifican igualmente por las variaciones de parámetros hidrológicos y biológicos que ocurren en la columna de agua. Las distribuciones horizontales de la temperatura de la superficie del mar (TSM) en el MP indican que hay una marcada transición de temperatura y en la amplitud del ciclo anual de la TSM alrededor de 47°S. Varios estudios muestran que la amplitud del ciclo estacional de TSM disminuye de ~6 °C a 40°S a ~2 °C a 52°S (p. ej. Podestá *et al.*, 1991; Rivas, 2010). En verano, la TSM en el norte es aproximadamente 5 °C mayor que en el sur (Kahl, 2013), probablemente debido al efecto combinado de la radiación solar entrante y los flujos de calor aire-mar (Podestá *et al.*, 1991; Rivas, 2010). Por tal motivo, la estratificación de la columna de agua y la penetración de luz necesaria para promover la actividad biológica ocurren más temprano y terminan más tarde en el norte que en el sur. Según Romero *et al.*, (2006), en el norte del MP, el inicio del florecimiento del fitoplancton (*'blooms'*), ocurre en el inicio de primavera austral (septiembre/octubre), mientras que en el sur comienzan a finales de la primavera hasta principios del verano (noviembre a enero). Asimismo, en el norte, los *blooms* más intensos se producen a lo largo del frente de plataforma media (FPM) y en el frente de talud (FT), mientras que en el sur las concentraciones más altas de Chl-*a* se encuentran en la región de Bahía Grande (entre 49 y 52°S). La diferencia entre la amplitud de la temperatura de la capa superior y el desfase en el inicio de las floraciones del fitoplancton, inducirían a cambios en el $\Delta p\text{CO}_2$. Todas estas observaciones

justifican la subdivisión propuesta entre la región norte (RN) y la región sur (RS) respecto a 47°.

Por otro lado, mediciones simultáneas de concentraciones de oxígeno disuelto (O₂) y de la pCO₂ del mar pueden ayudar a identificar los procesos que controlan al CO₂ del agua de mar (Degrandpre *et al.*, 1997; Robinson *et al.*, 1999; Bender *et al.*, 2000; Álvarez *et al.*, 2002). Algunos procesos físicos (mezcla y advección, calentamiento y enfriamiento, intercambio gaseoso), biológicos (fotosíntesis, respiración) y químicos (formación y disolución de carbonatos, foto-oxidación) pueden contribuir a la variabilidad del pCO₂ y O₂ en la zona eufótica (Degrandpre *et al.*, 1997). En este contexto, para contribuir a la comprensión de los procesos que estarían afectando al CO₂ en la capa superficial del MP, se plantea analizar las distribuciones y relaciones entre los porcentajes de saturación de la pCO₂ (%SatpCO₂) y del O₂ (%Sat O₂).

Para realizar este trabajo se utilizaron los datos in-situ de pCO₂, Chl-*a*, O₂ y TSM, medidos durante las 5 campañas oceanográficas ARGAU y las 3 campañas GEF en la región del MP (ver Sección 1 de Datos y Métodos).

2. Resultados

2.1 Efectos térmicos y biológicos en la pCO₂ del mar

La Figura 1.1 (a y b), muestra la variación estacional de la TSM (cruces y línea sólida), de la pCO₂ del mar (puntos y línea punteada) para RN y RS. La variación estacional de la TSM en la RS es ~3°C menor que la variación observada en la RN. Se observa un desfase en la ocurrencia de la máxima TSM media mensual, ocurre en enero en la RN (Figura 1.1a) y en febrero en la RS (Figura 1.1b). La máxima pCO₂ del mar ocurre en mayo para ambas regiones, mientras que los mínimos se observan en octubre en RN y en diciembre en RS. Por lo tanto, los cambios estacionales de pCO₂ no están en fase con TSM, lo que indica que los cambios en pCO₂ no están dominados por cambios de temperatura.

Las medias mensuales de las pCO₂ debidas al Efecto Biológico (EB) y al Efecto Térmico (ET), se presentan en la Figura 1.1c y d. Debe aclararse que no hay datos disponibles de pCO₂ para los meses junio, julio y noviembre (ver Tabla 1, sección Datos y Métodos). Tanto en la RN como en la RS, la pCO₂

debida al EB en el verano austral (enero) es mínima y máxima en invierno (agosto), mientras que el ciclo anual del ET presenta un patrón opuesto (máximo en verano y mínimo en invierno).

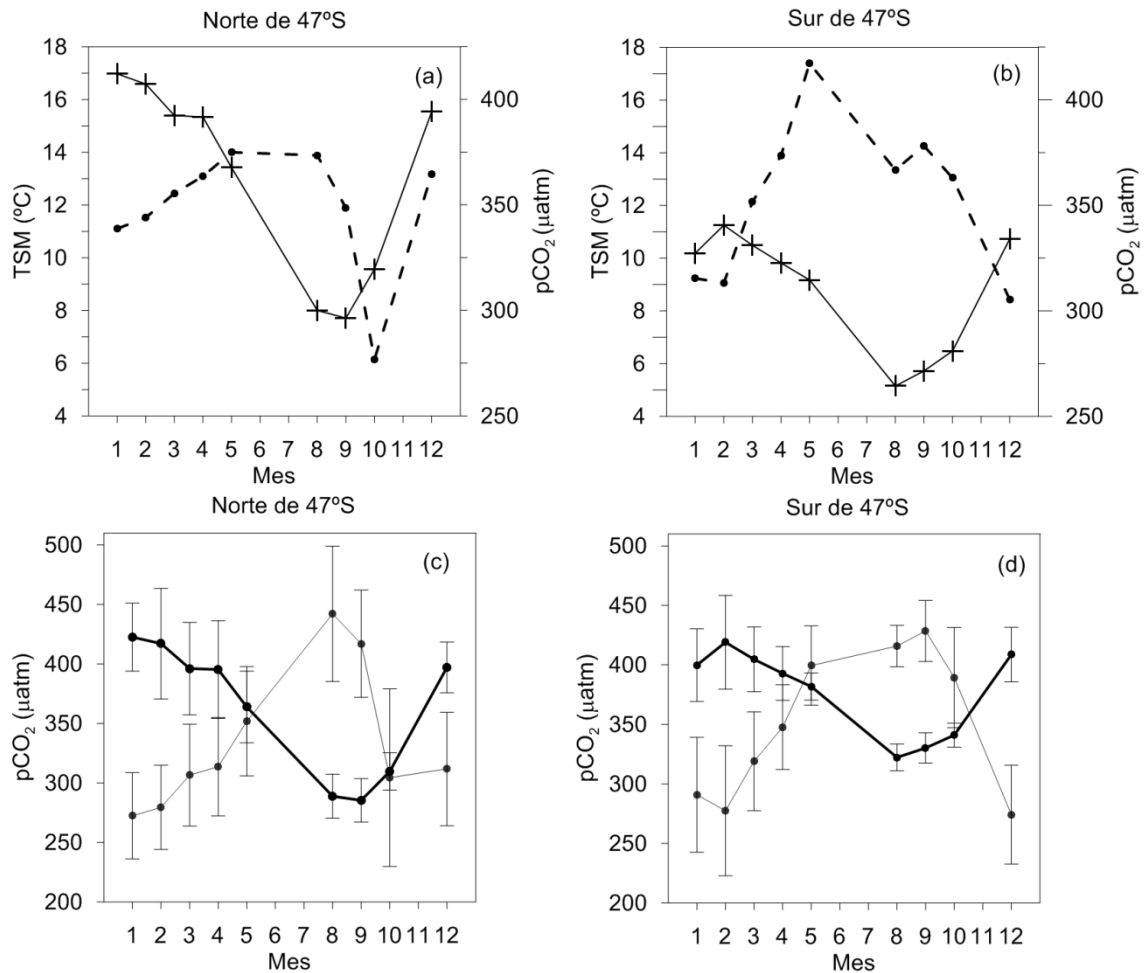


Figura 1.1: Ciclos anuales medios para el periodo 2000-2006 de (a y b) TSM (cruces y línea sólida) y pCO₂ del mar (puntos y línea punteada), (c y d) pCO₂ debida al Efecto Biológico (EB, gris) y Efecto Térmico (ET, negro), las barras verticales indican la desviación estándar alrededor de cada media mensual. En todos los casos a la izquierda RN y derecha RS.

La importancia relativa de EB y ET se representa por la diferencia entre sus amplitudes estacionales ($\Delta A = A_{ET} - A_{EB}$). La amplitud estacional de ET es de 137 µatm en la RN y 97 µatm en la RS, mientras que las amplitudes del EB son 170 µatm en la RN y 154 µatm en la RS. Ambas regiones presentan ΔA negativo (-33 y -57 µatm, en NR y SR respectivamente), lo que indica que el EB domina la variabilidad estacional de la pCO₂. Además, en promedio, en la RN el EB es menos significativo que en la RS. Esto podría deberse a la mayor

amplitud de la TSM (~ 9 °C frente a 6 °C) en la RN en comparación con la RS (Figura 1.1 a y b).

La distribución superficial de la diferencia de las amplitudes estacionales entre el ET y el EB (ΔA) se presenta en la Figura 1.2. En las regiones de plataforma media y exterior del MP (RP), las diferencias son en su mayoría negativas (EB > ET), mostrando la dominancia del EB (media $\Delta A = -27.7 \pm 2 \mu\text{atm}$). Sin embargo, en la región RC, se observan valores positivos, con un valor medio de $\Delta A = 30 \pm 5 \mu\text{atm}$, y valores particularmente altos, entre 38 a 41°S, al oeste del FPM (> 70 μatm).

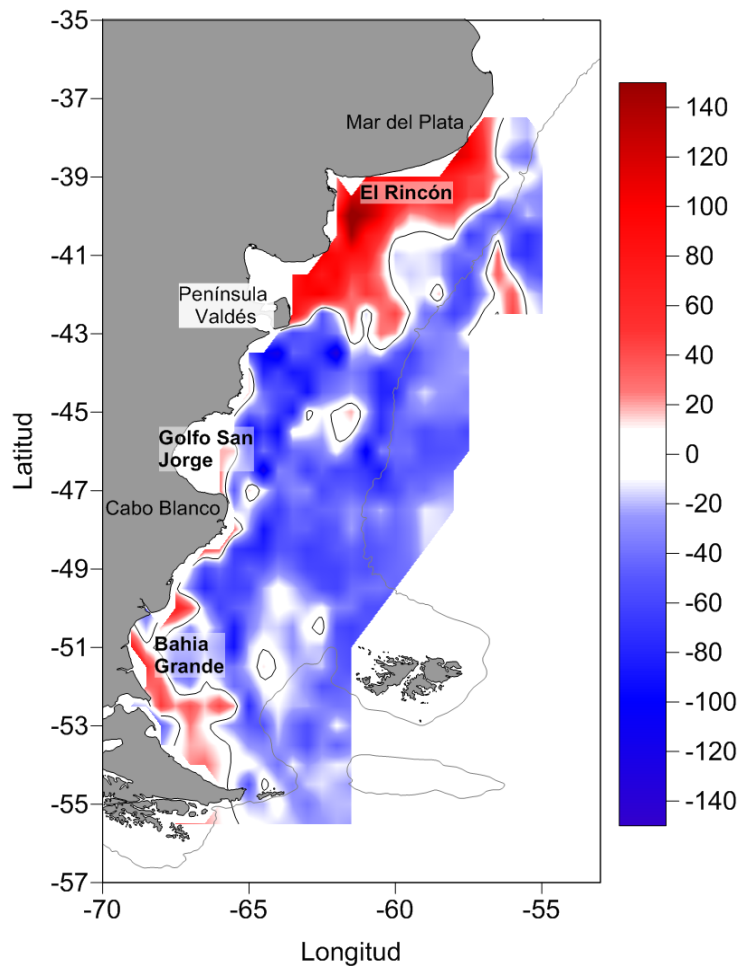


Figura 1.2: Diferencia entre los cambios estacionales debidos al efecto térmico y biológico (ET - EB, en μatm) sobre la pCO₂. Los valores negativos indican que el EB domina en la variabilidad de la pCO₂. Se muestran los contornos de ET - EB = 0.

2.2 Variabilidad regional de los flujos de CO₂

El parámetro de Simpson, en el MP, permite analizar la variabilidad regional de FCO₂ entre RC y RP. Se tomó el valor crítico de $\Phi_c = 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ para separar las aguas estratificadas ($\Phi > 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$) de las aguas mezcladas ($\Phi < 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$), asociadas con RP y RC, respectivamente (Bianchi *et al.*, 2005). El contorno de Φ_c (Figura 1.3), coincide con la ubicación media de los frentes FM y el FPM.

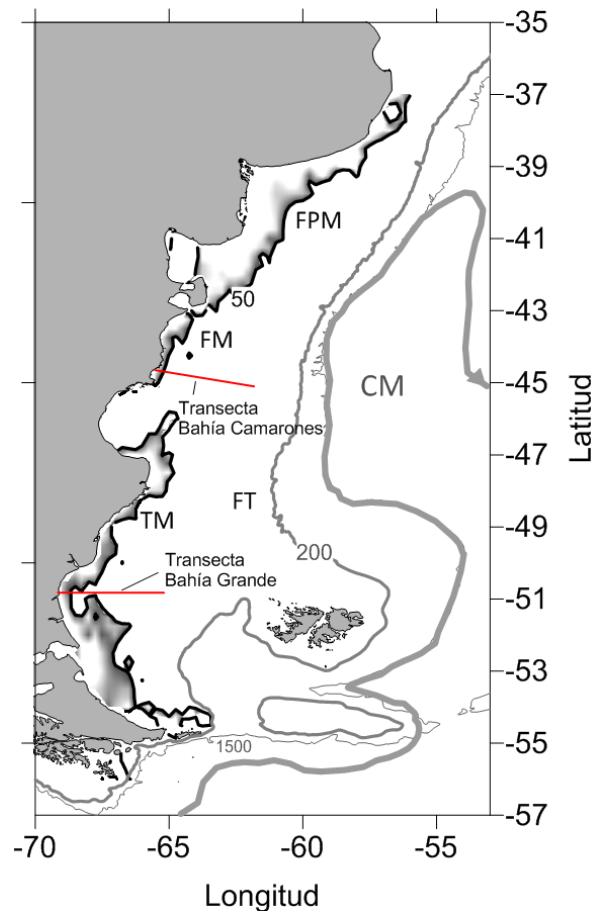


Figura 1.3: Parámetro de Simpson climatológico de verano. El contorno negro marca la ubicación de $\Phi_c = 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$. Se indica la posición de las transectas a las cuales se hace referencia en la sección 2.2.3 (RN) y sección 2.2.4 (RS).

Las distribuciones estacionales de FCO₂ se muestran en la Figura 1.4. Las Tabla 1.1 y Tabla 1.2 presentan los valores medios anuales y estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ y FCO₂ para las distintas sub-regiones (RC, RP, RN y RS). Los valores positivos y negativos de $\Delta p\text{CO}_2$ y FCO₂ corresponden a fuentes y sumideros de CO₂ atmosférico, respectivamente. Los errores estándar de $\Delta p\text{CO}_2$ y FCO₂ oscilan entre 1 y 7 μatm y $< 2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente (Tabla 1.1 y

Tabla 1.2). A continuación se describen las principales características de estos campos.

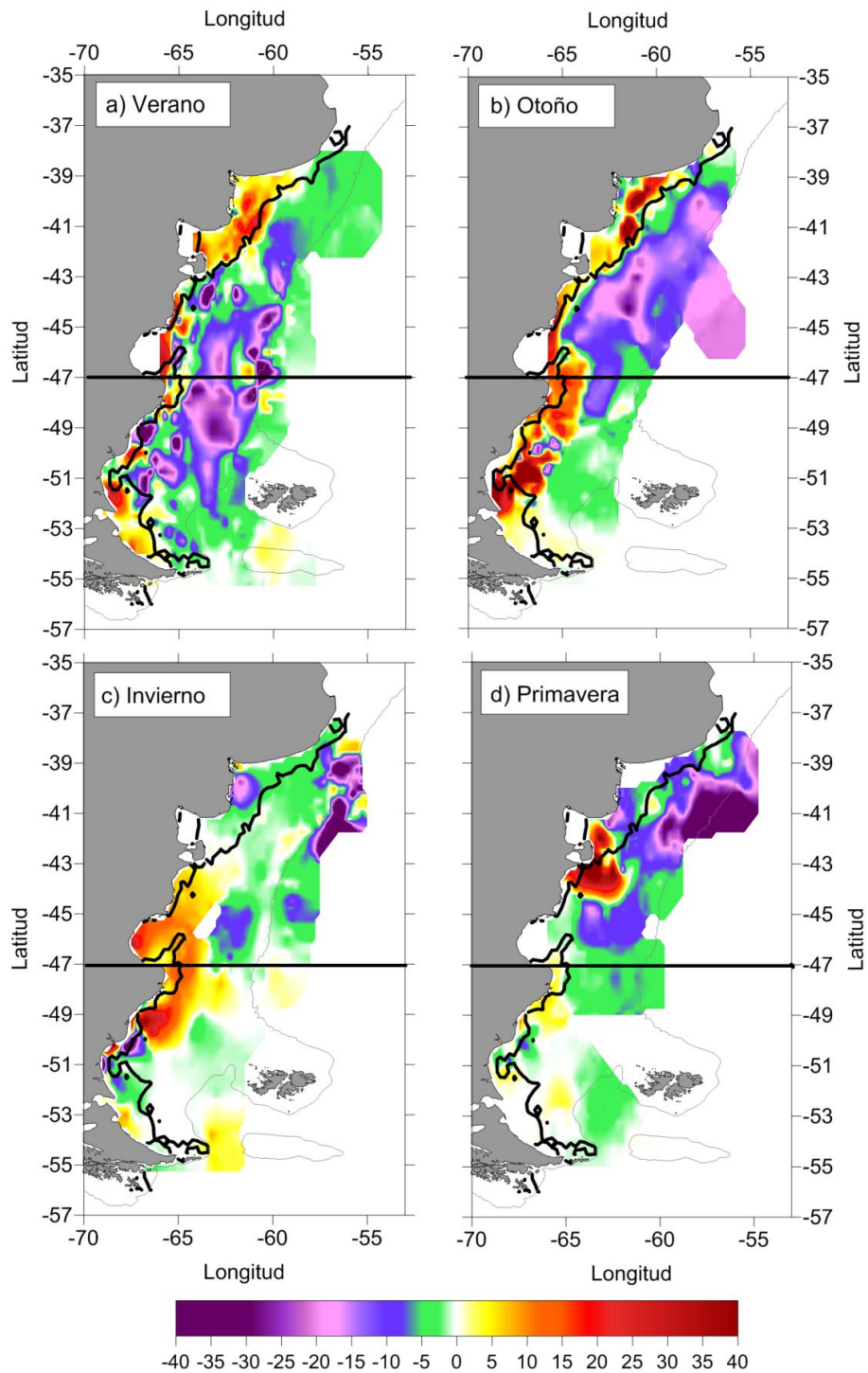


Figura 1.4: Distribuciones superficiales estacionales de los flujos de CO₂ (mmol·m⁻²·d⁻¹) en el Mar Patagónico. La línea gruesa indica la el contorno del parámetro de Simpson crítico ($\Phi_c = 50 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$) que divide a RC de RP. En el paralelo de 47°S está marcado el límite entre RN y RS.

2.2.1 Región Costera

En la RC, el FCO₂ medio anual es de $4.9 \pm 1.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, que conduce a una emisión neta anual de CO₂ de $4 \text{ TgC}\cdot\text{año}^{-1}$. Durante el verano y el otoño la emisión de CO₂ en la RC es alta ($\Delta p\text{CO}_2 \sim 38 \text{ }\mu\text{atm}$, Tabla 1.1) y presenta una distribución relativamente homogénea (Figura 1.4 a y b). Por otra parte, la transición entre la emisión y la captura de CO₂ coincide con el parámetro crítico de Simpson (Figura 1.4), lo que indica la importancia de la mezcla vertical en el signo de FCO₂. En invierno el intercambio neto de CO₂ con la atmósfera en la RC es bajo, con una $\Delta p\text{CO}_2$ media de $5 \pm 3 \text{ }\mu\text{atm}$. Los máximos $\Delta p\text{CO}_2$, que alcanzan los 122 y 130 μatm , se observan cerca de la costa norte de la península de Valdés ($\sim 42^\circ\text{S}$ - 64.5°O) en verano y en Bahía Grande (~ 51 a 53°S) en otoño, respectivamente. En la primavera, el FCO₂ medio es negativo ($-1.0 \pm 0.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), esta captura de CO₂ se asocia a una mayor floración ampliamente extendida sobre la RC, evidenciado en distribuciones superficiales de Chl-*a* (Bianchi *et al.*, 2009; Lutz *et al.*, 2010). Pese a esta captura media de CO₂ en la RC en primavera, en la zona adyacente a Península Valdés (Figura 1.2) se observan las emisiones más intensas de CO₂ desde la primavera hasta el otoño, observándose en primavera FCO₂ $> 30 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

2.2.2 Región de Plataforma

El FCO₂ medio anual observado en la RP indica una intensa captura de CO₂ ($-6.0 \pm 0.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) durante todo el año, equivalente a un flujo anual de $-20 \text{ TgC}\cdot\text{año}^{-1}$. Desde la primavera hasta el otoño, la absorción es intensa, alcanzando $-7.4 \pm 0.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en otoño. En invierno, el FCO₂ medio es mínimo ($-2.6 \pm 0.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). Debe tenerse en cuenta que el FT se desvanece durante el invierno, debido a que el flujo de calor es hacia la atmósfera y esa convección resultante conduce a una intensa mezcla vertical, que destruye la estratificación incluso en la región de plataforma media (Rivas y Piola, 2002). Por lo tanto, durante el invierno, el contraste en la estratificación entre RC y RP es mínimo y la diferencia entre los FCO₂ se reduce significativamente (Tabla 1.1).

Tabla 1.1: Valores medios areales, estacionales y anual, de $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) y FCO_2 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), con sus errores estándar¹, para RC, RP y la región completa.

	Región Costera		Región de Plataforma		Región Total
	$\Delta p\text{CO}_2$	FCO_2	$\Delta p\text{CO}_2$	FCO_2	FCO_2
Verano	39 ± 6	6.3 ± 1.1	-44 ± 2	-6.8 ± 0.6	-4.3 ± 0.6
Otoño	38 ± 4	11.0 ± 1.7	-38 ± 3	-7.4 ± 0.7	-3.2 ± 0.9
Invierno	5 ± 3	3.4 ± 1.3	-9 ± 2	-2.6 ± 0.8	-1.3 ± 0.7
Primavera	-16 ± 7	-1.0 ± 0.6	-74 ± 4	-7.1 ± 0.4	-5.8 ± 1.0
Anual	17 ± 7	4.9 ± 1.7	-41 ± 4	-6.0 ± 0.8	-3.7 ± 1.0

¹Error estándar de la media: $\varepsilon = Z \cdot \sigma / \sqrt{N}$, donde $Z = 3$ para un nivel de significancia de 99.73, σ es la desviación estándar de la muestra y N es la cantidad de datos utilizado.

2.2.3 Región Norte

Las distribuciones estacionales de superficie de FCO_2 muestran que la RN es un sumidero del CO_2 atmosférico durante todo el año (Figura 1.4, Tabla 1.2). La media anual de FCO_2 en esta región, de $-6.4 \pm 2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, es equivalente a una captura neta por parte del océano de $15 \text{ TgC}\cdot\text{año}^{-1}$. La máxima absorción estacional de CO_2 se observa en primavera (Figura 1.4d, Tabla 1.2), con valores de $\Delta p\text{CO}_2$ y FCO_2 de hasta $-98 \pm 6 \mu\text{atm}$ y $-10 \pm 1,8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. Las observaciones simultáneas de $\text{Chl-}a$ y $\Delta p\text{CO}_2$ muestreadas en octubre de 2005, representativas de los *blooms* de primavera, sugieren que la bomba biológica es importante. Por ejemplo, los datos correspondientes a la sección zonal alrededor de 45°S (transecta Bahía Camarones, Figura 1.3), muestran que $\text{Chl-}a$ y $\Delta p\text{CO}_2$ están significativamente anti-correlacionados ($R^2 = 0.78$), con un máximo de $\text{Chl-}a$ ($8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) coincidente con un mínimo de $\Delta p\text{CO}_2$ ($-231 \mu\text{atm}$) (Figura 1.5a). En verano, la absorción de CO_2 por el fitoplancton disminuye, asociada con el consumo intenso de nutrientes durante la primavera anterior en la capa superficial (Carreto *et al.*, 1995).

2.2.4 Región Sur

Durante los períodos de otoño e invierno, en la RS, los valores de FCO_2 indican en promedio que hay emisión de CO_2 hacia la atmósfera (Figura 1.4 b y c). Sin embargo, durante el otoño, la distribución superficial del FCO_2 muestra una clara diferencia entre la región costera y la de plataforma, presentando valores positivos y negativos, respectivamente. En invierno, en cambio, la distribución es más homogénea, con valores inferiores a los observados en las otras estaciones (-5 a $5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). En general, durante

el período frío (invierno y otoño) la concentración Chl-*a* superficial es baja (<1 mg·m⁻³), excepto cerca de 50°S - 67°O durante el otoño, donde las concentraciones de Chl-*a* alcanzan valores de 11 mg·m⁻³ asociado con un ΔpCO₂ de -53 μatm. La captura más intensa de CO₂ es observada en verano (Figura 1.4a, FCO₂ = -5,3 mmol·m⁻²·d⁻¹), la cual está asociada con valores de Chl-*a* ligeramente superiores a los observados en la RN durante el mismo período. Durante la primavera, el ΔpCO₂ en la RS es aproximadamente el 20% del ΔpCO₂ observado en RN para el mismo período. Los datos muestreados en Octubre de 2005, a lo largo de una sección transversal de Chl-*a* y ΔpCO₂ en la región frente a Bahía Grande (Figura 1.3), muestran una absorción máxima de CO₂ (ΔpCO₂ = -190 μatm), asociada a un fuerte florecimiento fitoplanctónico (Chl-*a* = 28.6 mg·m⁻³) (Figura 1.5b). El flujo medio anual de CO₂ entre el mar y el aire, para la RS, es de -0.5 ± 0.4 mmol·m⁻²·d⁻¹, que conduce a una captura media anual de 1 TgC·año⁻¹.

Tabla 1.2: Valores medios areales, estacionales y anual, de ΔpCO₂ (μatm) y FCO₂ (mmol·m⁻²·d⁻¹), con sus errores estándar, para RN, RS y la región completa.

	Región Norte		Región Sur		Región Total
	ΔpCO ₂	FCO ₂	ΔpCO ₂	FCO ₂	FCO ₂
Verano	-24 ± 4	-3.2 ± 0.9	-34 ± 3	-5.3 ± 0.2	-4.3 ± 0.6
Otoño	-32 ± 4	-8.4 ± 1.1	-1 ± 3	3.1 ± 1.4	-3.2 ± 0.9
Invierno	-14 ± 5	-3.8 ± 1.1	-0.2 ± 1	1.6 ± 0.7	-1.3 ± 0.7
Primavera	-98 ± 6	-10.0 ± 1.8	-22 ± 3	-1.3 ± 0.3	-5.8 ± 1.0
Anual	-42 ± 6	-6.4 ± 2	-14 ± 3	-0.5 ± 0.4	-3.7 ± 1.0

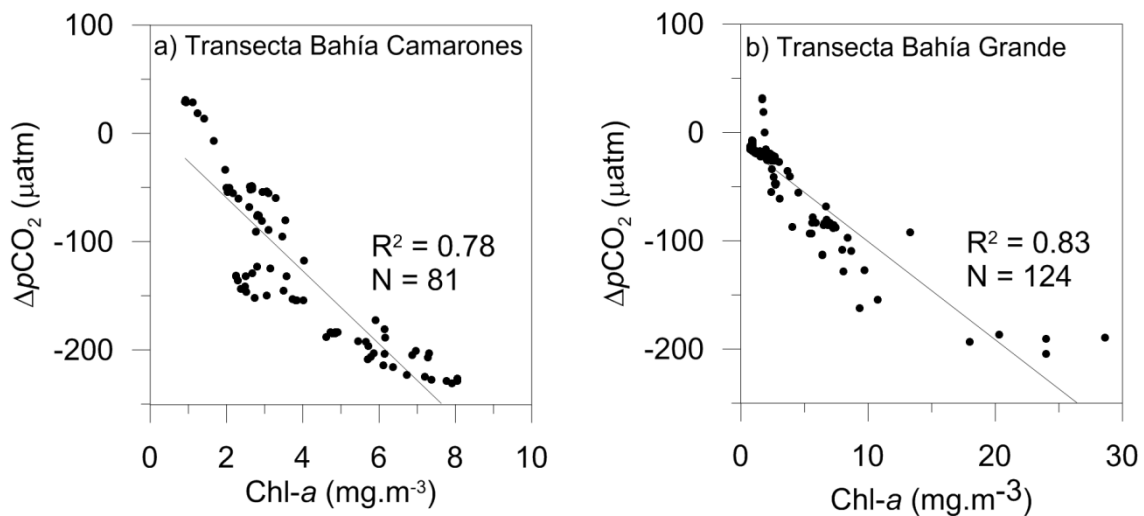


Figura 1.5: ΔpCO₂ (μatm) vs Chl-*a* (mg·m⁻³) para las transectas Bahía Camarones (a) y Bahía Grande (b), señaladas en la Figura 1.3. R es el coeficiente de correlación lineal y N el número de muestras analizado.

2.3 Relación entre %SatpCO₂ y %SatO₂

En las Figura 1.6 y Figura 1.7 se presentan las distribuciones estacionales superficiales de %SatpCO₂ y %SatO₂, respectivamente. Para ambas variables, valores menores a 100 indican subsaturación (colores violáceos) y mayores a 100 indican sobresaturación (colores rojizos). El %SatpCO₂ da una medida de la capacidad oceánica para absorber CO₂. Los valores medios obtenidos muestran %SatO₂ > 100% y %SatpCO₂ <100% (Tabla 1.3), indicando que en promedio el MP se encuentra sobresaturado O₂ y subsaturado en pCO₂.

Tabla 1.3: Valores estacionales medios (con su error estándar), máximos, mínimos y cantidad de datos (N) de los porcentajes de saturación de O₂ y pCO₂.

		Promedio	Máximo	Mínimo	N
%Sat O ₂	Verano	103.0 ± 0.2	124	85	288
	Otoño	101.6 ± 0.4	131	84	148
	Invierno	105.1 ± 0.2	119	100	119
	Primavera	105.8 ± 0.5	139	85	68
%SatpCO ₂	Verano	92.7 ± 0.8	133	52	5132
	Otoño	92.7 ± 0.8	135	74	2111
	Invierno	98.3 ± 0.5	130	72	2502
	Primavera	85.8 ± 1	131	33	1013

El rango de %SatpCO₂ es de 33 - 135% mientras que para O₂ es de 84 - 139% (Tabla 1.3). En primavera, el 75% de los datos indicaron valores de sobresaturación de oxígeno (Figura 1.7d), simultáneamente cerca del 73% de los datos indican una subsaturación de CO₂ (Figura 1.6d). En otoño, a lo largo de la zona costera ocurre gran sobresaturación de pCO₂ (> 120%) y subsaturación de O₂ (~ 95%), mientras que, a lo largo de la plataforma media y exterior, ocurre la situación inversa (subsaturación de pCO₂ y saturación de O₂). En invierno más del 98% de los datos en todo el MP indican sobresaturación de O₂. Esta sobresaturación probablemente corresponde a una estratificación térmica que desaparece en este período, mezclando convectivamente la columna de agua, por lo que se mantendría un intercambio constante de O₂ de la superficie del mar con el de la atmósfera. En este periodo, la saturación de pCO₂ muestra valores alrededor del 100% (Figura 1.6), con un valor medio de 98.3 ± 0.5 %, y valores de entre 70 y 130% (Tabla 1.3).

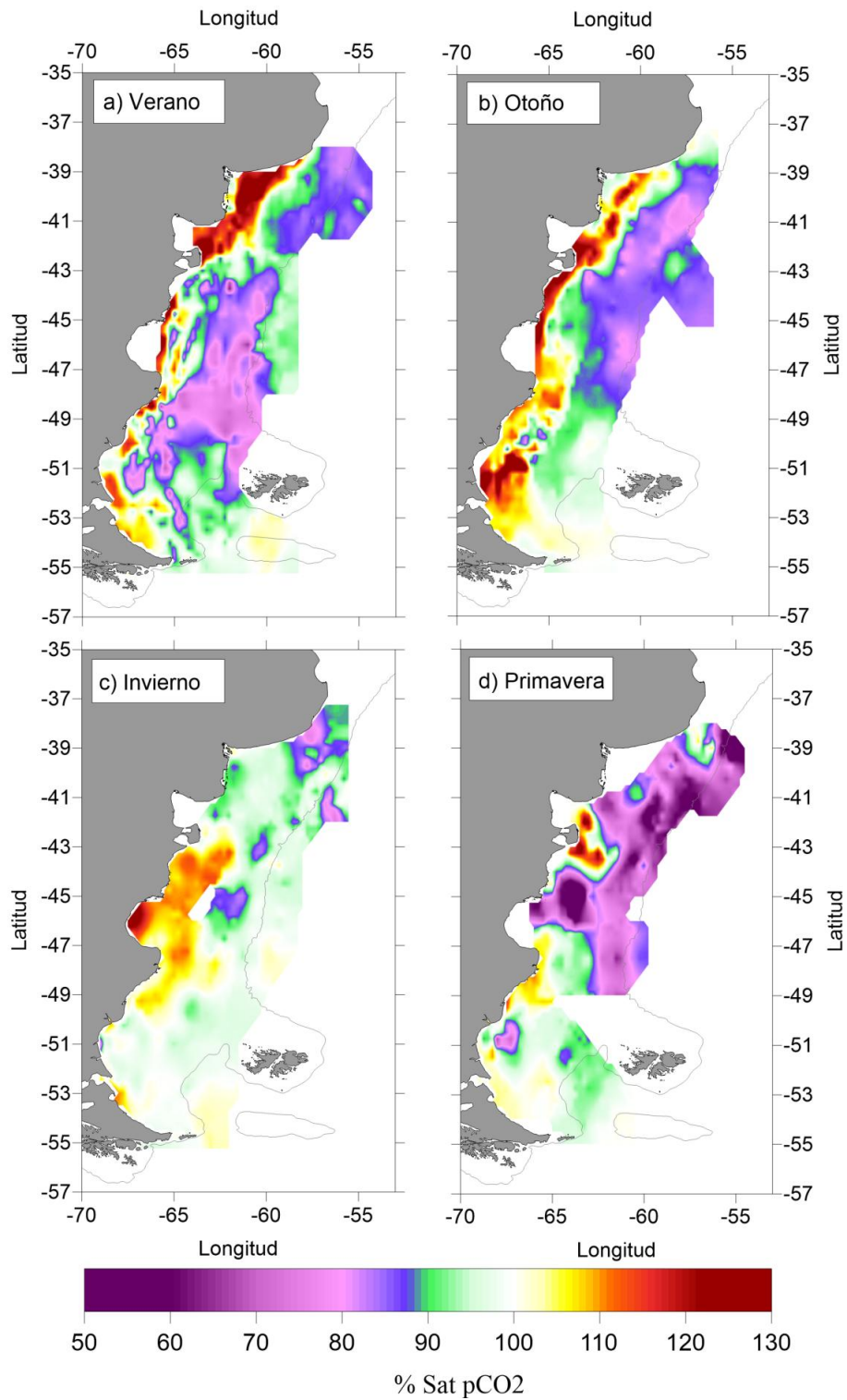


Figura 1.6: Porcentaje de saturación de pCO₂. Valores mayores (menores) a 100% indican sobresaturación (subsaturación) de pCO₂ en la superficie del mar respecto a la atmósfera.

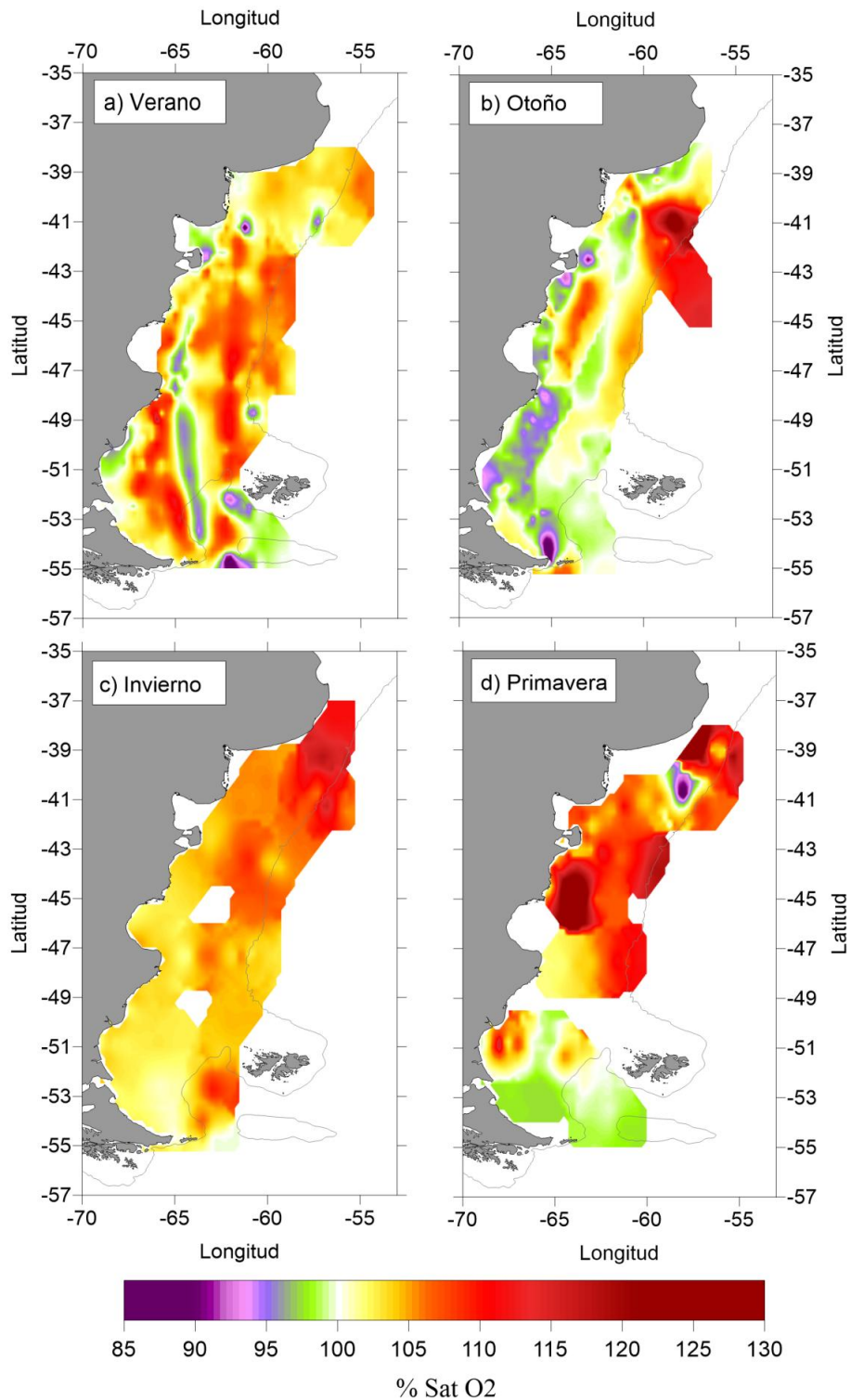


Figura 1.7: Distribuciones superficiales estacionales de los porcentajes de saturación de O₂.

Para entender cuáles son los procesos que regulan la intensidad de la pCO₂ utilizando su relación con el O₂, se realizó un diagrama de %SatO₂ versus %SatpCO₂ (Figura 1.8). En el mismo, se consideran 4 cuadrantes con el origen en 100% de saturación para O₂ y pCO₂. Los resultados muestran que

en el cuadrante I se encuentran el 98% de los datos de verano, el 95% de otoño, el 98% de invierno y el 97% de primavera, todos ellos representan la subsaturación de pCO₂ y sobresaturación de O₂. En verano y otoño, los datos de los cuadrantes II y III, encuentran principalmente en la zona costera, mientras que los datos del cuadrante IV están dispersos en toda la plataforma (Figura 1.9 a y b). En invierno los datos del cuadrante II (54 datos, 2.2% del total), se encuentran tanto en la zona costera como en plataforma, solo 2 datos pertenecen al cuadrante III y se ubican en las cercanías de las Islas de los Estados, alrededor de ~64°O - ~54.5°S (Figura 1.9c), para este período no hay datos en el cuadrante IV. En primavera los datos del cuadrante II se ubican alrededor de Península Valdés y los del cuadrante III están principalmente en Bahía Grande. Al igual que en verano y otoño, los datos del cuadrante IV se encuentran dispersos (Figura 1.9d).

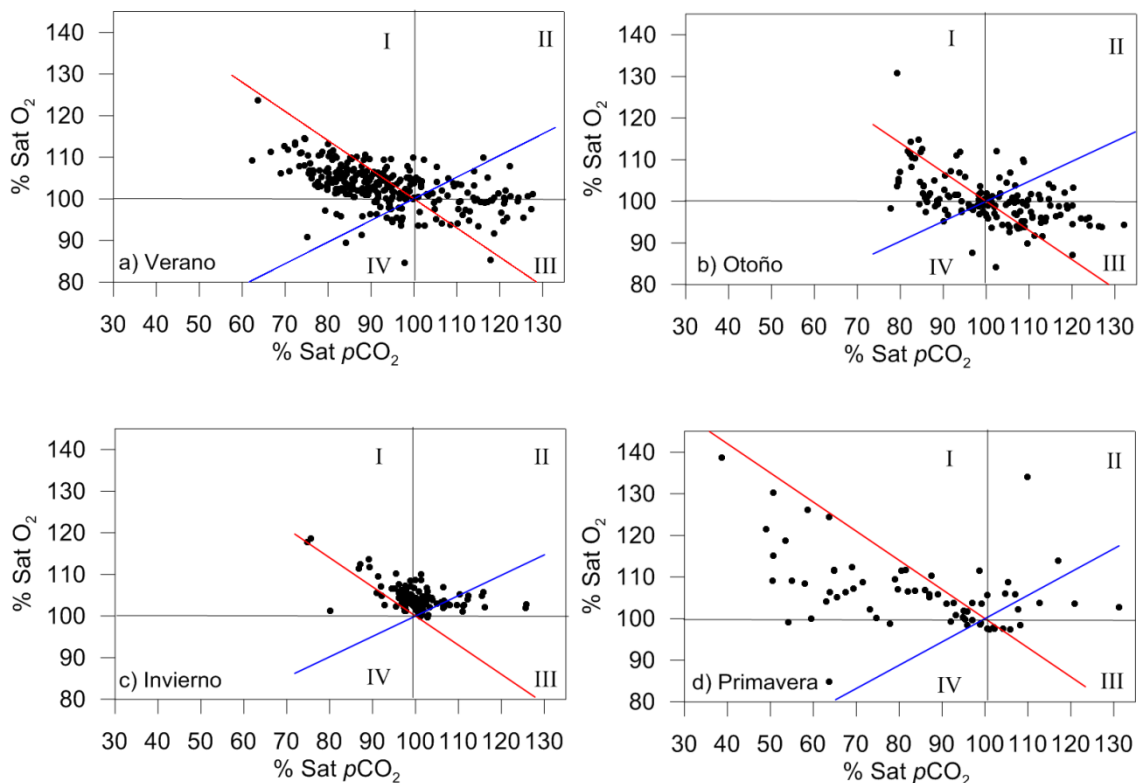


Figura 1.8: Diagramas de %Sat pCO₂ vs %Sat O₂ para a) verano, b) otoño, c) invierno y d) primavera. Las líneas verticales y horizontales representan los niveles de 100 % de saturación del O₂ y CO₂ respecto a la atmósfera, estas líneas separan a los gráficos en 4 cuadrantes: I, II, III y IV. La recta roja representa el efecto biológico y la azul el efecto térmico.

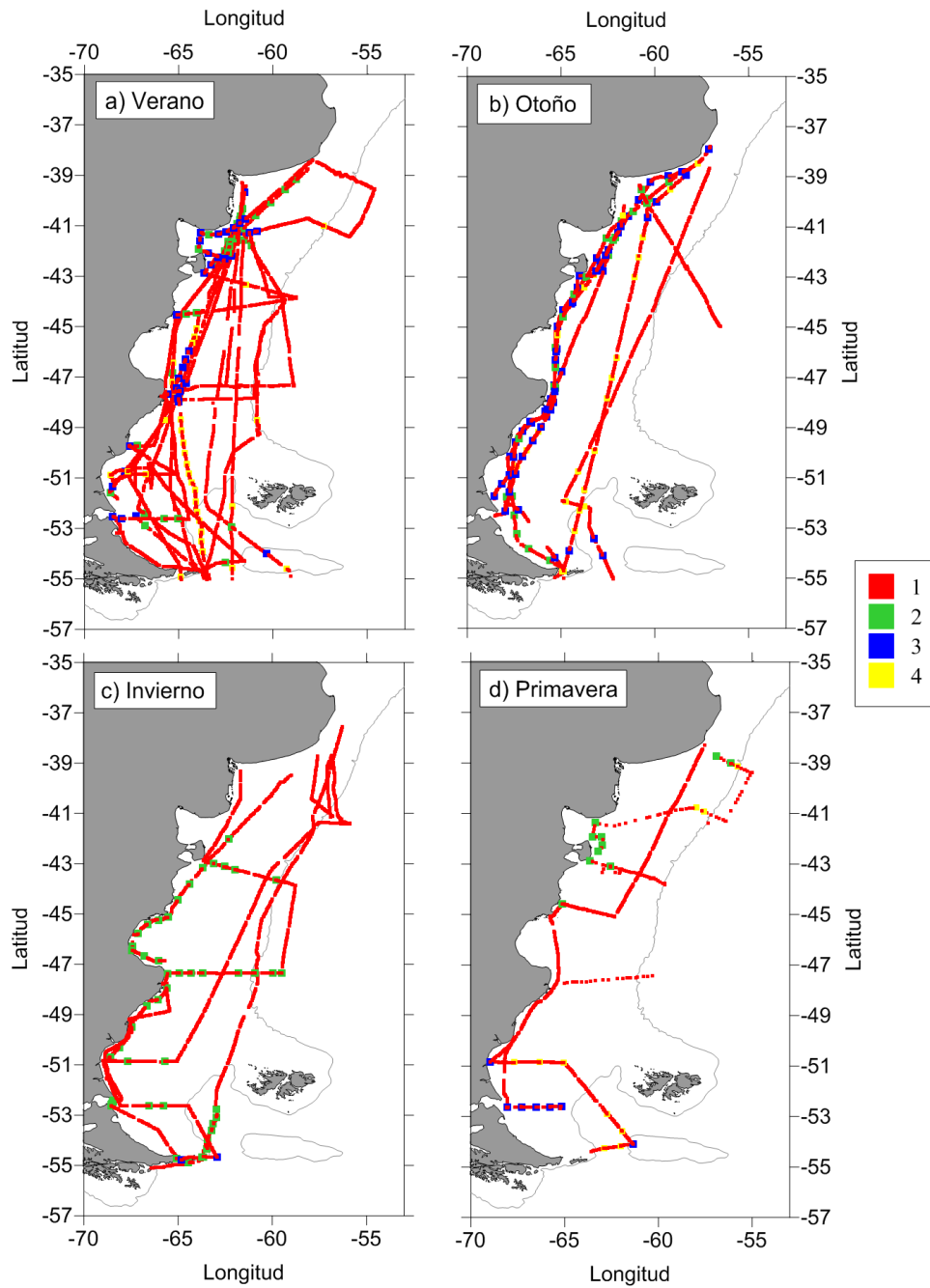


Figura 1.9: Ubicación de los datos de cada uno de los cuadrantes definidos en la Figura 1.8. Los datos del cuadrante I se marcan en rojo, en verde los del II, en azul los del III y en amarillo los del IV.

La presencia de un pCO₂ subsaturado y de O₂ sobresaturado, ambos con respecto a la atmósfera, indicaría la ocurrencia de proceso de fotosíntesis. En cambio, pCO₂ sobresaturado y O₂ subsaturado están asociados a procesos como la respiración y remineralización producto del aporte de aguas subsuperficiales mediante mezcla vertical o surgencia de aguas profundas. Para analizar cuál es la contribución biológica en la relación O₂ vs pCO₂ se utiliza

un cociente fotosintético (PQ). PQ relaciona la cantidad de oxígeno liberado con la cantidad de carbono fijado durante la producción biológica. De acuerdo con Carrillo *et al.* (2004), en términos de estados de saturación de O₂ y pCO₂, el cociente PQ es ~0.7. Este valor se utiliza como la pendiente de la recta teórica esperada para la relación %SatO₂ vs %SatpCO₂ debido a procesos biológicos (Figura 1.8, recta roja). Dicha recta estaría representando la producción y consumo de O₂ y CO₂ por procesos fotosintéticos (cuadrante I) y respiración (cuadrante III). En primavera se observa el mayor rango de variación dentro del cuadrante I (Figura 1.9d), con una subsaturación de pCO₂ de hasta 40% acompañado con una máxima sobresaturación de O₂ (~140%). En el cuadrante III (respiración/remineralización), también en primavera (Figura 1.8d), el pCO₂ se encuentra sobresaturado hasta solo un 110%. Por lo tanto, en primavera, la bomba biológica estaría actuando de manera “hiperactiva”, y al ser la fotosíntesis dominante frente a la respiración/remineralización, conllevaría a un secuestro neto de CO₂, este último punto se retomará en el Capítulo 2.

Además, las saturaciones de oxígeno y de pCO₂ son afectadas por la temperatura y la salinidad. Por ejemplo, el incremento de la temperatura produce un incremento en ambos estados saturados de O₂ y pCO₂. Los efectos de la temperatura y salinidad sobre el estado de saturación de la pCO₂, pueden ser estimados a partir de las relaciones presentadas por Takahashi *et al.* (1993) (Ver Apéndice A). Para analizar la variabilidad del %SatO₂ causada por efectos térmicos y halinos se derivaron las expresiones de Benson y Krause (1984) respecto a la temperatura y a la salinidad. De esta manera, se determina que la relación $\Delta\%SatO_2/\Delta\%SatpCO_2$ debido a variaciones en la temperatura es en promedio de 0.5, valor medio a partir del cual se construyó la recta teórica presentada en la Figura 1.8 (recta azul). Se observa entonces, que los datos que se acercan a la recta en el cuadrante II se encuentran afectados por calentamiento, mientras los que se encuentran en el cuadrante III por enfriamiento. Como se mencionó anteriormente, desde primavera a otoño, los puntos de los cuadrantes II y III se ubican a lo largo de la zona costera, indicando que en esta región las saturaciones de pCO₂ y O₂ se encuentran bajo la influencia de procesos térmicos. Esta conclusión está en concordancia con los resultados obtenidos en la Sección 2.1 de este capítulo, en donde se concluye que el ET domina en la región costera. Los datos de invierno, como ya se mencionó anteriormente, se encuentran en los

cuadrantes I y II (Figura 1.8c), los mismos, que representan las contribuciones térmicas y biológicas, se distribuyen en todo el MP, sin un patrón característico que diferencia a unos de otros (Figura 1.9c).

3. Discusión

Los resultados de este capítulo indican que la variabilidad de la pCO₂ en la mayor parte del MP está dominada por el EB, que incluye la utilización biológica neta de CO₂ y otros procesos tales como la advección y la mezcla turbulenta vertical y lateral. Estos procesos se han analizado utilizando modelos numéricos. En la superficie de la región exterior de la plataforma, simulaciones de partículas pasivas lagrangianas mostraron intensas velocidades verticales. Las partículas pasivas liberadas en la capa superior, de acuerdo a estos modelos de alta resolución, alcanzan el fondo a ~200 m de profundidad (Franco *et al.*, 2017), lo que sugiere un hundimiento (“*downwelling*”) relativamente intenso. Este acoplamiento vertical se apoya en la observación de una alta concentración de diatomeas en los contenidos estomacales de vieiras bentónicas situadas en el fondo a lo largo de la plataforma exterior (Schejter *et al.*, 2002). Estas celdas de hundimiento relativamente intenso pueden transferir eficazmente carbono por debajo de la capa de mezcla. Por otro lado, modelos numéricos (Matano y Palma, 2008), modelos analíticos (Miller *et al.*, 2011) y observaciones (Valla y Piola, 2015) indican que también ocurre surgencia (“*upwelling*”) relativamente intensa en la vecindad del borde de talud. En los modelos, la surgencia en el talud es controlada por el gradiente de presión a lo largo de la plataforma y su intensidad se encuentra modulada por la intensidad de la corriente en el talud (Matano y Palma, 2008). Esta modulación también es sugerida por las observaciones del fuerte enfriamiento de la capa superior del océano a lo largo de cientos de kilómetros en la plataforma exterior y borde del talud, durante episodios de aceleración del flujo a lo largo del mismo (Valla y Piola, 2015). Aunque las simulaciones realistas de alta resolución (Combes y Matano, 2014) confirman el proceso de surgencia en el borde del talud, los modelos también muestran un complejo patrón de circulación vertical, con intensas celdas de surgencia y de hundimiento de pequeña escala. La surgencia proporciona una fuente de macronutrientes y probablemente de hierro disuelto necesario para

sostener grandes floraciones de diatomeas durante la primavera (Carreto *et al.*, 2016). Aunque la surgencia de las aguas profundas, ricas en carbono, transferirían el carbono a la capa superior, el flujo de nutrientes ascendente asociado promueve el crecimiento del fitoplancton, lo que aumenta la absorción de carbono por procesos biológicos. Por lo tanto, la intensa circulación vertical cerca del borde del talud puede favorecer la absorción de carbono en la capa superficial en las celdas de surgencia y la transferencia de carbono a la capa inferior en las celdas de hundimiento.

El aumento de la pCO₂ oceánica superficial en invierno, tanto en RN como en RS (Figura 1.1 a y b), podría ser en parte debido a la remineralización del CO₂, que se ve reflejado como un aumento en la pCO₂ por EB para el mismo periodo (Figura 1.1 c y d). Este CO₂ podría llegar a la superficie mediante la mezcla vertical, que ocurre luego que la intensa estratificación de plataforma es destruida por el accionar del viento y por la convección asociada a la pérdida de calor hacia la atmósfera (Rivas y Piola, 2002). Debido a las escasas observaciones de la concentración de carbono (CT) en la capa profunda, no podemos estimar con precisión el impacto de la mezcla vertical. Aunque la pCO₂ superficial observada comienza a aumentar en enero en la RN (Figura 1.1a), las observaciones hidrográficas recolectadas en dicha región presentan una fuerte estratificación vertical en las zonas de plataforma media y exterior hasta finales de marzo (Bianchi *et al.*, 2009; Valla y Piola, 2015), lo que sugiere que el aumento de pCO₂ no es causada por la mezcla vertical en esa región.

El balance de CO₂ de la superficie casi neutral en invierno a lo largo del MP (Tablas 1.1 y 1.2) sugiere que la absorción de carbono que ocurre durante el resto del año se transfiere a los sedimentos sobre la plataforma, en acuerdo con las observaciones de Gómez *et al.* (2011), o se exporta al océano abierto. Las observaciones in-situ y altimétricas (Rivas y Rivas, 1997; Ruiz Etcheverry *et al.*, 2016) y los modelos numéricos (Palma *et al.*, 2008) indican que el caudal medio sobre la plataforma media y exterior es $\sim 0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en dirección NNE. Por otra parte, los análisis de masas de agua (Piola *et al.*, 2008), corrientes derivadas de altímetro (Strub *et al.*, 2015) y modelos realistas de alta resolución (Matano *et al.*, 2014) indican que la mayor parte de las aguas de plataforma originadas en el sur son exportadas fuera de la plataforma al norte de 38°S. Incluso a velocidades moderadas de $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, tardaría menos

de 6 meses para que las aguas de plataforma fueran advectadas 1500 km hacia el NNE y exportadas al océano profundo. Por lo tanto, es probable que al menos una fracción del carbono absorbido en el MP en primavera-verano sea exportada hacia el norte y descargada en alta mar antes del invierno siguiente. Por consiguiente, las aguas de la sub-termoclina, expuestas a la atmósfera cada invierno como resultado de la mezcla no presentan las altas concentraciones de carbono que se esperaría basadas en las altas tasas de absorción observadas en el MP durante el resto del año.

Por otro lado, el resultado obtenido en este capítulo sobre la fuerte contribución de la bomba biológica, están de acuerdo con Takahashi *et al.* (2002) que, utilizando una escasa cantidad de datos, observó que la fuerte absorción de CO₂ en el MP sería debida a la alta actividad biológica. Asimismo, las imágenes satelitales de los océanos del mundo indican que el MP es una de las áreas de mayor concentración de Chl-*a* (Lutz *et al.*, 2010). Experimentos numéricos biogeoquímicos indicaron que las aguas subsuperficiales del sureste del Pacífico son la fuente de nutrientes más importante para el Atlántico suroeste, particularmente a la plataforma meridional de la Patagonia (Song *et al.*, 2016). Estas aguas ricas en nutrientes podrían apoyar las floraciones de fitoplancton y la alta absorción neta de CO₂ resultando en el MP.

Aunque el efecto biológico desempeña un papel dominante en la pCO₂ en el MP, el ET domina en las variaciones de pCO₂ entre la costa y el FPM (Figura 1.2, Sección 2.1), donde además se observan aguas sobresaturadas en pCO₂ y O₂ (Sección 2.3) y la mayor emisión de CO₂ hacia la atmósfera (Sección 2.2), principalmente durante el verano y el otoño (Figura 1.4 a y b). La causa probable de esta elevada emisión de CO₂ es la baja Chl-*a* (entre 39-41°S), que a su vez se asocia a una estratificación vertical débil, como lo indica el parámetro crítico de Simpson ($\Phi < 50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 1.3), y un déficit de nitrato durante estas estaciones (Carreto *et al.*, 1995; Romero *et al.*, 2006; Marrari *et al.*, 2013).

Nuestros resultados indican que la actividad biológica domina en la distribución de los flujos de CO₂ en la RP. Desde la primavera hasta el otoño, la máxima absorción de CO₂ se observa a lo largo del frente de talud. La alta concentración de Chl-*a* es evidente en imágenes satelitales en áreas frontales (Romero *et al.*, 2006), principalmente en el talud (hasta 19.0 mg·m⁻³), asociada

con la mayor producción primaria neta integrada en la porción norte del frente de talud (García *et al.*, 2008; Lutz *et al.*, 2010; Segura *et al.*, 2013). La máxima absorción de CO₂ en la RP, en la región de Bahía Grande (~51°S) durante el período cálido (de Octubre a Mayo), corresponde a aguas que están moderadamente estratificadas. Estas intensas floraciones en el sur de la Patagonia están asociadas con una mayor biomasa de dinoflagelados autotróficos (Gómez *et al.*, 2011). En el sur de la Bahía Grande, la fuerte disminución de la abundancia de fitoplancton, coincide con la aparición de aguas costeras bien mezcladas (Sabatini *et al.*, 2000, 2012).

En el contexto global, el MP es un sumidero neto del CO₂ atmosférico tal como otras plataformas continentales, como por ejemplo el Mar del Norte (Thomas *et al.*, 2004; Prowe *et al.*, 2009), el Mar de Bering (Bates *et al.*, 2011), el Mar de Chukchi (Bates *et al.*, 2006; Evans *et al.*, 2015), Mar de China Oriental (Tsunogai *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2015), entre otros. En particular, nuestra estimación media anual de FCO₂ en el MP (-1.35 mol·m⁻²·año⁻¹) es similar a la reportada en el Mar del Norte (-1.64 mol·m⁻²·año⁻¹, Thomas *et al.*, 2004). El contraste entre la emisión de gases de CO₂ de las regiones bien mezcladas a lo largo de la franja costera, y la característica de absorción de CO₂ de las regiones estratificadas de plataforma media y exterior en el MP, se asemeja al contraste entre el norte y el sur del Mar del Norte. La captura neta de CO₂ en el norte estratificado del Mar del Norte es alta debido a la alta producción comunitaria neta en las aguas superficiales, mientras que en la región sur, permanentemente mezclada y dominada por una débil fuente neta de CO₂, el ciclo de pCO₂ en el mar del Norte parece estar controlado por las variaciones de temperatura (Prowe *et al.*, 2009). Los procesos biológicos también dominan la dinámica estacional del CO₂ en el Mar de Bering, pero la absorción de CO₂ estimada en 2008 fue de 157 TgC·año⁻¹ (Bates *et al.*, 2011), un orden de magnitud mayor que en el MP. Este sumidero de CO₂ es muy alto debido al retiro de hielo de finales de primavera a verano, lo que conduce a altos índices de producción comunitaria neta, particularmente dentro de la zona del "cinturón verde" de la plataforma del Mar de Bering (Mathis *et al.*, 2010).

Las bahías costeras del este de los Estados Unidos, que incluyen la *South-Atlantic Bight* (SAB) y *Mid-Atlantic Bight* (MAB), tienen algunas similitudes con

¹ Observar cambio de unidad respecto al resultado de las tablas 1.1 y 1.2

el MP: una estratificación estacional relativamente fuerte y un frente de talud con una corriente de borde oeste que influye en la productividad de la plataforma. El flujo medio anual de CO₂ estimado en este capítulo para la RC ($4.9 \pm 1.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, Tabla 1.1) es similar a los $3.3 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ estimados en la plataforma interior en el SAB (Jiang *et al.*, 2008), pero la captura de CO₂ en la RP ($-6.0 \pm 0.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, Tabla 1.1) es aproximadamente el doble del valor estimado las plataformas media y exterior del SAB. La diferencia en la captura de CO₂ entre RP del MP y SAB es posiblemente debida a la diferencia en ambos ecosistemas que están dominados por organismos autotróficos (Schloss *et al.*, 2007) y heterotróficos (Cai *et al.*, 2003), respectivamente. Además, en contraste con el SAB, que está bordeado por las aguas oligotróficas de la Corriente del Golfo, el MP está limitado por las aguas de la Corriente de Malvinas, de alto contenido de nutrientes y bajo contenido en clorofila (García *et al.*, 2008; Signorini *et al.*, 2009). Por otro lado, DeGrandpre *et al.*, (2002) encontraron que, como resultado del enfriamiento y calentamiento estacional, y debido a una asimetría en la distribución de la velocidad del viento, el MAB es un sumidero neto para el CO₂ atmosférico. En contraste con el MP, donde los flujos de CO₂ mar-atmósfera son controlados por el efecto biológico, en el MAB y el SAB los flujos de CO₂ parecen estar dominados por los efectos del cambio de temperatura (DeGrandpre *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2008).

Sobre la base de nuestras observaciones de pCO₂ y de las estimaciones de los flujos de CO₂, la RC es una fuente neta de CO₂ a la atmósfera ($4.9 \pm 1.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) mientras que RP es una región neta de absorción de CO₂ ($-6.0 \pm 0.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). Estas observaciones están de acuerdo con lo que se muestra para otros mares marginales. Efectivamente, en su síntesis de observaciones globales de pCO₂ en mares marginales, Chen y Borges, (2009) concluyeron que la mayoría de las plataformas en las regiones templadas y de latitudes altas están sub-saturadas con respecto al CO₂ atmosférico a lo largo del año y que las aguas cercanas a la costa son fuentes de CO₂ para la atmósfera.

4. Conclusiones

En este capítulo se analizó la variabilidad estacional y regional de los flujos de CO₂ en el Mar Patagónico (MP), utilizando datos de pCO₂ muestreados entre

los años 2000 y 2006. Basados en las condiciones hidrográficas de la región y en la variabilidad natural del pCO₂, el dominio fue subdividido en 4 subregiones: costera (RC), plataforma (RP), norte (RN) y sur (RS), destacando los siguientes resultados:

- La diferencia media entre los efectos térmicos y biológicos (ET y EB) en la pCO₂ del mar en el MP es de -43 μatm, indicando que la bomba biológica es el proceso dominante en los flujos de CO₂ del MP.
- En la RC el ET es el proceso dominante, mientras que en la RP domina el EB. La RC es una fuente de CO₂ para la atmósfera, con un flujo medio anual de 4.9 mmol·m⁻²·d⁻¹, que lleva a una emisión neta de 4 TgC·año⁻¹. Las mayores emisiones ocurren durante el verano y el otoño. Por otro lado, la RP presenta un fuerte sumidero de CO₂, con un flujo medio de -6.0 mmol·m⁻²·d⁻¹, equivalente a una captura neta de -20 TgC·año⁻¹. En la RP, la máxima captura ocurre durante la primavera.
- La RN, con un flujo medio anual de -6.4 mmol·m⁻²·d⁻¹ (-15 TgC·año⁻¹), presenta flujos variables estacionalmente, con FCO₂ de -3.2 mmol·m⁻²·d⁻¹ en verano y -10 mmol·m⁻²·d⁻¹ en primavera. La absorción de CO₂ disminuye sustancialmente en la RS, con un FCO₂ medio anual de -0.5 mmol·m⁻²·d⁻¹ (-1 TgC·año⁻¹). La mayor absorción de CO₂ en la RS ocurre durante el verano austral (-5.3 mmol·m⁻²·d⁻¹), mientras que en invierno y otoño el flujo es hacia la atmósfera. Las diferencias en la estratificación entre las regiones RN y RS y el desfase en el inicio de los florecimientos del fitoplancton en la RS respecto a la RN, debido a menor incidencia de la radiación solar, son las principales causas de los débiles flujos mar-atmósfera de CO₂ en la RS.

Capítulo 2 : AT y CT en el Atlántico Sudoccidental.

Tal como se presentó en el capítulo anterior, a partir de los datos disponibles de presión parcial de CO₂ en aguas superficiales, se realizó una estimación de los flujos de CO₂, lo que permitió estimar cuánto es intercambiado entre el mar y la atmósfera, y determinar si la zona es potencialmente una fuente o un sumidero de CO₂. En dicho capítulo se concluyó que el MP es en promedio un importante sumidero de CO₂, regulado principalmente por la bomba biológica.

En este capítulo se analizan otros dos importantes componentes del sistema de los carbonatos: carbono total (CT) y alcalinidad total (AT). Particularmente, el CT permite estimar la cantidad de carbono que es secuestrado por parte del océano, es decir, la cantidad de CO₂ extraído de la capa de superficie y llevado hacia las aguas profundas y parcialmente hacia los sedimentos. Parte del CO₂ que ingresa a la interface mar-atmósfera es de origen antrópico (Cant), inyectado en el medio ambiente como consecuencia de las actividades humanas. La penetración del CO₂ antropogénico en la columna de agua induce el segundo impacto en importancia relacionado con el cambio climático global: la acidificación oceánica (Doney *et al.*, 2009; Feely *et al.*, 2009). En este contexto, tanto el conocimiento de la variabilidad regional como así también la acumulación en toda la columna de agua de estos dos componentes claves del sistema de los carbonatos, CT y AT, es indispensable para separar la contribución del CO₂ natural de la componente antrópica. Otro aporte fundamental del conocimiento de estas dos variables es poder realizar la cuantificación del grado de acidificación oceánica, mediante la estimación y el análisis del pH y de los estados de saturación del carbonato de calcio en el mar (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}). Estos dos importantes procesos se presentan en profundidad en los capítulos 3 y 4 de esta tesis para el Atlántico Sudoccidental.

1. Introducción

Los mares marginales representan aproximadamente el 7% del total de la superficie oceánica. En ellos hay una intensa actividad biológica e importantes procesos físicos de mezcla, siendo de gran importancia en los ciclos biogeoquímicos del océano (Gattuso *et al.*, 1998). El rol de estas zonas

oceánicas dependerá del equilibrio entre la captura y regeneración de CO₂ en las aguas marinas superficiales, del transporte hacia el océano abierto y de la diversidad y abundancia de los ecosistemas de la región (Borges *et al.*, 2005; Ito *et al.*, 2005). En este contexto es importante entender los procesos que afectan las distribuciones del CT, también nombrado como carbono inorgánico disuelto (CID), y de la AT.

El CT está presente en el océano en las siguientes formas: dióxido de carbono (CO₂), ácido carbónico (H₂CO₃), carbonato (CO₃²⁻) y bicarbonato (HCO₃⁻). La mayor parte del CT está en las formas de bicarbonato (87.1%) y carbonato (10.5%) (Sarmiento y Gruber, 2006). La AT de una muestra de agua de mar es una forma de la relación de conservación de masa de un ion de hidrogeno ((Dickson *et al.*, 2007), ver Apéndice A). Diversos procesos físicos y biológicos afectan las distribuciones de CT y AT. Por ejemplo, en el proceso de la fotosíntesis la captación de CO₂ produce disminución en el CT del océano; la captura por procesos biológicos de amonio o nitratos provoca cambios en la AT; la formación o disolución de carbonato de calcio (CaCO₃) de organismos calcáreos, modifican CT y AT; el intercambio gaseoso de CO₂ cambia el contenido de las especies inorgánicas de carbono pero mantiene inalterable a la AT.

Hasta hoy son muy escasos los estudios realizados sobre el sistema de los carbonatos en el Océano Atlántico Sudoccidental. Orselli *et al.*, (2018), centran su trabajo en la estimación del carbono antropogénico en la región del frente de talud, y además analizan observaciones de AT y CT en esa región. Teniendo en cuenta el escaso conocimiento, uno de los objetivos de esta tesis fue establecer la línea de base del estado actual del sistema de los carbonatos en el Atlántico Sudoccidental. En este contexto, en este capítulo se estudia la variabilidad de la AT y el CT en 2 regiones geográficas bien definidas: por un lado, el Mar Patagónico (Sección 2.1) y, por otro, el sur de la plataforma de Brasil, plataforma de Uruguay y océano abierto adyacente (Sección 2.2). Para ambas regiones se realizaron distribuciones horizontales de los datos in-situ de CT y AT, y se analizaron los posibles factores que controlan dichas distribuciones. Identificar los mecanismos que controlan la variabilidad del CT y de la AT es indispensable para entender el ciclo completo del carbono en el océano, así como su acoplamiento con los ciclos biogeoquímicos de otros elementos (por ej. oxígeno, nutrientes o metales). A su vez, el conocimiento de

estos dos parámetros del sistema de los carbonatos es importante para poder identificar y comprender procesos asociados al aumento de CO₂ en el mar (por ej. acidificación marina, la capacidad de absorción de CO₂ en la columna de agua).

2. Resultados y discusión

2.1 Zona 1: Mar Patagónico

Para el análisis del sistema de los carbonatos se utilizaron datos obtenidos durante las campañas ARGAU 2 a 5 (2002-2005) y GEF 1 a 3 (2005-2006) en el MP (ver Datos y Métodos). Se cuenta con un total de 2577 datos de AT y CT (Figura 2.1), 2250 correspondientes a superficie y, el resto muestreados a distintas profundidades en las estaciones CTD de las campañas GEF. Además, se cuenta con datos de oxígeno disuelto (O₂), clorofila, nutrientes (nitratos, silicatos y fosfatos), datos hidrográficos superficiales (TSM y SSM) tomados a lo largo de todas las transectas y 219 estaciones CTD de alta resolución (Sección 1.1, Datos y Métodos).

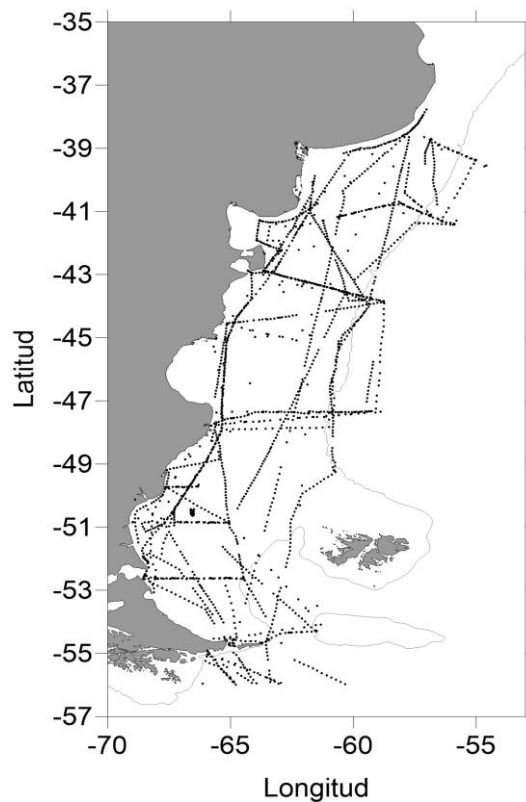


Figura 2.1: Posición de los datos del par AT-CT obtenidos durante las campañas ARGAU y GEF en el periodo 2002-2006, en la región del MP.

2.1.1 Distribuciones superficiales de AT y CT

En la distribución superficial de AT (Figura 2.2) se observa un amplio rango de variabilidad (2150 - 2300 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Tabla 2.1:), con mínimos en la zona de Bahía Grande (< 2200 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), rasgo que se observa hasta $\sim 45^\circ\text{S}$. Estos bajos valores se encuentran asociados a las aguas de baja salinidad (SSM < 33.4) de la región (Figura 2.3), que corresponden al Agua del Estrecho de Magallanes. Por otro lado, los máximos valores de AT (> 2260 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) se observan a lo largo del límite exterior del borde del talud de todo el dominio estudiado, que corresponden a las aguas de la Corriente de Malvinas (CM), caracterizada por SSM > 33.9 (Figura 2.3). Los valores intermedios de AT, entre 2200 y 2260 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, están asociados al Agua Sub-Antártica de Plataforma (ASAP), con salinidad de entre 33.4 y 33.9. De esta manera se puede observar una estrecha relación entre las distribuciones de AT (Figura 2.2) y de la SSM (Figura 2.3).

Tabla 2.1: Valores medios por área estacionales y anuales de CT y AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) con sus respectivos errores estándar².

	CT			AT		
	Media $\pm \epsilon$	Máximo	Mínimo	Media $\pm \epsilon$	Máximo	Mínimo
Verano	2015 \pm 2	2113	1893	2243 \pm 2	2310	2132
Otoño	2026 \pm 3	2133	1970	2233 \pm 2	2299	2141
Invierno	2061 \pm 2	2111	1943	2238 \pm 2	2305	2142
Primavera	2053 \pm 3	2215	1873	2240 \pm 2	2303	2167
Anual	2040 \pm 3			2239 \pm 2		

Tanto en las distribuciones superficiales de AT como en sus valores medios (Tabla 2.1, Figura 2.2), la variabilidad estacional es baja respecto a la variabilidad regional presentando un valor medio anual de $2239 \pm 2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sin embargo, se observa en la zona de El Rincón cierta variabilidad estacional, con un mínimo absoluto de AT $\sim 2150 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en invierno (Figura 2.2c) y máximo en otoño (AT $\sim 2300 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Figura 2.2d). Dicha variabilidad se podría asociar a cambios en los regímenes oceanográficos de la zona de El Rincón, principalmente debidos a la salinidad, relacionados con la descarga de las aguas diluidas de los ríos Colorado y Negro, como también por el ingreso

² Error estándar: $\epsilon = Z \cdot \sigma / \sqrt{N}$, donde $Z = 3$ para un nivel de significancia de 99.73, σ es la desviación estándar de la muestra y N es la cantidad de datos utilizado.

de las aguas de mayor salinidad advectadas desde el Golfo San Matías (Guerrero y Piola, 1997; Lucas *et al.*, 2005).

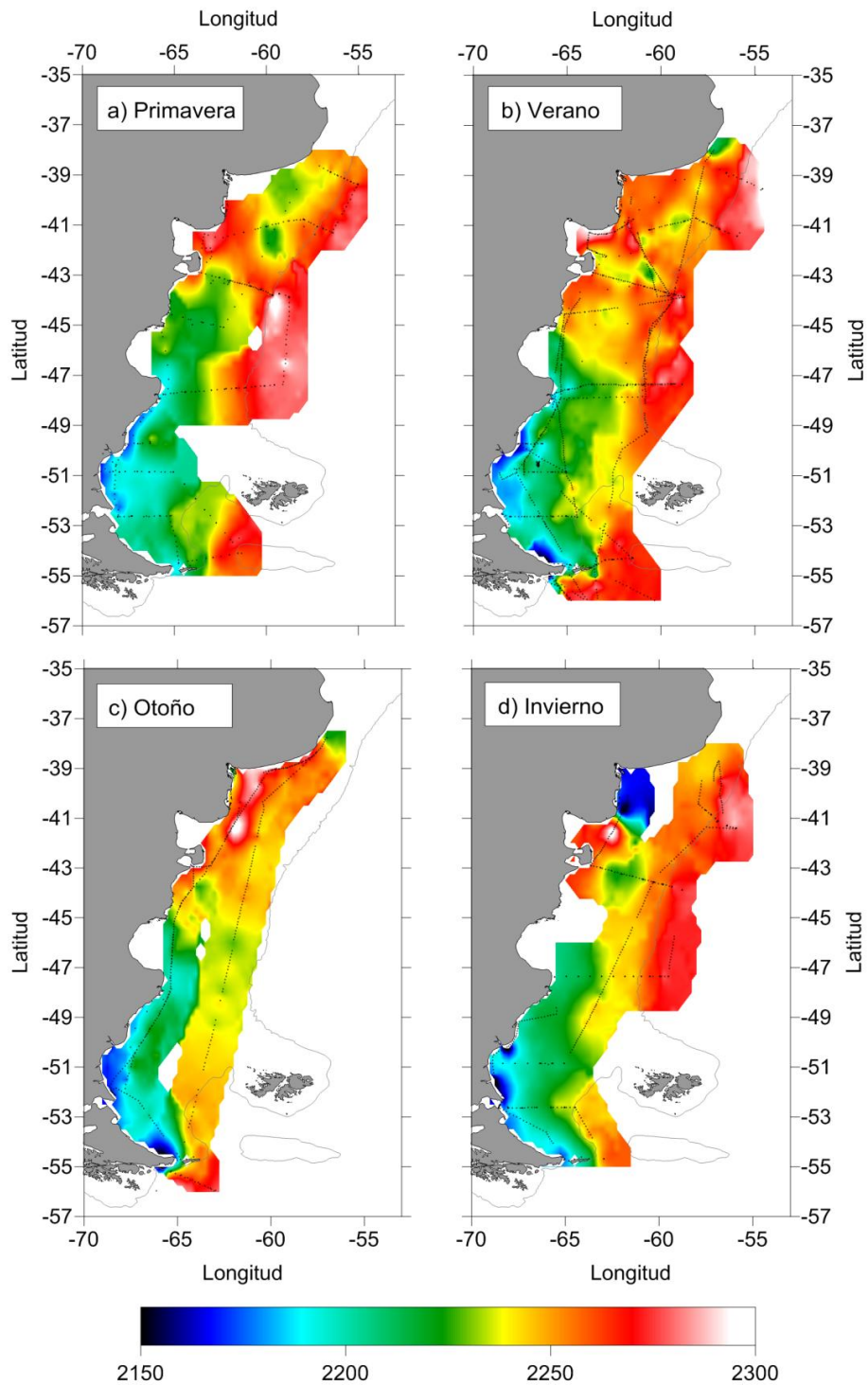


Figura 2.2: Distribución estacional superficial de AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en el MP para el período 2002 - 2006, obtenidos con los datos de las campañas ARGAU y GEF (Figura 2.1).

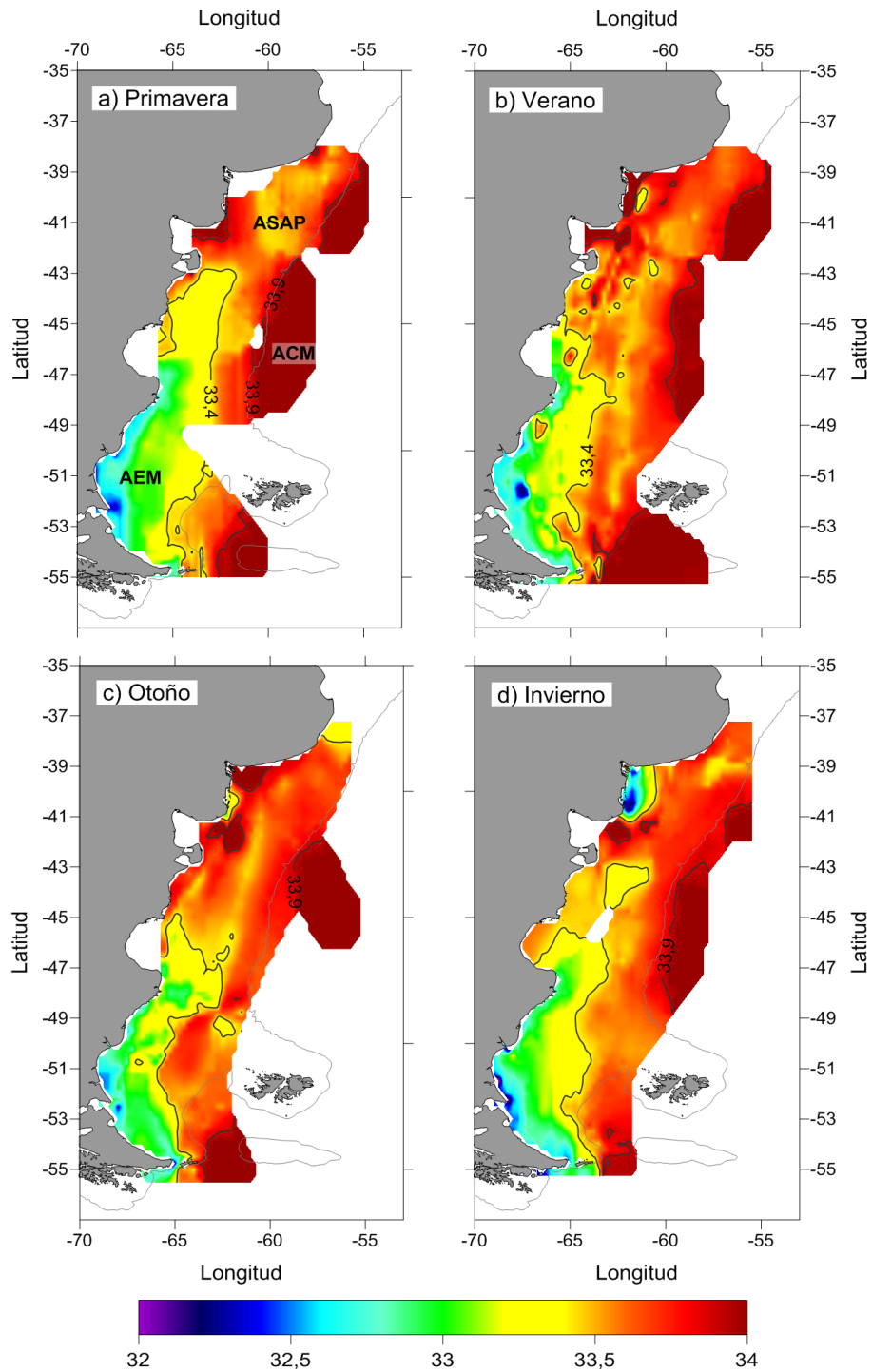


Figura 2.3: Distribución estacional de salinidad superficial del mar (SSM), obtenidos con datos de las mismas transectas de Figura 2.2. Se incluyen los contornos de SSM 33.4 y 33.9, que marcan los límites superficiales de las masas de agua: Agua del Estrecho de Magallanes (AEM), Agua Sub-Antártica de Plataforma (ASAP) y Agua de la Corriente de Malvinas (ACM).

El MP tiene un valor medio anual de CT de $2040 \pm 3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 2.1), con altos valores medios para invierno y primavera (2061 y $2053 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

respectivamente), mientras que en verano su concentración es mínima ($2015 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Las distribuciones superficiales de CT muestran variabilidad estacional y regional (Figura 2.4). La mayor variación regional se observa durante la primavera, con valores de entre 1873 y $2215 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, mientras que en otoño la variabilidad es menor, con CT entre 1970 y $2133 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 2.1). En general, el CT (Figura 2.4) presenta altos valores en la región oriental por fuera del talud ($> 2025 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), ocurriendo el máximo en la primavera ($2215 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Figura 2.4a). Si bien en otoño hay menor cobertura espacial de datos, la distribución obtenida (Figura 2.4c) muestra un patrón similar al observado en verano (Figura 2.4b). Para ambos periodos el ASAP presenta valores de entre 1950 y $2025 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, mientras que en invierno y primavera el CT supera los $2050 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La zona de Bahía Grande, presenta bajos valores de CT ($< 2000 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en primavera y verano (Figura 2.4 a y b), que podrían ser atribuidos a una intensa actividad biológica, reflejada en altas concentraciones de Chl-*a* (Figura 2.5 a y b). Esta misma relación se presenta en la región de plataforma media, entre 46 y 39°S durante la primavera, con bajas concentraciones de CT (1900 a $2000 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Figura 2.4a), y concentraciones de Chl-*a* relativamente altas ($> 3 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 2.5a).

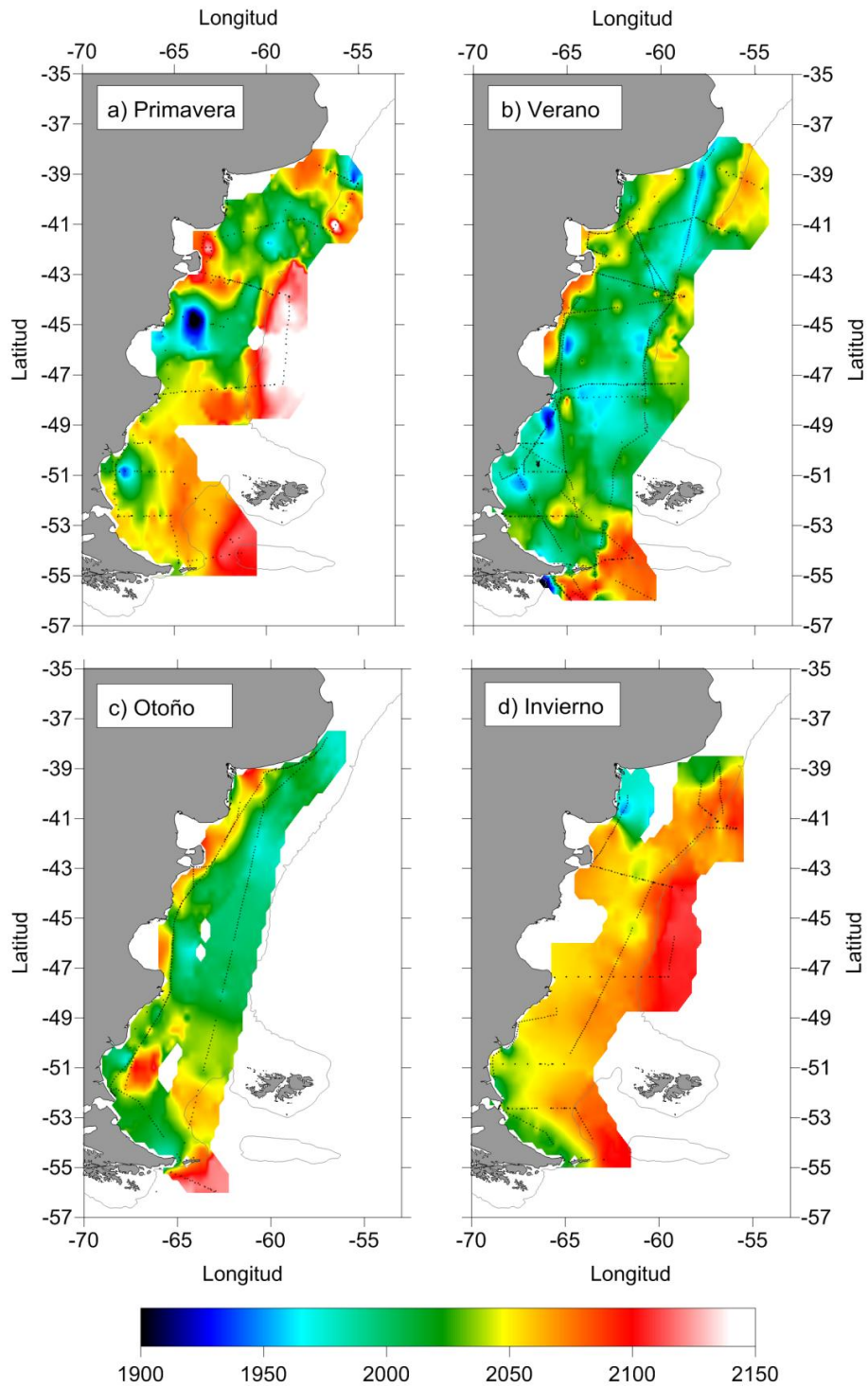


Figura 2.4: Distribuciones superficiales de CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en el MP, obtenido a partir de las mismas transectas que en Figura 2.2 (Figura 2.1).

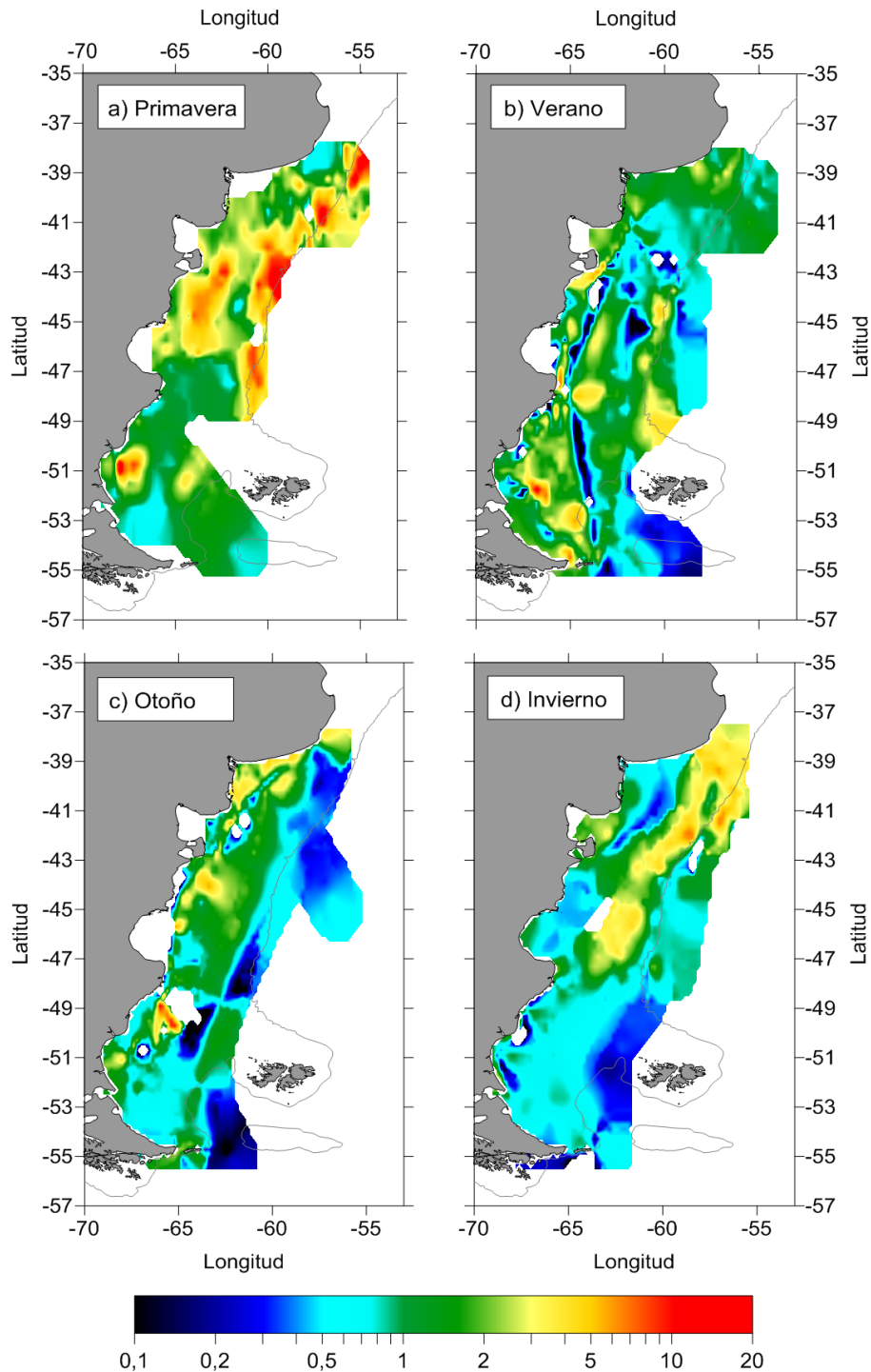


Figura 2.5: Distribuciones superficiales de Clorofila-a ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) en el MP obtenidas a partir de datos muestreados durante las campañas ARGAU y GEF. La paleta de colores se encuentra en escala logarítmica.

2.1.2 Relación AT-S y CT-S

La relación AT-S y CT-S permite entender los procesos que afectan la distribución de esas variables. De esta manera, se presentan los diagramas AT vs S y CT vs S para el Mar Patagónico (Figura 2.6). La AT presenta una

relación lineal con la S ($R^2 = 0.91$, Figura 2.6a), indicando un comportamiento cercano al conservativo, cumpliendo con la relación esperada entre la alcalinidad y salinidad, ya que la misma está marcada por una linealidad (Takahashi *et al.*, 2014). Aquellos puntos que se alejan de la relación lineal AT-S, se deberían a procesos biogeoquímicos, tales como la precipitación y disolución de carbonato de calcio (CaCO_3), estos se evalúan en la Sección 2.1.5 de este capítulo. La linealidad entre AT y S se mantiene durante todas las estaciones del año (Figura 2.6c), con un cambio en la pendiente de la relación AT-S en otoño (~ 1.13 veces mayor) respecto a las otras estaciones (Tabla 2.2), este cambio es estadísticamente significativo con un nivel de significancia $\alpha = 0.01$ (prueba t-Student). Adicionalmente, la relación AT-S se mantiene en las regiones del MP (Figura 2.6a), con pendiente de entre 67 a 72 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 2.2), lo que sugiere una baja variabilidad regional. Por otro lado, cuando se separan los datos entre la capa superficial (dentro de la capa de mezcla) y la capa profunda (Figura 2.6e), es posible observar que el grado de correlación de AT-S es un poco mayor para la capa profunda ($R^2 = 0.94$) que para la superficial ($R^2 = 0.91$). Esta mejora en el nivel de correlación podría estar atribuida a la diferencia en la cantidad de datos estudiados, que en el caso de la capa profunda es significativamente menor ($N = 300$).

Contrariamente, la relación CT-S no es lineal (Figura 2.6b), indicando que tiene un comportamiento no conservativo respecto a la mezcla (Libes, 2009). Además, la relación CT-S presenta cierta variación estacional (Figura 2.6d), observándose en el invierno la correlación más alta, con $R^2 = 0.64$ (Tabla 2.2), indicando un comportamiento cercano a un sistema conservativo. En el resto del año no se registra relación significativa entre CT y S. Esta baja correlación, indicaría que una importante fracción del CT observado no es necesariamente producida por procesos de mezcla de las masas de agua, sino que hay intenso consumo y producción de CT a partir de otros procesos. Esto motivó a calcular y separar la fracción de las variaciones de CT debidas a procesos físicos de la debida a la actividad biológica que se presentarán en la sección 0.

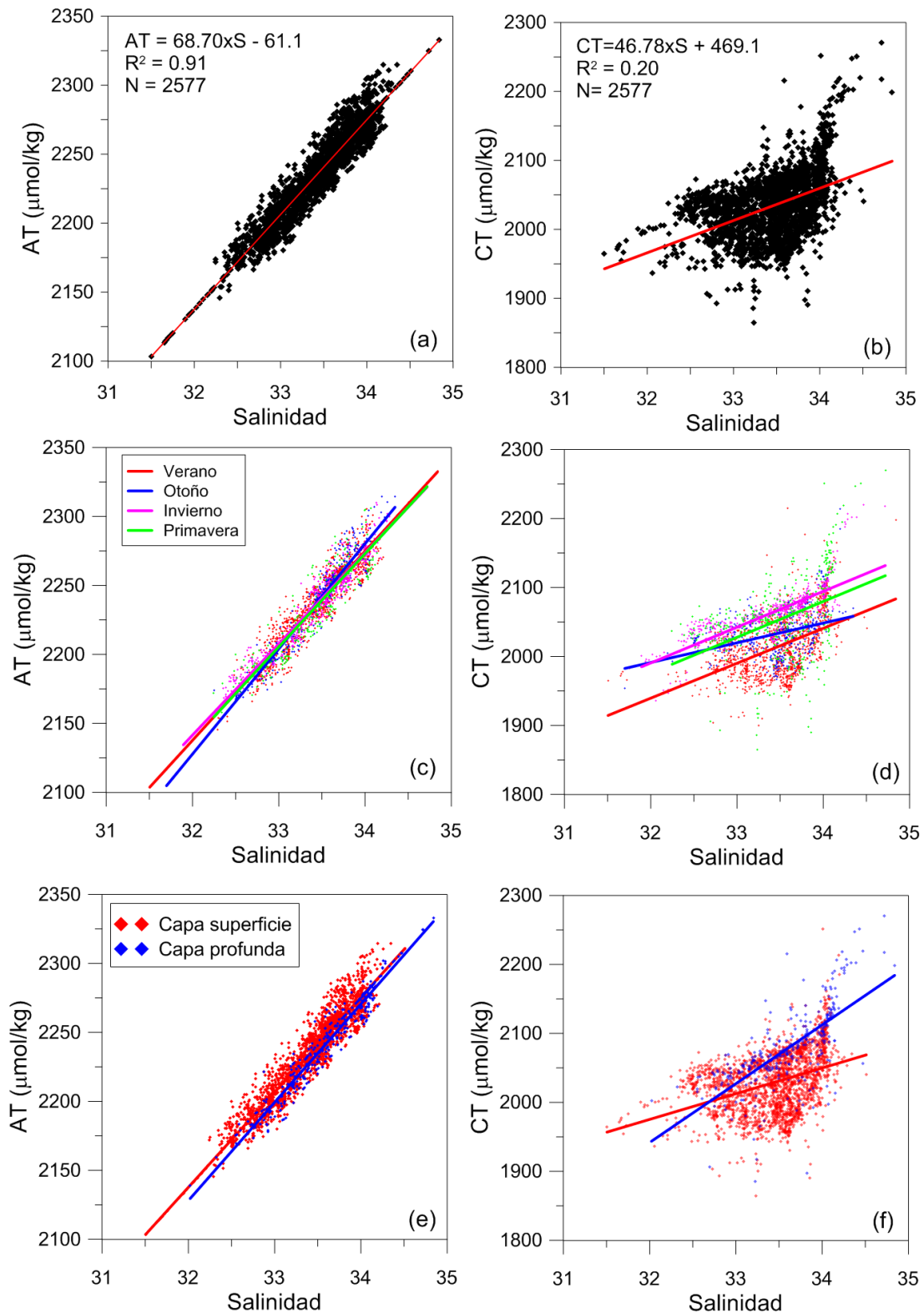


Figura 2.6: Diagramas AT vs S y CT vs S, los puntos corresponden a los datos observados y las rectas corresponden al ajuste lineal (ver Tabla 2.2). (a) y (b) para todos los datos de la región del Mar Patagónico, (c) y (d) datos separados estacionalmente, verano en rojo, otoño en azul, invierno en magenta y primavera en verde. (e) y (f) diagramas discriminando entre la capa superficial (recta y puntos rojos) y profunda (recta y puntos azules), considerando como límite entre ambas a la profundidad de la capa de mezcla.

Capítulo 2: AT y CT en el Atlántico Sudoccidental

Tabla 2.2: Relaciones lineales anual, estacional y regional para AT-S y CT-S. Se detallan los estadísticos error estándar de la pendiente (SEa), p-valor de la regresión, error cuadrático medio (RMSE) y coeficiente de correlación (R^2).

	N	AT vs S					CT vs S				
		Regresión	SEa	p-Valor	RMSE	R^2	Regresión	SEa	p-Valor	RMSE	R^2
Anual											
Región total	2577	68.7xS - 61.1	0.4	0	9.6	0.91	46.78xS + 469.05	1.87	4x10 ⁻¹²⁴	42.4	0.20
Estacional											
Verano	1189	68.5xS - 54.86	0.7	0	10.0	0.89	50.86xS + 319.34	2.6	1x10 ⁻⁷⁵	36.5	0.24
Otoño	422	76.2xS - 311.61	1.0	0	8.9	0.93	28.58xS + 1076.8	3.6	1x10 ⁻¹⁴	31.3	0.13
Invierno	541	66.1xS + 25.64	0.7	0	8.1	0.95	51.94xS + 328.75	1.7	1x10 ⁻¹²²	20.3	0.64
Primavera	425	67.6xS - 24.62	1.1	0	10.1	0.91	51.96xS + 313.37	5.6	7x10 ⁻¹⁹	53.1	0.17
Por capas											
Superficie	2325	69.0xS - 68.78	0.5	0	9.6	0.91	37.25xS + 783.3	1.9	7x10 ⁻⁸³	39.2	0.15
Profunda	300	71.2xS - 151.29	1.0	0	8.3	0.94	85.32xS - 788.35	5.1	2x10 ⁻⁴⁵	41.4	0.49
Regional											
Costera	534	72.1xS - 170.9	0.7	0	9.9	0.95	19.74xS - 1375.92	2.3	4x10 ⁻¹⁷	30.8	0.12
Plataforma	2036	68.3xS - 49.35	0.5	0	9.2	0.89	68.24xS - 252.56	2.5	3x10 ⁻¹³⁸	43.2	0.27
Norte	1301	67.2xS - 6.25	0.9	0	9.4	0.81	78.36xS - 601.72	4.1	7x10 ⁻⁷²	43.1	0.22
Sur	1279	69.9xS + 62.39	0.5	0	8.9	0.93	49.43xS + 388.96	2.3	1x10 ⁻⁹¹	38.9	0.27

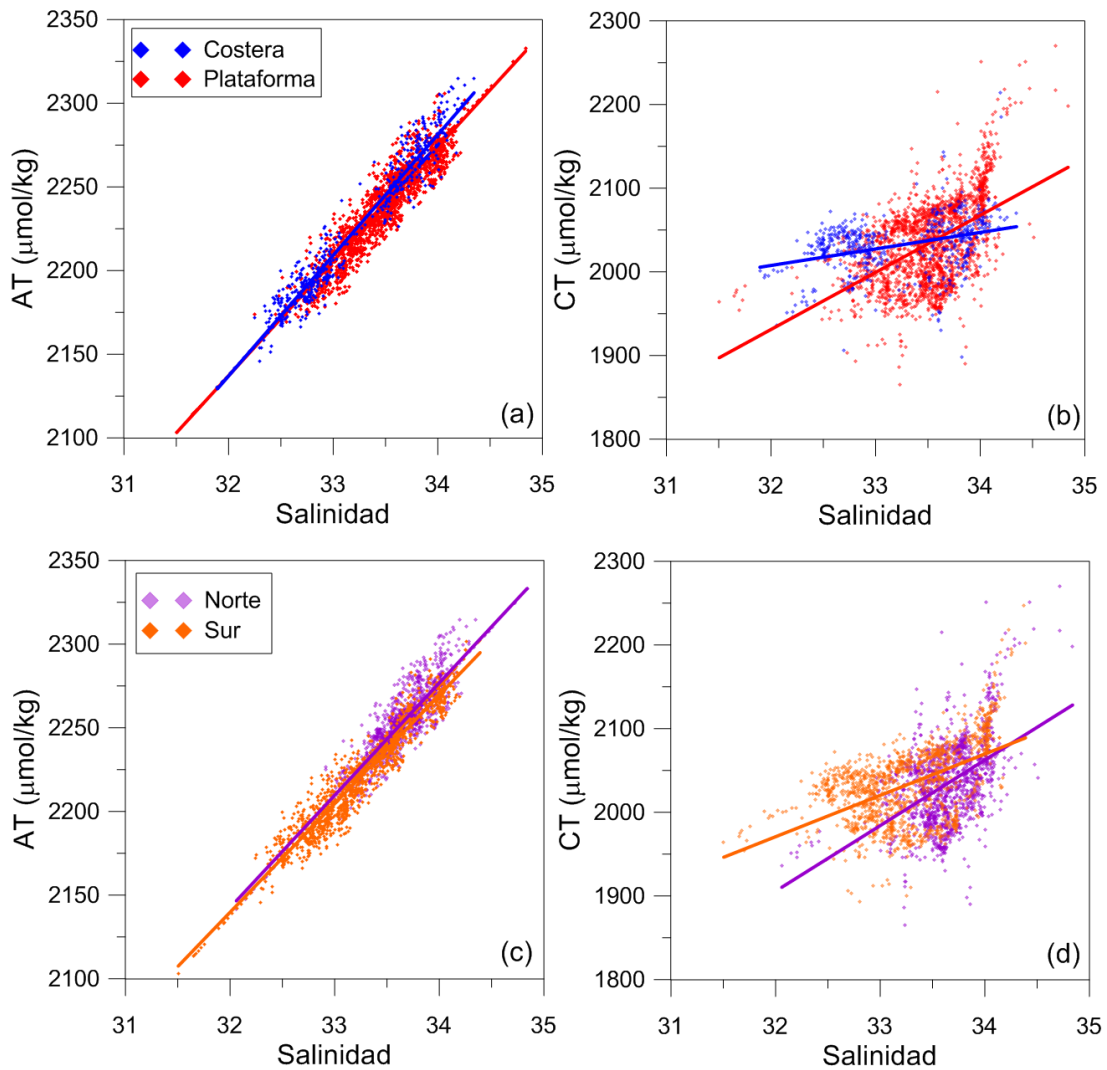


Figura 2.7: Diagramas (a y c) AT vs S y (b y d) CT vs S para las regiones costera (recta y puntos azules), plataforma (recta y puntos rojos), norte (recta y puntos magenta) y sur (recta y puntos naranja). Las ecuaciones de las rectas de ajuste se presentan en la Tabla 2.2.

2.1.3 Masas de agua y modelo de mezcla

De acuerdo a la literatura (ej. Guerrero y Piola 1997), la baja variabilidad estacional en la salinidad permite definir 4 masas de agua en el Mar Patagónico: Agua del Estrecho de Magallanes (AEM, $S < 33.4$), Agua Sub-Antártica de Plataforma (ASAP, $33.4 < S < 33.9$), Agua de la Corriente de Malvinas (ACM, $S > 33.9$) y el agua del Golfo San Matías, caracterizada por un máximo relativo de salinidad (Scasso y Piola, 1988). Como no se cuenta con datos de AT y CT en la región del Golfo San Matías, no se hará referencia a ella. En la climatología de salinidad superficial (Figura 2.3) y en el diagrama

T-S (temperatura vs. salinidad, Figura 2.8) se distinguen dichas masas de agua. El ACM tiene rango de temperatura variable producto de la estacionalidad (2 - 20 °C en marzo a 1-8 °C en septiembre), el AEM posee temperaturas relativamente bajas (< 10 °C). Las bajas temperaturas del AEM se deben a la influencia de las aguas provenientes del estrecho de Magallanes y de los canales fueguinos, y las ASAP poseen características intermedias entre las otras dos masas de agua (Bianchi *et al.*, 1982; Guerrero y Piola, 1997).

Teniendo en cuenta las diferentes características de las masas de agua, se definen tres Aguas Tipo (Figura 2.8). La Tabla 2.3 presenta los valores de T y S que caracterizan a cada masa de agua junto con los valores de CT, AT y O₂ correspondientes.

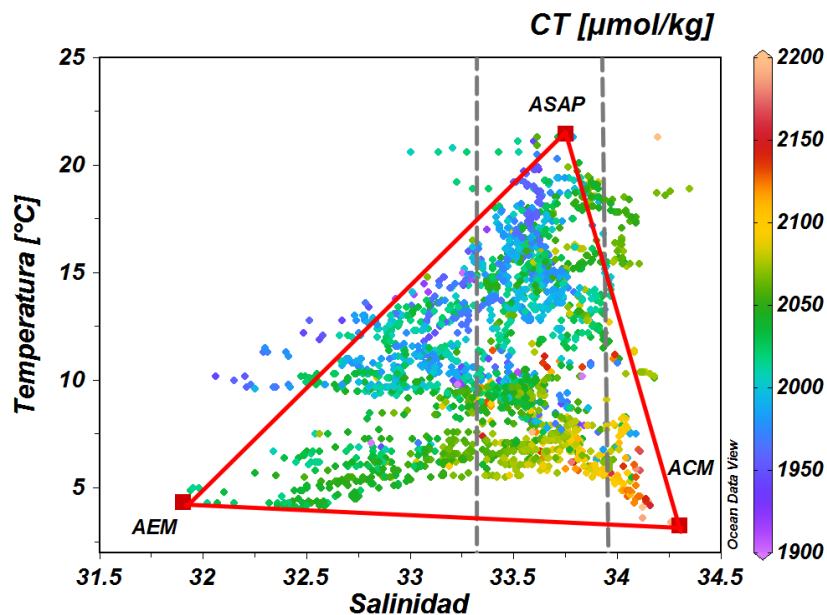


Figura 2.8: Diagrama T-S del Mar Patagónico, los cuadrados rojos marcan los Agua Tipo característicos de cada masa de agua. Las líneas punteadas grises marcan el límite entre las masas de agua. En colores se representan las concentraciones de CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Las características termohalinas de cada miembro final se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Características de cada una de las aguas tipo representativas de cada masa de agua. El R² representa la varianza explicada por el método de cada una de las variables.

Masa de agua	S	T (°C)	CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	O ₂ ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
CM	34.47	2.62	2219.6	2307.4	195.2
ASAP	33.71	20.3	1972.6	2271.7	228.9
EM	32.02	4.3	2002.6	2138.9	324.7
R ²			0.53	0.92	0.77

Para estimar las contribuciones de las masas de agua en CT y AT, se utilizó la metodología que determina la mezcla (ver Sección 6.7 de Datos y Métodos), y se estima la cantidad de AT, CT y O₂, que se obtendría producto de la mezcla (AT_{mix}, CT_{mix} y O_{2mix}). Como se vio en el punto anterior (Sección 2.1.2), la AT tiene un comportamiento conservativo con la mezcla. Por tal motivo, fue calculada la AT_{mix} a fin de utilizarla como validación del método de mezcla en la región de estudio. Se obtuvo que los procesos de mezcla explicarían alrededor del 92% de la variabilidad de AT (Figura 2.9a y Tabla 2.3), lo que sería un indicativo de que la metodología funciona apropiadamente en el MP. Con respecto al CT, se obtuvo que el CT_{mix} explica solo el 53% de la variabilidad observada (Figura 2.9b).

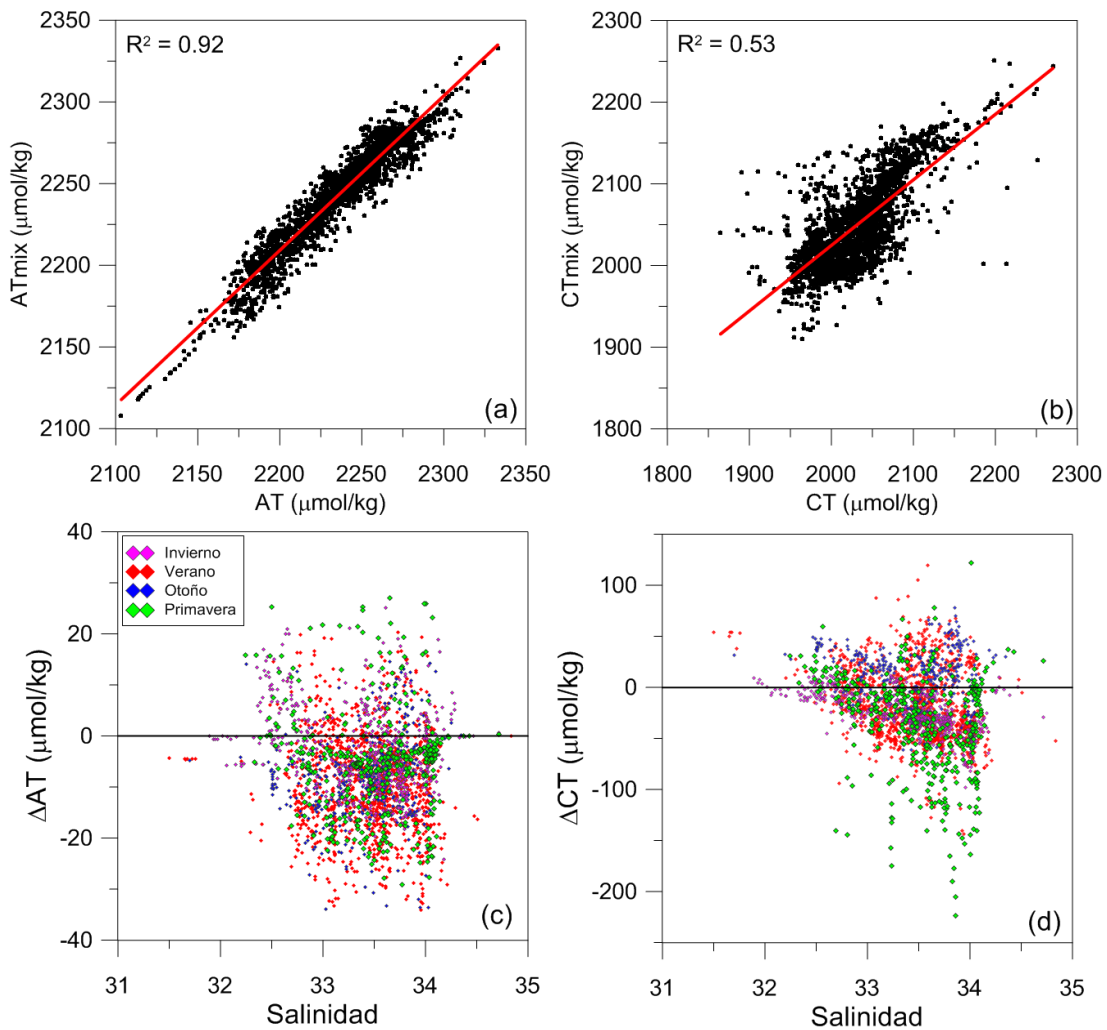


Figura 2.9: (a y b) Diagramas de AT y CT estimados con el modelo de mezcla (AT_{mix} y CT_{mix} respectivamente) en función de los valores de AT y el CT observados para el MP. (c y d) Diagramas de los residuales de AT y CT (ΔAT y ΔCT) en función de la salinidad. En colores se discriminan las distintas estaciones del año.

Los residuales entre la cantidad observada de CT, O₂ y AT, con el valor determinado con el modelo de mezcla (CT_{mix}, O_{2mix} y AT_{mix}), representan la contribución por procesos biogeoquímicos, que nombraremos como Δ CT, Δ AT y Δ O₂. Los residuales de AT y CT son presentados en la Figura 2.9 (c y d) en función de la salinidad. De esta manera, por ejemplo para CT, es posible expresar:

$$CT = CT_{mix} + \Delta CT \quad (2.1)$$

Para poder comprender cuáles son los procesos biogeoquímicos que afectan al CT y AT, se complementa el estudio con la determinación de Δ CT, Δ AT y Δ O₂, los cuales serán analizados en las secciones 2.1.4 y 2.1.5.

2.1.4 Análisis de Δ CT

Los resultados del residual de CT (Δ CT) muestran que el 70% de los datos tienen Δ CT negativos y el 30% restante es positivo (Figura 2.9d). En la distribución superficial de Δ CT (Figura 2.10), se puede observar que los Δ CT positivos ocurren principalmente en verano y otoño en la región costera. La distribución superficial de Δ O₂ permite observar, durante estas mismas estaciones, que hay algunas áreas en la región costera en donde el Δ O₂ es negativo (verano y otoño, Figura 2.11 b y c). Esto indica una anti-correlación entre Δ CT y Δ O₂ en la zona mezclada de los frentes de marea. Esta situación podría ser debida al aporte de las aguas del fondo, ricas en CO₂ y con menor O₂, causada por la mezcla vertical por la marea, así como también a la resuspensión de detritos, incluyendo materia orgánica en descomposición en donde prevalece la degradación bacteriana, proceso en el cual ocurre consumo de oxígeno y liberación de CO₂ por respiración. En acuerdo con la intensa emisión de CO₂ hacia la atmósfera que se evaluó para esta región en los mismos períodos (Capítulo 1, Sección 2.2.1).

Durante el período de primavera (octubre de 2005, Figura 2.10a), se observa principalmente consumo de CO₂ en la región de plataforma (Δ CT < 0), siendo en promedio un ~60% mayor en el sector al norte de 47°S respecto al sur de dicha latitud. Por otro lado, en algunos sectores de la región costera, como en la costa de Bahía Grande y alrededor de Península Valdés, también en primavera, se observa producción de CO₂ (Δ CT > 0). Con respecto al Δ O₂

(Figura 2.11), existe una predominancia de los valores positivos, marcando una actividad biológica activa. En primavera, el ΔO_2 medio en el norte es mayor que al sur (Figura 2.11a), que en concordancia con lo observado para ΔCT , permite deducir que la bomba biológica es más intensa en el norte que en el sur durante la primavera.

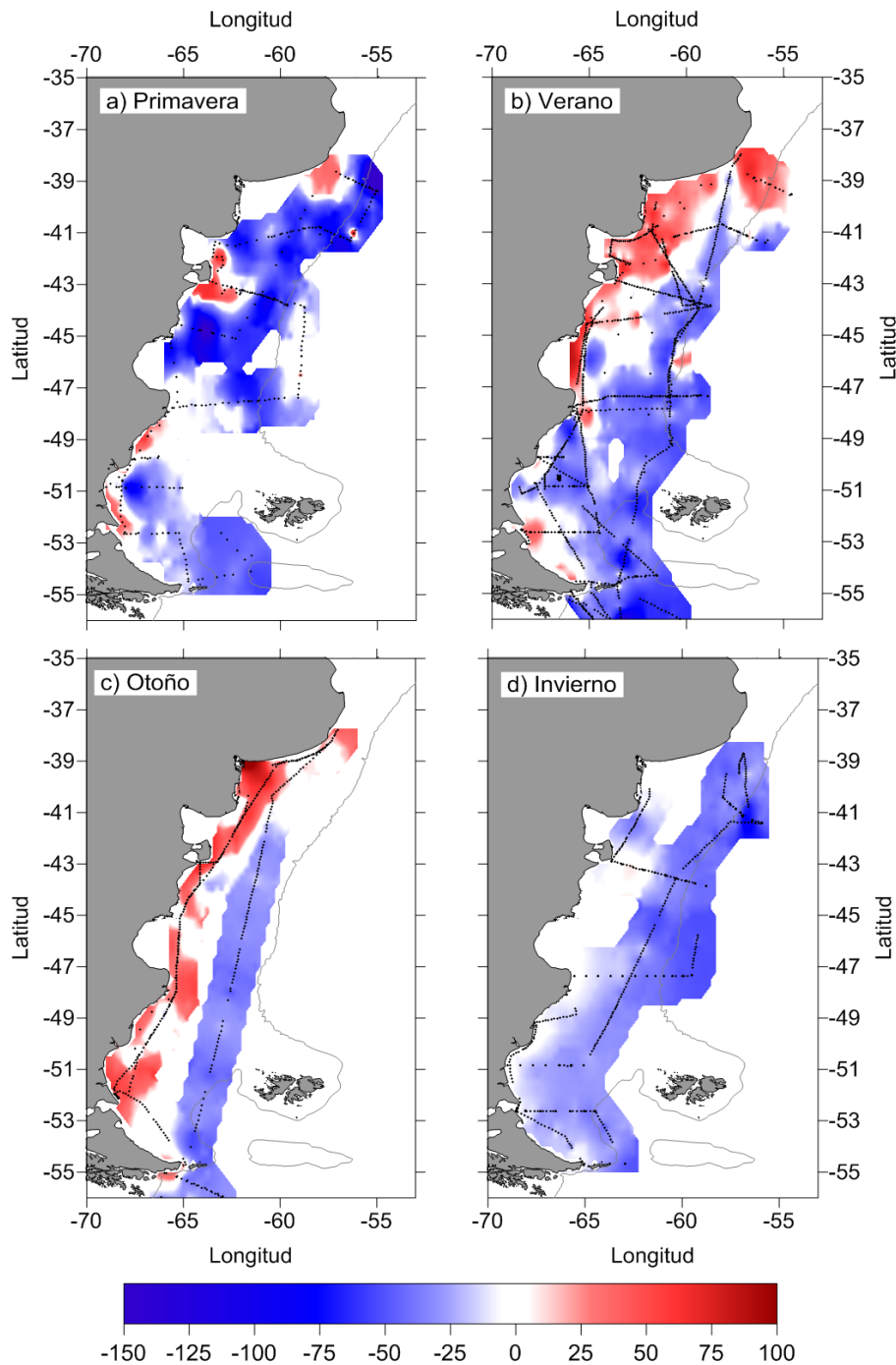


Figura 2.10: Distribuciones superficiales de ΔCT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

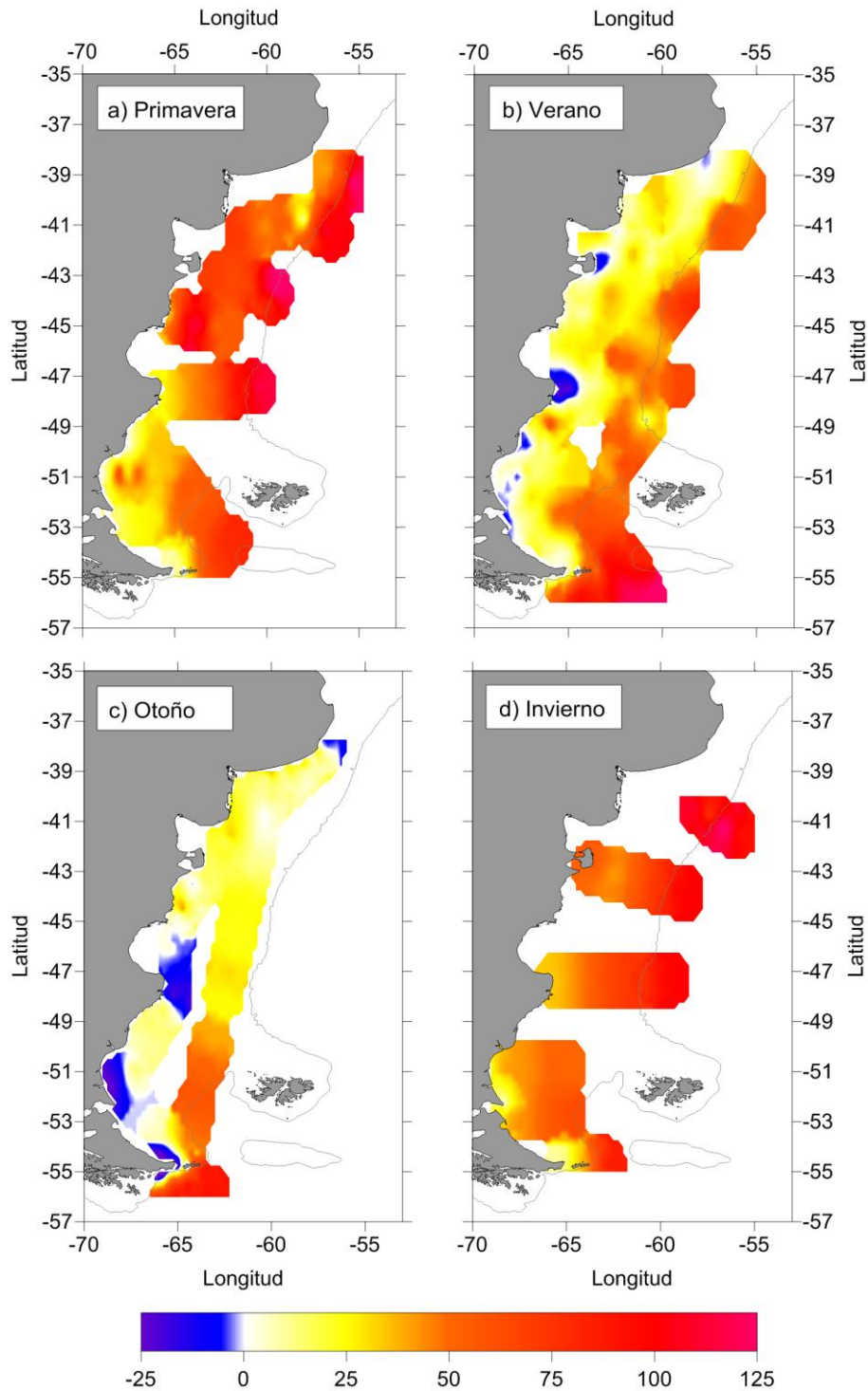


Figura 2.11: Distribución superficial de ΔO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

En el verano el patrón norte-sur es inverso (Figura 2.10b), marcado por un intenso consumo en la región sur. En invierno (Figura 2.10d), el ΔCT es predominantemente negativo, con un valor medio de $-28.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y su intensidad disminuye en más de 50% respecto al resto del año. Esto sería un indicativo de que durante el invierno, en la capa superficial, el CT está más

influenciado por los procesos de mezcla, lo que es consistente con la mayor correlación lineal observada entre CT y S respecto al resto del año ($R^2 = 0.64$, Figura 2.6d).

La Figura 2.12 muestra las distribuciones medias de ΔCT de la capa profunda, que abarca desde la base de la capa de mezcla³ hasta el fondo. En primavera (Figura 2.12a), se observa un consumo activo de CO_2 en la mayor parte del MP, siendo más intenso en la región de plataforma al norte de $42^\circ S$, con $\Delta CT < -75 \mu mol \cdot kg^{-1}$. En verano, en la región entre la costa y la plataforma media, entre 41 y $46^\circ S$ (Figura 2.12b), los ΔCT son altamente positivos (hasta $90 \mu mol \cdot kg^{-1}$), indicando producción neta e intensa de CO_2 . En los perfiles verticales correspondientes a esta región y período, en particular, en las estaciones n°59 y 70 (Figura 2.13 a y b), en la capa profunda, además de tener ΔCT positivos, los ΔO_2 correspondientes son negativos, indicando una dominancia de procesos de remineralización o respiración.

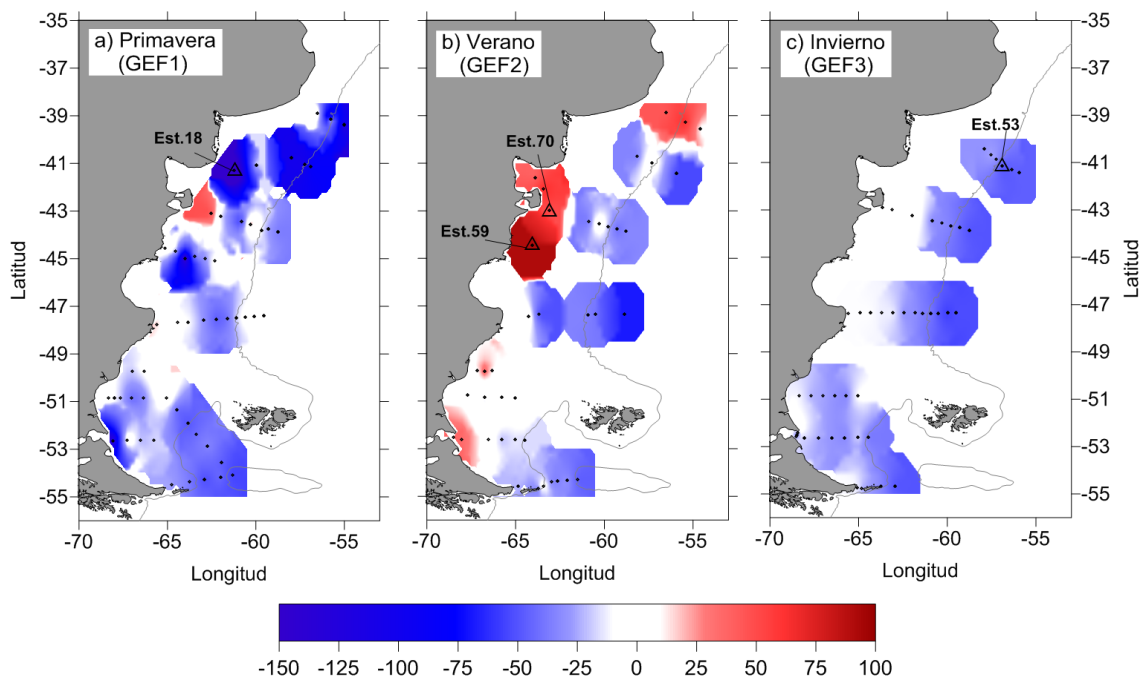


Figura 2.12: Distribuciones estacionales medias de ΔCT ($\mu mol \cdot kg^{-1}$) de la capa profunda para a) primavera (septiembre 2005), b) verano (marzo 2006) y c) invierno (octubre 2006). Se marcan la posición de las estaciones cuyos perfiles verticales son presentados en la Figura 2.13.

³ Profundidad de la capa de mezcla media estimada = 30 ± 5 m

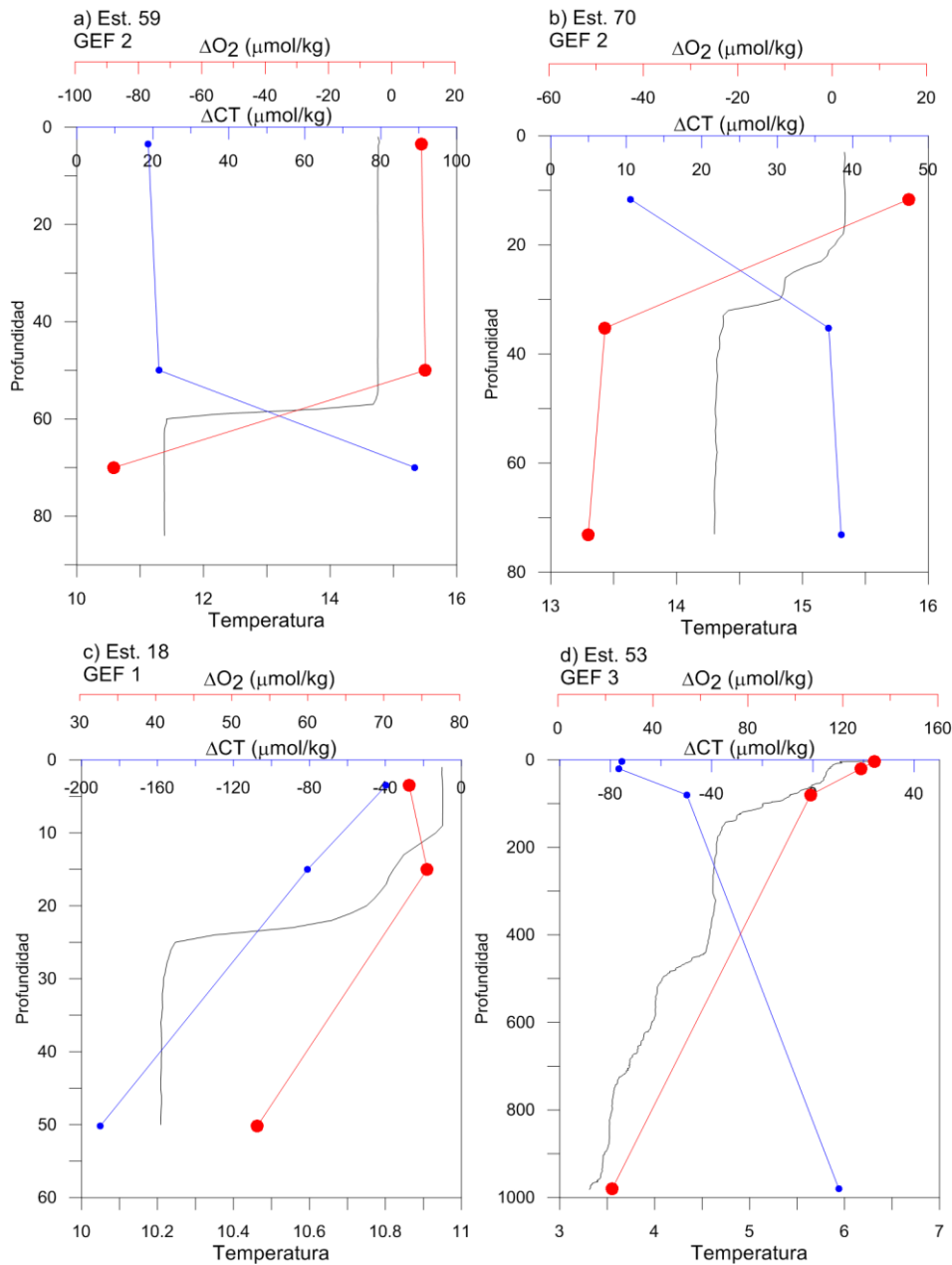


Figura 2.13: Perfiles verticales de Temperatura de CTD (negro), ΔCT (azul) y ΔO_2 (rojo) de las estaciones 59 y 70 de GEF2 (a y b), 18 de GEF1 (c) y 53 de GEF3 (d).

Siguiendo el trabajo de Paulmier *et al.* (2011), se realizó un diagrama ΔCT vs ΔO_2 (Figura 2.14) que permite identificar cuáles son los procesos que dominan en dichos parámetros. En el cuadrante I ($\Delta CT > 0$ y $\Delta O_2 < 0$) dominaría el proceso de remineralización y respiración. En dicho cuadrante se observan datos en verano y en otoño (Figura 2.14 a y b). Los perfiles verticales de ΔCT y ΔO_2 de las estaciones CTD 59 y 70 correspondientes a GEF2 (Figura 2.13), indican claramente que los datos cuya relación $\Delta CT/\Delta O_2$ los ubica en el

cuadrante I, se encuentran por debajo de la termoclina y aquellos que están por encima de la capa de mezcla corresponden al cuadrante II.

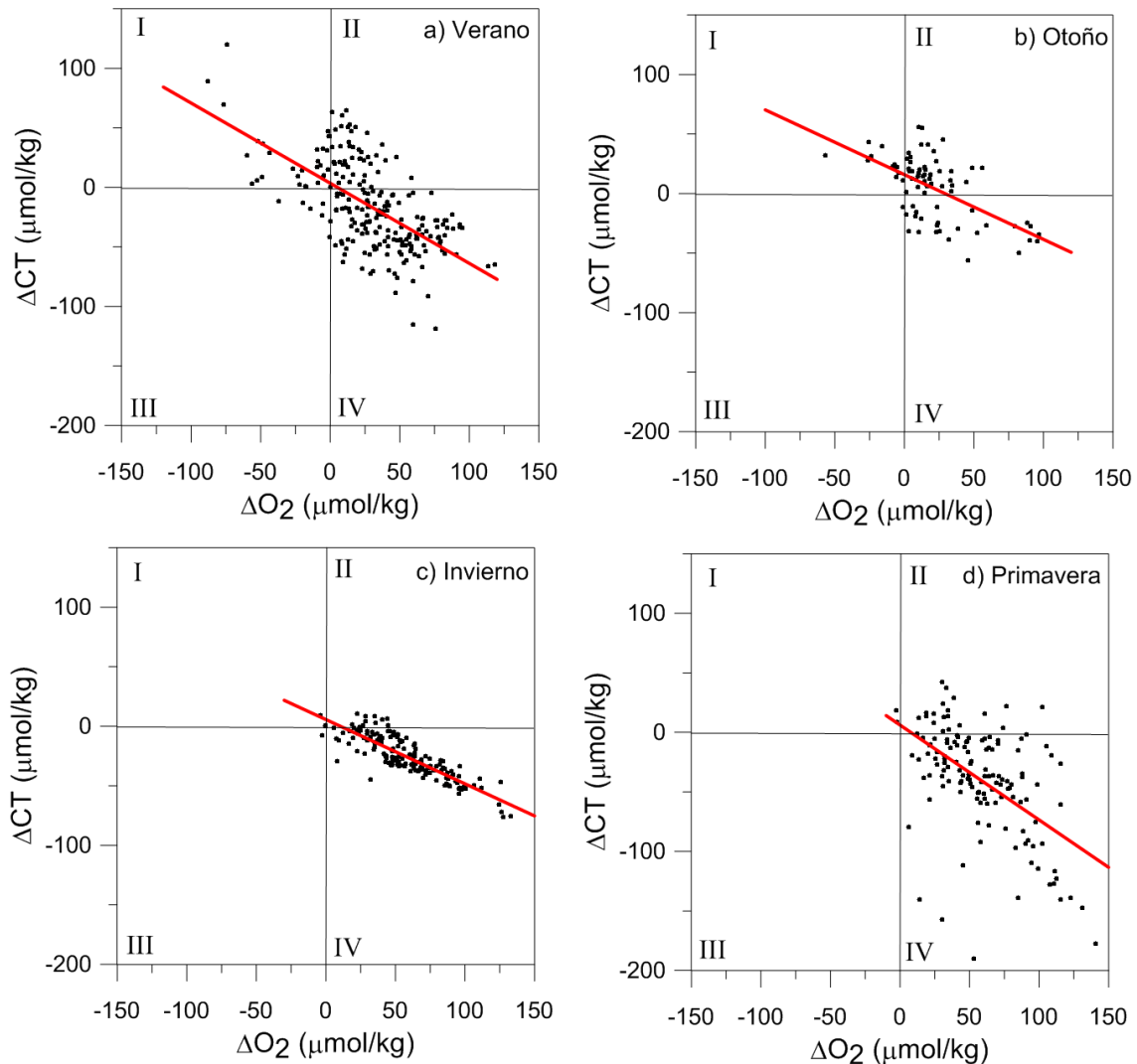


Figura 2.14: Diagramas estacionales de ΔCT vs ΔO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). En rojo se representan las rectas de mejor ajuste para cada caso.

La situación del cuadrante III ocurre solo en menos de 1% de los datos, con valores de ΔCT y ΔO_2 cercanos a 0. Esto no necesariamente implica que no haya actividad biológica, sino que podría haber una compensación entre nueva producción de CT y el consumo del carbono producido en el periodo anterior. En el cuadrante IV se encuentra el 72% de los datos, y se distribuyen principalmente a lo largo de toda la plataforma media y exterior del Mar Patagónico. A modo de ejemplo se presentan 2 estaciones seleccionadas por

presentar los valores extremos del cuadrante IV en primavera e invierno tardío (Figura 2.14 c y d): la estación n°18 de GEF1 (Figura 2.12a) se encuentra en la plataforma media y corresponde al mes de octubre de 2005, y la estación n°53 de GEF3 ubicada en el exterior del MP (Figura 2.12c), correspondiente al mes de septiembre de 2006. En este cuadrante domina el proceso de la fotosíntesis. Se observa para esos perfiles (Figura 2.13c y d) que los máximos de ΔO_2 y mínimos de ΔCT ocurren en la capa superficial iluminada, donde tiene lugar la mayor producción fitoplanctónica.

2.1.4.a Carbono secuestrado

A partir del ΔCT , además de permitir conocer cuáles son los procesos que afectan al CO_2 , es posible estimar el CO_2 que es secuestrado. Integrando los datos que se encuentran en la capa superficial (desde superficie hasta la capa de mezcla), se estima en promedio anual para todo el MP una producción de 2.5 TgC y un consumo de -16.6 TgC, lo que conlleva a un secuestro neto de -14 TgC·año⁻¹ (Tabla 2.4). Por otro lado, al integrar la capa profunda (desde la capa de mezcla hasta el fondo), se obtiene un consumo 85.7% mayor respecto a la producción, que conlleva a un secuestro neto anual de -20.4 TgC·año⁻¹. Debe aclararse que al no contar con información de la capa profunda para el período de otoño, el balance anual es una aproximación realizada a partir de los datos de verano, invierno y primavera. A partir de estos resultados se puede cuantificar que la bomba biología actúa como un eficiente mecanismo de secuestro de CO_2 , consumiendo en total 34.4 (14.0 + 20.4) TgC·año⁻¹ en todo el MP.

Tabla 2.4: Integrales de ΔCT (en TgC), para todo el MP, en la capa superficial y la capa profunda. Se discriminan los valores positivos de los negativos, y luego se presenta el valor neto resultante entre ambas integrales.

	Capa Superficial			Capa Profunda		
	$\int \Delta CT > 0$	$\int \Delta CT < 0$	Neto	$\int \Delta CT > 0$	$\int \Delta CT < 0$	Neto
Verano	3.97	-13.2	-9.3	12.3	-21.8	-9.5
Otoño	3.90	-5.3	-1.4	--	--	--
Invierno	0.06	-12.5	-12.4	0.15	-29.1	-29.1
Primavera	1.06	-18.4	-17.4	1.2	-44.1	-44.1
Anual	2.54	-16.6	-14.0	3.4	-23.8	-20.4

Se concluye que, en promedio, durante todo el año predomina el consumo de CO₂ sobre la producción, resultando en un secuestro neto de CO₂. En primavera el secuestro es máximo, siendo de -17.4 TgC en la capa superficial y -44.1 TgC en la capa profunda (Tabla 2.4). Las integrales de Δ CT en la capa superficial, muestran una producción de CO₂ de 3.97 TgC en verano y 3.90 TgC en otoño. Como ya se hizo mención anteriormente, analizando la distribución de Δ CT superficial (Figura 2.10 b y c), la zona en la cual ocurre producción de CO₂ es, principalmente, la región costera, del lado mezclado de los frentes de marea. En verano, además, se observa producción en la capa profunda (12.3 TgC).

2.1.4.b Tasas molares de Redfield en el Mar Patagónico

A partir de los valores de Δ CT vs Δ O₂ (Figura 2.14), y de datos de nitratos, fosfatos y silicatos (diagramas Δ N vs Δ P y Δ Si vs Δ N, Figura 2.15), se obtienen los valores de las tasas de Redfield o tasas molares características para el MP. De acuerdo a Redfield (1934) la composición química del fitoplancton marino y las características químicas del océano profundo mantienen gran similitud entre sí y, si los nutrientes no son limitantes, se cumple la razón 106C:16N:1P:138O₂. Según estas relaciones, la relación C:O₂ es de 0.768.

Los resultados muestran que las pendientes de las rectas de ajuste de Δ CT vs Δ O₂ (Figura 2.14) varían entre -0.540 y -0.797, observándose en primavera un comportamiento cuasi-*Redfiliano* (Δ CT/ Δ O₂ = -0.797), con un valor anual de -0.68 ± 0.06 . Un valor más bajo que el *Redfiliano* podría implicar un menor consumo de CO₂ respecto a la producción de O₂.

Por otro lado, cuando se utilizan los datos disponibles de fosfatos (P) y nitratos (N), se observa que la relación Δ N: Δ P para el MP es de 8.2:1 (Figura 2.15a), 2 veces menor comparado a la relación de Redfield de 16:1. Este resultado podría estar relacionado con estrategias de crecimiento del fitoplancton (Arrigo, 2005). Klausmeier *et al.* (2004) proponen un modelo que predice que durante el crecimiento exponencial del fitoplancton responsable del florecimiento ("*bloom*"), la asignación de recursos hacia la producción de maquinaria de crecimiento se ve favorecida, reduciendo su relación N:P a ~8, muy por debajo del valor de Redfield de 16. Además, nuestros resultados están en concordancia con las conclusiones de Papparazzo (2011), quien encuentra que la relación N/P es muy variable en el MP y se encuentra por

debajo de 16:1 debido a que las concentraciones de nitrato son bajas y disminuyen con la latitud ($\sim 0 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en 40°S). Además el fosfato también disminuye con la latitud aunque en menor grado que el nitrato. Por otro lado, Papparazzo *et al.* (2010) concluyen que el nitrato es el nutriente limitante en las aguas estratificadas del MP, que conduce a altas concentraciones de fosfato y silicato. Por lo tanto, desde el punto de vista *Redfiliano*, nuestros resultados, validan lo propuesto anteriormente para la región, soportando el hecho de que el nitrato actúa como un nutriente limitante en el MP. Pero, desde el punto de vista del modelo de Klausmeier, la relación $\Delta\text{N}:\Delta\text{P}$ estimada en esta tesis, se ajustaría con las concentraciones necesarias para la formación del *blooms* intensos y extendidos.

Otro parámetro de interés es el silicio (Si), Brzezinski (1985) analiza las tasas Si:C:N en diatomeas marinas, obteniendo $\text{Si}/\text{N} \sim 0.95$. Los resultados muestran para el MP una relación $\Delta\text{Si}/\Delta\text{N} = 0.21$ (Figura 2.15b), 4.5 veces por debajo al valor obtenido por Brzezinski (1985). Los puntos que se alejan de la nube datos (puntos grises) corresponden a datos de verano e invierno que se ubican al sur de 50°S .

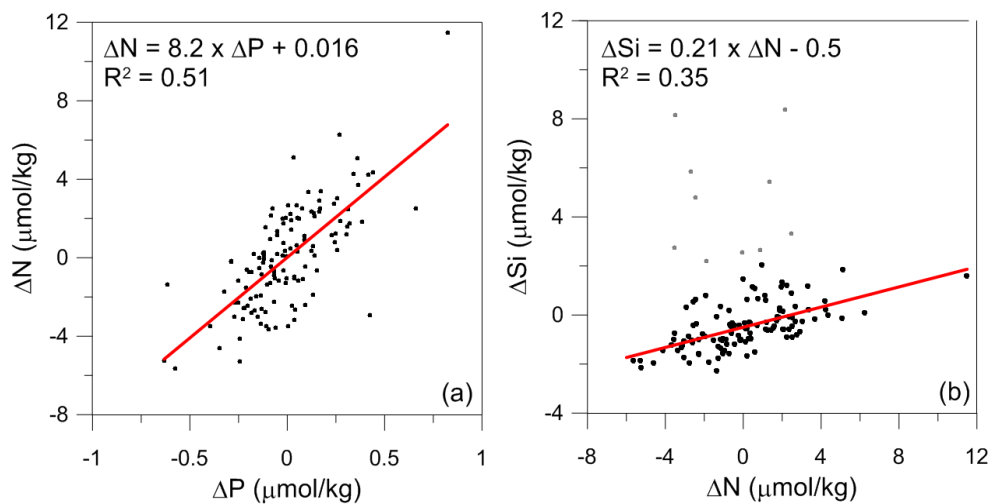


Figura 2.15: Correlación (a) ΔN vs ΔP y (b) ΔSi vs ΔN , los puntos grises del panel (b) fueron extraídos para realizar el ajuste lineal, debido a su gran dispersión.

2.1.5 Análisis de ΔAT

Algunos de los procesos que afectan al CT (y ΔCT) también pueden ser evidenciados en AT (y ΔAT). Por ejemplo, en la formación de CaCO_3 , en donde

son utilizados por cada mol de CaCO_3 precipitado, un mol de carbono y un mol con doble carga positiva del ion Ca^{2+} , llevan a un decrecimiento en CT y AT con una relación 1:2. Por otro lado, la fotosíntesis reduce el CT y podría incrementar la AT. Como se indicó anteriormente, la variabilidad de la AT es explicada en 92% por los procesos de mezcla, el 8% restante sería debido a procesos biogeoquímicos. Este residuo está representado como ΔAT .

El ΔAT obtenido tiene un rango de $59 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ con valores de entre -34 y $25 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.9c), un orden de magnitud menor respecto al obtenido para ΔCT . Además el ΔAT es predominantemente negativo (82% de los datos). Los valores negativos podrían estar asociados a la precipitación de CaCO_3 . En ese caso, en el valor extremo de $\Delta\text{AT} = -34 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, si se considera la relación 1:2 entre CT y AT, se tendría un $\Delta\text{CT} = -17 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

El ΔAT superficial (Figura 2.16), tiene un bajo valor medio anual ($-7.2 \pm 0.6 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), y representa solo un 0.3% respecto a la AT media superficial ($2239 \pm 0.6 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Tabla 2.1:). En verano y otoño el ΔAT es mayormente negativo (Figura 2.16b y c), con valores medios de -9.4 ± 0.5 y $-8.9 \pm 0.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente (Tabla 2.5). El predominio de ΔAT negativos, que indicaría una disminución en la AT, podría ser causado por una importante precipitación de CaCO_3 provocada por el proceso de bio-calcificación. En la región del MP, ese proceso sería ocasionado por una intensa formación de fitoplancton calcáreo del grupo de los cocolitofóridos, los cuales forman *blooms* extensos en el MP (Balch *et al.*, 2014) y de otros organismos como los foraminíferos. Esta hipótesis será estudiada en el siguiente capítulo, mediante el análisis de la saturación de CaCO_3 y su relación con la presencia de cocolitofóridos (Capítulo 3, Sección 3.1.1).

Tabla 2.5: Valores medios superficiales de ΔAT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) para el MP con sus respectivos errores estándar.

	ΔAT
Verano	-9.4 ± 0.5
Otoño	-8.9 ± 0.4
Invierno	-2.8 ± 0.4
Primavera	-7.7 ± 0.6
Anual	-7.2 ± 0.6

Por otro lado, en algunas regiones, principalmente en primavera e invierno, se observan ΔAT positivos. Un aumento en AT podría ser debido a disolución de $CaCO_3$ o también, en algunos casos, a la fotosíntesis. Una activa fotosíntesis explicaría los $\Delta AT > 5 \mu mol \cdot kg^{-1}$ observados entre 38 y 41°S en invierno (Fig. 2.19d), que coinciden con la presencia de altas concentraciones de Chl-*a* en dicha zona ($> 4 mg \cdot m^{-3}$, Figura 2.5d).

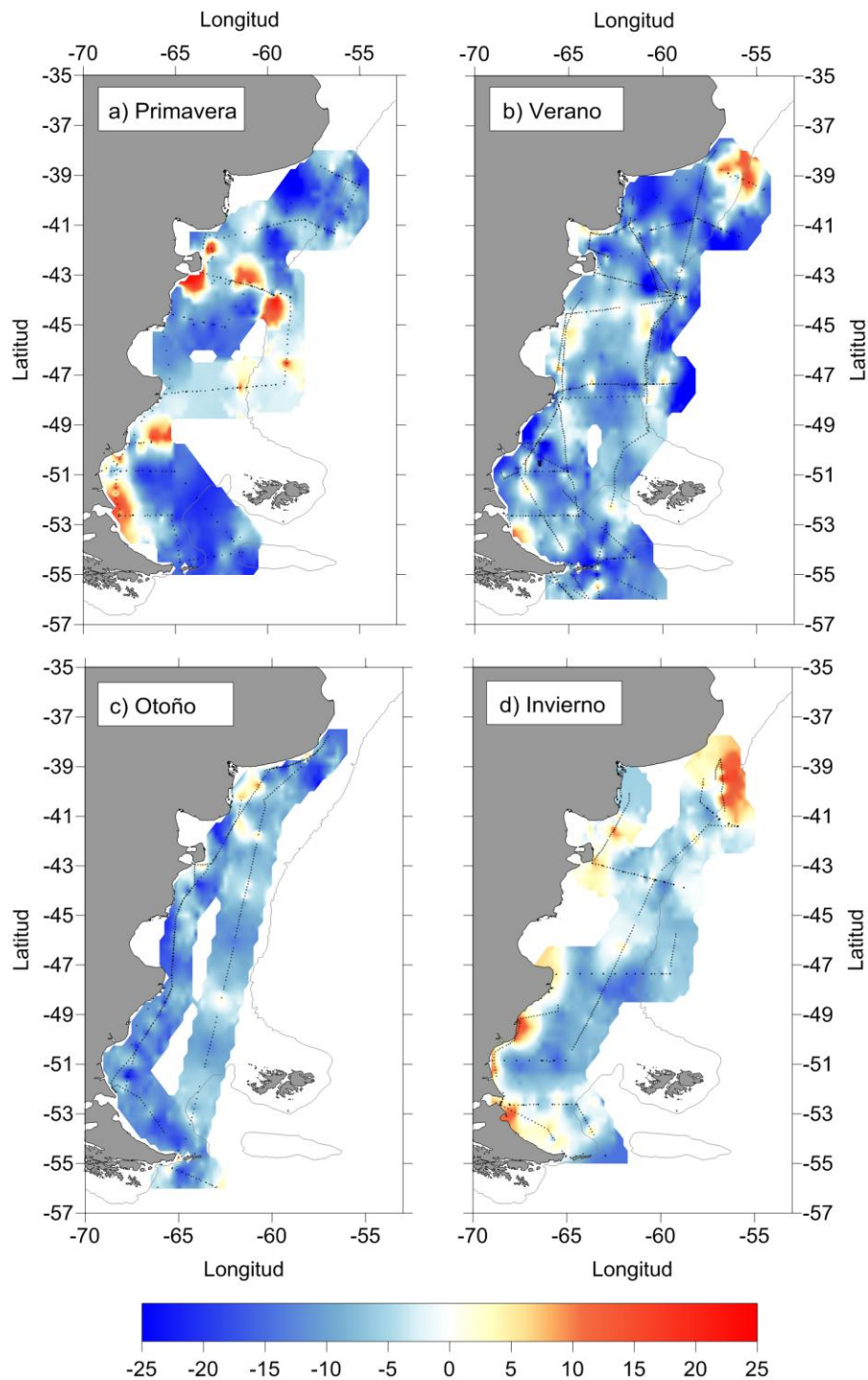


Figura 2.16: Distribución superficial de ΔAT ($\mu mol \cdot kg^{-1}$) para el MP.

2.1.6 Factor de Revelle

A partir de los datos de AT y CT, es posible calcular todos los parámetros del sistema de los carbonatos, incluyendo pH, los estados de saturación de CaCO_3 (Ω_{Ca} , Ω_{Ar}) y el factor de Revelle (R_f). El pH y los Ω_{Ca} , Ω_{Ar} serán presentados en el Capítulo 3. El R_f , describe cómo la concentración de CO_2 en agua varía para un determinado valor o cambio en CT (Revelle y Suess, 1957; Broecker *et al.*, 1979). Cuantifica la sensibilidad del océano frente a un aumento del CO_2 atmosférico y su verdadera capacidad de absorción. Bajos valores del R_f indican una mayor eficiencia para la captura de CO_2 antropogénico (Völker *et al.*, 2002; Sabine *et al.*, 2004). A medida que el océano continúa absorbiendo CO_2 atmosférico, el sistema de los carbonatos reacciona hacia concentraciones más altas de CO_2 acuoso y por ende el factor de Revelle aumenta; consecuentemente, la capacidad buffer y su capacidad de capturar CO_2 disminuye (Hauck y Völker, 2015).

En rasgos generales, en el MP el R_f aumenta en sentido norte-sur, con un rango de variación de 9 a 16, y tiene un valor medio anual de 12.3 ± 0.1 . En primavera e invierno se observan los mayores valores de R_f (Figura 2.17 a y d), con valores medios de 12.9 ± 0.1 y 13.12 ± 0.06 , y máximos que alcanzan los 17.5 y 16.9 respectivamente (Tabla 2.6). En verano y otoño, el R_f es menor (Figura 2.17 b y c), con valores medios de 11.28 ± 0.05 y 11.87 ± 0.09 respectivamente. Los valores extremos ($R_f > 16$), se observan en la región por afuera del talud, entre 42 y 48°S, en primavera e invierno (Figura 2.17 a y d).

Tabla 2.6: Valores medios (con errores estándar de la media), mínimos y máximos del factor de Revelle para el MP.

	Media	Mínimo	Máximo
Primavera	12.9 ± 0.1	9.3	17.5
Verano	11.28 ± 0.05	9.33	14.01
Otoño	11.87 ± 0.09	10.02	15.49
Invierno	13.12 ± 0.06	11.18	16.89
Anual	12.3 ± 0.1		

En el océano global, el R_f se encuentra entre 8 y 16, observándose en general los bajos valores en aguas cálidas tropicales y subtropicales y los mayores en aguas frías de altas latitudes (Sabine *et al.*, 2004). Por lo tanto,

comparado al océano global, el MP presenta valores de R_f de medios a altos indicando una relativa baja capacidad de absorción de CO_2 de la atmósfera.

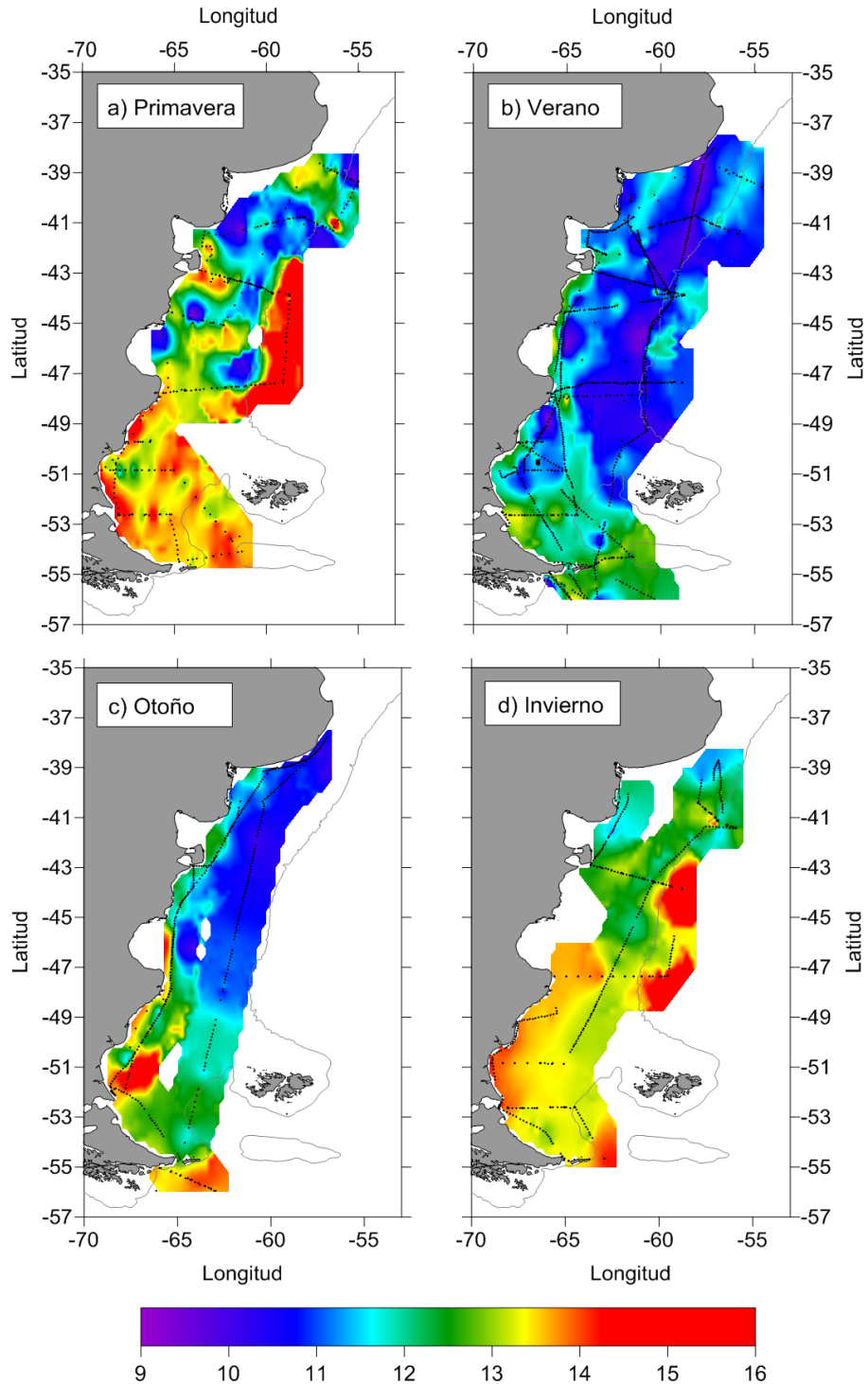


Figura 2.17: Distribución superficial del factor de Revelle (R_f) en el MP, estimado a partir de AT y CT.

2.2 Zona 2: Plataforma norte y océano abierto adyacente

Con el fin de estudiar el sistema de los carbonatos en una región del Atlántico Sudoccidental, que incluye la plataforma del sur de Brasil, la zona común de pesca Argentina-Uruguay y el océano abierto adyacente, se utilizaron los datos tomados durante las campañas SAMOC (2009 – 2014) y STSF (2013), Figura 2.18 (ver Datos y Métodos, Sección 1.1). Los datos corresponden a los meses de julio, agosto y octubre de los distintos años, por lo que los resultados aquí presentados representan una climatología de la transición invierno/primavera para el período 2009-2014. Durante estas campañas se determinaron, además de parámetros oceanográficos (perfiles CTD, que incluyen temperatura, salinidad y oxígeno disuelto, y datos en continuo de TSM y SSM), O₂ disuelto, AT y CT, obtenidos de muestras discretas en superficie y a distintos niveles de la columna de agua.

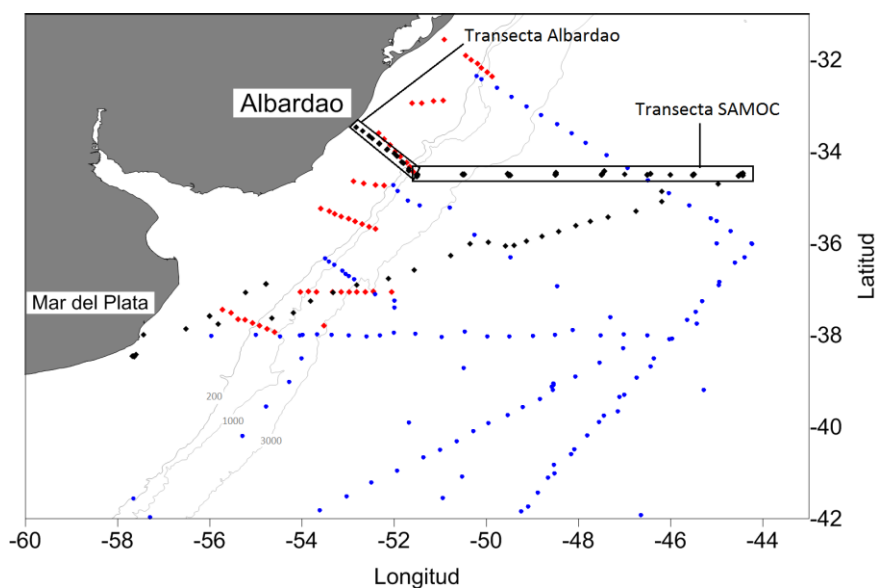


Figura 2.18: Ubicación de las estaciones oceanográficas durante las campañas SAMOC (2009 – 2014, negro) y STSF (2013, rojo). Los puntos azules corresponden a la posición de los datos de la base global GLODAPv2. Se marcan en el mapa los contornos de las isobatas de 200, 1000 y 3000 m.

2.2.1 Alcalinidad Total (AT) y Carbono Inorgánico Disuelto (CT)

Los datos de AT y CT presentan un amplio rango de variación, con valores que van desde 1775 a 2441 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para AT y 1680 a 2453 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para CT. Las distribuciones superficiales de AT y CT (Figura 2.19 a y b), muestran

que ambos parámetros tienen valores mínimos en la región de la plataforma de Brasil y Uruguay (desde la costa hasta la isobata de 200 m), con valores medios de $2190 \pm 15 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $2001 \pm 16 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 2.7), respectivamente. Estos bajos valores corresponden al agua diluida de la Pluma del Río de la Plata (APP, Figura 2.19e), evidenciada con un mínimo de salinidad en la plataforma (Figura 2.19d). Por el contrario, en el sector oceánico, la AT y el CT superficial presentan altos valores, con $\text{AT} > 2250 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $\text{CT} > 2050 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.19 a y b) y valores medios de $2328 \pm 7 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para AT y $2079 \pm 5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para CT (Tabla 2.7). Estas aguas corresponden al Agua Tropical (TW⁴, Figura 2.19e), caracterizada por altos valores de salinidad ($\text{SSM} > 35$, Figura 2.19c) y de temperatura ($\text{TSM} > 16 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 2.19d). La región ocupada por el Agua Sub-Antártica de plataforma (ASAP, Figura 2.19e), caracterizada por menores temperaturas ($\text{TSM} < 12 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 2.19c), presenta valores intermedios de AT y CT.

Tabla 2.7: Valores medios areales de AT y CT (en $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) superficiales, con sus respectivos errores estándar. Para la zona 2 completa y para las aguas de plataforma (incluyen ASAP, APP y ASTP) y aguas oceánicas adyacentes.

	AT	CT
Plataforma	2190 ± 15	2001 ± 16
Océano adyacente	2328 ± 7	2079 ± 5
ZONA 2	2282 ± 10	2054 ± 8

Se presentan 2 secciones verticales de AT y CT con el fin de analizar la distribución de dichos parámetros (Figura 2.20 y Figura 2.21). La primera corresponde a una transecta que atraviesa la plataforma, partiendo de la localidad de Albardao (Brasil) y hasta el borde del talud en $\sim 34.5^\circ\text{S}$ (Sección Albardao, Figura 2.18), y la segunda corresponde a una transecta ubicada en $\sim 34.5^\circ\text{S}$, en aguas oceánicas entre el talud y $\sim 44.5^\circ\text{O}$ (Sección SAMOC, Figura 2.18).

⁴ Se utiliza las siglas en inglés por ser las más utilizadas en la literatura

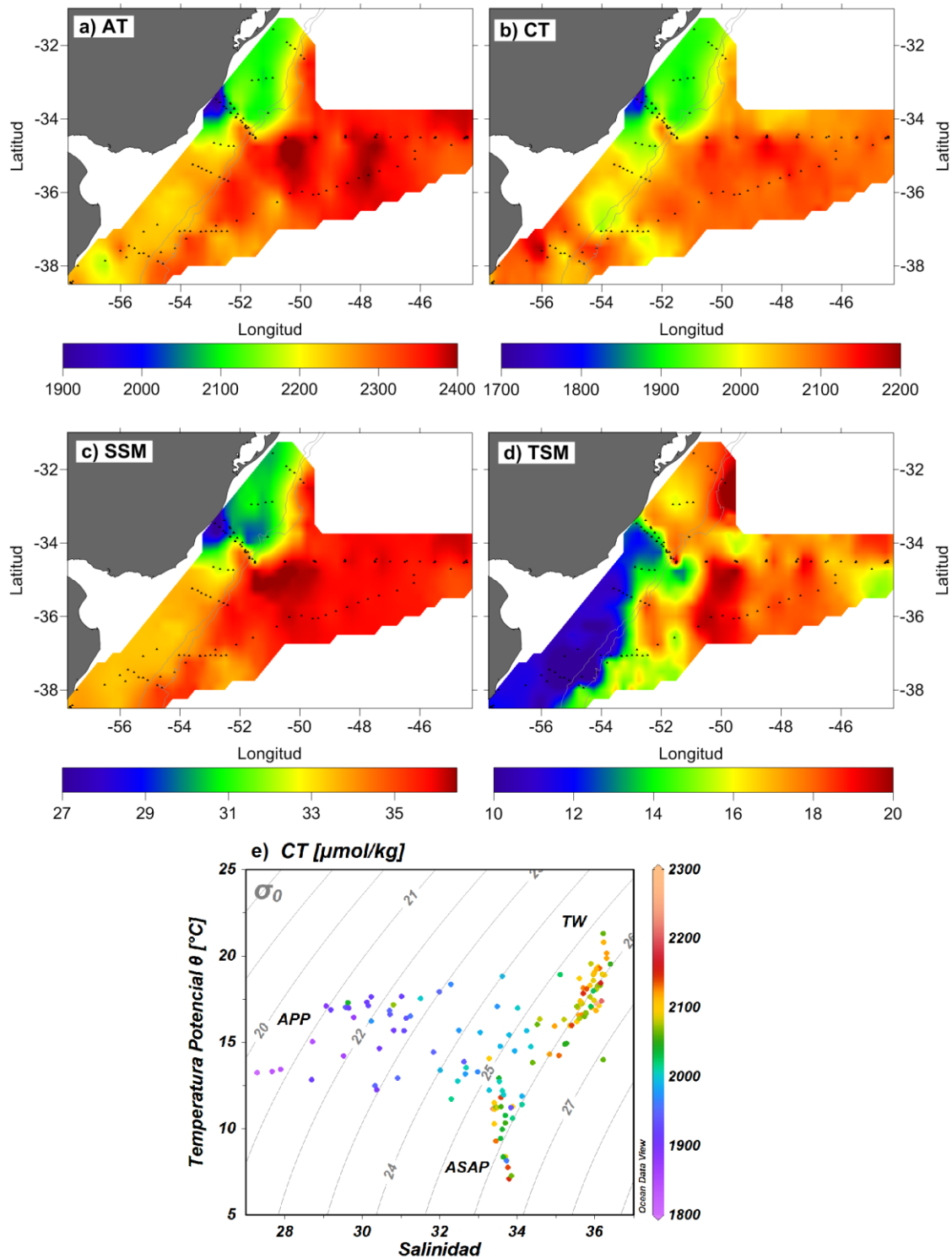


Figura 2.19: Distribuciones climatológicas medias de superficie, correspondientes al periodo Julio-Octubre entre los años 2009-2014, de a) AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), c) salinidad (SSM) y d) temperatura (TSM). e) Diagrama T-S de la capa superficial de la zona 2, en colores se representa el CT y se indican las masas de agua que se hacen referencia en el texto.

Los máximos y mínimos relativos de AT y CT se asocian a las distintas masas de agua presentes en la región. En la sección Albardao (Figura 2.20 a y

b), se observan mínimos valores de AT ($< 2000 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y CT ($< 1800 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en la zona cercana a la costa en toda la columna de agua. En esta región se encuentran las aguas diluidas de la Pluma del Río de la Plata, caracterizadas por baja salinidad en toda la columna de agua ($S < 30$, Figura 2.20c). Tanto AT como CT, aumentan en presencia del Agua Subtropical de Plataforma (ASTP), a partir de $\sim 52.6^\circ\text{O}$ hasta el talud, alrededor de la latitud 34°S (Figura 2.20), y ambas aumentan con la profundidad, con una tasa media de $1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ para ambos parámetros.

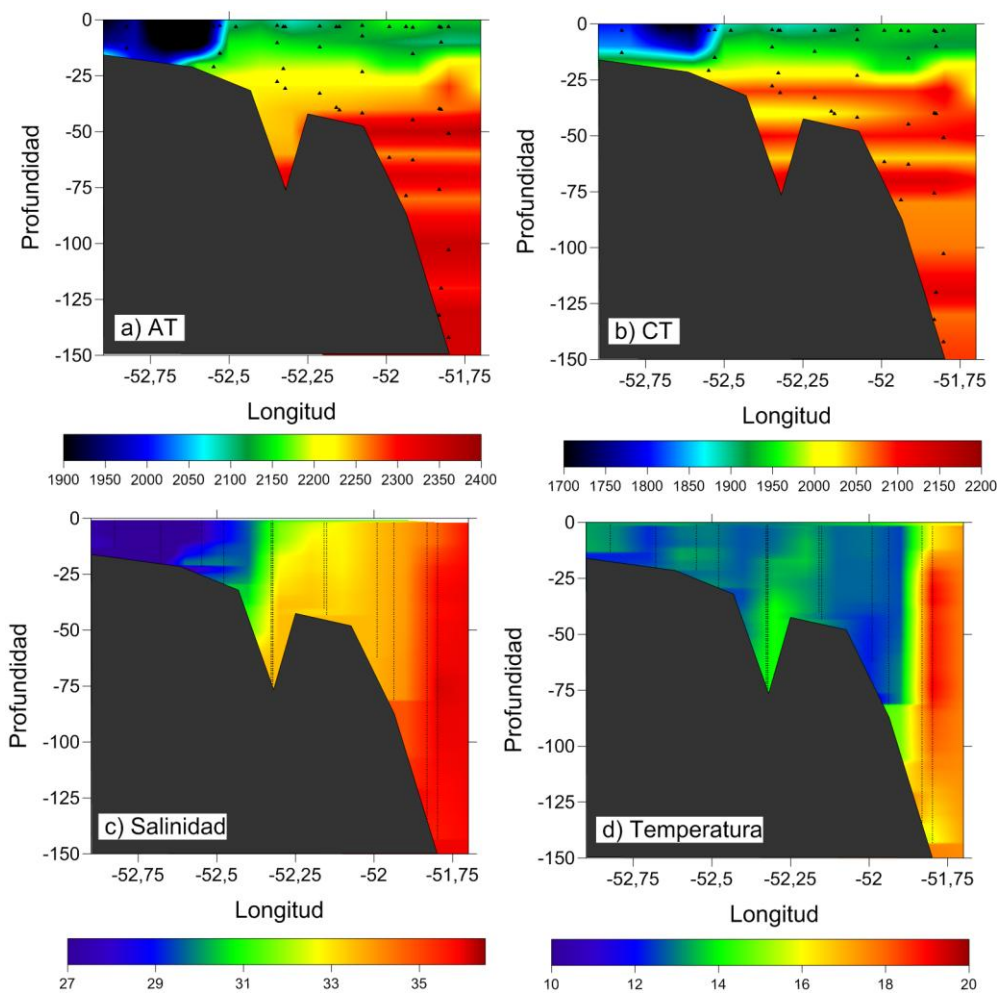


Figura 2.20: Secciones verticales de a) AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), c) Salinidad y d) Temperatura ($^\circ\text{C}$), transecta Albardao.

La sección SAMOC se encuentra en una región del océano abierto, con profundidades de hasta $\sim 4900 \text{ m}$. La AT y el CT presentan mayores valores respecto a los observados en la sección Albardao ($\text{AT} > 2200 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $\text{CT} > 2100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Figura 2.21 a y b), y presentan un complejo patrón de

distribución. Para poder comprender dicho patrón, se presenta la distribución de las masas de agua en la región, obtenidas a partir de las secciones de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto (Figura 2.21 c, d y e). Es posible identificar las diferentes masas de agua presentes en esta transecta utilizando de manera complementaria las superficies de densidad neutral (σ_t), obtenidas a partir de T y S (Jackett *et al.*, 1997), junto con los diagramas T-S (Figura 2.21 f y g). En todos los paneles de la Figura 2.21 se indican las superficies de densidad neutral que actúan como límites entre las distintas masas de agua (Valla *et al.*, 2018). Se identifican de superficie a fondo: Agua Central del Atlántico Sur (SACW), Agua Intermedia Antártica (AAIW), la rama Superior del Agua Circumpolar (UCDW), el agua del Atlántico Norte (NADW), la rama inferior del Agua Circumpolar (LCDW) y el Agua de Fondo Antártica (AABW). La Figura 2.21e (oxígeno) permite identificar claramente las dos ramas del Agua Circumpolar, con mínimos relativos respecto a la NADW.

Los altos valores de AT ($> 2350 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y bajos de CT ($< 2125 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), que se observan en los primeros ~ 300 m (Figura 2.21 a y b), se corresponden con las aguas cálidas y salinas de TW (Figura 2.21 c y d). Alrededor de 500 m, entre 50 y 46.5°O se observa un mínimo relativo de AT de $\sim 2250 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. El AAIW, asociada al mínimo de salinidad y máximo de oxígeno alrededor de los 1000 m de profundidad (Figura 2.21 c y e), tiene un mínimo relativo de AT, de entre 2250 y $2300 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.21a). Los máximos de CT, de hasta $2400 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, se observan entre 1500 y 2000 m de profundidad, al este de 47.5°O , donde también se observan altos valores de AT ($\sim 2375 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Contrariamente, hacia el oeste de 47.5°O , los valores de CT son bajos ($\sim 2200 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), lo que indica un amplio rango de variabilidad de CT en el UCDW. Por debajo de UCDW, el NADW, entre 2000 y 3000 m, se puede caracterizar por aguas más homogéneas, con un CT que ronda los $2200 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y AT en $2325 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. El agua LCDW ($\sim 3000 - 4000$ m) presenta un máximo relativo de CT con valores de entre 2250 y $2350 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.21b) mientras que la AT tiene características similares a la observada en la capa superior (Figura 2.21a).

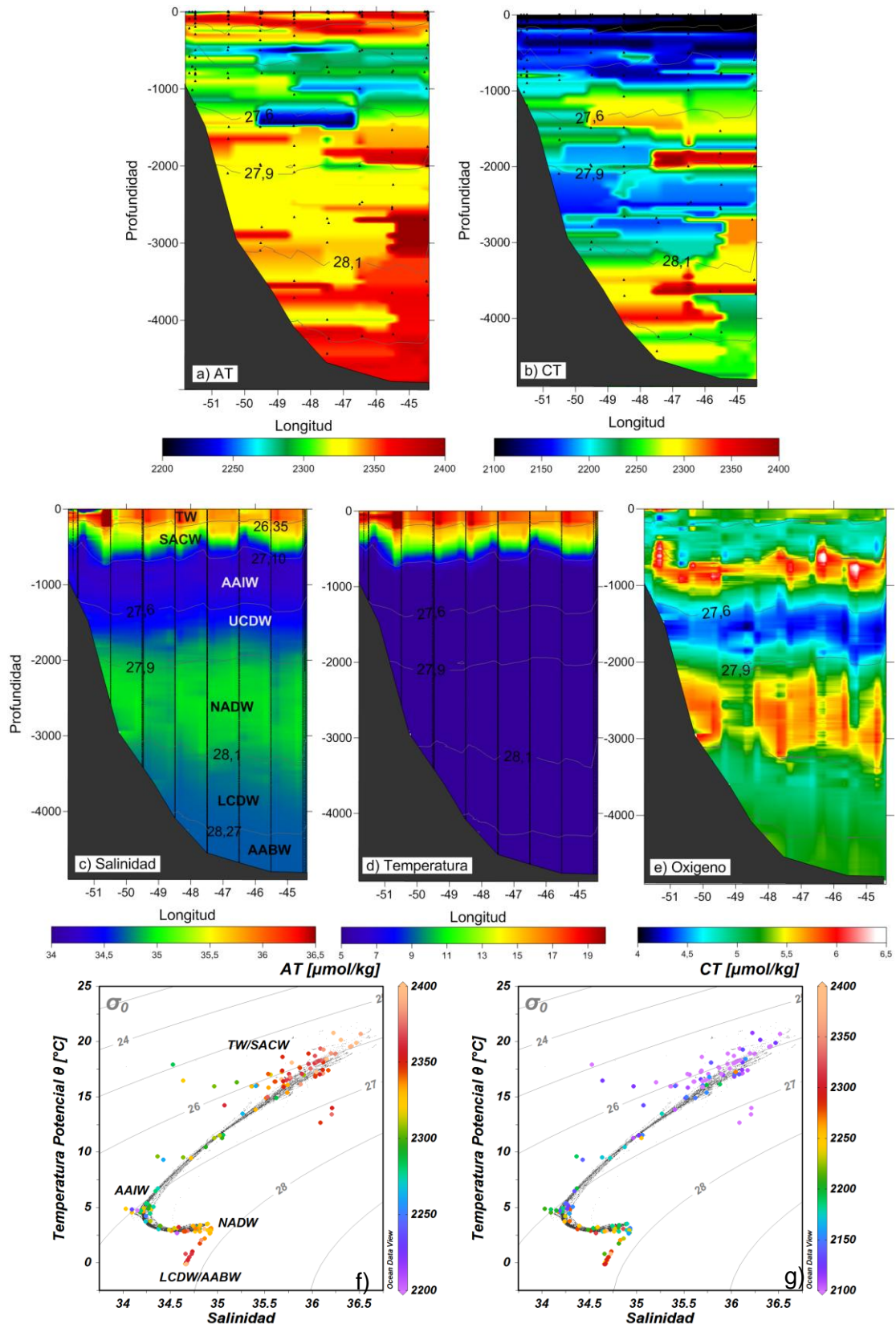


Figura 2.21: Secciones verticales de a) AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), c) Salinidad, d) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y e) Oxígeno ($\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$), para la transecta SAMOC. Los contornos indican las superficies γ que delimitan a las masas de agua (Valla *et al.*, 2018), las mismas se indican en c). (f y g) Diagramas T-S correspondiente a la sección SAMOC, en color se indican los valores de AT (f) y CT (g).

A partir de los 1500 m de profundidad se puede observar que la AT (Figura 2.21a) no parece tener correspondencia con la salinidad (Figura 2.21 c y f), ya que al contrario de lo que se observaba anteriormente, muestra altos valores de AT ($> 2350 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) con un mínimo relativo de salinidad (~ 34.7). Esta oposición entre AT y la salinidad se discutirá en la Sección 2.2.2 de este capítulo.

Finalmente, en la Figura 2.22 se presentan los perfiles verticales de AT y CT de la transecta SAMOC junto con los perfiles obtenidos de la base GLODAPv2 (Figura 2.18). Los datos de la base GLODAP (Figura 2.22, puntos verdes), presentan una distribución mayormente homogénea. Cualitativamente, los datos presentados en esta tesis siguen el mismo comportamiento que los datos históricos de la región. Sin embargo, se observa que los CT son, en promedio, mayores en $\sim 50 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respecto a los históricos. Mientras que la AT fluctúa alrededor de los datos históricos, con menores valores entre 500 y 1500 m y mayores entre 1500 y 3000 m de profundidad.

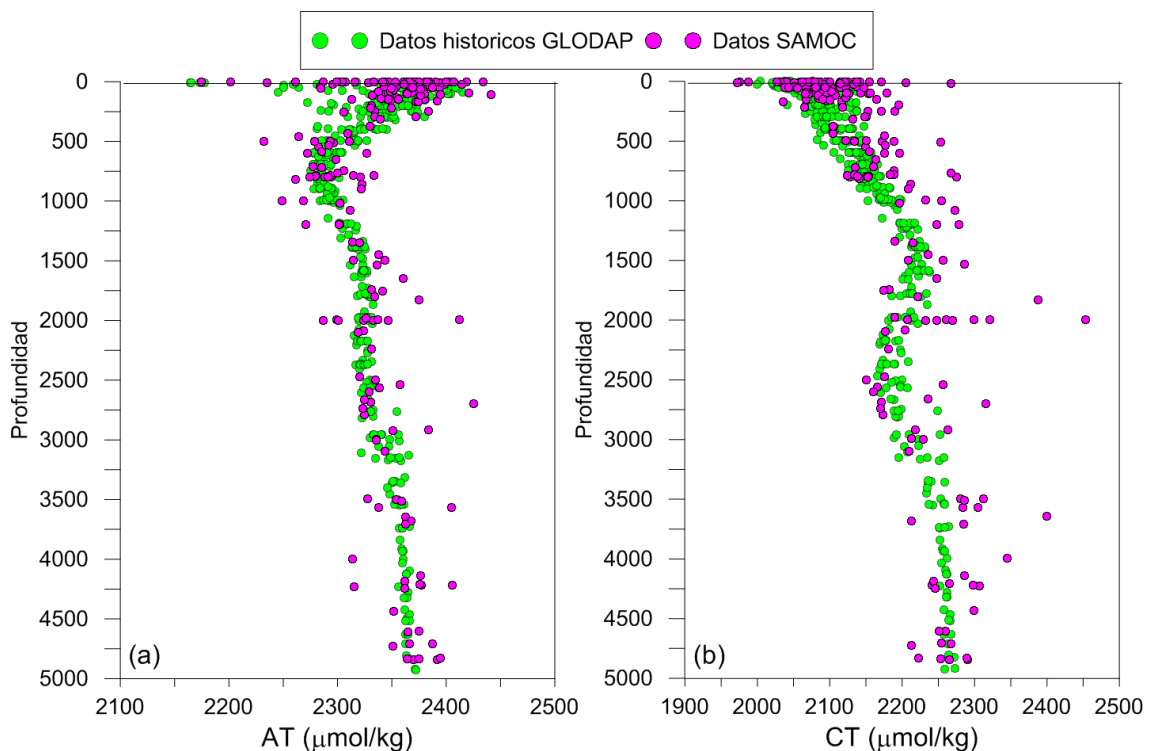


Figura 2.22: Perfiles verticales de (a) AT y (b) CT. Los puntos verdes corresponden a los datos históricos disponibles en la región de estudio de la base global GLODAPv2 y los turquesa a los datos correspondientes a la transecta SAMOC.

2.2.2 Relación AT-S y CT-S

Para estudiar la relación de AT y CT con la salinidad en el sector norte del Atlántico Sudoccidental (Zona 2), se presentan los diagramas AT y CT en función de S (Figura 2.23). Se observa una relación lineal entre AT y S ($R^2 = 0.85$), con pendiente $45.16 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y ordenada al origen $742.3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los datos que se apartan de la linealidad corresponden a aguas profundas ($z > 1500 \text{ m}$). Esta característica también se observa en los datos históricos de la base GLODAPv2 (Figura 2.23a, puntos azules), lo cual indica que es una característica propia de la región.

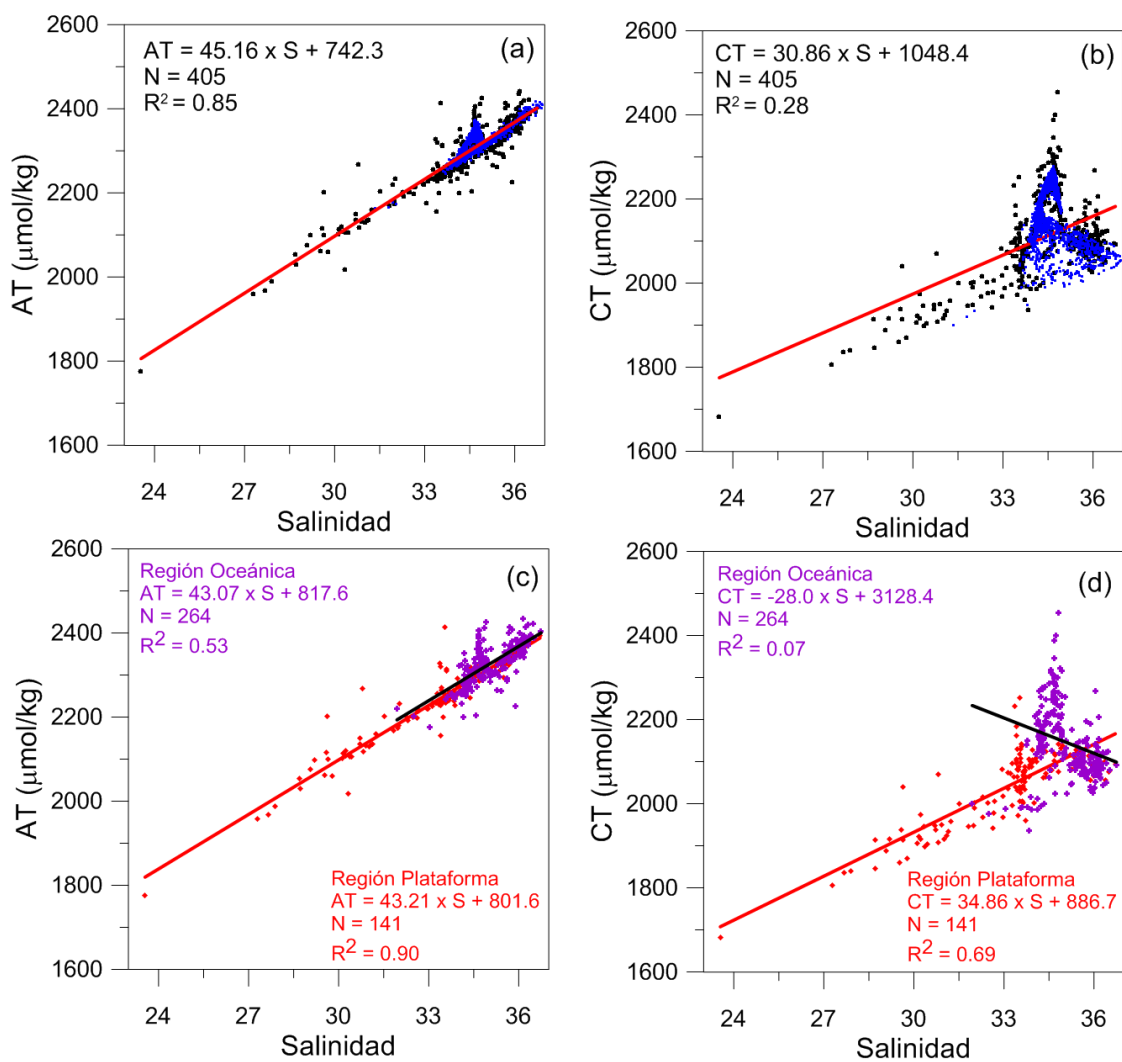


Figura 2.23: Diagramas AT vs S (a y c) y CT vs S (b y d). En los paneles superiores los puntos negros corresponden a los datos in-situ (en rojo la recta de mejor ajuste), y los azules a los datos históricos de la base global GLODAPv2. En los paneles inferiores los puntos rojos corresponden a los datos que se encuentran en la zona de plataforma y los puntos púrpura corresponden a los de agua oceánica.

La correlación lineal entre CT y S es baja ($R^2 = 0.28$, Figura 2.23b). Sin embargo, al separar los datos según régimen de plataforma u oceánico, los datos que se encuentran en la plataforma continental presentan relación lineal tanto en AT-S como en CT-S (Figura 2.23 c y d). De esta manera, para la región de plataforma, tanto AT como CT se comportan como variables conservativas y su variabilidad podría estar relacionada con procesos de mezcla. Esta característica conservativa en el CT se ha observado en otras regiones influenciadas por las descargas de los ríos, por ejemplo Río Amazonas (Druffel *et al.*, 2005; Cooley y Yager, 2006). La región de plataforma, para los meses estudiados, se ve influenciada por agua de la Pluma del Río de la Plata así como también por agua de la Laguna Los Patos (Piola y Romero, 2004). Por lo tanto, el carácter conservativo de AT y de CT en la zona de la plataforma norte del Atlántico sudoccidental, podría estar relacionado a una situación similar a los mostrados anteriormente en zonas de influencia de ríos.

Por otro lado, puede observarse que en las aguas oceánicas la AT tiene menor carácter conservativo ($R^2 = 0.53$) respecto a lo observado en plataforma (Figura 2.23c, Tabla 2.8) y el CT es altamente no-conservativo ($R^2 = 0.07$, Figura 2.23d, Tabla 2.8). La baja linealidad de AT en el sector oceánico está en concordancia con lo visto previamente (sección 2.2.1 de este capítulo), para la transecta SAMOC (Figura 2.21), para la cual en la columna de agua la AT no parece tener una relación directa con la salinidad. Para examinar las razones de esta baja correlación, se evaluó la relación AT-S y CT-S en distintas capas de agua, sub-superficial, intermedia y profunda (Figura 2.24). Se obtuvo que la relación lineal es mayor en las capas sub-superficial ($R^2 = 0.76$) e intermedia ($R^2 = 0.84$), y además ambas capas tienen una relación lineal similar (Tabla 2.8), mientras que en la capa profunda la correlación es baja, indicando que la AT a diferencia de las capas menos profundas, pierde carácter conservativo, con $R^2 = 0.34$ (Figura 2.24 y Tabla 2.8). Para CT (Figura 2.24c), se obtuvo que en la capa sub-superficial la correlación CT-S, con $R^2 = 0.31$, a pesar de ser claramente no conservativo, es mayor respecto a las otras capas más profundas.

Capítulo 2: AT y CT en el Atlántico Sudoccidental

Tabla 2.8: Expresiones y estadística de las correlaciones lineales de AT y CT con S y el par S-T, para el sector de aguas oceánicas de la Zona 2. Se presentan 3 capas en la vertical: sub-superficial (0-50 m), intermedia (50-500 m) y profunda (500 m-fondo). Entre paréntesis y en rojo se encuentran los p-valores de los coeficientes obtenidos para cada modelo de regresión lineal.

		AT				CT			
	N	Regresión		R ²	RMSE	Regresión		R ²	RMSE
Oceánica	264	43.07(0) x S + 817.6		0.53	32.30	-28.0(0) x S + 3128.4		0.07	81.08
total		-2.80(0) x T + 60.1(0) x S + 250.2		0.64	28.83	-12.36(0) x T + 44.45(0) x S + 718.0		0.66	48.99
Por capas									
Sub-superficie	90	52.18(0) x S + 480		0.82	23.10	31.5 (0) x S + 962.6		0.32	43.32
		2.7(4x10 ⁻³) x T + 49.14(0) x S + 549.9		0.84	22.14	-2.4 (0.28) x T + 33.7(0) x S + 717.6		0.33	43.27
Intermedia	61	54.7(0) x S + 390		0.84	17.23	-14.97(0.02) x S + 2638.4		0.09	34.55
		2.31(0.21) x T + 40.32(10 ⁻³) x S + 867.9		0.85	17.14	-5.6(0.13) x T + 19.79(0.40)x S + 927.8		0.13	34.15
Profunda	113	94.2(0) x S - 933.3		0.34	34.49	88.8(10 ⁻⁵) x S - 849.49		0.14	52.31
		-8.87(0) x T + 77.28(0) x S - 320.4		0.57	28.84	-12.17(0) x T + 65.69(7x10 ⁻⁴) x S - 8.6		0.34	59.42

Si a las relaciones AT-S y CT-S de las tres capas se le agrega la temperatura (T), se observa que realizando una correlación lineal múltiple, el grado de relación aumenta (Tabla 2.8), mejorando los modelos de correlación. Esto ocurre en todas las capas por separado y en el total de la columna de agua (Oceánica total Tabla 2.8), obteniendo en este caso un $R^2 = 0.64$ para AT y $R^2 = 0.66$ para CT. Estas correlaciones sugieren que un alto grado de AT y de CT (> 60%), puede ser debida a la contribución propia de las masas de agua. Para cuantificar la contribución de cada masa de agua, y de manera análoga a lo realizado para la zona del MP (Sección 0), se aplico un modelo de mezcla.

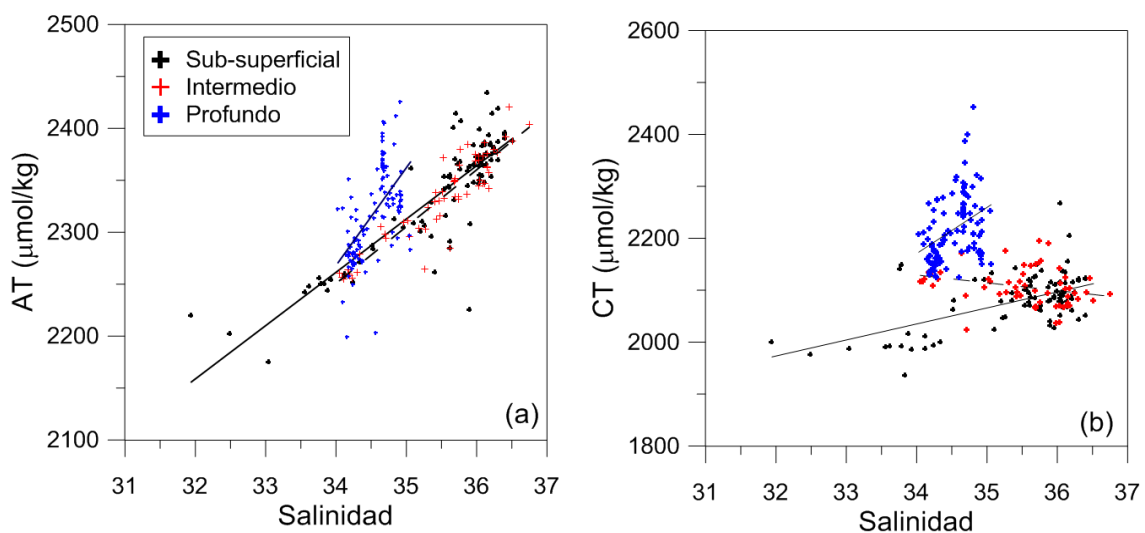


Figura 2.24: Diagramas AT vs S (a) y CT vs S (b) para las aguas oceánicas. Las cruces negras corresponden a la capa sub-superficial (0-50 m), las rojas a la capa intermedia (50-500 m) y las azules a la profunda (500 m-fondo). Las expresiones de las correlaciones lineales se presentan en la Tabla 2.8.

2.2.3 Modelo de mezcla, ΔCT y ΔAT

Teniendo en cuenta las masas de aguas presentes en la región, caracterizadas previamente en el punto 2.2.1 de este capítulo, se definen 9 miembros finales para aplicar el modelo de mezcla (ver Sección 6.7, Datos y Métodos). Los mismos se detallan en la Tabla 2.9 y se marcan en el diagrama T-S de la Figura 2.25. Los valores de AT y CT (Tabla 2.9) corresponden a los obtenidos para cada miembro final. Para simplificar el estudio, se consideran por separado las aguas de plataforma (Figura 2.25a) de las oceánicas (Figura 2.25b).

Tabla 2.9: Valores característicos de los miembros finales definidos para cada masa de agua presente en la Zona 2.

Masa de agua	T (°C)	Salinidad	AT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
PPW	12.15	23.5	1775	1680
ASAP	5.96	34.0	2350	2105
TW	21.6	36.7	2400	2100
SACW	12	35.5	2350	2150
AAIW	6.54	34.34	2280	2200
UCDW	2.7	33.95	2330	2225
NADW	3.5	34.95	2340	2176
LCDW	1	34.6	2368	2350
AABW	0	34.7	2400	2223

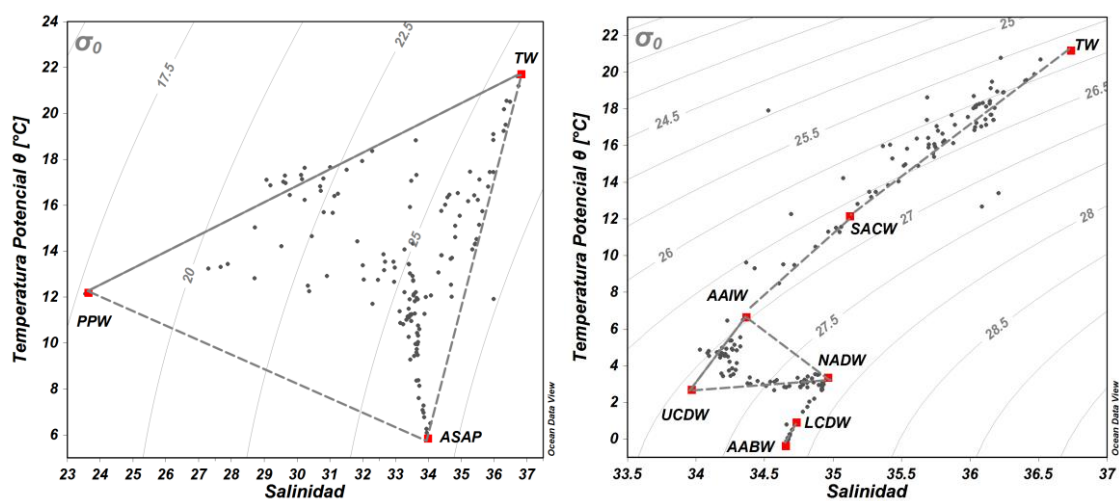


Figura 2.25: Diagramas T-S correspondientes a la zona 2, a) Aguas de plataforma y b) Aguas oceánicas. Los cuadrados rojos marcan los miembros finales de cada masa de agua y en líneas punteadas se indican los triángulos de mezcla considerados.

Tras resolver el modelo de mezcla para la región, se determinan los valores de AT y CT que se obtendrían producto de la mezcla entre las distintas masas de agua (AT_{mix} y CT_{mix} , respectivamente). En la Figura 2.26 se muestra la comparación entre los valores obtenidos de AT_{mix} y CT_{mix} versus los valores observados de AT y CT. De esta manera, para los datos correspondientes a plataforma, aparece que un 90% de la variabilidad de AT y un 79% del CT serían debidos a los procesos de mezcla (Figura 2.26 a y b). Sin embargo, cuando se consideran solo los datos de la región oceánica, la varianza explicada es menor, 67% para AT y 47% para CT (Figura 2.26 c y d).

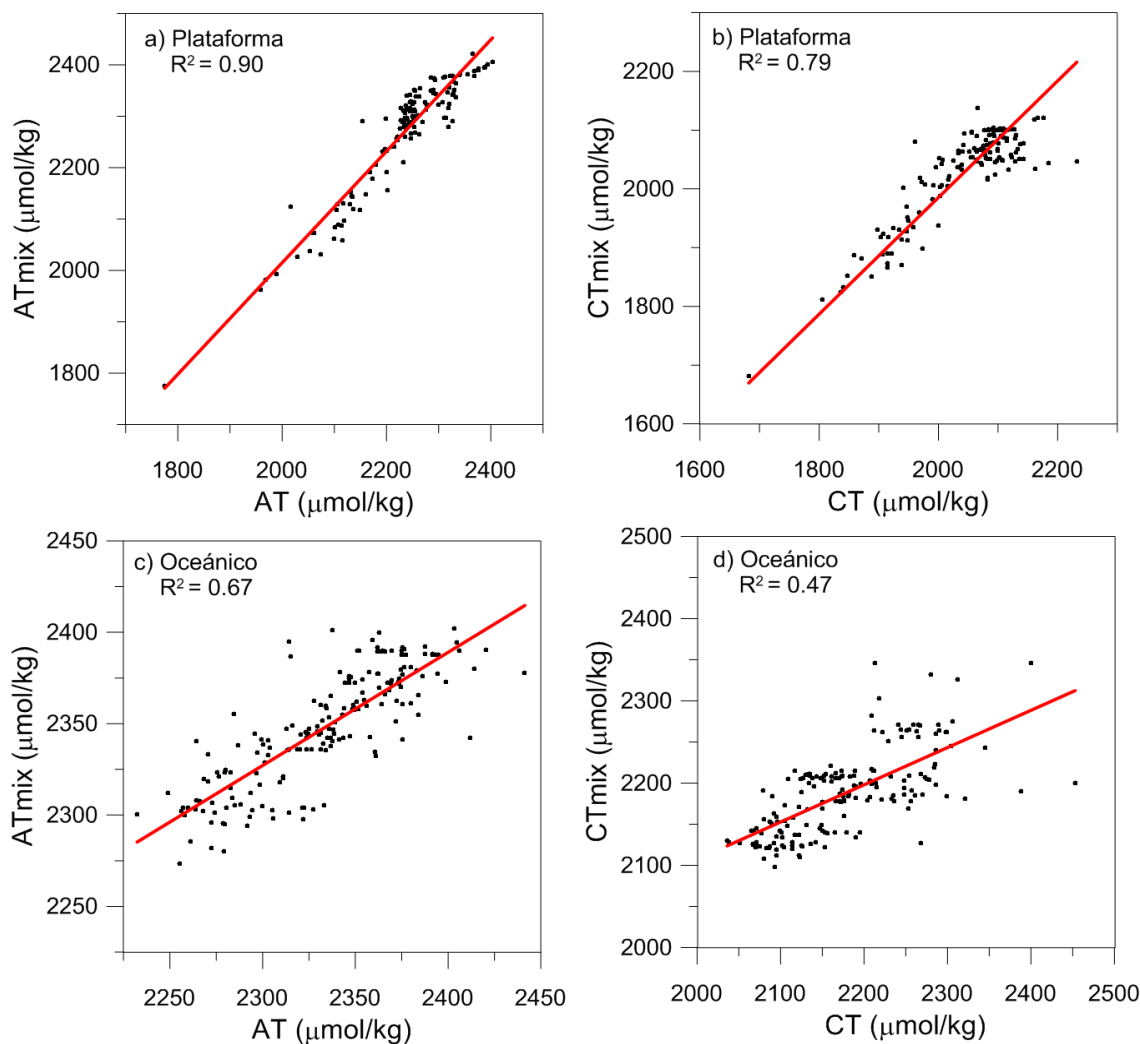


Figura 2.26: Diagramas de AT y CT estimados con el modelo de mezcla (AT_{mix} y CT_{mix} respectivamente) en función de la AT y el CT observados, para los datos de las aguas de plataforma (a y b) y aguas oceánicas (c y d).

De igual manera a lo realizado para el MP (Sección 0), se determinó la variabilidad restante, ΔAT y ΔCT (Figura 2.27 y Figura 2.28), que sería debida a procesos biogeoquímicos o a errores propios de la obtención de los datos ($\pm 3\%$ de la medición). Los resultados muestran que el ΔAT tiene un rango de -110 a 70 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.27 a y c), representando hasta un 14% de la AT observada, mientras que el ΔCT se encuentra entre -130 y 250 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.27 b y d), equivalente a $<10\%$ de los CT observados.

Para la región de plataforma, en aguas con $S > 32$ (Figura 2.27a), los ΔAT son menores, lo que implica una disminución en la AT. En la sección vertical correspondiente a la transecta Albardao, se observa que dicha disminución en

AT ocurre en la zona del borde del talud, al este de 52°O, por debajo de los 60 m de profundidad (Figura 2.28a). En la misma sección, los $\Delta AT > 0$ (incremento en AT), ocurren en la capa superficial, por encima de los 25 m de profundidad (Figura 2.28a).

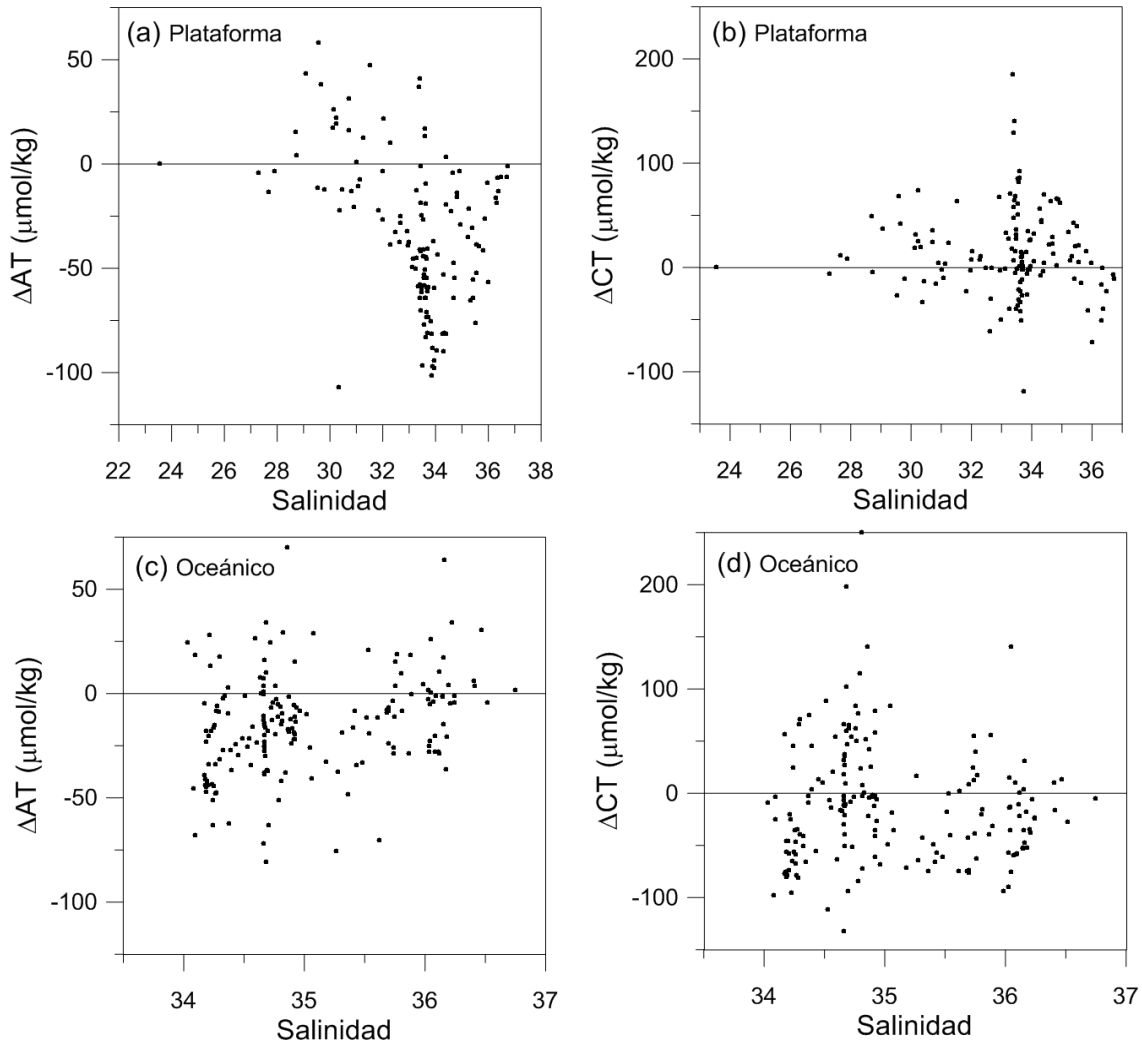


Figura 2.27: Diagramas de ΔAT y ΔCT en función de la salinidad, para aguas de plataforma (a y b) y aguas oceánicas (c y d).

La sección SAMOC muestra ΔCT predominantemente negativos en las capas por encima de los 1000 m de profundidad, con un valor medio de $-33 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y entre ~ 2000 y 3500 m, con una media de $-16 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.28d). En las capas ocupadas por las masas de agua UCDW (1000 - 2000 m) y LCDW (~ 3500 - 4100 m), el ΔCT no solo cambia de signo sino que también aumenta en magnitud. Para UCDW la media es de $60 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ con valores que superan

los $200 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, principalmente en el lado oriental de la sección (entre 44.5 y 47.5°O). La LCDW tiene una media de $23 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y valores que llegan hasta $100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ alrededor de los 4000 m de profundidad. Para esta sección, el ΔAT (Figura 2.28c) presenta una distribución más homogénea en comparación a la observada para ΔCT (Figura 2.28d), con un valor medio de $-16 \pm 1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los extremos de ΔAT se observan alrededor de 2000 m, con un valor de $60 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y alrededor de 4000 m, con $\Delta\text{AT} = -80 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La degradación de materia orgánica (MO) y la disolución de CaCO_3 son las principales causas de cambios en AT y CT en aguas profundas. El carácter químico del material particulado que es degradado o disuelto determina el grado de cambio de AT y CT. De esta manera, cuando se degrada un mol de carbono orgánico como MO, se produce un incremento de 1 mol en CT y una disminución en 0.15 en AT, mientras que la disolución de CaCO_3 conduce a un aumento en AT y CT con relación $2:1$ (Emerson y Hedges, 2008). Por lo tanto, parte de la disminución observada en AT ($\Delta\text{AT} < 0$, Figura 2.28c) podría ser debida a degradación de materia orgánica, acompañado por un incremento en CT ($\Delta\text{CT} > 0$, Figura 2.28d). Por otro lado, como se verá en el Capítulo 3 (Sección 3.2.b), a partir de los 1000 m de profundidad, las condiciones químicas en la sección SAMOC favorecen a la disolución de CaCO_3 de la forma de aragonita y a partir de los 3000 m para la calcita, eso podría explicar el incremento observado en CT. Tanto la aragonita como la calcita son dos formas distintas del carbonato de calcio, presentes en diferentes organismos marinos. En el caso particular de las aguas UCDW y LCDW, que presentan un alto incremento en CT pero no se refleja en AT, podría ser debido al origen de estas aguas. En el Océano Austral, el plancton formador de minerales está dominado por diatomeas que forman su caparazón de material opalino en lugar de CaCO_3 . Cuando las diatomeas se disuelven en dicha región del océano, aumentan el CT pero modifica poco a la AT (Emerson y Hedges, 2008). Otro proceso que podría tenerse en cuenta es la nitrificación. La nitrificación es un proceso microbiológico en el cual el amonio es oxidado por bacterias autótrofas a nitrato (Libes, 2009), disminuyendo a la AT en 2 moles por cada mol de de amonio que es oxidado.

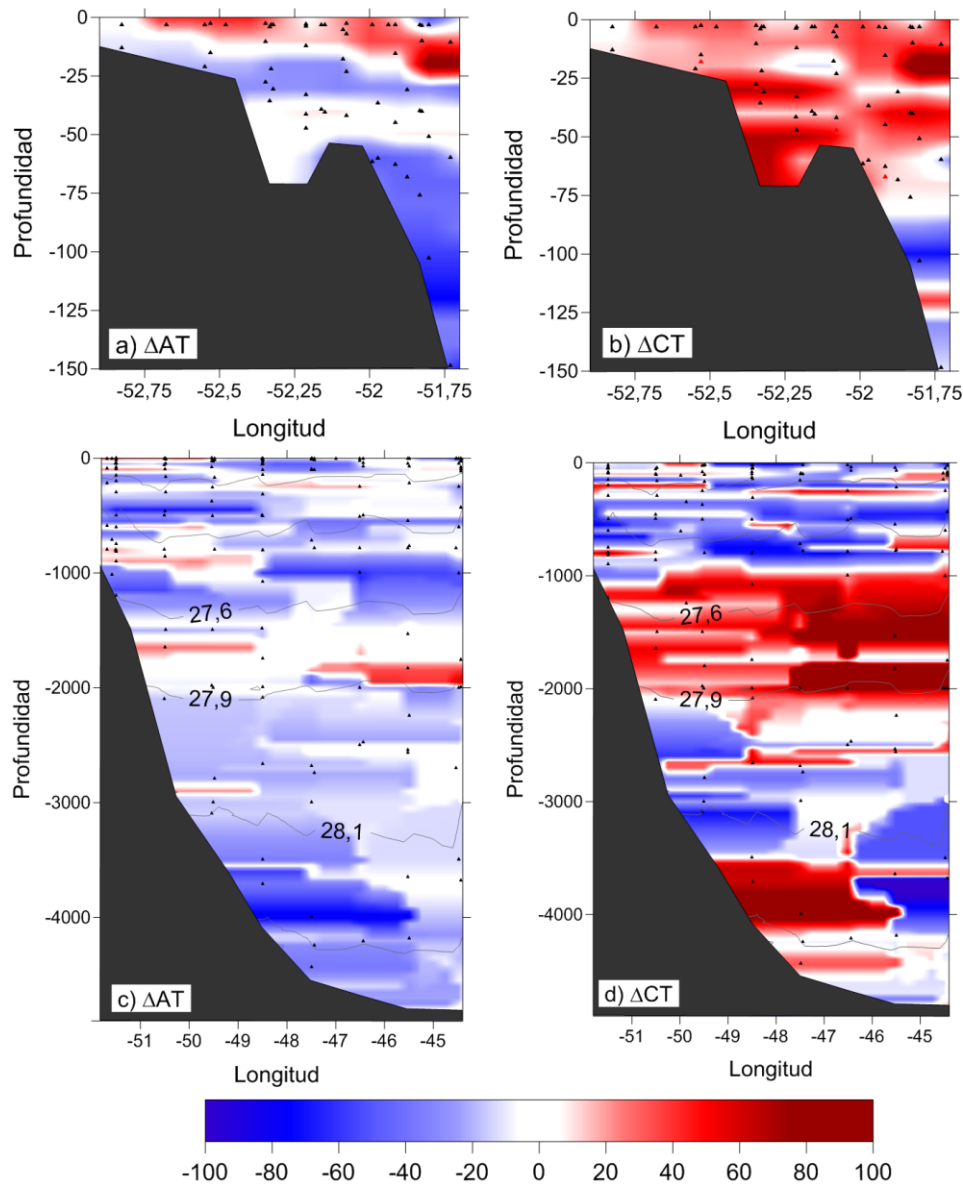


Figura 2.28: Secciones verticales de ΔAT y ΔCT para las transectas Albardao (a y b) y SAMOC (c y d). En todos los casos se utiliza la misma paleta de colores, su unidad es $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3. Síntesis y comparación

En este capítulo se presentaron resultados de las observaciones y análisis de 2 de los 4 parámetros clave del sistema de los carbonatos en el Océano Atlántico Sudoccidental: AT y CT. Se presentaron por separado dos grandes zonas, la Zona 1 corresponde al MP y la Zona 2 incluye la plataforma del sur de Brasil, la zona común de pesca Argentina-Uruguay y el océano abierto adyacente.

En la Zona 1, la distribución de AT se encuentra fuertemente dominada por la salinidad, mientras que el CT responde mayoritariamente a procesos biogeoquímicos, que conducen a un secuestro neto de CO₂. La Zona 2 presenta altos rangos de variación, siendo 3.7 y 2.2 veces mayor respecto a los observados en la Zona 1 para AT y CT respectivamente. Los amplios rangos de AT (1775-2440 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y CT (1680-2453 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) de la Zona 2, se deben principalmente a la influencia de las aguas de la Pluma del Río de Plata, que lleva a valores tan bajos como AT < 1800 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y CT < 1700 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Además, las aguas de plataforma de la Zona 2 presentan carácter cuasi-conservativo tanto en AT como en CT.

En ambas zonas se ha observado alta relación lineal entre la AT y S, lo que implica que se trata de una cantidad cuasi-conservativa. Ambas relaciones lineales difieren entre sí, tanto en la pendiente como en la ordenada al origen, dando características propias a cada región. Diversos estudios realizados para aguas oceánicas (Takahashi *et al.*, 2014) y en mares marginales (Cai *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2014), mostraron que los diferentes patrones observados en la relación AT-S se deben a los distintos procesos de mezcla y regímenes oceánicos de cada región. En un estudio sobre las relaciones de AT-S en mares marginales, Jiang *et al.* (2014) demuestra que la ordenada al origen de la relación AT-S (AT_{S0}), depende de la variabilidad de AT debida a procesos biogeoquímicos, tales como precipitación-disolución de CaCO₃ o producción y captura de nutrientes, o por influencia de descarga de ríos, surgencia, corrientes de plataforma, entre otros. De acuerdo a dicho trabajo, un AT_{S0} positivo podría ser por adición de AT en aguas de baja salinidad ($S < 35$) o por una remoción de AT en aguas de alta salinidad ($S > 35$). De acuerdo a esto, en la Zona 2, la adición de aguas de baja salinidad de la Pluma del Río de la Plata aportan AT obteniendo un valor positivo de AT_{S0} (742 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Figura 2.29 recta roja). Este mismo patrón se observa en otros mares marginales que se encuentran bajo la influencia de la descarga de los ríos. Por ejemplo, en el Golfo de México los ríos Atchafalaya y Mississippi llevan a observar interceptas de 1960 y 2375 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente (Cai *et al.*, 2010); en el Pacífico Norte, en la costa de Oregón, la pluma del Río Columbia lleva a tener $AT_{S0} = 994 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Jiang *et al.*, 2014). El otro caso, $AT_{S0} < 0$, sería debido a la adición de AT en aguas oceánica o por remoción de AT en aguas de menor salinidad. Este sería el caso del MP (Zona 1, Figura

2.29 recta verde), que en promedio anual tiene una $AT_{S0} = -61.1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y como tiene salinidad relativamente baja, se trataría del caso de leve extracción de AT, posiblemente debido a procesos biogeoquímicos. Este resultado es consistente con los ΔAT obtenidos en la Sección 2.1.5, que tienen un valor medio anual de $-7.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y que implican una disminución en AT posiblemente causado por formación de CaCO_3 .

En la Figura 2.29 se indican las áreas que, de acuerdo a Jiang *et al.* (2014), marcan de forma esquemática la influencia de los distintos procesos que afectan a la AT. De esta manera, se puede observar para la zona 1 un área muy estrecha (líneas verdes, Figura 2.29), lo que indicaría que los procesos de precipitación/evaporación son los dominantes en la variabilidad de la AT en el MP. Por otro lado, el área obtenida para la Zona 2 (líneas rojas, Figura 2.29), es mucho mayor respecto a la obtenida para la Zona 1, indicando una mayor influencia de otros procesos sobre la AT, como ser la descarga de aguas del Río de la Plata.

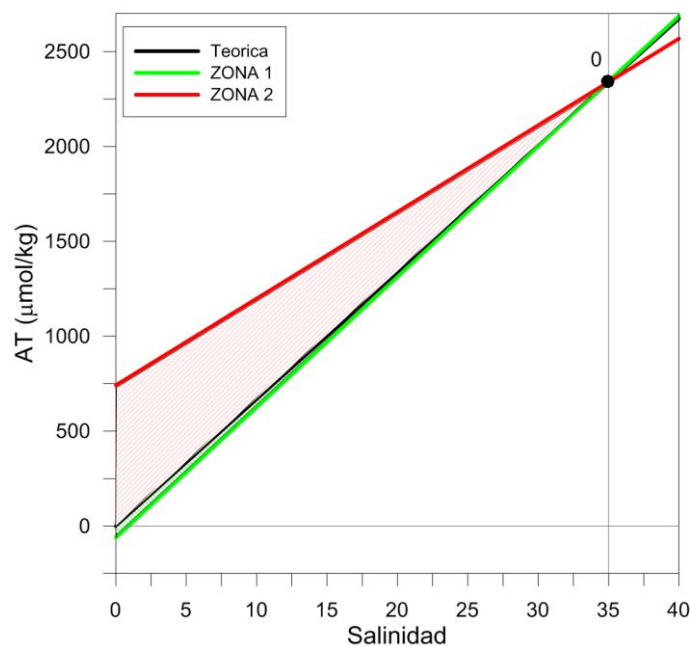


Figura 2.29: Diagramas AT-S basados en el trabajo Jiang *et al.* (2014). La recta teórica negra corresponde al caso en donde solo ocurren procesos de evaporación y precipitación, un miembro final que correspondería a la superficie oceánica 0 ($S_{\text{ocean}} = 35$, $AT_{\text{ocean}} = 2400 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) con el origen en $S = 0$ y $AT_{S0} = 0$. La recta verde corresponde a la relación AT-S obtenida para el MP (Zona 1) y la roja a la Zona 2. Los efectos de las adiciones y eliminaciones de AT están indicados por las áreas rayadas en rojo y verde, respectivamente.

Además de comprender los procesos que dominan en la AT, las ecuaciones lineales de las relaciones AT-S, obtenidas para cada región, permitirán realizar estimaciones de AT cuando se tengan datos disponibles de salinidad. En este contexto, se han realizado distintos estudios a nivel global en los cuales se determinó la AT a partir de datos de S (e.g. Lee *et al.*, 2006; Takahashi *et al.*, 2014). Sin embargo, las parametrizaciones que utilizan suelen abarcar grandes regiones, que posiblemente no representen de manera correcta un mar marginal como es el caso del MP. Por este motivo, se compara la relación AT-S que se obtuvo en esta tesis para aguas oceánicas con 2 trabajos de la bibliografía. Lee *et al.* (2006) propone una relación polinómica en función de la S y la T (Tabla 2.10), mientras que Takahashi *et al.* (2014) utilizan una relación lineal con la S (Tabla 2.10). Ambos trabajos estudian solo la capa superficial (0 - 50 m), por lo tanto se realiza la comparación utilizando los datos y la expresión obtenida previamente en la sección 2.2.2 para esa capa (Tabla 2.8). La Figura 2.30 muestra que las tres parametrizaciones difieren poco entre sí, todas obtienen un coeficiente de correlación $R^2 = 0.90$ y el SSE (suma de los residuales al cuadrado) es del mismo orden (Tabla 2.10). Para los tres casos se observa una sobreestimación para las AT entre 2250 y 2350 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 2.30b). Por lo tanto, los resultados presentados en esta tesis estarían de acuerdo con lo obtenido por otros autores a nivel global y, en cierta forma, valida sus expresiones para este sector del Atlántico Sudoccidental. Por otro lado, en este capítulo de la tesis se presentan las expresiones de la relación AT-S para las aguas de plataforma, lo cual es un aporte original ya que no existe en la literatura un precedente que caracterice a la región de esta manera.

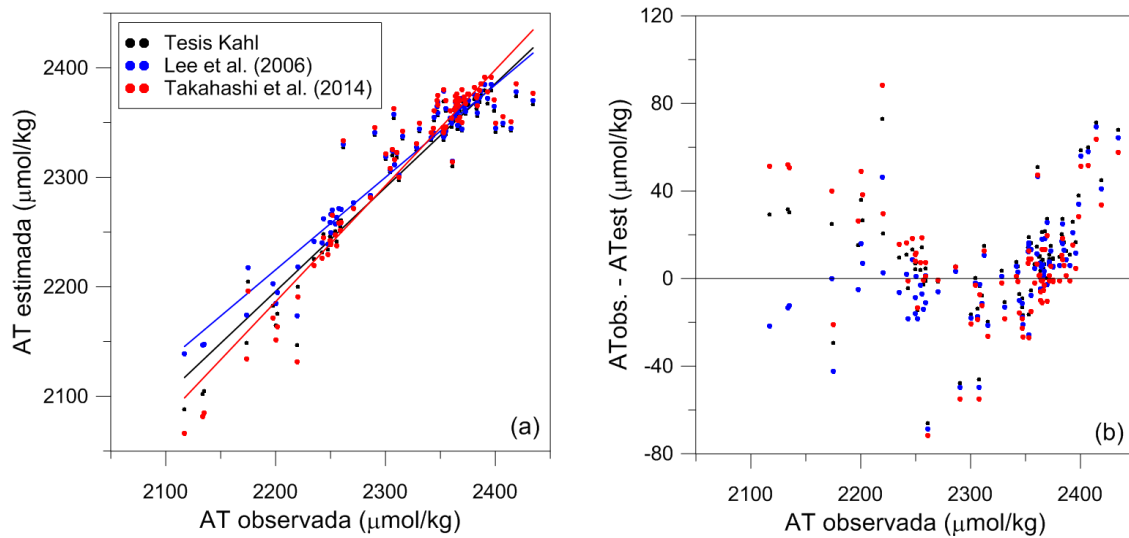


Figura 2.30: (a) AT estimada a partir de las distintas parametrizaciones de la literatura (azul y rojo) y la obtenida en esta tesis para la capa sub-superficial del sector oceánico de la Zona 2 (negro), versus la AT observada. (b) Diferencia entre AT observada y la AT estimada.

Tabla 2.10: Comparación de distintas parametrizaciones para estimar la AT en la región de estudio. Los valores estadísticos SSe^5 y R^2 corresponden a las correlaciones lineales de la Figura 2.30, en todos los casos $N=90$.

Autor	Algoritmo AT	Región	SSe	R^2
Esta tesis	$52.18 \times S + 480$	31 – 38.5°S 44 – 58°O	529	0.90
Lee <i>et al.</i> (2006)	$2305 + 52.48x(S-35) + 2.85x(S-35)^2 - 0.49x(T-20) + 0.086x(T-20)^2$	Sub-trópicos 30°S – 30°N	402	0.90
Takahashi <i>et al.</i> (2014)	$58.25 \times S + 270.9$	Atlántico Central 40°S - 40°N	659	0.90

⁵ SSe: suma de los residuales al cuadrado

Capítulo 3 : Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

Tras haber estudiado en los capítulos anteriores el intercambio de CO_2 entre el mar y la atmósfera (Capítulo 1) y los factores que dominan sobre la AT y el CT (Capítulo 2), en el presente capítulo se analizará el grado actual de acidificación oceánica, mediante la estimación y el análisis del pH y de los estados de saturación del carbonato de calcio en el mar (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}). El objeto es comprender cuales son los factores que regulan la variabilidad (regional y estacional) del pH, como así también determinar si las condiciones actuales de la región de estudio son favorables para la precipitación de las diversas formas del carbonato de calcio ($CaCO_3$).

1. Introducción

Los océanos son, en promedio global, un importante sumidero del CO_2 que se encuentra en exceso en la atmósfera, lo que resulta en cambios sustanciales en la química del agua de mar, incluyendo reducción de pH y de los estados de saturación mineral de carbonato de calcio (Ω). Estos cambios son denominados Acidificación Oceánica (AO, Doney *et al.*, 2009; Feely *et al.*, 2009).

Los procesos biogeoquímicos altamente dinámicos dan como resultado una variabilidad (denominada variabilidad natural), mayor en el océano costero que en el océano abierto (Wanninkhof *et al.*, 2015; Sutton *et al.*, 2016; Xue *et al.*, 2017), en los parámetros del sistema de los carbonatos (por ej. pH y Ω). La variabilidad y el impacto resultante del CO_2 antrópico que penetra en los mares marginales, superpuesta a los ciclos naturales aumenta la complejidad de la acidificación en las regiones que además son altamente productivas. Por todas estas razones, es fundamental evaluar y comprender los factores que regulan el grado de acidificación en los océanos costeros (Salisbury *et al.*, 2008; Feely *et al.*, 2010; Cai *et al.*, 2011; Sunda and Cai, 2012; Wanninkhof *et al.*, 2015; Kapsenberg *et al.*, 2017; Xue *et al.*, 2017). Uno de los principales desafíos para evaluar el impacto de la acidificación de los océanos en la vida marina, es detectar e interpretar los cambios a largo plazo del factor clave de la acidificación, el pH (Sutton *et al.*, 2016).

El estado de saturación de agua de mar con respecto al carbonato de calcio ($CaCO_3$) se define como el producto de la concentración de los iones disueltos en agua de mar de calcio y carbonato dividido por su producto en equilibrio:

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}]_x[CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]}$$

Los estados de saturación (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001; Sarmiento y Gruber, 2006), describen el nivel de saturación de carbonato de calcio en el agua de mar. Si Ω es menor que 1 ($\Omega < 1$), las condiciones son corrosivas (no saturadas) para las conchas y esqueletos. Si Ω es mayor que 1 ($\Omega > 1$), las aguas están sobresaturadas de carbonato calcio y las condiciones son favorables para la formación de conchas. Sin embargo, el umbral químico $\Omega = 1$ es un indicador útil pero no un criterio estricto para la biomineralización y disolución (Gattuso y Hansson, 2011). Algunos organismos calcificadores requieren condiciones ambientales de agua de mar muy por encima de la saturación, mientras que otros pueden generar o mantener estructuras calcificadas en condiciones subsaturadas a un costo bioenergético (Feely *et al.*, 2009). De manera similar, la disolución de $CaCO_3$ puede ocurrir en la columna de agua por encima del horizonte de saturación en microambientes más ácidos, como en partículas de nieve marina y en contenidos estomacales de zooplancton (Feely *et al.*, 2009). La mayoría del $CaCO_3$, producido principalmente por cocolitofóridos (fitoplancton calcáreo), por foraminíferos (protozoarios), y por pterópodos que son gasterópodos, precipita en la forma de exoesqueletos microscópicos de plancton. Los exoesqueletos de cocolitofóridos y foraminíferos están compuestos de calcita, mientras que la parte dura de los gasterópodos está hecha de aragonita. Aunque ambas tienen la misma composición química ($CaCO_3$), sus átomos están dispuestos de forma diferente (Figura 3.1). La calcita, con forma hexagonal, es más estable que la aragonita (ortorrómbica), y por lo tanto la menos soluble.

En este capítulo se plantea establecer una línea de base para el estudio de la acidificación. El foco está en describir patrones espaciales del pH y de los estados de saturación Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental. Se pretende conocer los procesos y factores que dominan a dichos parámetros, así como también su relación con el fitoplancton marino, para comprender las posibles respuestas del ecosistema frente a cambios, naturales o antrópicos, de la química marina. Al igual que en el capítulo anterior se presentan los

resultados en 2 zonas: la Zona 1 representa al Mar Patagónico (MP) y la Zona 2 incluye la plataforma del sur de Brasil, la zona común de pesca Argentina-Uruguay y el océano abierto adyacente. Al final del capítulo se sintetizan, comparan y discuten los principales resultados en términos de la tasa de acidificación de esta zona.

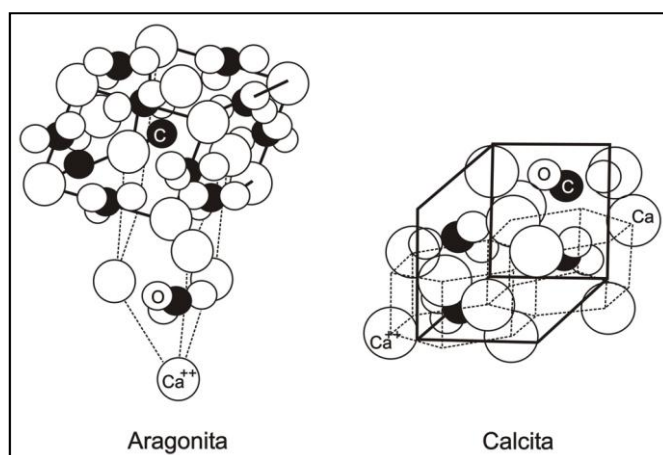


Figura 3.1: Cristalización del carbonato de calcio ($CaCO_3$). A la izquierda, la aragonita (ortorrómbica), y a la derecha, la calcita (hexagonal). Extraído de Sánchez-Beristain *et al.*, (2016).

2. Datos

Los valores de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} fueron calculados utilizando los datos in-situ de AT y CT, descritos y utilizados en el Capítulo 2, además de la temperatura, la salinidad y la presión, medidas en toda la columna de agua. Los muestreos fueron realizados en 7 campañas oceanográficas para la Zona 1 (MP, Figura 3.2) y 6 para la Zona 2 (norte de 38°S, Figura 3.9), detalladas en la Tabla 3.1. Observar que los resultados del MP se presentan por estaciones, en donde los datos de la campaña GEF1 (octubre de 2005) representan la primavera, los de GEF3 (septiembre de 2006) el invierno tardío, la situación media de los datos muestreados en los meses enero, febrero y marzo representan el verano y los de abril, mayo, junio el otoño.

El cálculo se efectúa resolviendo las ecuaciones del sistema de los carbonatos (ver Apéndice A) utilizando el software CO2SYS v1.1 desarrollado por Lewis y Wallace (1998) y modificado por vanHeuven *et al.* (2011) para

Matlab. Se utilizaron las constantes de disociación K_1 y K_2 de Mehrbach *et al.* (1973) actualizada por Dickson y Millero (1987), $KHSO_4$ de Dickson (1990), BT de Uppström (1974) y la escala de pH Total Scale, más detalle en la sección 6.8 de Datos y Métodos.

Tabla 3.1: Transectas realizadas durante las campañas ARCAU y GEF en el Mar Patagónico (2002-2006) y durante las campañas SAMOC y STSF al norte de 38°S, que incluye el sur de la plataforma de Brasil y océano abierto adyacente (2009-2014). El “*” marca aquellas campañas en las cuales se cuenta con datos en estaciones CTD.

Campañas	Periodo de muestreo
ARGAU 2	31/01/2002 a 4/5/2002
ARGAU 3	7/02/2003 a 19/5/2003
ARGAU 4	17/02/2004 a 18/04/2004
ARGAU 5	29/12/2004 a 12/04/2005
GEF1*	8/10/2005 a 27/10/2005
GEF2*	10/3/2006 a 31/3/2006
GEF3*	7/9/2006 a 25/9/2006
SAMOC 2*	20 a 24 de agosto de 2009
SAMOC 3*	05 a 15 de julio de 2010
SAMOC 5*	04 a 09 de julio de 2011
SAMOC 7*	05 a 09 de julio 2012
SAMOC 10*	08 a 14 de octubre de 2014
STSF*	03 a 10 de octubre de 2013

3. Resultados y discusión

3.1 Zona 1: grado de acidificación del Mar Patagónico

3.1.1 Distribuciones de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar}

El pH superficial del MP presenta un valor medio anual de 8.096 ± 0.006 (Tabla 3.2), y tiene variabilidad estacional, con altos valores en primavera, que pueden superar los 8.4, y con los valores más bajos durante el otoño, hasta 0.5 unidades de pH más bajos respecto a los máximos de la primavera. En verano e invierno se observan condiciones intermedias entre lo observado para la primavera y otoño, teniendo para el verano condiciones relativamente básicas (Figura 3.2b), similares a la de la primavera, con pH medio de 8.108 ± 0.003 , y en invierno un comportamiento más ácido (Figura 3.2d), con pH medio de 8.093 ± 0.02 (Tabla 3.2). Además, en el periodo muestreado de primavera (Figura 3.2a), se observa la mayor variabilidad regional, con un desvío estándar de 0.077 unidades de pH. Por otro lado, la distribución de

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

invierno (Figura 3.2d), tiene un carácter homogéneo, con un desvío estándar de 0.026 unidades de pH.

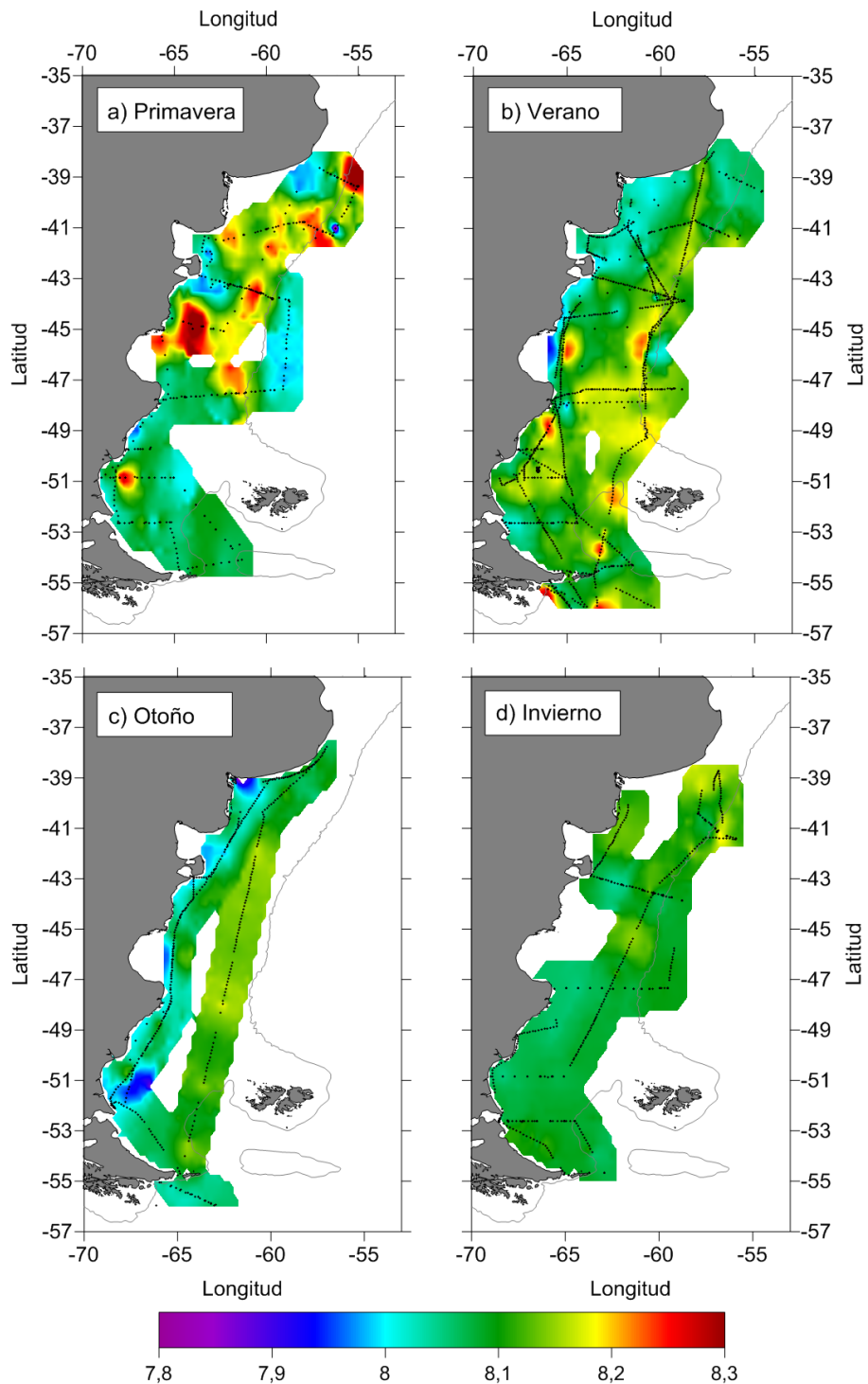


Figura 3.2: Distribuciones estacionales de pH superficial en el MP (Zona 1).

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

Tabla 3.2: Valores medios estacionales y anual de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} para la capa superficial del MP.

	pH	Ω_{Ca}	Ω_{Ar}
Verano	8.108 ± 0.003	3.90 ± 0.03	2.49 ± 0.02
Otoño	8.079 ± 0.004	3.57 ± 0.05	2.28 ± 0.03
Invierno	8.093 ± 0.002	3.06 ± 0.02	1.93 ± 0.01
Primavera	8.102 ± 0.006	3.27 ± 0.05	2.06 ± 0.03
Anual	8.096 ± 0.006	3.45 ± 0.05	2.19 ± 0.03

Las distribuciones superficiales de Ω_{Ca} y Ω_{Ar} muestran que el MP se encuentra sobresaturado respecto a la calcita (Figura 3.3) y a la aragonita (Figura 3.4), con un rango variable de entre 2 y 5.5 para Ω_{Ca} y 1.3 y 4 para Ω_{Ar} y, en general, se observa en acuerdo con la teoría (Sarmiento y Gruber, 2006), que Ω_{Ca} es mayor que Ω_{Ar} . Predominan los máximos valores de ambos parámetros en la mayor parte de la superficie durante el verano (Figura 3.3b y Figura 3.4b), con valores medios de 3.90 y 2.49 para Ω_{Ca} y Ω_{Ar} respectivamente. En primavera y otoño hay una marcada diferencia latitudinal, siendo en promedio, ambos parámetros, un ~20% mayor en la región al norte de 47°S respecto al sur. En el periodo estudiado de invierno (septiembre 2006), tanto Ω_{Ca} como Ω_{Ar} , al norte de 47°S son un 12% mayor respecto al sur.

Las regiones con bajo pH (< 8) y valores mínimos de Ω_{Ca} (< 3) y Ω_{Ar} (< 2), podrían estar respondiendo a un proceso de “acidificación natural”. Por ejemplo, la zona de la boca del Golfo San Jorge (~46°S, ~66°O), presenta bajos valores en verano y otoño de pH (~7.9, Figura 3.2 b y c), y de Ω_{Ca} (< 2.7, Figura 3.3 b y c) y Ω_{Ar} (< 1.7, Figura 3.4 b y c). El sistema estuarino de El Rincón (~39°S, ~41°O, Figura 3.2c), también presenta bajos valores de pH en verano y otoño, con un mínimo de pH = 7.68 en otoño. Alrededor de península Valdés (~ 42°S-64°O), se observan pH < 8 y que alcanzan valores tan bajos como 7.97, desde primavera hasta el otoño (Figura 3.2 a-c). Todas estas regiones costeras, se encuentran dominadas por fuertes corrientes de marea que promueven la mezcla de la columna de agua (Acha *et al.*, 2004; Lucas *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2006). Estas recirculaciones podrían llevar aguas con mayor contenido de CO₂ y menor pH desde el fondo. Esta hipótesis fue mencionada en los Capítulos 1 y 2, vinculada a la intensa emisión de CO₂ hacia la atmósfera (Capítulo 1) y los máximos superficiales de CT (Capítulo 2).

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

Desafortunadamente, en dichas regiones los datos disponibles corresponden solo a la capa superficial, por lo que no es posible verificar la contribución del CT de sub-superficie y/o profundo ni para el CO_2 ni para el pH.

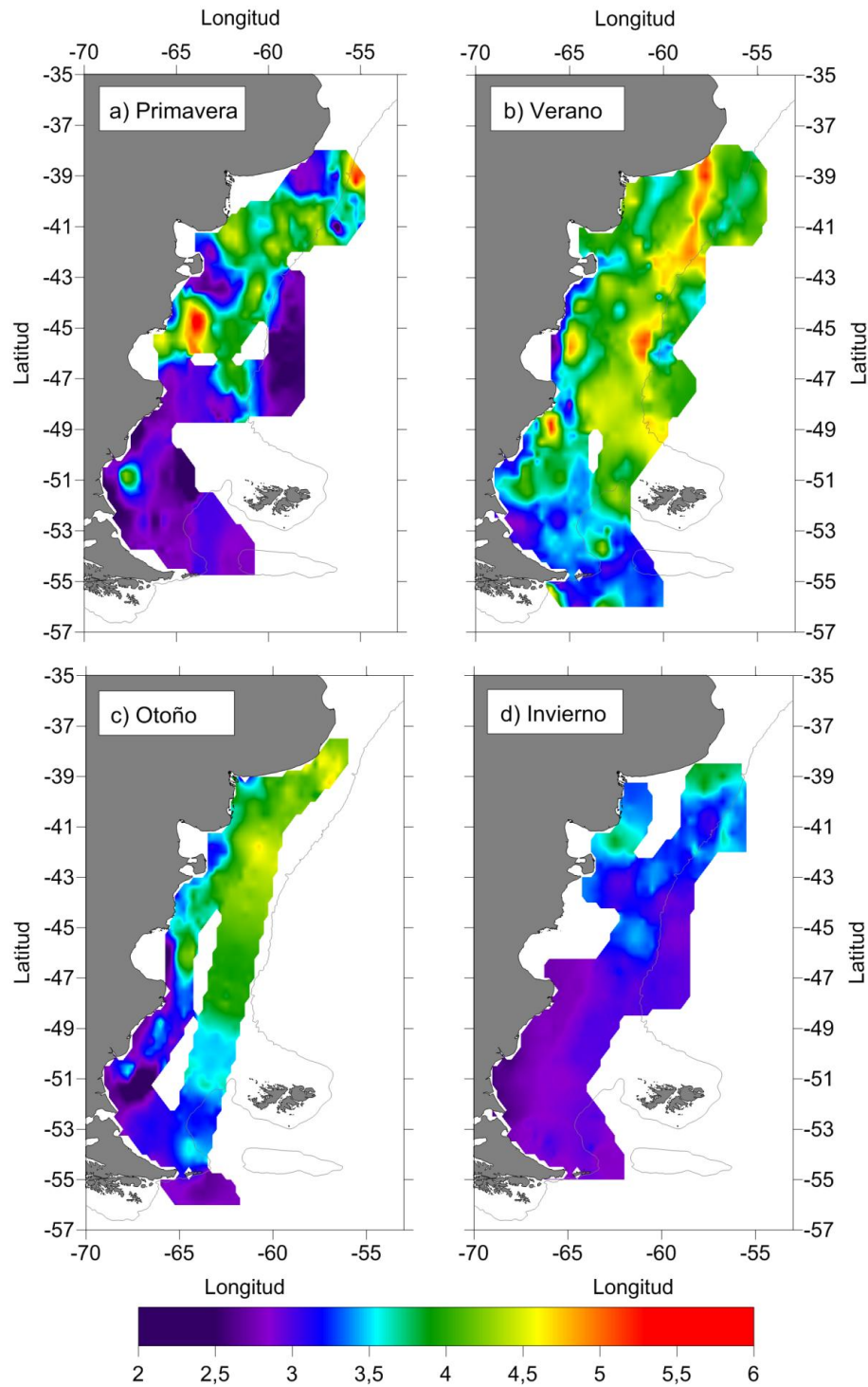


Figura 3.3: Distribución superficial y variación estacional de Ω_{Ca} para el MP.

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

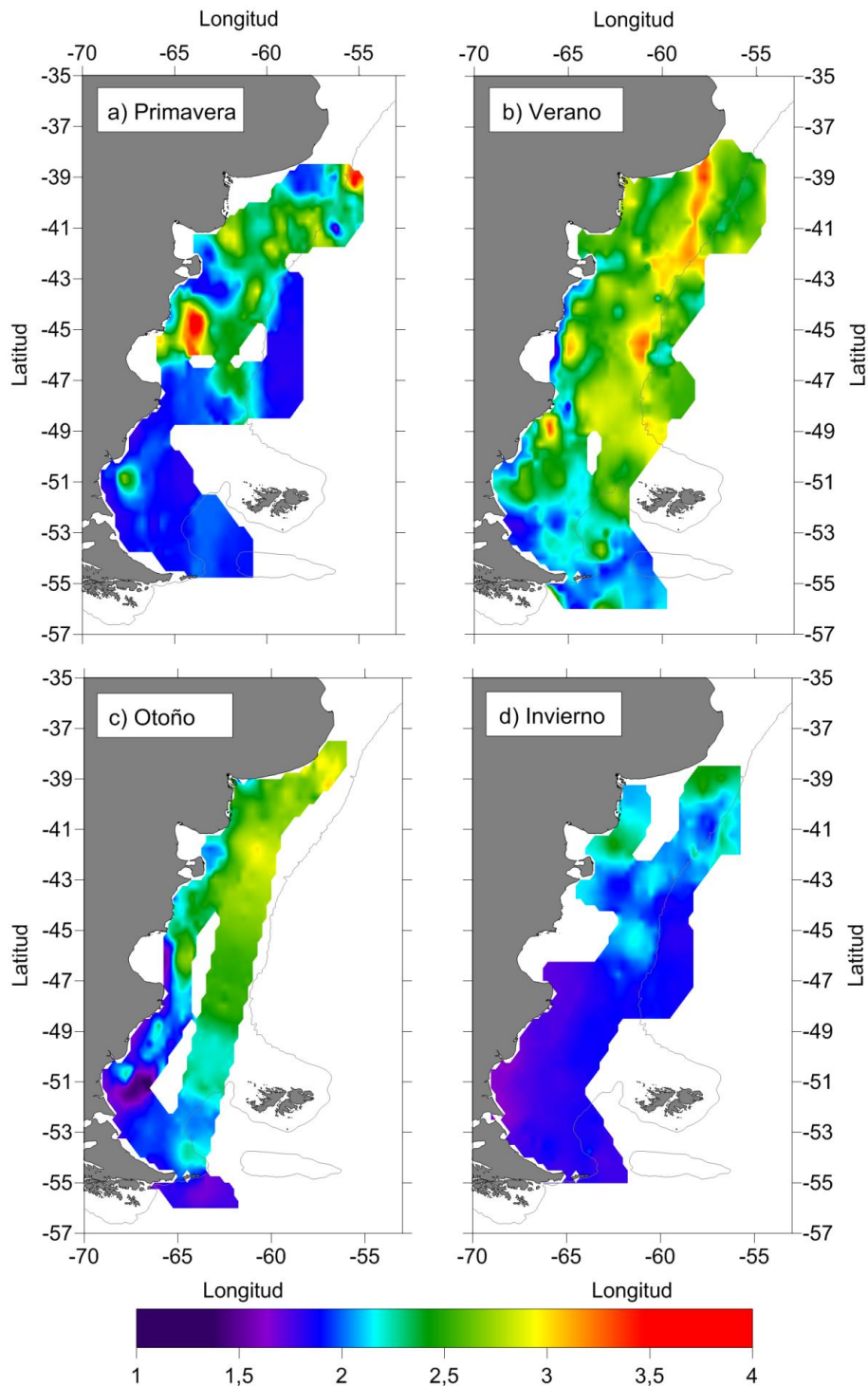


Figura 3.4: Distribución superficial y variación estacional de Ω_{Ar} en el MP (Zona 1).

La región dominada por la Corriente de Malvinas, fuera del talud entre 42–49°S de latitud, es otra de las áreas en donde se observaron $\text{pH} \leq 8$ en el periodo de primavera (Figura 3.2a), y además presenta un mínimo de Ω_{Ca} (< 3 , Figura 3.3a) y de Ω_{Ar} (< 2 , Figura 3.4a). Estos bajos valores de la Corriente de Malvinas podrían estar asociados a la surgencia de aguas profundas,

evidenciadas con observaciones y modelos numéricos y analíticos (Matano y Palma, 2008; Miller *et al.*, 2011; Valla y Piola, 2015), ricas en nutrientes y en CO_2 , que podrían conducir a un bajo pH, además del aporte de aguas con bajo pH respecto a la capa superficial.

Por otro lado, se observa, a lo largo de la plataforma media al norte de 47°S, para el periodo muestreado de primavera (octubre de 2005), altos valores de pH (> 8.2 , Figura 3.2a) y de Ω_{Ca} (> 4 , Figura 3.3a) y Ω_{Ar} (> 2 , Figura 3.4a). En general, altos valores concomitantes de pH y de los estados de saturación indicarían que el medio, se encuentra en un estado poco corrosivo y favorable para el desarrollo y mantenimiento de estructuras calcáreas.

Utilizando el producto satelital de clorofila-*a* (Chl-*a*) como indicador de fitoplancton, se puede observar que en octubre de 2005, la Chl-*a* fue mayor que $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ en la mayor parte del MP (Figura 3.5a-c), y su distribución no tendría relación aparente con las obtenidas para el pH (Figura 3.2a), Ω_{Ca} (Figura 3.3a) y Ω_{Ar} (Figura 3.4a), es decir, el nivel de pH no representaría un factor limitante para el desarrollo del fitoplancton. Por otro lado, al inspeccionar el producto satelital Calcita (MODIS-Aqua, ver sección 5 en Datos y Métodos), que representa el carbonato de calcio suspendido en el mar (Balch *et al.*, 2005), se puede observar cierta concordancia entre la calcita y las distribuciones de pH y Ω_{Ca} . Por ejemplo, alrededor de 39°S – 55°O y de 45°S – 65°O, las aguas son poco corrosivas, $\text{pH} > 8.2$ y $\Omega_{Ca} > 4.5$, y presentan concentraciones relativamente altas de calcita ($> 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 3.5 d-f). En el mismo periodo, en la región de Bahía Grande (51°S – 67°O), los máximos locales de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} están correlacionados con altos valores de calcita ($> 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 3.5 d-f) y de Chl-*a* ($> 1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 3.5 a-c). Además, en Bahía Grande, y en el mismo periodo de muestreo, se registró abundante presencia de los cocolitofóridos *Emiliana huxleyi* y *Gephyrocapsa oceánica*, además de diatomeas céntricas, clorofitas cocales y flageladas *Pyramimonas* sp. (Sabatini *et al.*, 2012). Lo cual indicaría que los “*blooms*” de cocolitofóridos estarían siendo detectados de manera correcta con el producto calcita en el MP.

La imagen de Calcita de verano medio (2002-2006), muestra altas concentraciones de calcita en todo el MP, con máximos a lo largo de la plataforma media, frente de talud (FT) y exterior del MP (Figura 3.6 b). Las

fuertes concentraciones de calcita están asociadas tanto en el MP como en el FT a altos valores Ω_{Ca} . Efectivamente, durante el periodo de verano (Figura 3.3 b), Ω_{Ca} tiene un valor medio de 3.90 ± 0.03 (Tabla 3.2), y máximos de Ω_{Ca} (> 4.5) en la posición del FT, los cuales sugieren condiciones poco corrosivas y muy favorables a la precipitación y a la no disolución de $CaCO_3$. El FT tiene un papel ecológico importante, es una región muy productiva, asociada a altas concentraciones de Chl-*a*, que se extiende a lo largo de la plataforma de 38 a 51°S (Saraceno *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2006; Lutz *et al.*, 2010; Carreto *et al.*, 2016), con predominio del cocolitofórido *Emiliana huxleyi* en la comunidad de fitoplancton principalmente durante el verano (Signorini *et al.*, 2006; Garcia *et al.*, 2008, 2011; Poulton *et al.*, 2013; Balch *et al.*, 2014).

La asociación de altos valores de pH y Ω , a lo largo de toda la región y para todas las estaciones, está en acuerdo con lo propuesto por Beaufort *et al.*, (2011). Estos autores observaron que las especies calcificadas del fitoplancton, particularmente los cocolitofóridos, se distribuyen en el océano de acuerdo con la química del carbonato. En dicho trabajo además encontraron una relación significativamente alta entre la masa de los cocolitofóridos y Ω_{Ca} ($R^2 = 0.86$). Estas condiciones químicas poco corrosivas a todo lo largo del MP y en todas las estaciones del año, deben tenerse en cuenta para comprender la razón por la cual se forman intensos y extendidos “*blooms*” de calcita, asociados a cocolitofóridos en toda esta región. Efectivamente los “*blooms*” visualizados por la calcita satelital en esta zona ha sido catalogado como uno de los más fuertes y extensos del hemisferio Sur (Balch *et al.*, 2014).

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

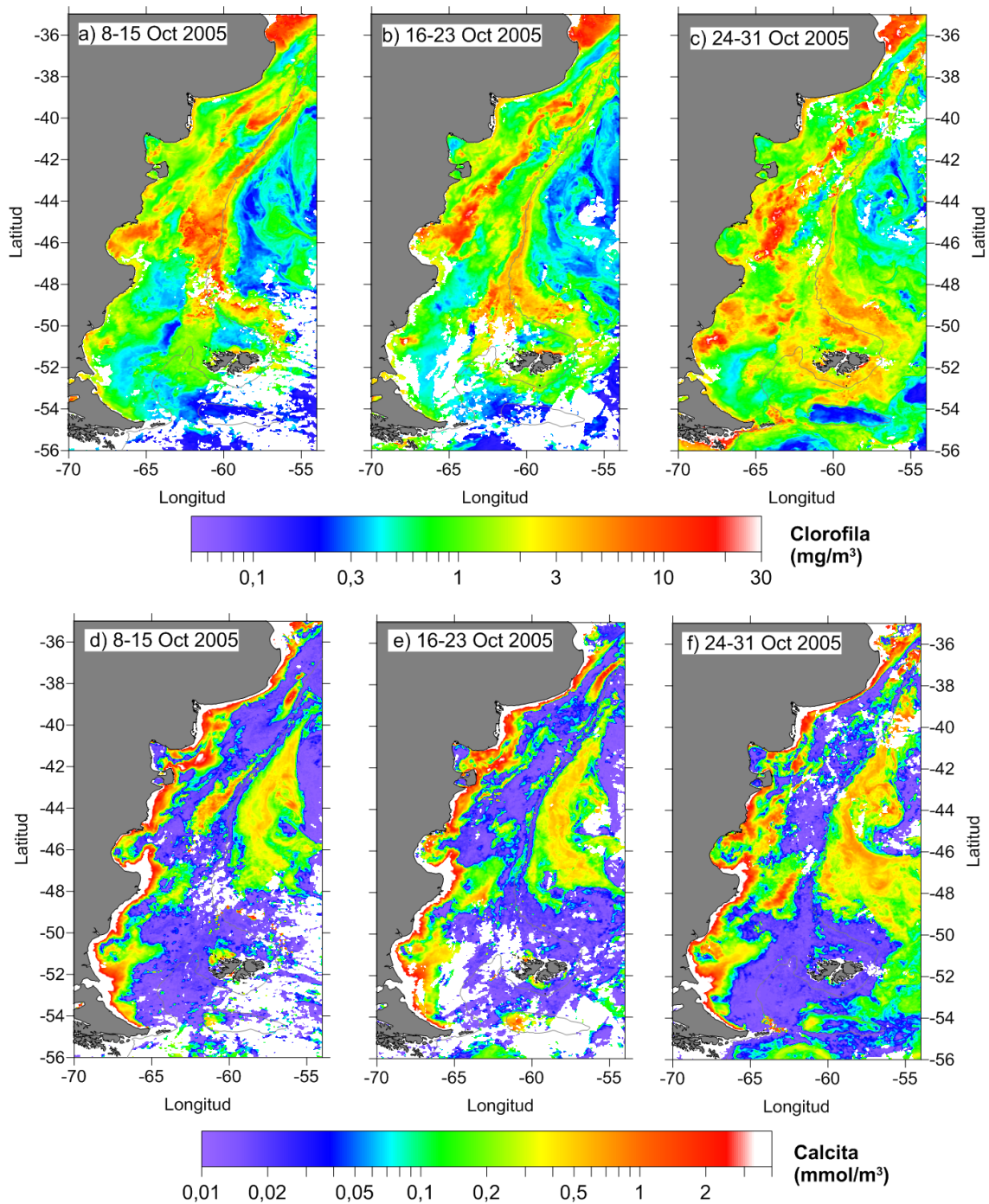


Figura 3.5: Distribuciones superficiales de los promedios de 8 días de los productos satelitales de MODIS-Aqua, a-c) Clorofila ($mg \cdot m^{-3}$) y d-f) Calcita ($mmol \cdot m^{-3}$), de octubre de 2005. Las paletas se encuentran en escala logarítmica.

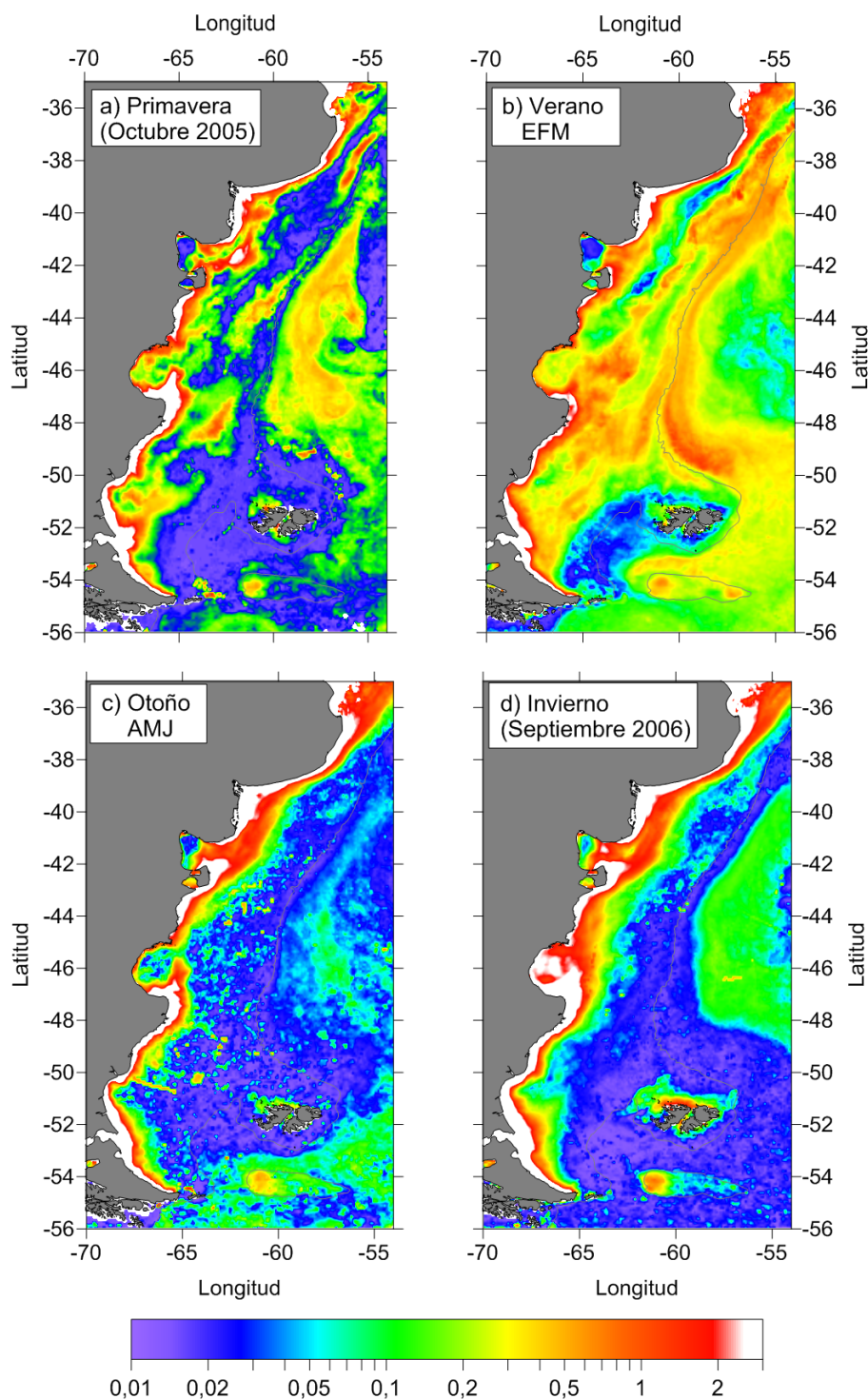


Figura 3.6: Distribuciones superficiales medias estacionales de Calcita (MODIS-Aqua), para el periodo 2002 – 2006. La paleta se encuentra en escala logarítmica y sus unidades son $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.1.2 Estudio multiparamétrico de la variabilidad de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar}

Con el fin de comprender la variabilidad observada en pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , se aplicó un método de análisis multiparamétrico. La metodología aplicada es

presentada en la sección 6.9 de Datos y Métodos. Se utilizaron como variables de entrada ΔAT y ΔCT , como componentes biogeoquímicas (Capítulo 2); T y S, como componentes físicas; y Chl-*a* como componente biológica.

La Figura 3.7 muestra la relación entre pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} y cada uno de los parámetros utilizado para la correlación múltiple (excepto Chl-*a*, que más adelante se verá es desechado por el método). Estos diagramas permiten observar, que las mayores correlaciones ocurren entre pH y ΔCT , con $R^2 = 0.8$ para la primavera, y Ω_{Ca} y Ω_{Ar} vs T ($R^2 = 0.65$ en otoño), para el resto de los parámetros, en general, la correlación es menor. Sin embargo, cuando se consideran todos estos parámetros juntos en la correlación lineal múltiple, se puede observar que todos ellos contribuyen, con excepción de la Chl-*a*, en forma significativa a la variabilidad de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (Tabla 3.3 y Figura 3.8).

La Tabla 3.3 y la Figura 3.8 presentan los valores porcentuales de la contribución relativa de cada parámetro sobre la variabilidad observada en pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , obtenidos a partir del análisis multiparamétrico. En todos los casos es posible observar que más del 75% de la variabilidad de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} puede ser explicada por ΔAT , ΔCT y T (Figura 3.8). El porcentaje de la variabilidad explicada por la Chl-*a* es estadísticamente no significativo (<0.80%, Tabla 3.3) y, por lo tanto, no es considerada en los modelos obtenidos de la regresión múltiple. Esto último cuantifica lo destacado anteriormente en la Sección 3.1.1 del presente capítulo, en donde se observó la baja relación entre el producto satelital de Chl-*a* (Figura 3.5 a-c) y las distribuciones de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (Figura 3.2 a 3.4). Si bien existe una estrecha relación entre el intercambio de CO_2 y la Chl-*a* (Capítulo 1), el vínculo con el pH es complejo. La variabilidad en el pH depende de la cantidad de carbonato de calcio que este disuelto en el agua de mar, ya que estos se vinculan con el dióxido de carbono y reducen los cambios en el pH. Y es en este sentido que es esperable que ocurra una mayor relación con el fitoplancton calcáreo, el cual representa solo una fracción de la Chl-*a*.

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

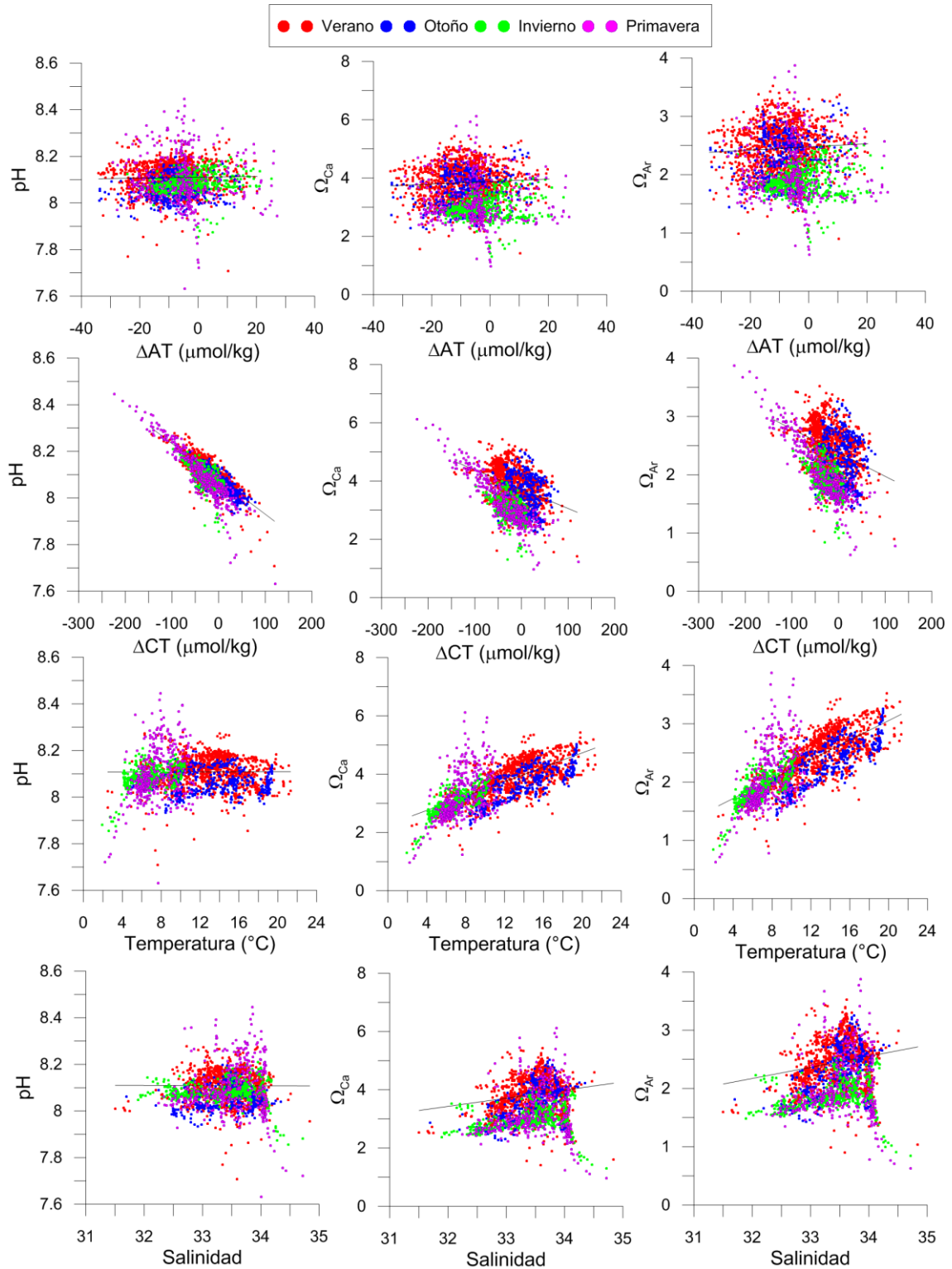


Figura 3.7: Diagramas de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} versus ΔAT , ΔCT , Temperatura y Salinidad.

Los mayores porcentajes de contribución a la variabilidad del pH corresponde a ΔCT , con valores que van desde 41% en invierno hasta 53% en primavera (Tabla 3.3). El ΔAT contribuye significativamente pero en menor medida respecto a ΔCT , con un rango porcentual de 12-16%. La T y la S

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

presentan cierta estacionalidad en cuanto al porcentaje de contribución, con mayor contribución de la T en otoño (26%) y de la salinidad en invierno (24%).

En primavera, el ΔCT contribuye en ~56% a la variabilidad de Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , seguido por la T con ~25% y ΔAT con ~12%. En verano y otoño la contribución térmica es la mayor (> 45%), y en el periodo de invierno ΔCT y T contribuyen en porcentajes similares (~34.5 y ~37%, respectivamente).

Tabla 3.3: Contribución porcentual de cada parámetro sobre la variabilidad de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} . El coeficiente de correlación (R^2) corresponde a cada correlación lineal múltiple obtenida en cada caso.

		ΔAT	ΔCT	T	S	Chl-a	R^2
Primavera	pH	12.04	62.49	10.82	13.18	0.62	0.990
	Ω_{Ca}	12.43	55.99	24.76	5.76	0.51	0.998
	Ω_{Ar}	12.39	55.82	25.33	5.52	0.44	0.998
Verano	pH	12.83	50.99	21.48	13.95	0.65	0.983
	Ω_{Ca}	11.16	38.25	45.31	5.15	0.002	0.999
	Ω_{Ar}	10.99	37.65	46.45	4.70	0.09	0.998
Otoño	pH	12.95	45.40	26.24	14.60	0.80	0.991
	Ω_{Ca}	10.10	32.37	51.81	5.58	0.13	0.999
	Ω_{Ar}	9.97	31.79	53.00	5.11	0.12	0.999
Invierno	pH	16.21	40.59	17.80	23.52	0.39	0.995
	Ω_{Ca}	16.02	34.61	36.44	11.62	0.23	0.998
	Ω_{Ar}	15.99	34.45	37.17	11.18	0.20	0.999

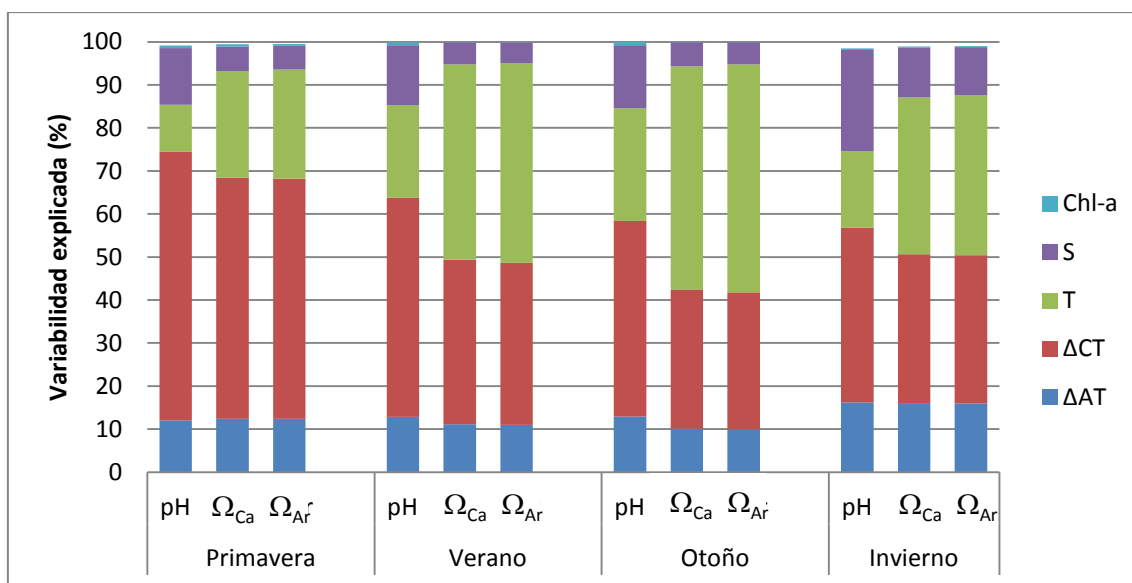


Figura 3.8: Porcentajes de la variabilidad explicada de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el MP, obtenidos como resultado del análisis multiparamétrico, considerando ΔAT , ΔCT , T, S y Chl-a como variables explicativas.

3.2 Zona 2: Grado de Acidificación al norte de 38°S

3.2.1 Distribuciones superficiales

En superficie, el pH de la Zona 2 presenta un amplio rango, con valores entre 7.7 y 8.3 (Figura 3.9a), 0.2 unidades de pH más amplio que el observado en el MP (Figura 3.2). El pH medio para la capa superficial observado para las aguas de plataforma (desde la costa hasta la isobata de 200 m) es de 7.98 ± 0.02 y en el sector oceánico es de 8.08 ± 0.01 (Tabla 3.4), ambas medias son estadísticamente diferentes entre sí (con un nivel de significancia del 95%), y con la media obtenida para toda la región (8.03 ± 0.01). Esto indica que las zonas de plataforma y del océano adyacente son significativamente diferentes entre sí.

Los máximos de pH se encuentran en la posición de la transecta SAMOC (Figura 3.9a), en la región oceánica dominada por la Corriente de Brasil, con $\text{pH} > 8.1$ en la mayor parte de la transecta. Esta región también presenta los mayores valores de Ω_{Ar} (> 3 , Figura 3.9b) y Ω_{Ca} (> 4.5 , Figura 3.9c). A pesar de poseer condiciones químicas favorables para la formación y mantenimiento de estructuras calcáreas, la imagen media de calcita (Figura 3.9d) muestra baja concentración de cocolitofóridos ($\text{Calcita} < 0.04 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$). Esto último podría deberse a la limitación de nutrientes, ya que la región está dominada por las aguas oligotróficas de la Corriente de Brasil, pobres en nitrato, fosfato y silicato (Brandini *et al.*, 2000).

Tabla 3.4: Valores medios de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} con sus respectivos errores estándar para el sector de plataforma, océano abierto y Zona 2 total.

	pH	Ω_{Ca}	Ω_{Ar}
Plataforma	7.98 ± 0.02	3.42 ± 0.1	2.19 ± 0.09
Océano adyacente	8.08 ± 0.01	4.34 ± 0.07	2.79 ± 0.04
ZONA 2	8.03 ± 0.01	4.03 ± 0.09	2.59 ± 0.05

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

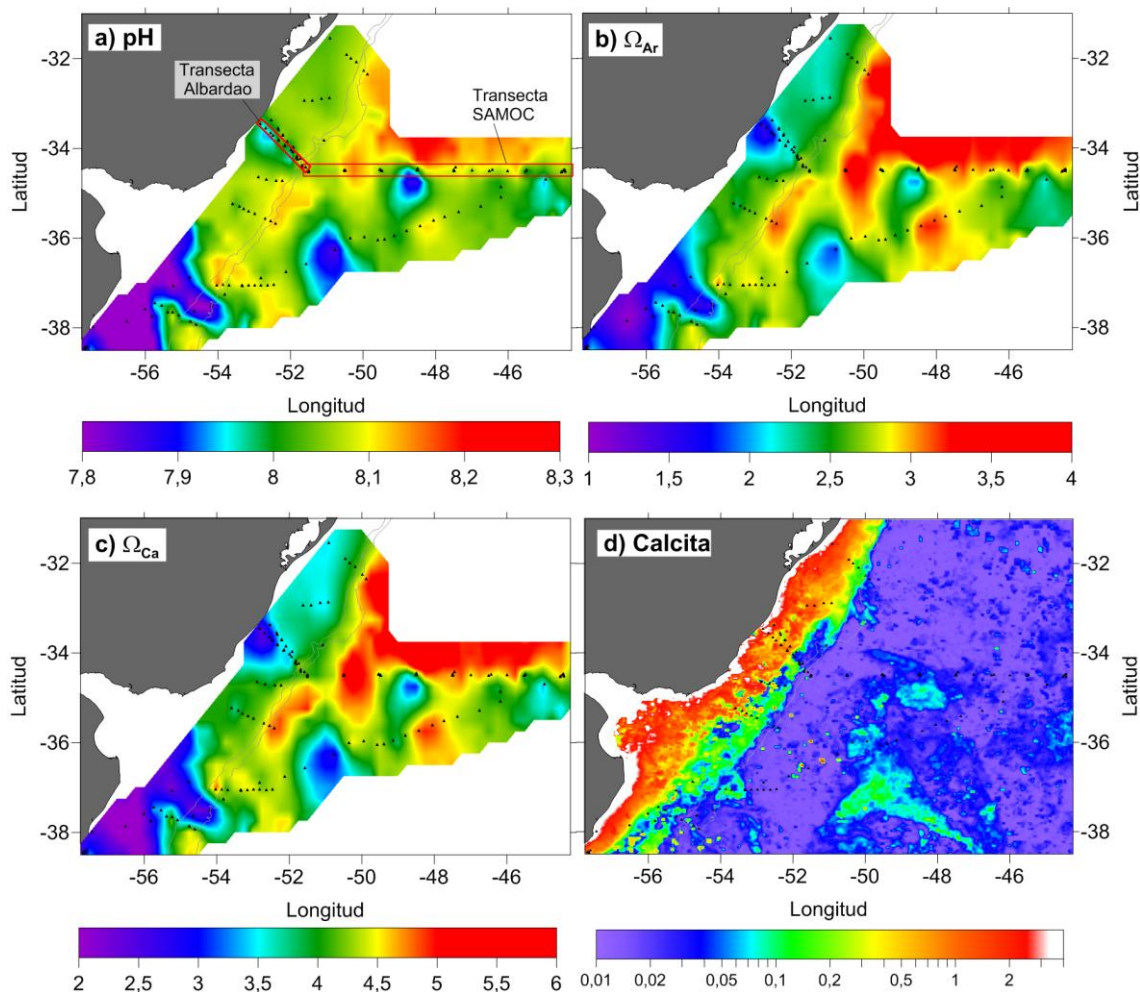


Figura 3.9: Distribución superficial media de (a) pH, (b) Ω_{Ar} y (c) Ω_{Ca} , en la zona de plataforma al norte de 38°S y océano abierto adyacente (Zona 2). En el panel (a) se marca la posición de las transectas Albardao y SAMOC, presentadas como secciones verticales en la Figura 3.12. (d) Calcita superficial media (MODIS-Aqua) para el periodo de muestreo. La paleta se encuentra en escala logarítmica y sus unidades son $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$. En gris se marcan los contornos batimétricos considerados como límite entre aguas de plataforma y aguas oceánicas.

El norte de la plataforma Argentina, entre 38 y 36°S, dominada por el Agua Sub-Antártica de Plataforma, presenta los mínimos de pH (< 7.8 , Figura 3.9a), de Ω_{Ar} (< 2 , Figura 3.9b) y Ω_{Ca} (< 3.5 , Figura 3.9c). Estos bajos valores indican que es un área más ácida y corrosiva respecto al resto de la región estudiada. Por otro lado, al norte de 36°S, se presentan características medias, con pH entre 7.95 y 8.1, lo mismo que Ω_{Ar} y Ω_{Ca} , cuyos valores son cercanos a sus valores medios de 2.59 ± 0.05 y 4.03 ± 0.09 , respectivamente (Tabla 3.4). Esta región, ocupada por el Agua Sub-Tropical de Plataforma, se encuentra fuertemente influenciada por las descargas de agua dulce del Río de la Plata y de la Laguna Los Patos (Piola *et al.*, 2000). El agua del Río de la Plata que

penetra por la plataforma hacia el nor-noreste durante el invierno austral (Piola y Romero, 2004), así como la descarga de agua dulce de la Laguna los Patos, aportan agua rica en nutrientes, potenciando la actividad biológica (Braga *et al.*, 2008), razón por la cual la región posee tanto condiciones químicas como biológicas favorables para el desarrollo de cocolitofóridos. Apoyando esto, la imagen media satelital de calcita muestra altos valores ($> 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$) a lo largo de toda la plataforma, desde la costa hasta el borde talud (Figura 3.9d). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, posiblemente algunos valores observados de calcita no sean una señal de presencia de cocolitofóridos, sino que pueden deberse a algún tipo de material en suspensión proveniente de las descargas continentales, tal como fue observado en los productos de imagen de color en el trabajo de Piola y Romero (2004).

3.2.2 Variabilidad de meso-escala

En las distribuciones de pH y de los Ω (Figura 3.9), es posible observar algunas estructuras de mesoescala. Si bien los resultados que son presentados en este capítulo representan distribuciones medias, pueden identificarse valores anómalos intensos en dichas distribuciones media. Por ejemplo, alrededor de 36.5°S y 51°O se observan mínimos relativos de pH (< 8), Ω_{Ca} (< 3.4) y Ω_{Ar} (< 2.2), que corresponden a la anomalía del día 14 de julio de 2010. La imagen de temperatura superficial del mar (TSM) muestra la presencia de un remolino (o *eddy*) relativamente frío (TSM $< 14^{\circ}\text{C}$) durante la semana en la que se realizó el muestreo (Figura 3.10a). El mismo, dada su ubicación y característica térmica, podría estar asociado con el retorno de la Corriente de Malvinas (Saraceno *et al.*, 2004).

De igual manera, otra anomalía se observa alrededor de 34.5°S y 48.5°O , con mínimos relativos de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} . Los bajos valores observados corresponden al día 22 de octubre de 2014. La imagen de TSM muestra que para ese momento la presencia de otro *eddy*, de menor temperatura respecto a su entorno (TSM $\sim 15.5^{\circ}\text{C}$, Figura 3.10b), que además es evidenciado como un máximo relativo en la imagen de calcita (Figura 3.11f), con valores que superan los $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$. Podría especularse que el *eddy* fue originado en la región de la Confluencia Brasil-Malvinas (CBM). La CBM, alrededor de 38°S

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

es una de las regiones más energéticas del océano mundial (Gordon, 1981; Chelton *et al.*, 1990). Los meandros, remolinos y filamentos en el CBM son extraordinarios en términos de su forma, tamaño y abundancia en comparación con otras regiones del océano (Saraceno y Provost, 2012). La zona de la CBM se caracteriza por presentar alta concentración de fitoplancton (Brandini *et al.*, 2000), lo que podría explicar la alta concentración de cocolitofóridos observada. Tanto en la imagen de TSM (Figura 3.10b) como en la de Calcita (Figura 3.11f), en la región al sur de 35°S entre 47 y 51°O, presentan características similares a las del *eddy* previamente descrito, con TSM < 16 °C y con calcita de $\sim 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que se podría especular que esa es la zona de origen del *eddy*. Por lo tanto, los fenómenos de meso-escala explicarían parte de la variabilidad regional observada en la Zona 2, tanto en pH como en Ω_{Ca} y Ω_{Ar} .

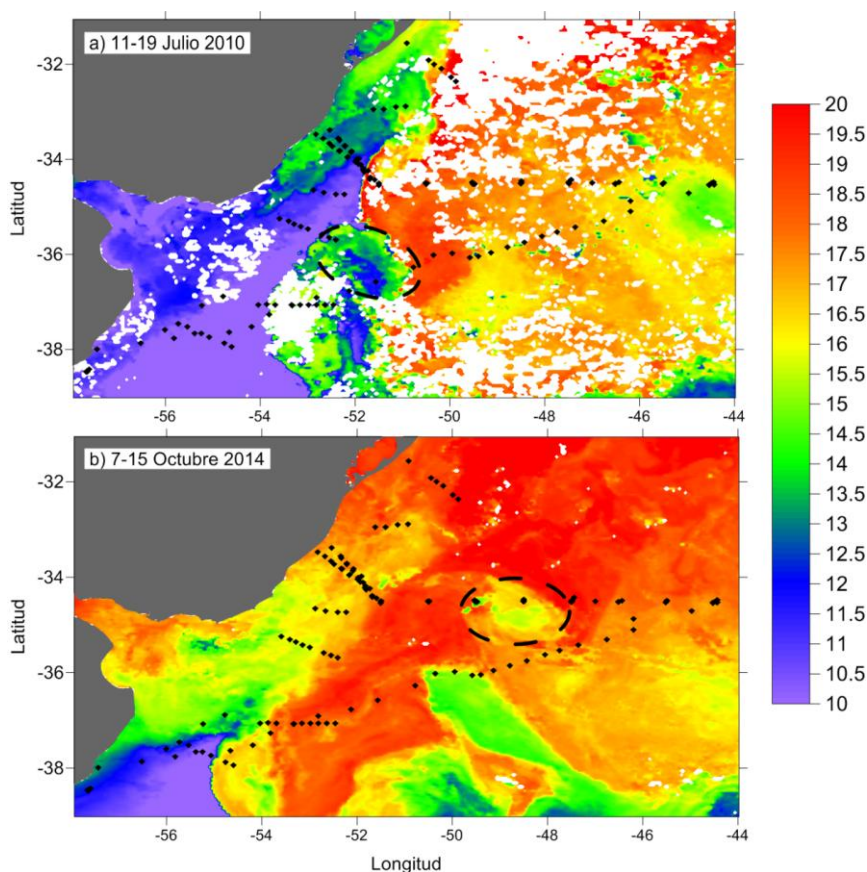


Figura 3.10: Imágenes de TSM promedio de 8 días, para a) 11-19 de julio de 2010 y b) 7-15 de octubre de 2014. El círculo en línea quebrada marca la ubicación de los *Eddies* a los cuales se hace referencia en el texto.

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

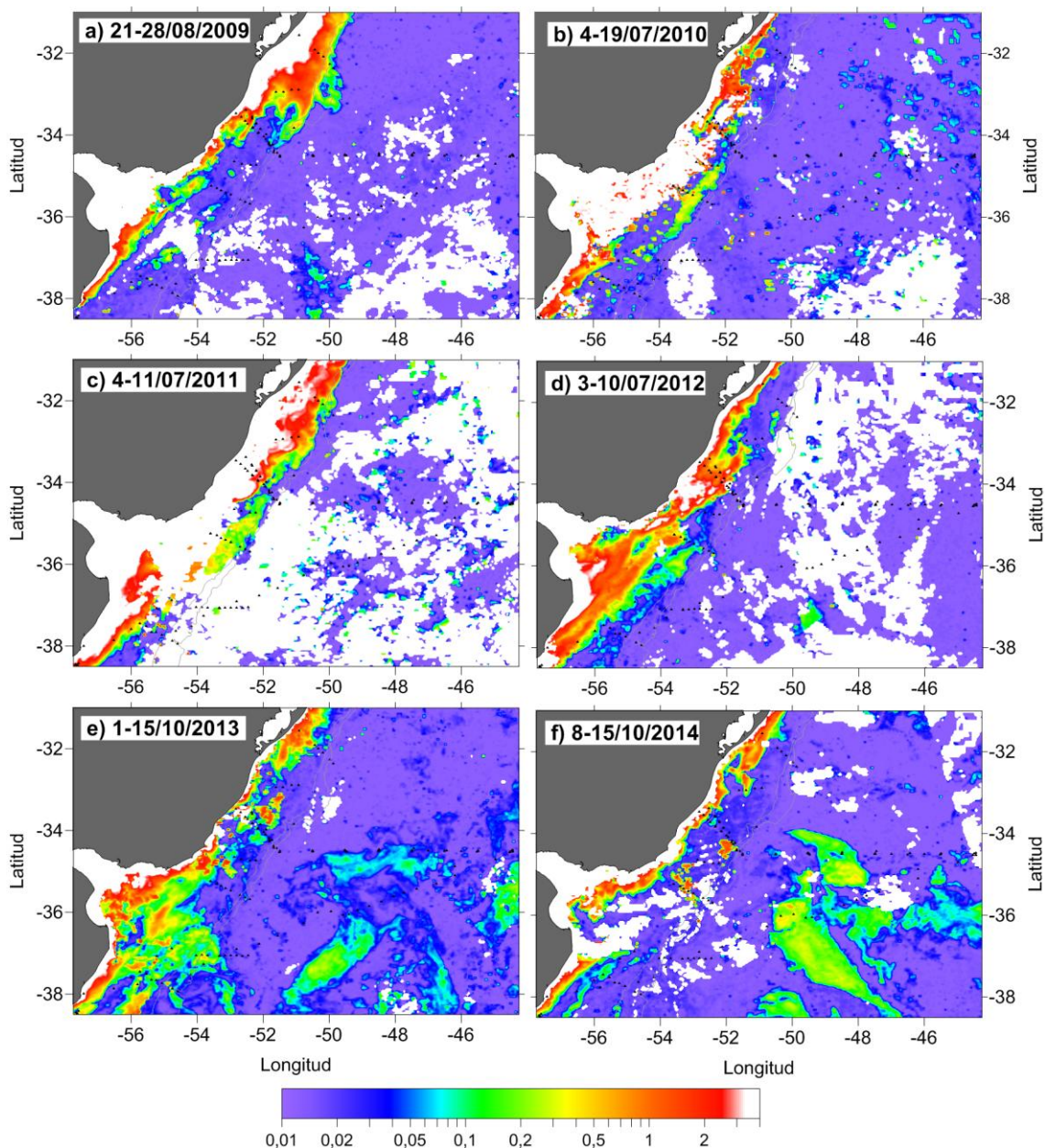


Figura 3.11: Calcita superficial promedio de 8 días de los productos satelitales de MODIS-Aqua ara el tiempo de muestreo de cada campaña (Tabla 3.1). La paleta se encuentra en escala logarítmica y sus unidades son $mmol \cdot m^{-3}$.

3.2.3 Estructura vertical

La Figura 3.12 presenta las secciones verticales correspondientes a las transectas Albardao y SAMOC (posición en Figura 3.9a). Las secciones verticales de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en la transecta Albardao (Figura 3.12 a-c), muestran un complejo patrón. Los máximos en la zona del talud, se observan alrededor de los 100 m de profundidad mientras que los mínimos se ubican cerca de la costa en toda la columna y alrededor de los 25 m en el resto de la transecta.

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

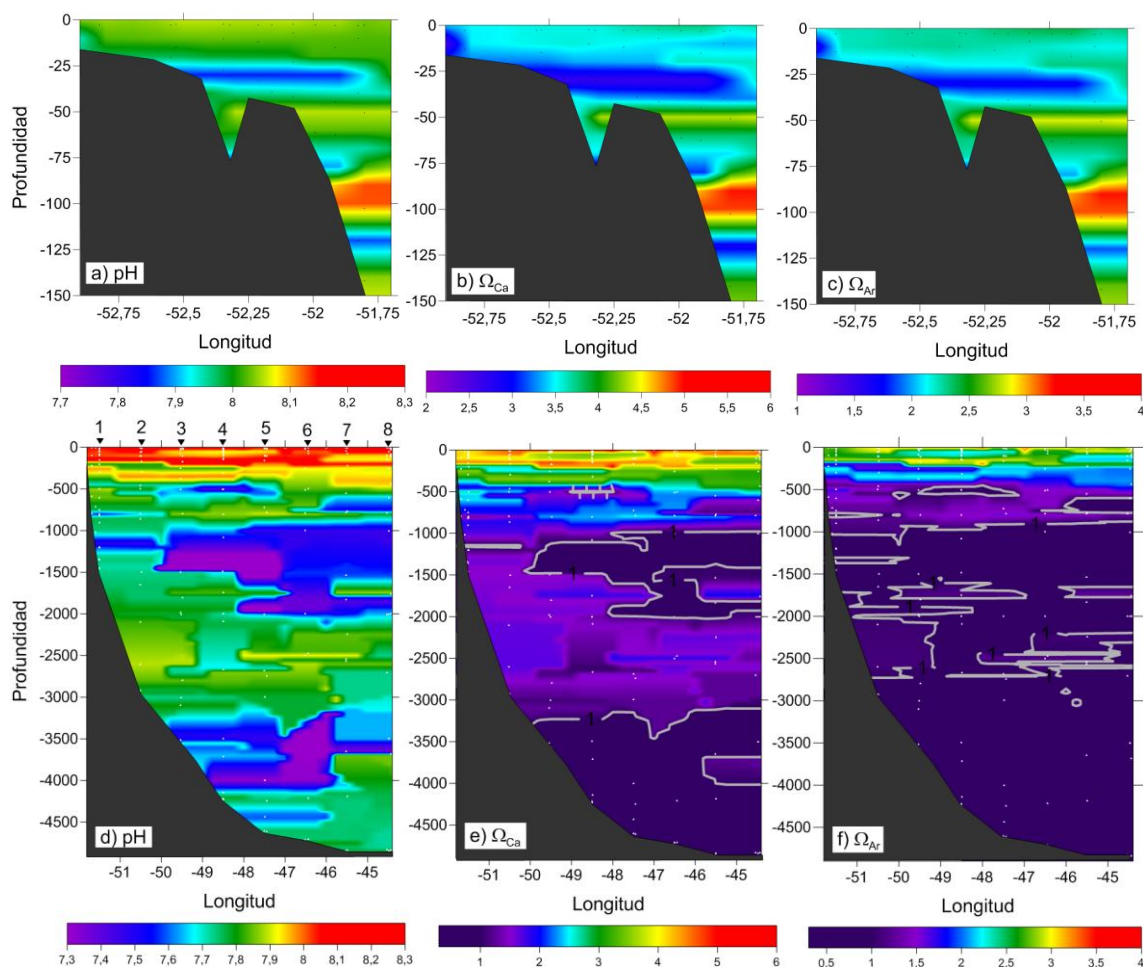


Figura 3.12: Secciones de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , para la transecta Albardao (a - c), y para la transecta SAMOC (d - f).

La estructura vertical de pH de la sección SAMOC (Figura 3.12d), muestra una distribución similar a la de AT y CT (Figura 2.20 y Figura 2.21, Capítulo 2), con máximos y mínimos sucesivos en los distintos niveles de la columna de agua. En cambio, las secciones verticales de Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (Figura 3.12 e-f) siguen la distribución esperada para estos parámetros, siendo máximos en sub-superficie y menores en profundidad. Como resultado del aumento de la presión, la disminución de la temperatura y la acidificación natural del agua de mar debida a la descomposición de la materia orgánica, los estados de saturación con respecto a los minerales de carbonato (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}), disminuyen con la profundidad (Gattuso y Hansson, 2011). Además, en ambas secciones se muestra la posición del horizonte de saturación (o profundidad de compensación, Z_{comp}), es decir profundidad en la cual $\Omega = 1$. Cuando $\Omega = 1$, el agua de mar se encuentra exactamente en equilibrio respecto al $CaCO_3$, es

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

decir no precipita y tampoco se disuelve. De esta manera, la profundidad de saturación de Ω_{Ca} se encuentra alrededor de los 3000 m (Figura 3.12e), mientras que para Ω_{Ar} se halla alrededor de 1000 m (Figura 3.12f). Estos valores se encuentran dentro de los rangos observados en la literatura para el Atlántico Sur (Tabla 3.5). Así, en comparación con el océano global, el Atlántico Sudoccidental presenta Z_{comp} en al menos 500 m menos profundos con respecto a los observados en el Atlántico Norte y Atlántico Subtropical, similares al océano Índico y Pacífico Sur, y mayores respecto al Pacífico Subtropical y Norte. Para el Pacífico, hay evidencia que muestra que durante los eventos de surgencia, que ocurren principalmente a lo largo de la costa oeste de América, las aguas subsaturadas en aragonita llegan hasta la capa superficial oceánica, proceso que lleva a observar una $Z_{comp} = 0$ (Feely *et al.*, 2008; Feely, Fabry y Guinotte, 2008).

Tabla 3.5: Rangos de profundidad de compensación (Z_{comp} , en metros), estimados para los distintos océanos. La tabla fue construida a partir de los resultados publicados en Orr *et al.*, (2005), Feely *et al.* (2004, 2008 y 2012).

Región	$Z_{comp} \Omega_{Ca}$	$Z_{comp} \Omega_{Ar}$
Atlántico Norte (norte de 30°N)	~4000	~2500
Atlántico Subtropical (30°S - 30°N)	3500 - 4000	500 - 2500
Atlántico Sur (sur de 30°S)	3000 - 3500	1000 - 1500
Pacífico Norte (norte de 30°N)	0 - 2500	0 - 1000
Pacífico Subtropical (30°S - 30°N)	500 - 3000	0 - 1000
Pacífico Sur (sur de 30°S)	~3000	~1000
Índico	3000 - 3500	500 - 1500
Atlántico Sudoccidental (esta tesis)	3000	1000

A continuación se presentan perfiles verticales de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto (parámetros clave en la caracterización de las masas de agua), junto con pH Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (Figura 3.13). Los perfiles corresponden los datos de la campaña SAMOC 7 (julio de 2012), fueron escogidos por tener la mayor cantidad de datos en la vertical y por cubrir toda la sección, con un espaciamiento de 1° de longitud entre cada estación, dando un carácter representativo de la región. Se observa en general que el pH es máximo en la capa superficial, excepto para la estación 1 (Figura 3.13a), en donde el máximo ocurre en 100 m, acompañando un pico de máxima temperatura, salinidad y oxígeno. En general se observa que el pH disminuye regularmente hasta 500 m de profundidad y alcanza valores de ~7.8, y luego fluctúa

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

alrededor de ese valor. En todas las estaciones, entre ~700 y 1000 m se observa el mínimo absoluto de salinidad (Figura 3.13, línea roja), que se corresponde con el Agua Intermedia Antártica, y que presenta mínimos de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (Figura 3.13), llegando a 7.5 unidades de pH, $\Omega_{Ca} = 1$ y $\Omega_{Ar} = 0.5$ en la estación 7 (Figura 3.13g). Entre 2000 y ~2500 de profundidad, de las estaciones 2 a 8, se produce al contrario un máximo relativo de salinidad y oxígeno, característico del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). Así el agua NADW, en la Zona 2, podría caracterizarse por poseer máximos relativos de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} .

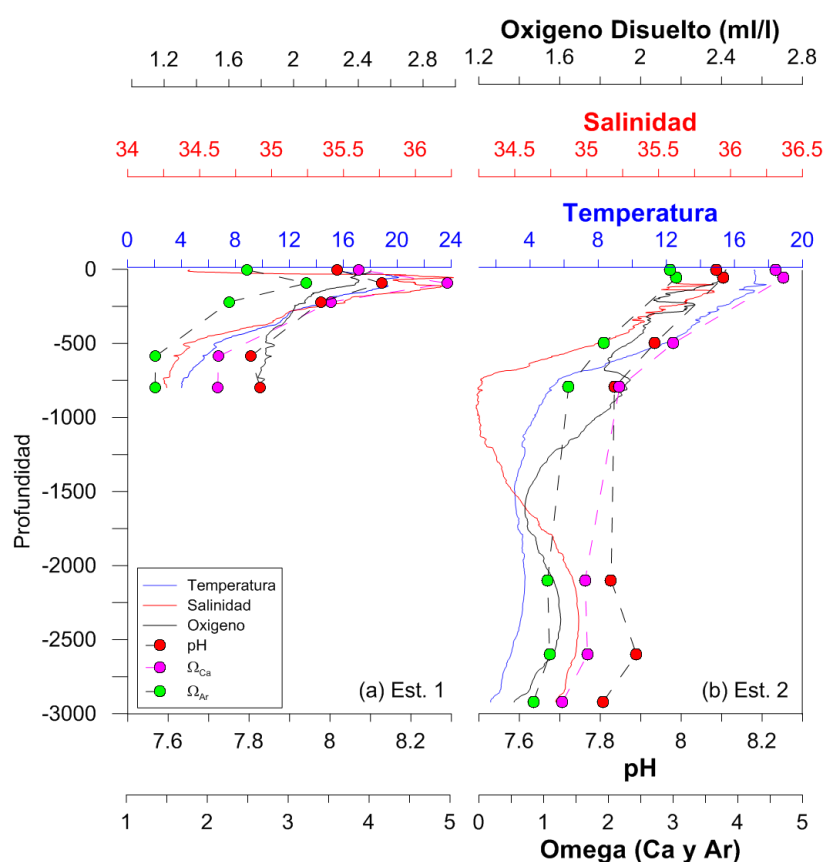


Figura 3.13: Perfiles verticales de Temperatura (línea azul), Salinidad (línea roja), Oxígeno disuelto (línea negra), pH (puntos rojo, línea cortada), Ω_{Ca} (puntos magenta, línea cortada) y Ω_{Ar} (puntos verde, línea cortada), para las estaciones 1 a 8 marcadas en la Figura 3.12d (continua en la siguiente página).

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

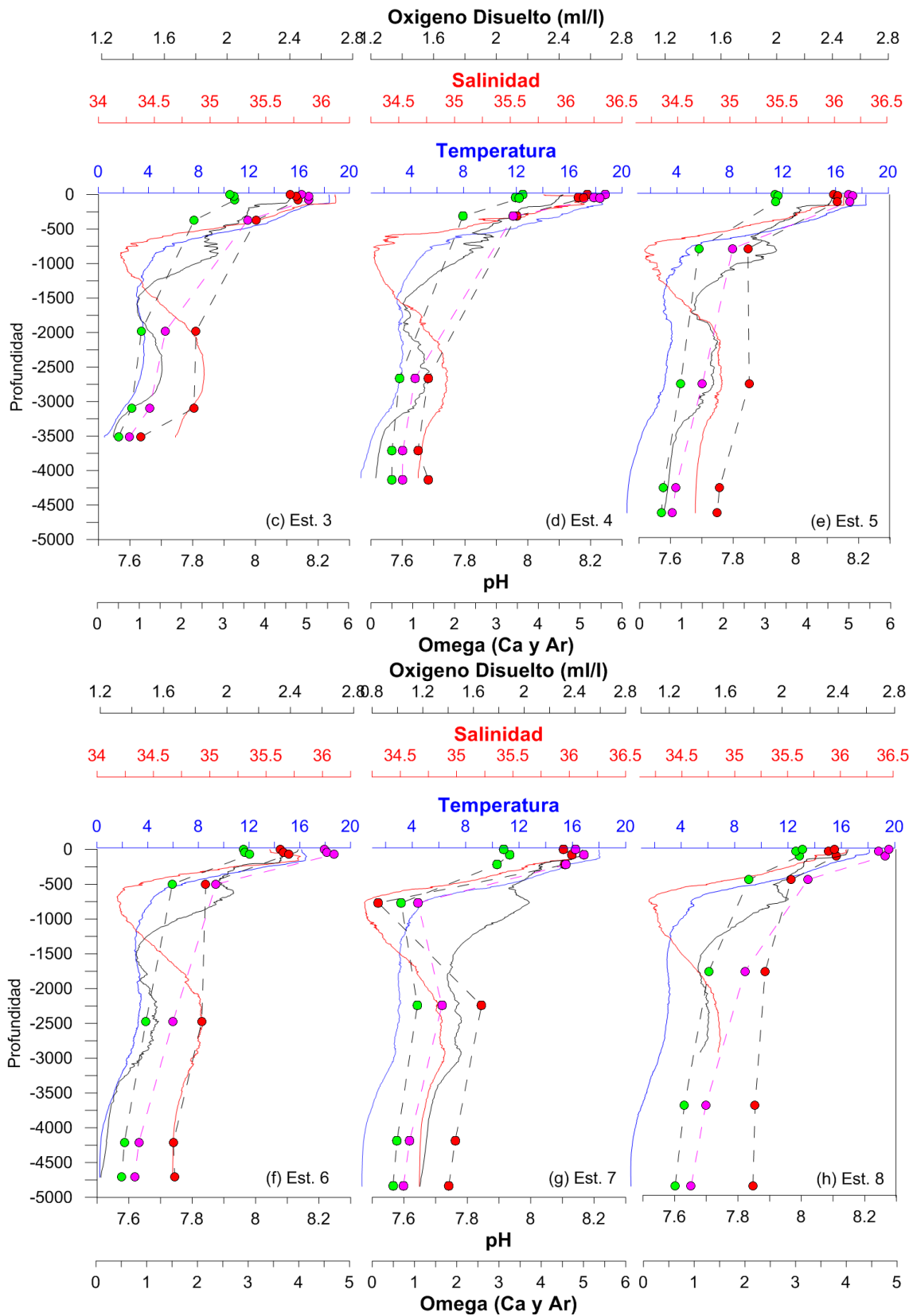


Figura 3.13 (continua de página anterior)

4. Síntesis

Este capítulo estuvo enfocado en conocer el escenario actual de los parámetros relacionados con la acidificación oceánica (pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar}). Se determinaron características generales y globales para toda la zona que permitirían de explicar porque la región del MP presenta uno de los *blooms* de calcita más fuerte y extendida del hemisferio sur. Efectivamente, la región del MP presenta relativamente altos valores de pH, con un valor medio de 8.096 ± 0.006 , similar al valor medio del océano global (8.108 ± 0.05 , Feely *et al.* (2009)) y con Ω_{Ca} y Ω_{Ar} medios de 3.45 ± 0.05 y 2.19 ± 0.03 respectivamente.

A pesar de estas condiciones medias, ciertas características en términos de acidificación en cada zona estudiada dentro del Atlántico Sudoccidental son relevantes. El MP (Zona 1) presenta estacionalidad en los tres parámetros estudiados, con máximos durante la primavera y el verano (más básicos, pH de hasta 8.4). Además posee relativa alta variabilidad regional, ya que en el MP se detectan regiones de bajo pH (< 8) en la zona del frente de talud y en la región costera, que podrían estar asociados a procesos de surgencia y mezcla por marea. En la región de plataforma de la Zona 2 se observan aguas con valores predominantemente bajos de pH (< 7.8), Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (< 2). En el sector oceánico de la Zona 2 se detectan algunas anomalías que podrían estar relacionadas con la presencia de *eddies*, que dependiendo de su origen tienen características más o menos ácidas respecto a su entorno. Adicionalmente, para la Zona 2, los horizontes de saturación para la calcita y la aragonita, sugieren que las profundidades halladas son similares a las representadas en las distribuciones globales por Feely *et al.* (2004). La profundidad de $\Omega = 1$ es significativamente menos profunda para la aragonita (~ 1000 m) respecto a la calcita (~ 3000 m), en acuerdo con los procesos que regulan sus disoluciones y al hecho que la aragonita es más soluble en el agua de mar que la calcita (Feely *et al.*, 2004). En las secciones verticales, los valores más bajos de pH corresponden a las bifurcaciones del agua circumpolar profunda (UCDW y LCDW, ver Capítulo 2), que además son corrosivas para la calcita y la aragonita (Ω_{Ca} y $\Omega_{Ar} < 1$).

En el contexto global, Feely *et al.* (2009), utilizando datos de la base global GLODAP y realizando cálculos con el CO2SYS, estimaron valores medios globales de $\Omega_{Ca} = 4.58$ y $\Omega_{Ar} = 2.98$ y, para el Atlántico Sur, valores de $\Omega_{Ca} =$

5.63 y $\Omega_{Ar} = 3.70$ para el norte de 40°S y $\Omega_{Ca} = 4.64$ y $\Omega_{Ar} = 3.02$ para el sur. Los valores medios obtenidos en esta tesis resultan ser ~25% más bajos que los propuestos por Feely *et al.* (2009), particularmente en las áreas de plataforma, tanto en el MP como en la Zona 2.

En comparación con otros mares marginales nuestros resultados muestran bajos valores de Ω_{Ar} , con un valor medio de 2.19 ± 0.03 para el MP (Tabla 3.2) y 2.19 ± 0.09 plataforma de la Zona 2 (Tabla 3.4). Para la costa oeste del Atlántico Norte los valores medios de entre 3 y 4 para Ω_{Ar} (Wanninkhof *et al.*, 2015). Teniendo en cuenta que el umbral óptimo de Ω_{Ar} para la formación y mantenimiento de organismos aragoníticos como los corales es de 3.5 (Ricke *et al.*, 2013), resulta que el Atlántico Sudoccidental es corrosivo para este tipo de formación. Por otro lado, la región de estudio se caracteriza por una alta abundancia en foraminíferos (Schmiedl *et al.*, 1997), si bien no se ha encontrado en la literatura un umbral crítico para la formación de estos organismos, las condiciones observadas en el Atlántico Sudoccidental podrían ser las apropiadas para el desarrollo y mantenimiento de los mismos.

Aún no está claro si la calcificación biogénica de *Emiliana huxleyi*, uno de los cocolitofóridos más abundantes en el océano actual, está controlada de la misma manera que la calcificación inorgánica. Hay evidencia para esta especie en el Pacífico Sur, que indica una fuerte relación entre Ω_{Ca} y el peso de los cocolitos y de las cocosferas (Beaufort *et al.*, 2008). Adicionalmente, Tyrrell *et al.* (2008) encontraron para el Mar Báltico, que la ausencia de *E. huxleyi* durante el invierno estaría vinculada a bajos valores de Ω_{Ca} . Opuestamente, Smith *et al.*, (2012) hallaron que *E. huxleyi*, domina en el Golfo de Vizcaya en su forma más calcificada cuando las condiciones son más ácidas, contrario a las predicciones y observaciones anteriores. Por otro lado, Winter *et al.* (2014) postularon que *E. huxleyi* puede ser más sensible a los cambios ambientales, tales como el aumento de la temperatura y salinidad de la superficie del mar que a cambios en la química de los carbonatos oceánicos. Nuestros resultados muestran que en la mayor parte del MP en verano, y en algunas regiones en primavera, se observan altos valores de Ω_{Ca} (> 4). Y se verificó, mediante la utilización de imágenes satelitales de Calcita, que en aquellas zonas con máximo Ω_{Ca} y pH hay abundante presencia de cocolitofóridos. Los altos valores de Ω_{Ca} indicarían que se trata de un ambiente favorable para la formación y crecimiento de los cocolitofóridos. Sustentando este supuesto,

Capítulo 3: Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el Atlántico Sudoccidental.

existen numerosos trabajos evidenciado que en el MP ocurren intensos florecimientos fitoplacntónicos, con dominancia de *E. huxleyi*, principalmente durante el verano (por ej., Garcia *et al.*, 2011; Poulton *et al.*, 2013; Balch *et al.*, 2014).

Para el océano global superficial, Takahashi *et al.* (2014) encontraron que el pH del océano abierto se encuentra de entre 7.7 a 8.2, observándose los menores valores en las regiones de surgencia y los mayores en las áreas polares y subpolares, principalmente durante los meses donde es más intensa la producción biológica. Los pH obtenidos en este capítulo para el sector oceánico de la Zona 2 (región SAMOC), muestran un rango más amplio (de 7.9 - 8.3) respecto al observado en el trabajo de Takahashi *et al.* (2014), particularmente para el Atlántico Sur, con valores que van de 8 a 8.16 (Tabla 3.6). Aparece entonces claramente que el Atlántico Sudoccidental muestra un carácter menos ácido respecto a lo observado en la literatura en el Pacífico e Índico (Tabla 3.6).

Tabla 3.6: Rango de pH superficiales obtenidos en esta tesis y en otros trabajos de la literatura.

	pH
Esta tesis	
Zona 1 - Mar Patagónico	7.8 - 8.4 (media = 8.10)
Zona 2 - Plataforma	7.7 - 8.1 (media = 7.98)
Zona 2 - Océano Abierto	7.9 - 8.3 (media = 8.08)
Globales (Takahashi et al., 2014)	
Atlántico Norte	8 - 8.12
Atlántico Sur	8 - 8.16
Pacífico	7.74 - 8.12
Índico	7.74 - 8.08
Mares Marginales	
Golfo de México (Cai et al., 2011)	7.6 - 8.3
Margen Oeste de América del Norte (Feely et al., 2008)	7.6 - 8.5
Mar Báltico (Tyrell et al., 2008)	7.6 - 8.4

Los amplios rangos de variaciones del pH en las zonas del MP (7.8 - 8.4) y la plataforma al norte de 38°S (7.7 - 8.1), están en concordancia con la amplia variación del pH observada en otros mares marginales (Tabla 3.6). Sin embargo es posible observar que, en comparación con la literatura, los mares marginales del Atlántico Sudoccidental, documentada por primera vez en términos de los diversos parámetros de la química de los carbonatos, son

menos ácidas que otros mares marginales (en al menos 0.1 unidades de pH), señalando así un carácter relativamente básico y favorable al desarrollo de los organismos calcificantes.

5. Conclusiones

Este capítulo fue dedicado a estudiar las condiciones actuales de la acidificación oceánica (AO) en el Atlántico Sudoccidental, mediante el análisis de las distribuciones de pH y los estados de saturación de calcita y aragonita (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}), para 2 zonas: la Zona 1 incluye al MP y la Zona 2 a la plataforma del sur de Brasil, la zona común de pesca Argentina-Uruguay y aguas del océano abierto adyacente.

Para la Zona 1 se obtuvo que el MP presenta una marcada variabilidad estacional y regional en los tres parámetros estudiados. Los máximos de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} (> 8.2 , 4 y 2, respectivamente) se observan principalmente en primavera y verano, asociados a eventos de florecimiento de cocolitofóridos, detectados a partir de productos satelitales. Por otro lado, las aguas más corrosivas, con mínimos de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , se detectan en aquellas regiones dominadas por procesos de surgencia y mezcla por marea, sugiriendo mecanismos de acidificación natural. En la Zona 2, se observaron aguas con valores predominantemente bajos de pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} , sobre la plataforma norte Argentina y valores más elevados en el sector oceánico. Además, se detectaron algunas anomalías que podrían estar relacionadas con actividad de mesoescala.

Vale la pena resaltar algunas implicancias y alcances que podrían tener los resultados aquí presentados. Al momento de realización de esta tesis no existe ningún trabajo en el cual se disponga de valores de pH para las regiones estudiadas dentro del Atlántico Sudoccidental. Por lo tanto, los valores obtenidos podrán ser utilizados como una “referencia” para la determinación a largo plazo de la evolución de la AO así como también para la calibración de aquellos modelos que simulan el pH (p. ej. *Coupled Model Intercomparison Project, Phase 5, CMIP5*). Además brinda la información base que debe tenerse en cuenta para realizar experimentos de respuesta de distintos organismos de estos mares frente a aumentos de CO_2 y cambios de pH en el contexto del cambio climático global.

Capítulo 4 : Estimación de carbono antropogénico en el Atlántico Sudoccidental

1. Introducción

Las emisiones de CO₂ en la atmósfera, se han ido incrementando desde la época preindustrial como consecuencia del uso de combustibles fósiles y por diferentes usos del suelo (IPCC, 2014). El océano juega un papel crucial en la mitigación de los efectos de esta perturbación (aumento del CO₂ en la atmósfera) en el sistema climático. Efectivamente se estima que el océano secuestra aproximadamente un tercio del CO₂ antropogénico (Cant) acumulado en la atmósfera (Khaliwala *et al.*, 2013). Es importante cuantificar el contenido de Cant en los océanos y conocer tanto su valor como su evolución en cada una de las regiones del océano global. Las razones son diversas: i) comprender y cuantificar el ciclo global del carbono, ya que la estimación de Cant permite entender cómo se almacena esta componente del ciclo del carbono modificada desde el comienzo de la era industrial; ii) estimar cómo podría modificar al sistema climático una variación de la penetración del Cant; iii) evaluar el impacto del Cant en los ecosistemas marinos, en particular, su efecto sobre la acidificación mediante la disminución del pH de origen antrópico (Doney *et al.*, 2009; Feely *et al.*, 2009).

El Cant no se puede medir en forma directa y existen diferentes métodos para estimar la captación de carbono antropogénico. Uno de los métodos más simples para estimar el Cant es TrOCA (Touratier y Goyet, 2004). Este método, aplicable a todos los océanos consiste en una serie de ecuaciones fijas que dependen de la temperatura potencial (θ), el oxígeno disuelto (O₂), el carbono inorgánico total (CT) y alcalinidad total (AT). Una desventaja de TrOCA es que no contempla la variabilidad biogeoquímica ni la dinámica propia de cada región, por esta razón solo puede ser utilizada en profundidades superiores a la capa de mezcla. Por el contrario, una de sus grandes ventajas es su facilidad de aplicación y al haberse aplicado en distintas regiones del océano (e.g. Vázquez-Rodríguez, 2009; Velo *et al.*, 2010; Castaño *et al.*, 2012), favorece la comparación de resultados entre los diferentes estudios. Otro método es φC_T^0 (Vázquez-Rodríguez *et al.*, 2009), el cual consiste en una técnica de retrocálculo orientada a estimar el Cant en el

Océano Atlántico y se basa en los principios teóricos del método ΔC^* (Gruber *et al.*, 1996). Utiliza como parámetros de entrada AT, CT, O_2 , θ y nutrientes (silicatos, nitratos y fosfatos). Estos dos métodos, estiman la señal antrópica en el CT a través de la diferencia de la concentración de carbono que tendría la masa de agua en el momento de su formación y la que tendría en épocas preindustriales. La diferencia más destacable entre ambos métodos es la manera de definir el agua libre de Cant. El método TrOCA utiliza agua de mar profunda y vieja para fijar $TrOCA^0$ como agua libre de Cant, mientras que ϕC_T^0 no fija ningún agua libre de Cant, pero lo calcula a partir de la variabilidad espacio-temporal de la AT preformada y las condiciones de desequilibrio entre aire-mar del CO_2 (ΔC_{dis}) desde la era pre-industrial (Castaño-Carrera *et al.*, 2012).

En el contexto del Cant, el Océano Atlántico ha sido foco de numerosos estudios (e.g. Gruber, 1998; Lee *et al.*, 2003; Touratier and Goyet, 2004; Vázquez-Rodríguez, 2009; Ríos *et al.*, 2010, 2015; Velo *et al.*, 2010). Si bien estos estudios aplican diferentes métodos y utilizan distintos sets de datos, todos muestran que el Atlántico es el mayor reservorio de Cant respecto a los océanos restantes y además presenta marcados gradientes meridionales y zonales (Vázquez-Rodríguez *et al.*, 2009b). Particularmente, Ríos *et al.* (2010) mostraron que en la cuenca oeste del Atlántico, entre el ecuador y $45^\circ S$, los inventarios de Cant son $\sim 35\%$ mayores a los observados en la cuenca este del Atlántico. Respecto a los gradientes meridionales, Ríos *et al.* (2015), encontraron mayor cambio en pH, asociados con mayor contenido de carbono antropogénico, en el Atlántico Sur respecto al Atlántico Norte. Además, Wanninkhof *et al.* (2010) encuentran que, para el periodo 1989-2005, en el Atlántico Sur ocurre un mayor incremento en los inventarios de Cant en comparación con el Atlántico Norte, que podría ser causado por patrones de variabilidad climática y cambios que alteran la tasa de transporte de Cant desde el océano superficial al interior del océano.

Como se vio en los capítulos anteriores, el Atlántico Sudoccidental actúa como un importante sumidero del CO_2 atmosférico. Parte de este CO_2 es de origen antrópico. Por lo tanto, es esperable que parte del carbono disuelto, en los distintos niveles de la columna de agua, tengan una componente antrópica. A pesar de la magnitud y la importancia que pueda tener la penetración de Cant en el Atlántico Sudoccidental, cabe recalcar que a nuestro

conocimiento por el momento solo un estudio abordó su cálculo, el mismo se realizó para la zona del talud continental del MP utilizando datos de 2 campañas de los años 2007 y 2008 (Orselli *et al.*, 2018). En este contexto, el primer objetivo de este capítulo es estimar el Cant en el Atlántico Sudoccidental, con particular interés en las regiones de la Corrientes de Brasil (CB), a través de $\sim 34.5^\circ\text{S}$ (Figura 4.1, recta azul), y de la Corriente de Malvinas (CM), utilizando los métodos φC_T^0 y TrOCA. Ambos métodos fueron detallados en la sección 6.8 de Datos y Métodos de la presente tesis. Además, teniendo en cuenta que una de las consecuencias más importante de la absorción de Cant por parte del océano, es la disminución del pH del agua de mar, produciendo la acidificación oceánica, en este capítulo, a partir de los resultados de Cant, se estimaran los valores correspondientes de pH antropogénico (pH_{ant}). Este pH_{ant} equivale al cambio en el pH respecto al de la era industrial (ΔpH), producto de la actividad antrópica (Laika *et al.*, 2009; Kerr *et al.*, 2017; Orselli *et al.*, 2018):

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{actual}} - \text{pH}_{\text{pre-industrial}}$$

Teniendo en cuenta las fechas de los muestreos de los datos utilizados en este estudio, las estimaciones de Cant y pH_{ant} harán referencia al periodo 2005-2006 para la Zona 1 (Sección 2.1, Figura 4.1) y 2010-2014 para la Zona 2 (Sección 2.2, Figura 4.1).

2. Resultados

2.1 Zona 1: Mar Patagónico y Corriente de Malvinas

Para la estimación de Cant y ΔpH en el MP, se utilizaron los datos obtenidos en las estaciones oceanográficas (AT, CT, O_2 y nutrientes), en los distintos niveles de la columna de agua, durante las campañas GEF de los años 2005 y 2006 (Figura 4.1). Como fue aclarado previamente (Datos y Métodos, sección 6.10), dado que la capa superficial del mar está sujeta a grandes variaciones espaciales y estacionales (Goyet *et al.*, 2000), los datos utilizados para determinar el Cant corresponden a los que se encuentran por debajo de la capa de mezcla. Por esta razón los resultados de Cant obtenidos solo se mostraran y discutirán para las profundidades mayores a la profundidad estimada de la capa de mezcla media (30 ± 5 m).

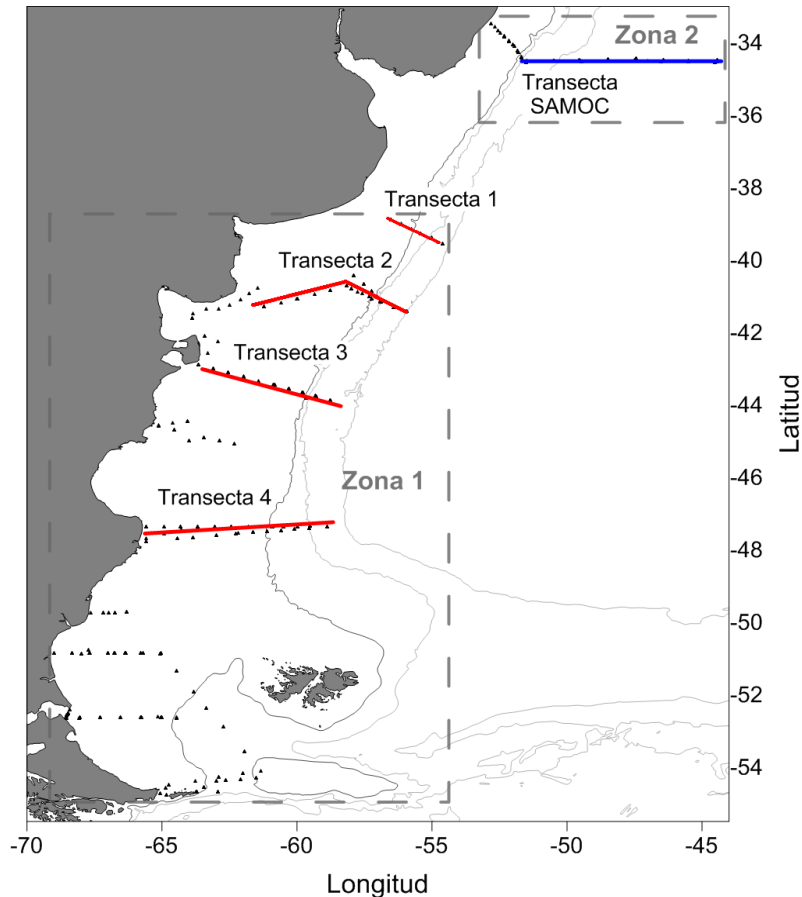


Figura 4.1: Posición de los datos utilizados para el cálculo del Cant en el Océano Atlántico Sudoccidental. Los datos de la Zona 1 (MP) corresponden al periodo 2005-2006, y los de la Zona 2 (norte de 35°S) a 2010-2014.

2.1.1 Carbono antropogénico y $\Delta p\text{H}$

Las Figuras 4.2 y 4.3 presentan respectivamente las distribuciones verticales de Cant y $\Delta p\text{H}$ estimados con los dos métodos para las transectas que atraviesan la plataforma del MP y, en su extremo oriental, interceptan la Corriente de Malvinas, transectas 1 a 4 (Figura 4.1). Si bien parte de las transectas 1 y 2 se encuentran en aguas de hasta 2000 m, por falta de datos, no se cuenta con una adecuada resolución vertical para obtener una buena representación de la capa profunda. Por esta razón solo se presentan los primeros 150 m por debajo de la capa de mezcla para las transectas 1 y 2 (Figura 4.2 a-d y Figura 4.3 a-d). Por otro lado, en las transectas 3 y 4, al tener mayor resolución vertical, fue posible realizar las secciones hasta los 1000 m y 2000 m de profundidad (Figura 4.2 e-h y Figura 4.3 e-h). A fin de poder tener resultados comparables entre sí, se presentan en la Tabla 4.1 los

valores medios de Cant y ΔpH para la capa que comprende desde la base de la capa de mezcla media hasta los 100 m de profundidad.

En general, se observa que los resultados obtenidos mediante la utilización de ambos métodos discrepan entre sí. Los resultados del método TrOCA presentan alta variabilidad tanto en Cant como en ΔpH , con altos desvíos estándar ($\sigma_{\text{Cant_TrOCA}} = 23.7 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $\sigma_{\Delta\text{pH_TrOCA}} = 0.06$ unidades de pH) y porcentajes de variabilidad⁶ (44% y 50% respectivamente). En cambio, los obtenidas con φC_T^0 tienen menor variabilidad, con desvíos 3 veces más bajos respecto a TrOCA ($\sigma_{\text{Cant_}\varphi C_T^0} = 8.0 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $\sigma_{\Delta\text{pH_}\varphi C_T^0} = 0.02$ unidades de pH) y coeficientes de variabilidad de 16 y 18% respectivamente. La diferencia entre los valores medios Cant estimado por ambos métodos es solo de $5.6 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, siendo mayor el Cant promedio estimado con TrOCA (Tabla 4.1). Además, los Cant obtenidos con TrOCA pueden ser hasta 3 veces mayores que los estimados con φC_T^0 . Por ejemplo, un caso extremo es el máximo obtenido con TrOCA, ubicado a 50 m de profundidad en $60.5^\circ\text{O}-43.57^\circ\text{S}$ (Transecta 3), con Cant = $137.8 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 4.2e), mientras que para el mismo caso, con φC_T^0 el Cant es $49.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 4.2f) es casi 3 veces más pequeño que el obtenido con TrOCA.

Tabla 4.1: Valores medios, con sus respectivos errores estándar, de Cant y ΔpH para la capa comprendida entre la base de la capa de mezcla y los 100 m de profundidad, para las transectas 1 a 4 y para todo el MP. Para el cálculo de los valores medios de MP se incluyeron todos los datos presentados en la Figura 4.1 (Zona 1).

	Cant ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)		ΔpH	
	TrOCA	φC_T^0	TrOCA	φC_T^0
MP	54.2 ± 7	48.6 ± 2	-0.12 ± 0.02	-0.109 ± 0.005
Transecta 1	52.9 ± 10	48.3 ± 3	-0.12 ± 0.03	-0.108 ± 0.009
Transecta 2	28.6 ± 4	46.7 ± 3	-0.06 ± 0.01	-0.094 ± 0.006
Transecta 3	67.8 ± 3	50.6 ± 0.4	-0.16 ± 0.01	-0.119 ± 0.002
Transecta 4	55.8 ± 3	49.4 ± 0.2	-0.12 ± 0.01	-0.114 ± 0.001

En la transecta 1 (Figura 4.2a y b), las mayores concentraciones de Cant (> 70 y $> 50 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, por TrOCA y φC_T^0 respectivamente) y el mayor cambio en pH (mínimo ΔpH , < -0.17 con ambos métodos), se encuentran alrededor de los 50 m y disminuyen en el fondo, excepto en la zona del borde del talud, entre

⁶ Coeficiente de variabilidad porcentual $Cv = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100\%$, en donde σ es el desvío estándar y \bar{x} la media.

55.5 y 56°O, donde se observan altos valores de Cant (de hasta 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) cercanos al fondo. Fuera del talud y por debajo de los 100 m, el Cant disminuye hasta valores cercanos a cero con ambos métodos (por debajo de ~ 120 m). Se destaca la gran variabilidad en el Cant y el ΔpH obtenidos con el método TrOCA, observándose para los primeros 100 m de profundidad de la Transecta 1 valores de Cant de entre 10 y 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 4.2a), y entre -0.2 y -0.02 para ΔpH (Figura 4.3a) y coeficientes de variación de 62% para Cant y 66% para ΔpH .

Los resultados obtenidos para la transecta 2 muestran que, según el método TrOCA (Figura 4.2c y Figura 4.3c), los mayores valores de Cant y mayor cambio de pH se ubican en la plataforma media entre 59 y 61°O, en toda la columna y en el fondo de la región del borde de talud ($\sim 58^\circ\text{O}$), en el resto de la transecta la señal de Cant es baja. Con el método φC_T^0 (Figura 4.2d y Figura 4.3d), en cambio, se obtuvo una distribución bastante homogénea en los primeros 100 m, con un valor medio de Cant de $46.7 \pm 3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 1.6 veces mayor que el valor medio obtenido con TrOCA para esta misma transecta. En la transecta 2 ambos métodos coinciden en que por debajo de los 100 m de profundidad a $\sim 54^\circ\text{O}$, la penetración de Cant es mínima, esto se ve reflejado en bajo cambio de pH ($\Delta\text{pH} > -0.04$, Figura 4.2 c y d).

En base a estos resultados, se concluye que, en el sector norte del MP (Figura 4.1), si bien las dos transectas 1 y 2 se encuentran relativamente cerca, según TrOCA, en la transecta 1, situada más al norte (Figura 4.1), penetra en promedio un $\sim 9\%$ más Cant que en la transecta 2, ubicada a unos ~ 200 km más al sur.

La capa superficial de la transecta 3 presenta alto valor medio de Cant ($67.8 \pm 3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para TrOCA y $50.6 \pm 0.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para φC_T^0 , Tabla 4.1), que se extienden hasta los ~ 500 m de profundidad (Figura 4.2 e y f). Particularmente, los Cant y ΔpH obtenidos con TrOCA indican una fuerte influencia antrópica en la plataforma media, alrededor de 62°O , con Cant $> 80 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 4.2e) y $\Delta\text{pH} < -0.17$ (Figura 4.3e). En esta transecta hay evidencia de penetración de Cant en las aguas profundas, entre 1500 y 2000 m con los dos métodos; según TrOCA con Cant de $\sim 50 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y ΔpH de -0.17 y según φC_T^0 un Cant de $\sim 40 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y ΔpH de -0.14 (Figura 4.2 f y Figura 4.3f).

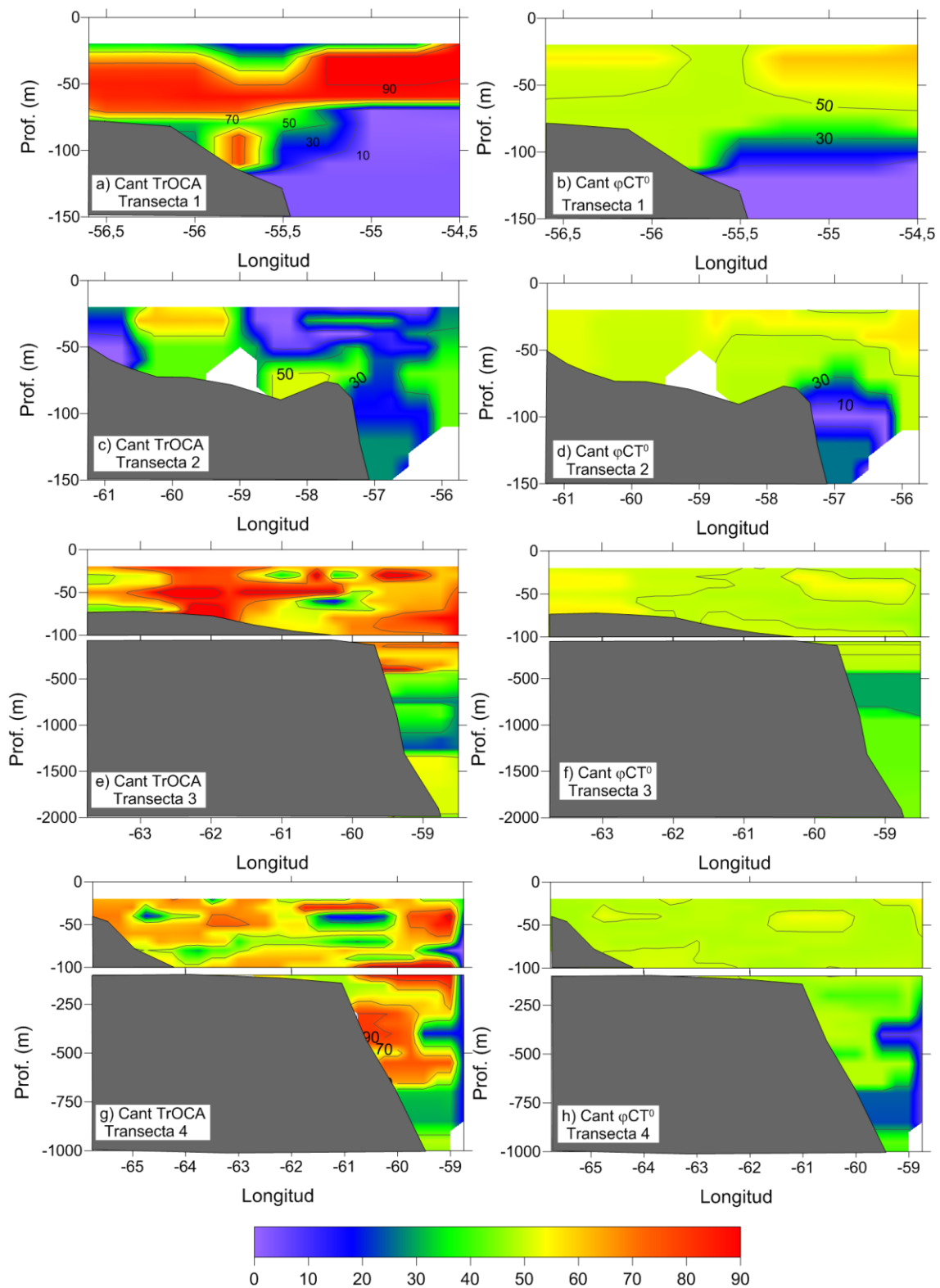


Figura 4.2: Secciones medias verticales de Cant ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) estimado con los métodos TrOCA (Izquierda) y φC_T^0 (Derecha) para las 4 transectas estudiadas.

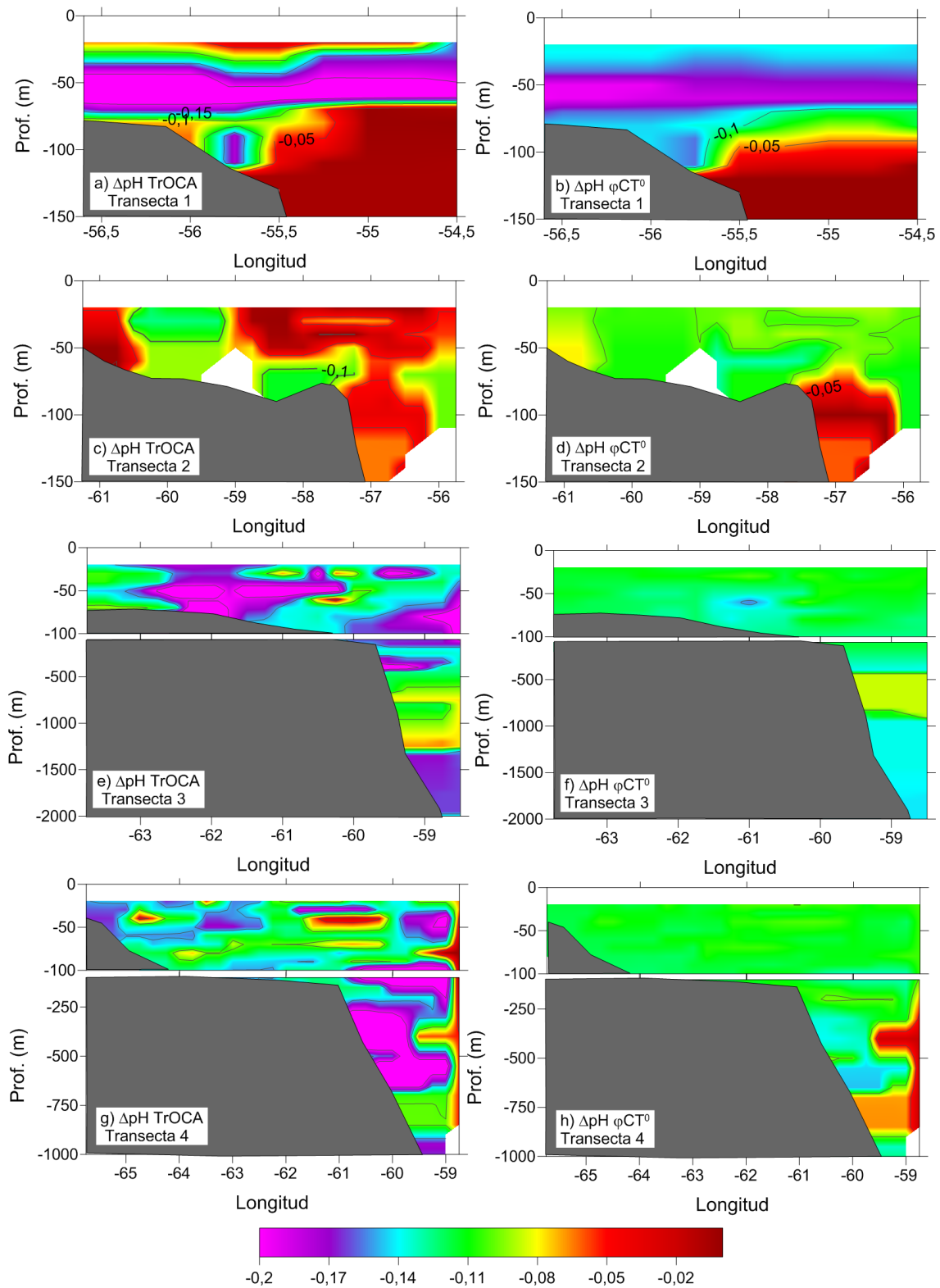


Figura 4.3: Secciones medias verticales de $\Delta p\text{H}$ estimado a partir de los métodos TrOCA (Izquierda) y φC_T^0 (Derecha) para las 4 transectas estudiadas.

Se observan igualmente altos valores de Cant en la mayor parte de la transecta 4, tanto en la capa sub-superficial (capa de mezcla hasta 100 m) y hasta los ~750 m de profundidad (Figura 4.2 g y h). Esta fuerte penetración

de Cant es más evidente con TrOCA, sobre el borde del talud ($\sim 60.5^\circ\text{O}$) entre 250 y 500 m con valores de $\text{Cant} > 90 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y con un ΔpH asociado también intenso < -0.2 (Figura 4.3g). Por el contrario, con ambos métodos se detectan, alrededor de 59°O , valores mínimos de Cant ($< 15 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y ausencia de acidificación marcada por $\Delta\text{pH} \sim 0$, lo que implica una muy baja influencia antrópica.

Por lo tanto, se concluye que la penetración más intensa de CO_2 antropogénico se produce al sur del MP (en la transecta 3), en donde además se observa invasión de Cant en la capa profunda, con valores que superan los $40 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en 1000 m de profundidad, entre 43 y 44°S (Figura 4.3 e y f). En la transecta 2, principalmente en la zona del talud (alrededor de 37°O), se observa un menor efecto antrópico, reflejado con Cant por debajo de los $50 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en toda la columna de agua (Figura 4.3 c y d). Por otro lado, los ΔpH más intensos, con valores que superan los -0.2 ocurren en las capas sub-superficiales, alrededor de 50 m de la transecta 1 (Figura 4.3 a y b) y en plataforma media de la transecta 3 (Figura 4.3e), lo que implica una disminución en el pH de origen antrópico muy fuerte. Mientras que los ΔpH más negativos de aguas intermedias, se observan en la transecta 4 entre 250 y 750 m con $\Delta\text{pH} < -0.17$ (Figura 4.3g).

Los valores de Cant obtenidos con el método TrOCA son en promedio 11% mayores que los obtenidos con φC_T^0 , observándose en general las mayores diferencias entre ambos métodos en los primeros 100 m. Los ΔpH obtenidos por ambos métodos difieren en promedio en 0.01 unidades de pH, valor que a pesar de ser bajo es superior al error de las medidas actuales de pH obtenidas con sensores de última generación (Rérolle *et al.*, 2016). Regionalmente, las diferencias entre los métodos son mayores (Figura 4.4c). Los ΔpH estimados a partir de φC_T^0 (Figura 4.4c, puntos rojos), se concentran alrededor de un valor medio de -0.109 ± 0.005 con un coeficiente de variación total del 18%, mientras que los ΔpH estimados a partir de TrOCA (puntos negros) presentan un valor medio de -0.12 ± 0.02 y mayor variabilidad (50%, Tabla 4.2). Los datos agrupados regionalmente (Figura 4.4c), indican que la mayor variabilidad en ΔpH ocurre, para TrOCA, en las zonas de la Plataforma media del MP, con ΔpH de -0.323 a 0 unidades de pH y variabilidad del 46% (Tabla

4.2) y en las aguas de la Corriente de Malvinas, ΔpH de -0.255 a -0.007 unidades de pH y variabilidad del 56% (Tabla 4.2).

La Figura 4.4 presenta los valores de pH obtenidos para el periodo de estudio (2005 - 2006), denominado como pH actual (Figura 4.4a), y el pH que, de acuerdo a cada método, se habría observado en la era pre-industrial (Figura 4.4b). De acuerdo a estos resultados, el pH medio actual es 8.07 ± 0.08 (Figura 4.4a), mientras que el pH pre-industrial medio sería de 8.18 ± 0.06 y 8.19 ± 0.06 de acuerdo a lo obtenido por φC_T^0 y TrOCA, respectivamente (Tabla 4.2). Los ΔpH de la región de la Corriente de Malvinas, presentan la mayor variabilidad (56%, Tabla 4.2) y los más altos valores (negativos) de $\Delta\text{pH}_{\text{TrOCA}}$ (hasta -0.255, Figura 4.4c). En esta región tanto el pH actual como en el pre-industrial corresponden a los valores más bajos comparado a las regiones restantes del MP (Figura 4.4 a y b). Esta diferencia existe igualmente respecto a los valores observados en cada periodo, con pH actual medio de 8.03 (Figura 4.4a) y pre-industrial de 8.18 ± 0.09 (Tabla 4.2), con valores que pueden llegar a ser tan bajos como 7.9 (Figura 4.4b).

Tabla 4.2: Valores estadísticos (media y coeficiente de variación porcentual) de pH pre-industrial y ΔpH obtenidos con TrOCA y φC_T^0 para las distintas regiones geográficas dentro del MP. N es la cantidad de datos disponible en cada región.

Regiones	N	TrOCA				φC_T^0			
		pH pre-industrial		ΔpH		pH pre-industrial		ΔpH	
		Media	Cv	Media	Cv	Media	Cv	Media	Cv
Mar del Plata	7	8.17	1.04	-0.14	56	8.15	1.59	-0.12	17
Corriente de Malvinas	106	8.18	1.15	-0.12	56	8.16	1.40	-0.10	31
Plataforma Media	91	8.21	0.64	-0.13	46	8.19	0.86	-0.11	10
Frente Valdés	17	8.18	0.49	-0.15	19	8.15	0.41	-0.12	3
Cabo Blanco	16	8.20	0.36	-0.13	32	8.17	0.35	-0.12	4
Bahía Grande	104	8.19	0.50	-0.11	39	8.19	0.56	-0.11	6
Plataforma sur exterior	53	8.20	0.31	-0.13	25	8.18	0.44	-0.11	12
Bahía Camarones	20	8.23	1.02	-0.11	54	8.22	1.42	-0.11	14
MP región total	417	8.19	0.78	-0.12	50	8.18	0.98	-0.109	18

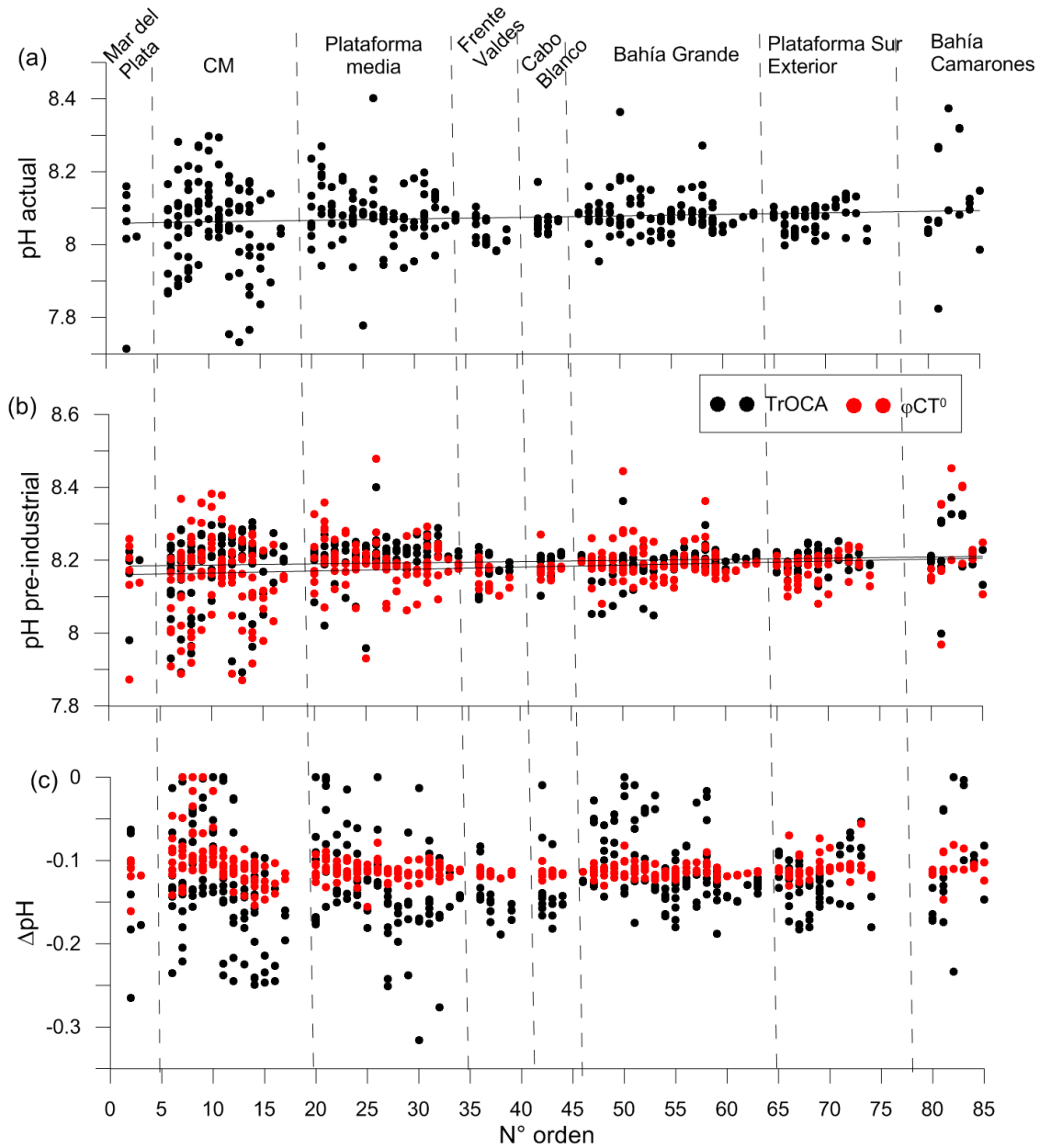


Figura 4.4: a) pH actual, b) pH pre-industrial (o natural) y c) ΔpH . En b y c, los puntos negros corresponden a las estimaciones obtenidas a partir del método TrOCA y los puntos rojos corresponden a los de ϕCT^0 . Las líneas punteadas definen los límites de agrupaciones de datos por regiones geográficas dentro del MP.

2.1.2 Inventarios del CO_2 antrópico

Los inventarios de Cant cuantifican el total de CO_2 antropogénico que es acumulado en la columna de agua. Estos inventarios permiten cuantificar el efecto antrópico en los reservorios de carbono. De esta manera, a partir de las estimaciones de Cant, se calcularon inventarios de Cant para toda la columna de agua, integrando verticalmente el Cant y sus unidades son $\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$. Los

resultados, de los dos métodos, muestran que los inventarios en la plataforma del MP se encuentran en un rango de 1 a 10 molC·m⁻² (Figura 4.5), y un valor medio de 5.1 ± 0.5 molC·m⁻² y 4.75 ± 0.3 molC·m⁻², según TrOCA y φC_T^0 , respectivamente. En la región oceánica, dominada por la CM, los inventarios de Cant estimados con ambos métodos (Figura 4.5), son más elevados respecto a la plataforma, y superan en ciertas zonas (por ejemplo alrededor de 47°S) los 70 molC·m⁻². En las secciones de las transectas 1 a 4 (Figura 4.2), en plataforma las concentraciones de Cant son altas (~ 60 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), pero como se trata de aguas poco profundas (< 200 m), los inventarios resultantes son bajos en comparación a los obtenidos para la región de la CM, donde los Cant varían alrededor de 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, pero las profundidades se encuentran entre 1000 y 3000 m.

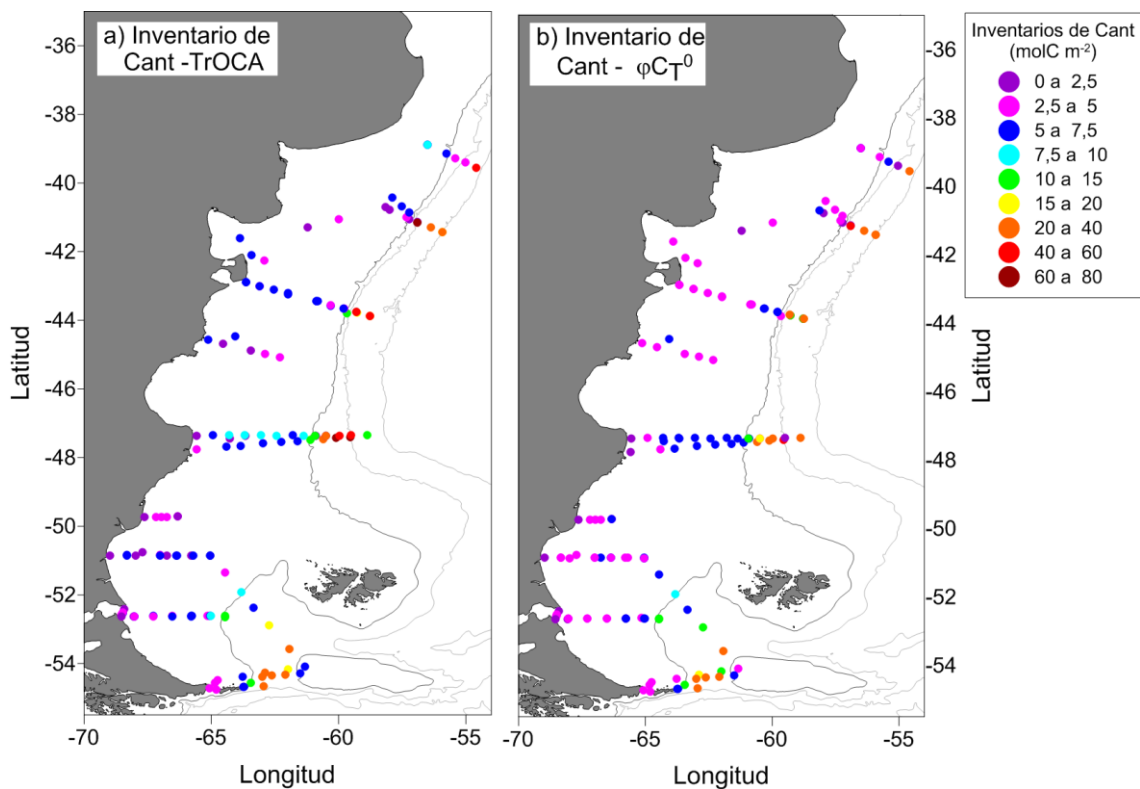


Figura 4.5: Inventarios de Cant por columna de agua (molC·m⁻²), estimados a partir de los métodos a) TrOCA y b) φC_T^0 , referenciados al periodo 2005/2006.

Considerando un valor de inventario medio para la plataforma del MP de 5 ± 0.5 molC·m⁻² y teniendo en cuenta que cubre un área de 10^{12} m², se estima que posee un reservorio de Cant de 0.060 ± 0.006 PgC. Por otro lado, los valores medios obtenidos para la región de la CM son de 32 ± 4 molC·m⁻² y 23

$\pm 2 \text{ molC}\cdot\text{m}^{-2}$, que llevan a reservorios de $0.10 \pm 0.01 \text{ PgC}$ y $0.076 \pm 0.007 \text{ PgC}$, según TrOCA y φC_T^0 , respectivamente. Por lo tanto, se puede estimar que en promedio todo el MP tiene un reservorio de Cant de $0.15 \pm 0.016 \text{ PgC}$ (plataforma + CM).

2.2 Zona 2: Corriente de Brasil (Transecta SAMOC)

El contenido de Cant, en la región de la Corriente de Brasil utiliza para el método TrOCA los datos de AT, CT y O₂ correspondientes a las campañas SAMOC (ver sección 1.1 de Datos y Métodos), colectados a lo largo de una transecta en $\sim 34.5^\circ\text{S}$ documentada entre los años 2010 y 2014 (Figura 4.1, Transecta SAMOC). Para aplicar el método φC_T^0 se utilizaron, además de los datos de AT, CT y O₂ de las campañas SAMOC, valores históricos de nutrientes de la región de estudio, adquiridos de la base de datos WOD13 (Sección 1.3 en Datos y Métodos), ya que no se midieron en las campañas SAMOC que se analizan en este trabajo.

Las secciones donde se calculó el Cant y ΔpH muestran que, al igual que se observó en la región del Mar Patagónico (Figura 4.2 y Figura 4.3), los valores obtenidos por ambos métodos presentan grandes diferencias entre sí. Los Cant y el ΔpH de TrOCA, presentan gran variabilidad vertical, con valores que van respectivamente de 0 a $130 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y -0.3 a 0 (Figura 4.6 a y c). Esta variabilidad es un 30% mayor que la variabilidad observada con el mismo método en el MP. Por otro lado, los resultados obtenidos con φC_T^0 tienen distribuciones mayormente homogéneas (Figura 4.6 b y d). Debido a la variabilidad en la columna de agua, se divide a la sección de la Transecta SAMOC en 3 capas: sub-superficial (base de capa de mezcla hasta 150 m), intermedia (150 – 700 m) y profunda (700 – fondo).

Ambos métodos muestran un alto contenido de Cant que alcanza valores de hasta $90 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y una mayor disminución en pH, de hasta -0.3 unidades, en los primeros $\sim 700 \text{ m}$ de profundidad. Los valores medios de Cant de la capa sub-superficial son $\text{Cant}_{\text{TrOCA}} = 51 \pm 3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $\text{Cant}_{\varphi\text{CT}^0} = 66.7 \pm 1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 4.3), 3 y 17 veces superiores a los de la capa profunda. Además, en la capa sub-superficial, el Cant calculado con φC_T^0 tiene un patrón de distribución bastante homogéneo (Figura 4.6b), con un coeficiente de variación de 16%, con valores alrededor de $70 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, excepto en las

cercanías al borde del talud, en donde el Cant es bajo ($\sim 15 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y los ΔpH cercanos a cero (Figura 4.6d). Estos bajos Cant y ΔpH cercanos a cero, en la zona al borde del talud, se producen también con el cálculo hecho con TrOCA (Figura 4.6 a y c). En la capa intermedia, los resultados de TrOCA para Cant son muy elevados, con un valor medio de $45 \pm 6 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y en algunas regiones, por ejemplo en ~ 300 m y desde el talud hasta 47°O , supera los $100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los altos valores de Cant no se observan con el método φC_T^0 , en la capa intermedia los valores más altos de Cant llegan a $60 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 4.6b) y son 1.7 veces más bajo que los calculados con TrOCA.

En la capa profunda, por debajo de los 700 m, tanto el Cant como ΔpH son prácticamente nulos, lo que indicaría que el efecto antrópico es despreciable en las aguas profundas de esta sección. Sin embargo, es remarcable la presencia de altos valores de Cant ($> 80 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en algunos niveles profundos: alrededor de los 1000 m (desde el talud y hasta 49°O), en donde se encuentra el Agua Intermedia Antártica (AAIW), caracterizada por T de 3.2 a 6.5°C y S de 34.2 a 34.4 (Capítulo 2, Figs. 2.24 y 2.25), y alrededor de 2600 m, en el sector este de la sección, correspondiente a Aguas Profundas del Atlántico Norte (NADW), caracterizada por T de 2 a 3.2°C y S de 34.4 a 34.8 (Capítulo 2, Figs. 2.24 y 2.25). Estas marcas de altos contenidos de Cant en estas dos masas de aguas profundas, AAIW y NADW, se evidencian con intensidad con el método TrOCA (Figura 4.6) y no se detectan con el método φC_T^0 .

Los inventarios por columna obtenidos a partir de la integración vertical del Cant estimado con TrOCA en la zona al norte del Mar Patagónico son altos, con un valor medio de $84 \pm 13 \text{ molC}\cdot\text{m}^{-2}$. Esta situación es muy distinta del Cant integrado medio de $36 \pm 5 \text{ molC}\cdot\text{m}^{-2}$ obtenido con φC_T^0 y los cuales son un factor 2.3 más bajos que los obtenidos con TrOCA.

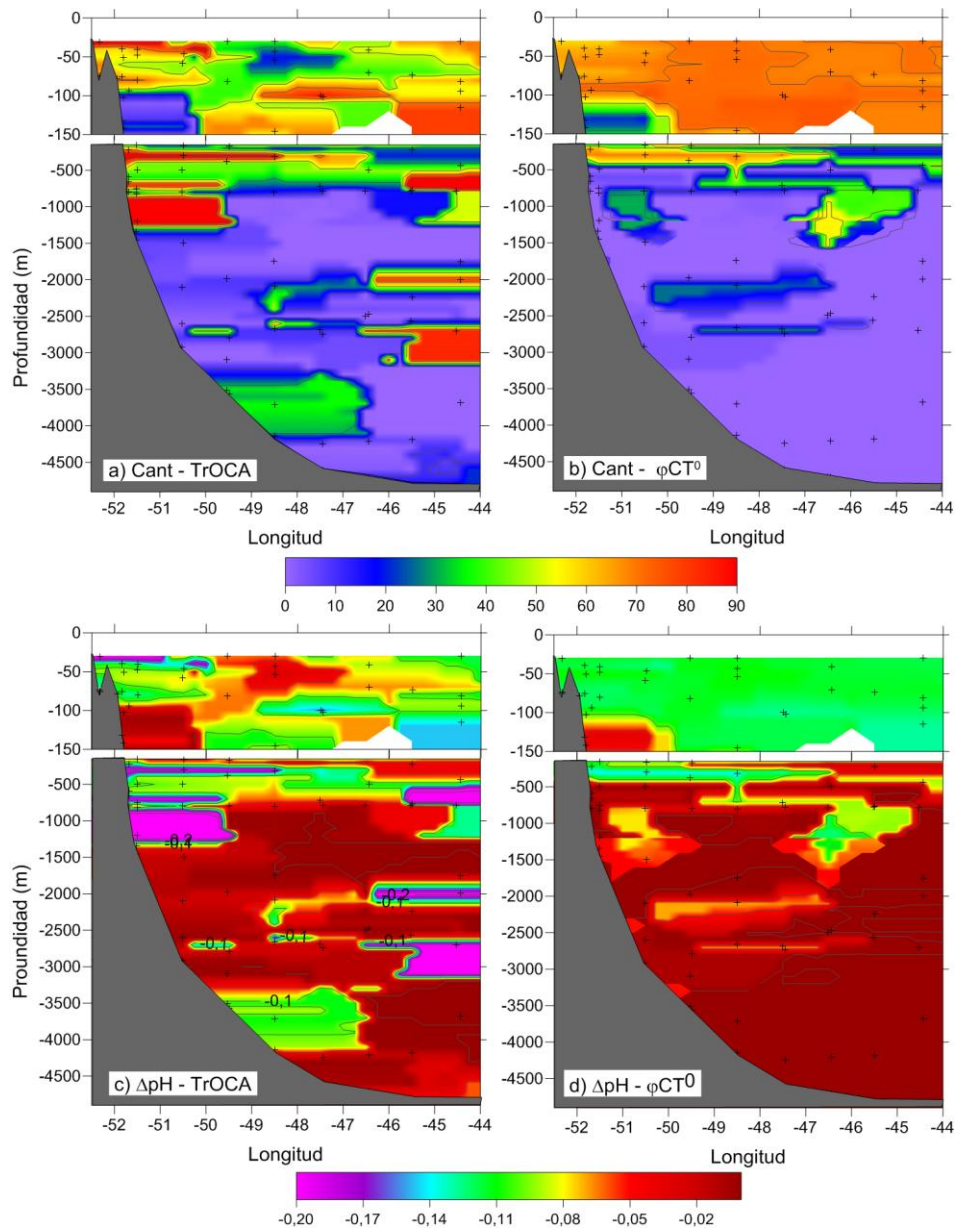


Figura 4.6: Secciones verticales de Cant (a y b) y ΔpH (c y d), determinado con los métodos TrOCA y ϕCT^0 . Transecta SAMOC.

Finalmente, se observa que las capas sub-superficial e intermedia de la transecta SAMOC (Figura 4.6 c y d), con la mayor disminución en el pH (0.097 ± 0.008 y 0.105 ± 0.008 en promedio para TrOCA y ϕCT^0), son las capas que más se habrían acidificado. De acuerdo con ambos métodos, en la era pre-industrial, la capa superficial e intermediaria tenían valores de pH alrededor de 8.2 y 8.12 (Tabla 4.3), que, tras la penetración del Cant, disminuyeron hasta ~ 8.1 y 8.03 pH respectivamente. En cambio, en la capa profunda el pH disminuyó en 0.065 según TrOCA y de 0.02 según ϕCT^0 . Estas disminuciones

son significativas e importantes e hicieron pasar el pH, en promedio, de una era pre-industrial con $\text{pH}_{\text{TrOCA}} = 7.945$ y $\text{pH}_{\varphi\text{CTO}} = 7.930$ a la actualidad con un $\text{pH} = 7.91$ (Tabla 4.3). Por lo tanto, la región profunda de la Transecta SAMOC presenta, tanto en la actualidad como en la era pre-industrial, un carácter más ácido comparativamente a las capas que se encuentran por encima, difiriendo en ~ 0.2 unidades respecto a la capa sub-superficial.

Tabla 4.3: valores medios de Cant, pH pre-industrial, pH actual (2010-2014) y ΔpH para 3 capas de la vertical, cada uno presenta su error estándar. N es la cantidad de datos disponible en cada capa. En la última fila se presentan los inventarios de Cant medios obtenidos para toda la columna a lo largo de la transecta SAMOC.

	N	Cant ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)		pH pre-industrial		pH actual	ΔpH	
		TrOCA	φC_T^0	TrOCA	φC_T^0		TrOCA	φC_T^0
Sub-superficie	40	51 ± 3	67 ± 1	8.197 ± 0.002	8.224 ± 0.005	8.104 ± 0.06	-0.094 ± 0.005	-0.120 ± 0.005
Intermedio	20	45 ± 6	26 ± 4	8.13 ± 0.01	8.12 ± 0.01	8.03 ± 0.02	-0.10 ± 0.01	-0.09 ± 0.01
Profundo	50	17 ± 3	4 ± 1	7.975 ± 0.005	7.930 ± 0.001	7.910 ± 0.006	-0.065 ± 0.006	-0.020 ± 0.002
Inventario ($\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$)		84 ± 13	36 ± 5					

3. Discusión

El foco del presente capítulo fue estudiar el rol del Atlántico Sudoccidental frente a la captura del Cant, en una escala regional, y de esta manera contribuir al conocimiento previo de todo el Atlántico. Se estimaron el Cant y ΔpH , utilizando dos métodos independientes entre sí, TrOCA y φC_T^0 , en dos zonas del Atlántico Sudoccidental: la primera zona abarca al MP y región del talud, y la segunda, la región oceánica adyacente a la plataforma al norte del mar Patagónico, en $\sim 34.5^\circ\text{S}$ (transecta SAMOC).

Para ambas regiones, las estimaciones muestran que con el método TrOCA se obtiene una mayor variabilidad que con la utilización del método φC_T^0 , tanto en Cant como en ΔpH . Además, en promedio para la región del MP, el Cant obtenido con el método TrOCA es un 11% mayor respecto al obtenido con φC_T^0 , esta diferencia también se ve reflejada en los inventarios de Cant, y es más

evidente en la región de la Corriente de Malvinas (CM) respecto al resto del MP. El método TrOCA, si bien es uno de los métodos más utilizados en la literatura por su simplicidad de aplicación, presenta desviaciones significativas en comparación a observaciones y salidas de modelos. Por ejemplo, en Yool *et al.* (2010), cuando aplican el método TrOCA obtienen una sobre-estimación en el inventario de carbono antropogénico global de más del doble respecto a las salidas del modelo de circulación general oceánica (OGCM). Según estos autores la amplia discrepancia entre ambos resultados disminuye si se modifican los parámetros involucrados en TrOCA considerando variabilidad regional. Por otro lado, la sobre-estimación de Cant no se verifica en la capa sub-superficial de la transecta SAMOC, que presenta valores medios similares, $51 \pm 3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ con TrOCA y $48.6 \pm 2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ con φC_T^0 . Mientras que, por debajo de los 150 m, los valores medios de Cant obtenidos con TrOCA para las capas intermedia y profunda son 42 y 76% más grandes que los obtenidos con φC_T^0 .

En diversos estudios realizados a nivel global se puede apreciar que en el Atlántico Sur, al igual que en los Océano Índico y Pacífico, la penetración del Cant ocurre hasta los ~1000 m, mientras que en el Atlántico Norte el Cant llega hasta los ~3500 m (Körtzinger *et al.*, 1998; Khatiwala *et al.*, 2013; Bopp *et al.*, 2015). De acuerdo a los datos estudiados en esta tesis, en la zona de la transecta SAMOC, la penetración de Cant es menos profunda respecto a dichos antecedentes, ya que ocurre principalmente hasta los ~700 m. Mientras que en las aguas oceánicas adyacentes al MP mostraron penetración de Cant en todo el dominio muestreado de las 2 transectas ubicadas al sur de 42°S, en cambio, las ubicadas al norte de esta latitud indican que el Cant no penetra más allá de la capa sub-superficial.

Los valores calculados en la transecta SAMOC, ponen en evidencia un alto contenido de Cant, de hasta $90 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y el mayor nivel de acidificación (pH de hasta -0.3), hasta ~700 m de profundidad. Estas primeras capas del océano se encuentran dominadas por el Agua Tropical (TW) y el Agua Central del Atlántico Sur (Valla *et al.*, 2018). En la región profunda de la zona SAMOC, las altas concentraciones de Cant ($> 80 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) alrededor de los 1000 y 2600 m de profundidad, corresponden a dos masas de aguas densas y profundas: el AAIW y el NADW. Estas señales de alto contenido de Cant podrían estar relacionadas con su captura al momento de la formación de la

masa de agua, es decir en el momento en el cual la masa de agua, antes de transformarse en agua profunda, estuvo en contacto con la atmósfera, y pudo así cargarse en CO₂ de origen antrópico proveniente de la atmósfera. La AAIW es formada en una región superficial de la capa circumpolar en el norte del Pasaje de Drake y en la CM (Stramma y England, 1999). El NADW se origina en las altas latitudes del Atlántico Norte, desde dónde se esparce hacia el sur por medio de la corriente profunda de borde oeste, en un rango de profundidad que varía desde 1200-3900 m cerca del ecuador a 1700-3000 m en la zona de confluencia de Brasil/Malvinas (Piola y Matano, 2001; Garzoli *et al.*, 2015; Valla *et al.*, 2018). La fuerte acidificación calculada en este estudio para dichas masas de agua está en concordancia con Ríos *et al.* (2015), quienes obtienen en un estudio de acidificación a través de todo el Océano Atlántico, que los mayores decrecimientos de pH se observan en las aguas centrales, modales e intermedias, con máximo cambio de pH en el Agua Central del Atlántico Sur. Estos autores muestran además que el alto nivel de acidificación del NADW es debida tanto a componentes antropogénicas como naturales en similar orden de magnitud ($\Delta\text{pH}_{\text{ant}} = -0.0034$ y $\Delta\text{pH}_{\text{nat}} = -0.0036$).

Tradicionalmente los mares marginales se consideraron insignificantes en los balances globales de Cant; sin embargo, cada vez son más los estudios que muestran que hay una subestimación de su contribución (Tanhua *et al.*, 2009; Schneider *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011; Khatiwala *et al.*, 2013). Por ejemplo, Lee *et al.* (2011), en una revisión del Hemisferio Norte, destaca que los mares marginales almacenan en proporción más CO₂ antropogénico que el resto del océano global. Por otro lado, Khatiwala *et al.* (2013), utilizando estimaciones de Cant a partir de observaciones y de modelos, obtiene que los mares marginales tienen un reservorio de Cant referenciado al año 2010 de entre 9 y 14 PgC, que corresponderían a un ~7% del reservorio global total. Nuestros resultados muestran que, al contrario de los otros mares marginales, el MP tiene un reservorio de Cant relativamente bajo (0.15 ± 0.016 PgC), equivalente a solamente un ~1.3% de la media estimada para los otros mares marginales (Khatiwala *et al.*, 2013). Un reservorio de 0.15 PgC indicaría un aumento anual, desde le era pre-industrial, de $0.75 \text{ TgC}\cdot\text{año}^{-1}$. Teniendo en cuenta que en balance, el MP captura a través de la interface mar-atmósfera $16 \text{ TgC}\cdot\text{año}^{-1}$ (Capítulo 1, Bianchi *et al.*, 2009; Kahl *et al.*, 2017), la absorción de Cant correspondería a un 4.5% del flujo de CO₂ que penetra por esta frontera. Por

lo que podría especularse que una fracción del CO₂ que ingresa potencialmente en la interface mar-atmósfera es exportado hacia el océano abierto. Esta exportación de agua rica en CO₂ antrópico es sustentada por estudios que indican que la mayor parte de las aguas de plataforma del MP son exportadas fuera de la plataforma al norte de 38°S (Matano *et al.*, 2014; Strub, 2015; Franco *et al.*, 2018).

Solo se ha encontrado para la región del MP un antecedente sobre la estimación del Cant (Orselli *et al.*, 2018). En dicho trabajo, los datos utilizados corresponden a octubre de 2007 y 2008, y se concentran en la zona cercana al talud, entre 36 y 50°S, a diferencia de los datos utilizados en esta tesis, donde la cobertura de información abarca una región más amplia de la plataforma y del talud. Orselli y co-autores aplicaron únicamente el método TrOCA, obteniendo que el valor medio de Cant, calculado para el periodo 2007/2008, es de $46.6 \pm 5.3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ el cual es del mismo orden de magnitud que el obtenido en nuestro estudio ($54.2 \pm 7 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ según TrOCA y $48.6 \pm 2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ con ϕC_T^0). De esta manera, el Cant medio de esta tesis es entre 2 y $7.6 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ más fuerte que el obtenido por Orselli *et al.* (2018), pero no son significativamente diferentes entre sí (nivel de confianza de 95%). Sin embargo, la comparación de 2 transectas que coinciden en posición (sector este de la transecta 4 del MP y transecta PATEX4 de Orselli *et al.*, 2018), muestra grandes discrepancias en las distribuciones de Cant y ΔpH (Figura 4.7). En la transecta PATEX4 la penetración de Cant es máxima en aguas profundas del talud (Figura 4.7c), con Cant $> 60 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por debajo de los 700 m, y en la capa sub-superficial es mínima (~ 0 a $20 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), lo que es contrario a las altas concentraciones de Cant ($\sim 70 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) observadas en la mayor parte de la columna, y que disminuyen únicamente en aguas de profundidades mayores a ~ 700 m en la Transecta 4 (Figura 4.7 a-b). Y la distribución de ΔpH de la transecta PATEX4 muestra valores positivos desde superficie y hasta los 600 m de profundidad (Figura 4.7f), lo que indica un aumento en el pH actual respecto a la era pre-industrial. Esta característica no solo no se observa en la transecta 4, sino que además presenta $\Delta\text{pH} < -0.05$ (Figura 4.7d-e). Teniendo en cuenta que en ambos trabajos se aplica el mismo método y que hay algunas regiones de coincidencia entre ambos y siendo los resultados de Orselli *et al.* (2018) representativos de octubre de 2007 en el sur y octubre de 2008 en el norte, mientras que los obtenidos en el presente

capítulo son un promedio del periodo 2005-2006, las discrepancias observadas entre ambos trabajos pueden ser debidas a los distintos periodos de muestreos.

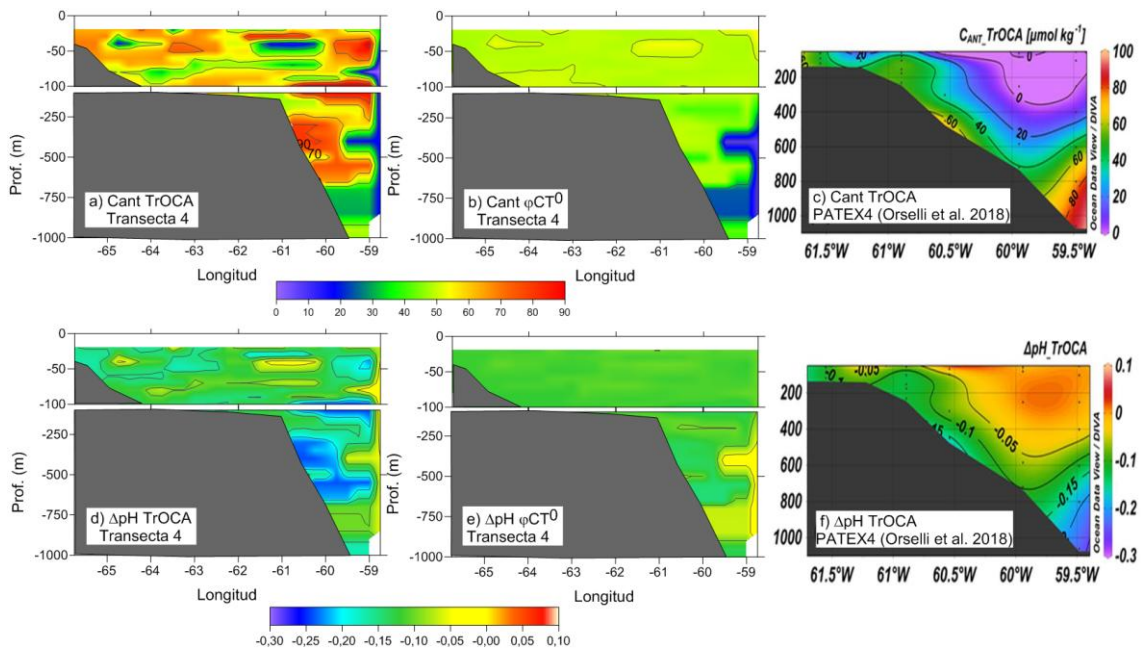


Figura 4.7: Secciones verticales de Cant y $\Delta p\text{H}$ correspondientes a transectas que cruzan el talud en $\sim 47^\circ\text{S}$. a-b y d-e corresponden a la Transecta 4 presentada en este capítulo (Sección 2.1.1) y c y f a la Transecta PATEX4 (Extraído de Orserlli *et al.*, 2018).

Se obtuvieron para el MP inventarios de Cant, sus valores medios no difieren significativamente para las aguas de plataforma (5.1 ± 0.5 y 4.75 ± 0.3 $\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$ según TrOCA y φC_T^0), pero si en las aguas oceánicas de la CM adyacentes al MP, con el método TrOCA el inventario es 28% mayor que el obtenido con φC_T^0 (32 ± 4 y 23 ± 2 $\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$). En la región más al norte, en la Transecta SAMOC, los inventarios medios muestran diferencias aun mas fuertes entre ambos métodos, de un factor 2, con valores medio de 84 ± 13 de acuerdo con TrOCA y de solo 36 ± 5 $\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$ para φC_T^0 . Rios *et al.* (2010), utilizando los mismos métodos aplicados en esta tesis, obtuvieron, para la región del Atlántico Sudoccidental alrededor de 35°S para el 1994, un inventario de $\sim 70 \pm 5$ $\text{molC}\cdot\text{m}^{-2}$, 20% menor y $\sim 49\%$ mayor respecto a lo obtenido en esta tesis con TrOCA y φC_T^0 . Estas diferencias pueden ser debidas, por un lado, a la calidad y cantidad de datos utilizados para realizar cada cálculo, debe recordarse que en el presente capítulo, para aplicar el

método φC_T^0 en la Zona 2, se utilizaron datos históricos de nutrientes, y esto posiblemente es una fuente de error. Por otro lado, las discrepancias podrían deberse a un cambio natural en el inventario que se pudo dar entre los periodos estudiados que distan en más de 15 años.

A pesar de que el conocimiento de los posibles impactos de la acidificación marina en los procesos biológicos y químicos forma parte de numerosas investigaciones recientes de la comunidad científica global, cabe recordar que son escasas las estimaciones de la acidificación oceánica en el Atlántico Sudoccidental. En este contexto, fue determinado en este capítulo, el nivel de acidificación, debido únicamente a la componente antrópica del CO_2 que penetra por la atmósfera mediante el ΔpH . Se mostró que la acidificación en el MP es variable, con ΔpH entre 0 y -0.323. Los ΔpH medios obtenidos de -0.12 ± 0.02 y -0.109 ± 0.005 , por TrOCA y φC_T^0 respectivamente, están de acuerdo con el único estudio a nuestro conocimiento que abordó la evaluación de tales parámetros en la región del talud del Mar Argentino (Orselli *et al.*, 2018). Efectivamente estos autores obtuvieron un ΔpH medio bastante alto de -0.11 ± 0.05 .

El Mar Mediterráneo es otro mar marginal que ha sido foco de varios estudios de acidificación marina (Touratier *et al.*, 2012; Hassoun *et al.*, 2015), y para el cual los evaluados con TrOCA son ~2 veces más bajos que los del MP, con ΔpH de entre -0.055 y -0.156 unidades de pH. Así, los ΔpH obtenidos en algunas regiones del MP son altos en comparación con los del Mar Mediterráneo, mostrando un alto grado de acidificación marina. Por ejemplo, en el norte del MP, entre 39 y 40°S, ocurre según nuestros resultados (con los dos métodos) en los primeros ~70 m de profundidad ocurre el mayor el grado de acidificación, con $\Delta\text{pH} \ll -0.17$. La zona de plataforma media es en donde se observa el mayor cambio en pH ($\Delta\text{pH}_{\text{TrOCA}}$ de hasta -0.32), este cambio estaría asociado a una intensa disminución de un pH pre-industrial de 8.264, 0.08 unidades de pH por encima del valor medio, a un pH actual de 7.95, 0.12 unidades de pH por debajo del valor medio. Por lo tanto, se podría pensar que la región la plataforma media cambió adquiriendo un carácter más ácido, y puede ser la zona donde mayor efecto podría ejercer la acidificación sobre los organismos. En las aguas oceánicas de la Corriente de Malvinas se pueden llegar a observar tasas de acidificación de hasta -0.255 y, en comparación con las aguas de plataforma del MP, registra los menores valores de pH tanto en el

periodo pre-industrial como en el actual. Por lo tanto, la región de la Corriente de Malvinas tendría un carácter de tasa de acidificación más intensa respecto al resto de las regiones del MP, tanto en el periodo pre-industrial como en la actualidad. Podría pensarse que en esta región, los organismos que allí se encuentran estén más adaptados a condiciones de bajo pH y por lo tanto su respuesta frente a una disminución de pH sea menor. Finalmente, en la región norte del Atlántico Sudoccidental (transecta SAMOC), el ΔpH es similar al del MP (0 a -0.3), el mayor grado de acidificación ocurre en los primeros 700 m del océano. Con estos altos grados de acidificación un gran número de especies podrían estar siendo afectadas.

Como se vio en el capítulo anterior (Capítulo 3), actualmente el Atlántico Sudoccidental posee condiciones químicas favorables para el desarrollo y mantenimiento de estructuras calcáreas, por ejemplo los cocolitofóridos. Sin embargo, si el pH continúa en disminución, la química marina se vería afectada, modificando los valores actuales de saturación de calcita y aragonita. No queda claro que efectos podría tener esto en los organismos marinos. De acuerdo a Feely *et al.* (2009), se espera que, a medida que continúen aumentando los niveles de CO_2 disuelto en el agua de mar, con la consiguiente disminución de pH, las tasas de crecimiento esquelético de los organismos que secretan calcio se verán reducidas debido a los efectos de la disminución de las concentraciones oceánicas de CO_3^{2-} . Mientras que Vargas *et al.* (2017) observan que ciertos organismos podrían adaptarse frente a un cambio constante en el pH, y de esta manera la acidificación no tendría efectos sobre ellos. Por otro lado, en base a resultados de experimentos de los efectos del cambio de pH y de las condiciones ambientales en moluscos con concha marina, se observó que efectos de la acidificación de los océanos sobre el crecimiento y la producción de conchas variables entre especies e incluso dentro de la misma especie, lo que impide dar un panorama general (Gazeau *et al.*, 2013). Es por lo tanto, importante, por un lado monitorear el pH a fin de poder registrar su evolución, y por el otro, realizar experimentos de respuesta de los organismos presentes en el Atlántico Sudoccidental frente a los cambios observados y previstos en la química del CO_2 marino.

4. Conclusiones

En el presente capítulo se presentó el estudio del carbono antropogénico (Cant) en las 2 zonas definidas dentro del Atlántico Sudoccidental aplicando 2 de los métodos más utilizados de la bibliografía: TrOCA y φCT^0 .

- En el MP (Zona 1) el Cant promedio se encuentra en el orden de los 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (54 y 49 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, según TrOCA y φCT^0), este incremento de CO_2 en el MP tendría asociado un cambio en el pH (respecto a la era pre-industrial) de entre -0.12 y -0.109 unidades de pH. Se estima para todo el MP un reservorio de Cant de 0.15 PgC.
- Para la región al norte de 38°S (zona 2), se obtuvo gran variabilidad en el Cant (0 a 130 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y en el cambio en el pH asociado (0 a -0.3 unidades de pH). Para esta región se observó un patrón de distribución que podría estar asociado a la distribución de las masas de agua. Ambos métodos evidencian la huella antrópica del Cant en la región pero las estimaciones no son comparables entre sí.

Capítulo 5 : Estudio comparativo del CO₂ en el Océano Atlántico Sur

Nuestros resultados muestran una importante captura (Capítulo 1) y secuestro (Capítulo 2) de CO₂ para las dos zonas estudiadas en esta tesis, Mar Patagónico y la región al norte de 38°S, que incluye la zona común de pesca entre Brasil-Uruguay y Argentina y océano abierto adyacente. Surge entonces el interés por saber si este intenso sumidero es similar en otras regiones del Océano Atlántico Sur. Para responder a esta pregunta en este capítulo se evaluara el intercambio de CO₂ entre el mar y la atmósfera, en todas las regiones del Océano Atlántico Sur, incluyendo el sector del Océano Austral adyacente. Para tal fin se analizan los datos de $\Delta p\text{CO}_2$ obtenidos de la base de datos globales de $p\text{CO}_2$ SOCATv4 (ver Sección 3, Datos y Métodos), que cubre los datos de 1963 al 2015, y que incluye los datos utilizados y presentados en los precedentes capítulos de esta tesis. Este estudio se complementa con una revisión y síntesis bibliográfica sobre el estado del conocimiento actual, balances y conclusiones referentes al CO₂ en las distintas regiones y a escala estacional dentro del Atlántico Sur.

1. Climatología de TSM y $\Delta p\text{CO}_2$ en el Atlántico Sur

Con el fin de determinar una climatología del CO₂ es necesario separar el Atlántico Sur en zonas de variabilidad. El Atlántico Sur presenta amplia variabilidad térmica, con intensos gradientes meridionales de TSM. En la climatología de TSM (Figura 5.1), realizada a partir de productos satelitales de MODIS-Aqua (ver Sección 5, Datos y Métodos), se pueden observar valores que pueden superar los 28 °C en la zona ecuatorial y menores a 0 °C en la región del Océano Austral. Teniendo en cuenta las características térmicas se optó por separar el área de estudio en 4 regiones, considerando como límites las latitudes medias de los contornos de TSM climatológicos (Figura 5.1). De esta manera se definen 4 zonas:

- Franja ecuatorial (0 – 10°S) con temperaturas de entre 25 a 28°C,
- Región Subtropical (10 – 30°S) con TSM de 20 a 25°C,
- Sur del Atlántico Sur (30 – 55 °S) con TSM de 5 a 20°C,
- Océano Austral (55 y 65°S), con temperaturas por debajo de 5°C.

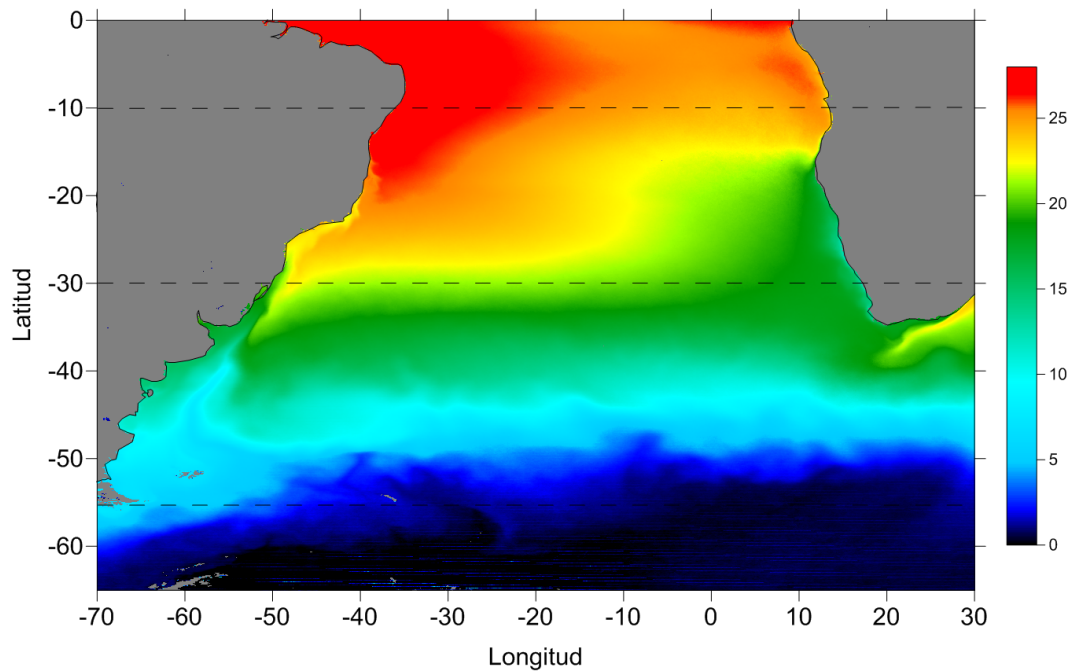


Figura 5.1: Climatología de temperatura superficial media del mar (TSM) obtenida a partir de la información satelital de MODIS-Aqua para el periodo 2002-2015. Las líneas punteadas marcan los límites entre las distintas regiones.

Además de la variabilidad en las características oceanográficas, o térmicas, de cada región el volumen de datos disponible para cada área muestra grandes diferencias (Tabla 5.1). La mayor cantidad de datos corresponde a las franjas del Sur del Atlántico Sur (> 600 mil datos) y el sector del Océano Austral (>1 millón). Si bien la base SOCATv4 incluye para la región del Atlántico Sur datos para 52 años de observación, el mayor volumen para todas las regiones corresponde a la última década (Figura 5.2). Dado el amplio rango temporal y la desigualdad respecto a los años de muestreo, los datos fueron normalizados al año 2010 como referencia, considerando las tasas de aumento de datos para la pCO₂ del mar y del aire (Ver Apéndice B). Una vez normalizados los datos se determinaron las $\Delta p\text{CO}_2$ y se separaron considerando estacionalidad de la siguiente manera: diciembre-enero-febrero (verano), marzo-abril-mayo (otoño), junio-julio-agosto (invierno) y septiembre-octubre-noviembre (primavera), obteniendo estaciones climatológicas referenciadas al año 2010.

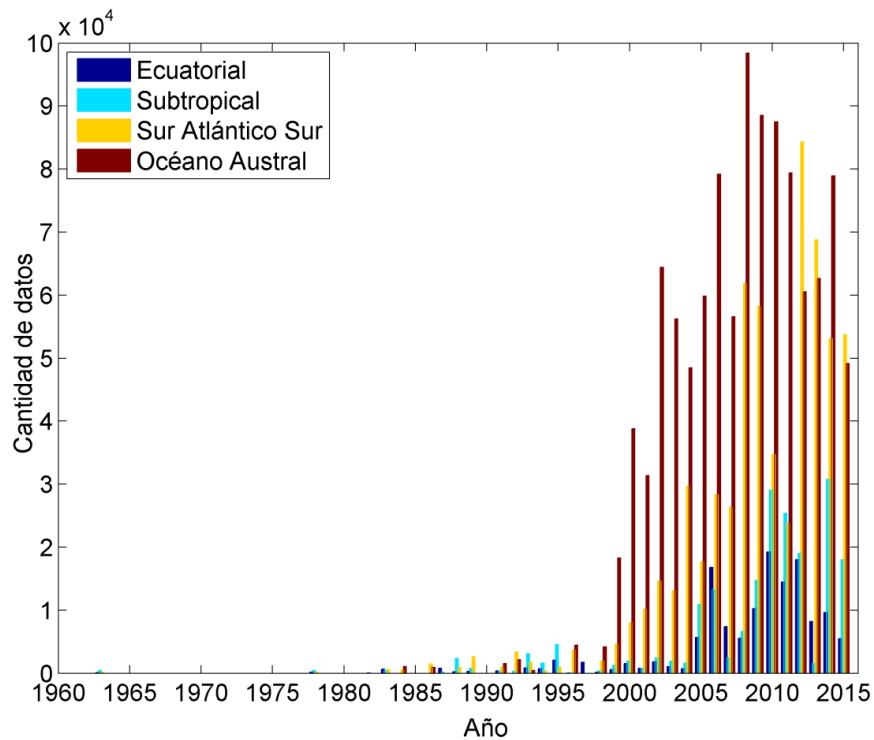


Figura 5.2: Histograma comparativo de la cantidad de datos tomados por año en las distintas regiones pertenecientes a la base SOCATv4.

Tabla 5.1: Valores medios estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ (en μatm), con sus respectivos errores estándar de la media, para las diferentes franjas latitudinales calculados a partir de todos los datos de 1963 a 2015 y separados por estaciones.

	Ecuatorial (0 – 10°S)		Subtropical (10 – 30°S)		Sur Atl. Sur (30 – 55°S)		Océano Austral (55 – 65°S)	
	$\Delta p\text{CO}_2$	N	$\Delta p\text{CO}_2$	N	$\Delta p\text{CO}_2$	N	$\Delta p\text{CO}_2$	N
Verano	32 ± 1	20659	17 ± 1	30745	-25 ± 1	249737	-28 ± 2	345085
Otoño	32 ± 1	32926	16 ± 1	56071	-18 ± 1	172294	-3 ± 1	376718
Invierno	28 ± 2	30596	-12 ± 1	24336	-17 ± 1	63319	12 ± 1	157515
Primavera	21 ± 1	51129	-11 ± 1	85298	-24 ± 1	125174	8 ± 1	193460
Anual	29 ± 2	135310	3 ± 1	196450	-21 ± 1	610524	-3 ± 2	1072778

Las distribuciones estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ del Océano Atlántico Sur (Figura 5.3) presentan una gran variabilidad regional, similar a la observada en la TSM (Figura 5.1). Dicha variabilidad también es observada en los valores medios estacionales y anuales (Tabla 5.1). A continuación se dan las características observadas en cada una de las regiones.

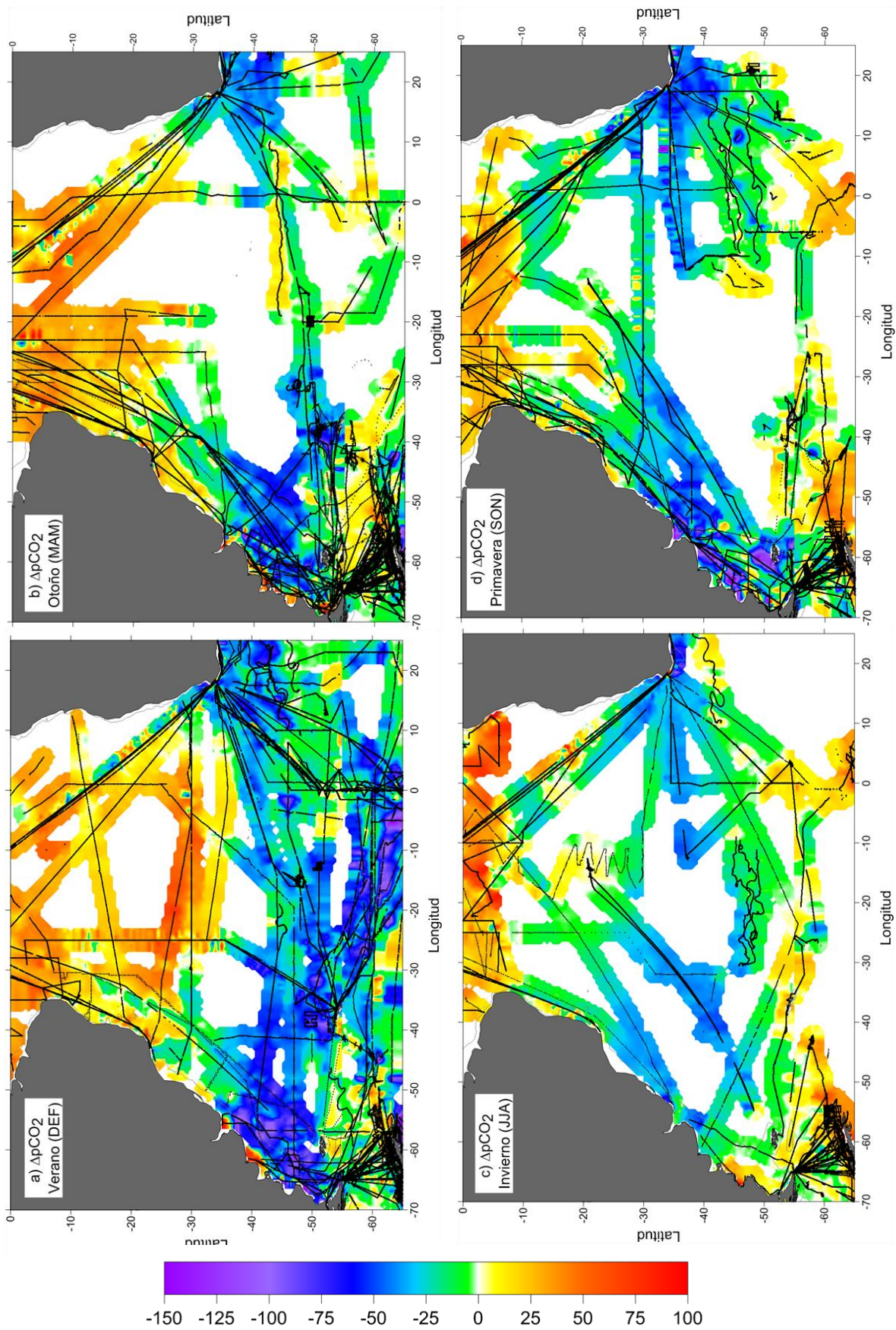


Figura 5.3: Distribuciones climatológicas estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ (Verano (a), otoño (b), invierno (c) y primavera (d)) referenciado al año 2010 (en μatm).

1.1 Franja Ecuatorial

En la Franja Ecuatorial se observa, principalmente, emisión de CO₂ ($\Delta p\text{CO}_2 > 0$), con un valor medio anual de $\Delta p\text{CO}_2 = 29 \mu\text{atm}$ (Tabla 5.1). Estas observaciones están de acuerdo con trabajos previos realizados en la región tropical del Atlántico, los cuales han concluido que dicha región actúa como una fuente neta de CO₂ para la atmósfera (e.g. Andrié *et al.*, 1986; Goyet *et al.*, 1998). Esta región presenta baja estacionalidad, con una amplitud media del ciclo anual de $\Delta p\text{CO}_2$ de $20 \mu\text{atm}$. En verano y otoño se registran los mayores valores medios ($32 \pm 1 \mu\text{atm}$), mientras que en primavera disminuye en un 34% ($\Delta p\text{CO}_2 = 21 \pm 1 \mu\text{atm}$). Padin *et al.* (2010), utilizando datos muestreados entre 2000 y 2008 en meses de otoño y primavera en el sector oeste del Atlántico Sur, que actualmente forman parte de la base SOCAT, obtienen $\Delta p\text{CO}_2$ medios de $30 \pm 11^7 \mu\text{atm}$ para la primavera y entre 24 y $34 \pm 11 \mu\text{atm}$ para otoño (plataforma y océano abierto). Los $\Delta p\text{CO}_2$ medios obtenidos en este capítulo difieren en hasta $10 \mu\text{atm}$ respecto a los obtenidos Padin *et al.* (2010), estas diferencias pueden estar atribuidas al hecho de que los resultados de dicho trabajo representan solo el sector oeste del Atlántico Sur, mientras que los datos de la base SOCAT cubren toda la franja Ecuatorial.

Los $\Delta p\text{CO}_2$ conllevan, de acuerdo a las estimaciones propuestas por Padin y co-autores, a flujos de CO₂ medios de 1 ± 0.7^1 y $0.7 \pm 0.5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$, equivalentes a 2.7 y $1.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, para la primavera y el otoño respectivamente. En un trabajo más actual, Carvalho *et al.* (2017), utilizando datos de octubre de 2012 y septiembre de 2014, registraron flujos similares y de hasta un orden de magnitud más fuertes, de entre 0.9 y $14.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Estos valores más recientes y más fuertes podrían estar relacionados a cambios debido a la respuesta del océano frente a la perturbación antrópica. Sin embargo para poner en evidencia este tipo de respuestas es necesario realizar un estudio de variabilidad interanual, apoyado en series temporales de datos. Por lo tanto, en base a los $\Delta p\text{CO}_2$ calculados a partir de la base SOCAT y los flujos estimados por otros autores, se concluye que las aguas cálidas de la Franja Ecuatorial son una importante fuente de CO₂ para la atmósfera.

⁷ Desvío estándar

1.2 Región Subtropical

En la región Subtropical (10 – 30°S), los $\Delta p\text{CO}_2$ registrados se encuentran en el rango -50 a 50 μatm . La región presenta variabilidad estacional y espacial. Durante verano y otoño se observan valores medios positivos de $\Delta p\text{CO}_2$, pero dos veces más bajos que los de la zona tropical para los mismos periodos. Estos valores indican emisión de CO₂. Por el contrario, durante la primavera y el invierno ocurriría captura de CO₂, pero entre 29% y 54% más baja que la de la zona Sur del Atlántico Sur (Tabla 5.1).

Respecto a la variabilidad regional, se destaca un contraste entre los márgenes este y oeste en esta franja del Atlántico. En el margen oeste de la región, las aguas tropicales y subtropicales de la costa de Brasil, actúan como fuente intermedia de CO₂ para la atmósfera, respecto al océano abierto de la misma franja, con $\Delta p\text{CO}_2$ de 20 μatm (Figura 5.3). Esta característica fue destacada en trabajos previos (Ito *et al.*, 2005, 2016; Padin *et al.*, 2010). Ito *et al.*, (2016), utilizando datos de 2010 y 2011 (no incluidos en la base SOCAT), evaluaron intensos flujos hacia la atmósfera en la región de Bahía del Sur de Brasil, con máximos valores en verano al sur de Cabo Frío (~40 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, Figura 5.4b). Los $\Delta p\text{CO}_2$ medios estimado por Ito *et al.*, (2016) son de $19.7 \pm 21.8 \mu\text{atm}$ y $45 \pm 25.8 \mu\text{atm}$ para la primavera y verano, respectivamente. De acuerdo con dicho trabajo, los picos de máxima emisión de CO₂ estarían asociados a eventos de surgencia intensa en Cabo São Tomé y Cabo Santa Marta Grande (Figura 5.4), y a procesos de mesoescala que ocurren típicamente a lo largo del borde del talud (Ito *et al.*, 2016).

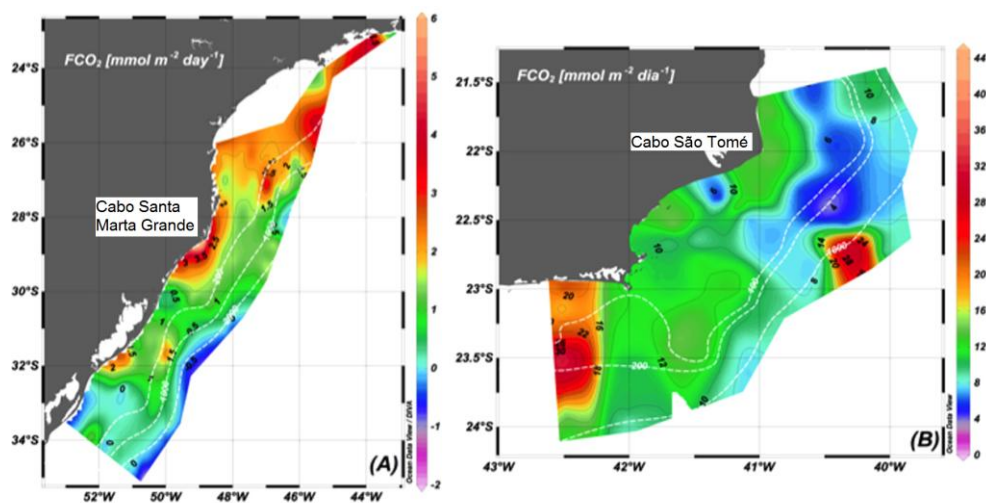


Figura 5.4: Flujos de CO₂ ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) en la región oeste de la Franja Subtropical (extraído de Ito *et al.*, 2016).

Un comportamiento diferente es observado en el margen opuesto (región este de la franja Subtropical). En esta región, el norte de 20°S, durante el otoño e invierno se registran $\Delta p\text{CO}_2$ predominantemente positivos, entre 10 y 50 μatm (Figura 5.3 b y c), mientras que en verano y primavera los $\Delta p\text{CO}_2$ presentan un complejo patrón de distribución con valores que oscilan entre -40 y 40 μatm (Figura 5.3 a y d). La variabilidad estacional observada está de acuerdo con los resultados de Santana-Casiano *et al.* (2009), que indican que la región norte de Namibia (14-20°S) actúa como fuente de CO₂ para la atmósfera con flujos mensuales medios de entre 0.15 y 1.53 mol·m⁻²·año⁻¹ (Figura 5.5).

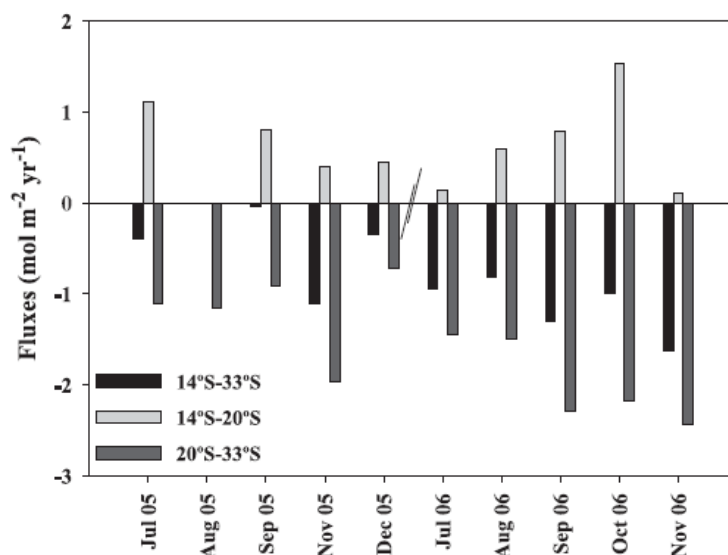


Figura 5.5: Flujos medios mensuales de CO₂ en la región de Benguela. Extraído de Santana-Casiano *et al.* (2009).

Por otro lado, al sur de 20°S en el este de la franja Subtropical, durante todo el año predominan los valores de $\Delta p\text{CO}_2$ negativos, en el rango -30 a -50 μatm (Figura 5.3), indicando leve captura de CO₂ en comparación con el Atlántico Sudoccidental que presenta $\Delta p\text{CO}_2$ de hasta -150 μatm . Distintos antecedentes indican que la región de Benguela, ubicada en el margen este del Atlántico Sur entre 20 y 33°S, es un sumidero neto de CO₂, con un flujo medio de -1.62 mol·m⁻¹·año⁻¹ (González-Dávila *et al.*, 2009; Santana-Casiano *et al.*, 2009; Gregor y Monteiro, 2013), equivalente a -4.4 mmol·m⁻²·d⁻¹, 19% mayor respecto al flujo medio obtenido para el MP en esta tesis (Capítulo 1). Se ha

registrado para esta región variabilidad estacional, con flujos medios mensuales de entre -1.1 y -2.4 mol.m⁻²·año⁻¹ (Figura 5.5, Santana-Casiano *et al.*, 2009), equivalentes a -3.01 y -6.7 mmol.m⁻²·d⁻¹. González-Dávila *et al.* (2009) y Santana-Casiano *et al.* (2009) sugieren que dicha variabilidad observada en los flujos de CO₂ está asociada a la variabilidad en la temperatura, a la circulación oceánica, a los efectos de surgencia y estructuras de meso-escala derivadas de la misma. Además, Gregor y Monteiro (2013) sugieren que la captura neta de CO₂ en la región del sistema de surgencia de Benguela, resulta del balance entre la alta absorción de carbono debido a los procesos biológicos y los flujos de carbono remineralizado de los sedimentos y de las aguas de por debajo de la termoclina.

1.3 Franja Sur del Atlántico Sur

En la región Sur del Atlántico Sur (30 – 55°S) ocurre principalmente captura de CO₂ ($\Delta p\text{CO}_2 < 0$), con un valor medio anual de $-21 \pm 1 \mu\text{atm}$, siendo el más negativo (Tabla 5.1). El $\Delta p\text{CO}_2$ es hasta un orden de magnitud mayor respecto al obtenido en la región Austral, y su comportamiento es opuesto a las zonas de bajas latitudes del Atlántico sur, que en balance anual resultan ser fuentes de CO₂ para la atmósfera. Los más intensos y negativos valores de $\Delta p\text{CO}_2$ ocurren, con excepción del invierno, en la región occidental de la franja, principalmente al sur de ~34°S y hasta 55°S, en donde se pueden observar $\Delta p\text{CO}_2$ de hasta -200 μatm sobre la plataforma del Mar Argentino (Figura 5.3).

A partir de los datos de la base SOCAT se obtuvo para el Mar Patagónico un $\Delta p\text{CO}_2$ medio anual de $-27.3 \pm 1 \mu\text{atm}$. Este resultado es comparable con lo registrado previamente por Bianchi *et al.* (2009), en donde, con el mismo set de datos utilizado en el Capítulo 1 de esta tesis e incluidos en la base SOCAT, obtuvieron un $\Delta p\text{CO}_2$ medio de $-31.3 \pm 4 \mu\text{atm}$, que conlleva a un flujo neto de $-3.7 \pm 2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Las distribuciones superficiales de $\Delta p\text{CO}_2$ (Figura 5.6), muestran una marcada estacionalidad, en acuerdo con la variabilidad registrada por trabajos anteriores (e. g. Bianchi *et al.*, 2009; Kahl *et al.*, 2017), en donde los $\Delta p\text{CO}_2$ más intensos y negativos ocurren en primavera (Figura 5.6a), con un valor medio de $-55 \pm 1 \mu\text{atm}$, y los más débiles se registran en invierno ($-6 \pm 1 \mu\text{atm}$, Figura 5.6d). Por lo tanto, los resultados aquí presentados apoyan al consenso general de otros trabajos que concluyen, que

el MP es uno de los más fuertes sumideros de CO₂ en el Océano Global (Bianchi *et al.*, 2005 y 2009; Kahl *et al.*, 2017; Padin *et al.*, 2010).

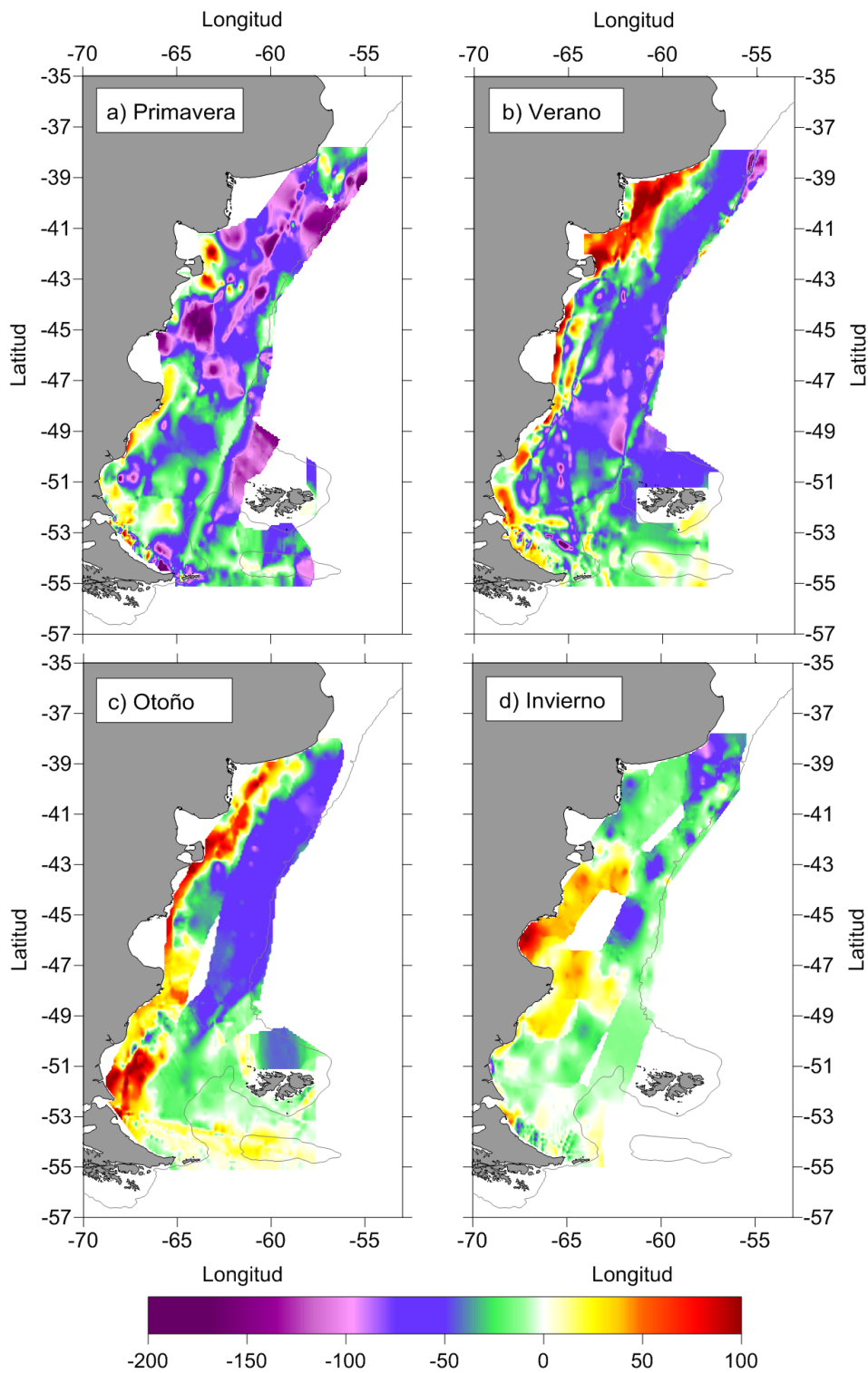


Figura 5.6: Distribuciones superficiales estacionales de $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) realizadas con datos de la base SOCATv4.

Entre 30 y 34°S en el sector occidental, con excepción del invierno que tiene un $\Delta p\text{CO}_2$ medio de $-40 \mu\text{atm}$ (Figura 5.3c), los $\Delta p\text{CO}_2$ observados son poco intensos, con valores que rondan entre -20 y $20 \mu\text{atm}$ (Figura 5.3), indicando un balance cercano al equilibrio. En el lado oriental, al sur de Sudáfrica, los $\Delta p\text{CO}_2$ son predominantemente negativos, con valores que rondan los $-50 \mu\text{atm}$ (Figura 5.3). Estos resultados están de acuerdo con los publicados por Lencina-Avila *et al.*, (2016), quienes estimaron, utilizando datos de una transecta realizada a través del Atlántico entre 32 y 34°S en primavera/verano de 2011, intensos flujos en la región cerca de Sudáfrica ($-6.7 \pm 1.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) y más débiles en el sector occidental ($-0.5 \pm 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). De acuerdo a Ito *et al.* (2016) y Lencina-Avila *et al.*, (2016), la leve captura de CO₂ observada en el sur de la plataforma de Brasil, puede estar relacionada con el aporte de nutrientes por parte de la lengua de la Pluma del Río de la Plata, que favorecen la producción primaria y que conllevan a un posterior consumo de CO₂.

Dentro de la franja Sur del At. Sur, salvo en el verano, la cobertura de los datos es escasa. Pese a eso, se observa que el océano abierto presenta $\Delta p\text{CO}_2$ predominantemente negativos, principalmente en verano (Figura 5.3a), con valores dentro del rango 25 a $-100 \mu\text{atm}$. Estos resultados son consistentes con un flujo de CO₂ negativo ($-3.2 \pm 2.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), registrado a través de una transecta zonal en el océano abierto en 35°S, intercambio que estaría controlado por la temperatura y salinidad (Lencina-Avila *et al.*, 2016). En dicho trabajo además observaron variabilidad de 2 órdenes de magnitud en los flujos de CO₂ (-0.1 a $-10.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, Figura 5.7) que podría estar relacionada a la actividad de mesoescala.

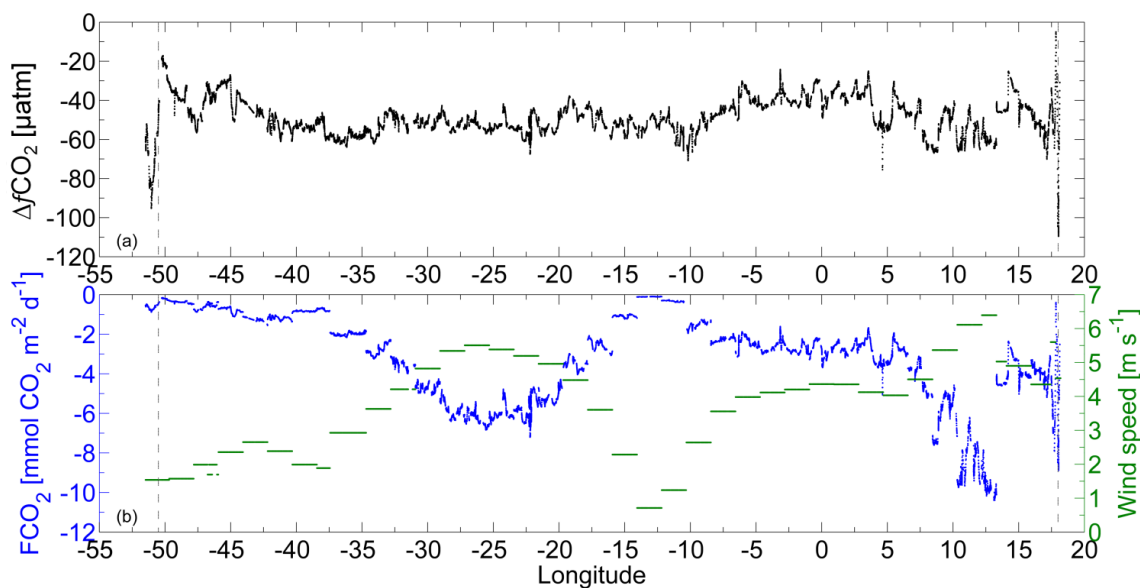


Figura 5.7: $\Delta f\text{CO}_2$ (superior) y FCO_2 (inferior) a lo largo de una transecta en $\sim 35^\circ\text{S}$ desde la costa de Sudamérica hasta la de Sudáfrica (extraído de Lencina-Avila *et al.*, 2016).

1.4 Franja Océano Austral

En el sector del Océano Austral (entre $55^\circ - 65^\circ\text{S}$) adyacente al Atlántico, se cuenta con una gran cantidad de observaciones (~ 1 millón). Sin embargo (con excepción del verano), la cobertura espacial de los mismo es pobre y la mayor parte se concentra en la región del Pasaje de Drake y Península Antártica, por lo que se describirán dichas regiones por separado (Figura 5.8).

En la cercanía a la Península Antártica los $\Delta p\text{CO}_2$ observados son predominantemente positivos durante todo el año (alrededor de $30 \mu\text{atm}$, Figura 5.8), indicando emisión de CO_2 hacia la atmósfera. En concordancia, Kerr *et al.* (2017), en un estudio de las propiedades del sistema de los carbonatos en un sitio costero de la Península Antártica (Estrecho de Gerlache) en el verano de 2015, obtuvieron $\Delta p\text{CO}_2$ en el rango -6 a $308 \mu\text{atm}$, con un valor medio de $150 \pm 84 \mu\text{atm}$, que conllevan a una fuerte emisión de CO_2 hacia la atmósfera. La emisión de CO_2 en esta región se debería a la surgencia de aguas profundas provocado por la deriva de Ekman (Lenton y Matear, 2007; Lovenduski *et al.*, 2007), que se encuentra en aumento debido a un incremento en la intensidad del viento (Toggweiler, 2009).

Lejos de la costa, a través del Pasaje de Drake, los $\Delta p\text{CO}_2$ fluctúan principalmente entre -30 y $30 \mu\text{atm}$, y en promedio no se aprecia diferencias

estacionales (Figura 5.8). Estos valores sugieren sumidero y fuentes de pequeña magnitud y un comportamiento global cercano de un equilibrio. Song *et al.*, (2016), al analizar la modulación de los procesos de mesoescala en los flujos de CO₂ en el Pasaje de Drake utilizando observaciones in situ y un modelo numérico de alta resolución, concluyeron que la baja variabilidad estacional es debida a una compensación entre los procesos físicos (efectos de enfriamiento/calentamiento en la solubilidad) y biogeoquímicos. Por otro lado, las distribuciones de $\Delta p\text{CO}_2$ muestran variabilidad regional que podrían separarse de acuerdo a la posición de los frentes oceánicos conocidos de la región, presentados en la climatología de la TSM (Figura 5.9). Al norte del Frente Sub-Antártico (FSA), se registran $\Delta p\text{CO}_2$ negativos, de hasta $-60 \mu\text{atm}$ en verano (Figura 5.8a). Más al sur, entre el FSA y el Frente Polar (FP), los $\Delta p\text{CO}_2$ tendrían un mayor comportamiento estacional, con $\Delta p\text{CO}_2$ predominantemente negativos ($\sim -20 \mu\text{atm}$) durante el verano (Figura 5.8a), y predominantemente positivos en invierno ($\sim 10 \mu\text{atm}$, Figura 5.8c). Al sur del FP los $\Delta p\text{CO}_2$ indicarían que la región es un potencial sumidero de CO₂, con valores que fluctúan entre -70 y $30 \mu\text{atm}$ (Figura 5.8). Estos resultados están de acuerdo con los estudios previos realizados para todo el océano Austral con modelos (Lenton *et al.*, 2013) y observaciones (Takahashi *et al.*, 2012). Esos trabajos muestran efectivamente que, en el verano austral, la región entre el FP y FSA actúa como un fuerte sumidero de CO₂ atmosférico debido a una mayor producción biológica, mientras que en el invierno, en algunas áreas se produce una desgasificación neta como resultado de una profunda mezcla de invierno que arrastra aguas ricas en carbono del interior del océano a la capa de superficie.

Adicionalmente, en base al estudio de observaciones de $p\text{CO}_2$ (Fay *et al.*, 2014; Landschützer *et al.*, 2014; Munro *et al.*, 2015) y salidas de modelos (Lenton *et al.*, 2013; Majkut *et al.*, 2014), se ha mostrado que la región desempeña un papel cada vez mayor en la absorción de CO₂ de la atmósfera, debida a una tendencia significativa de enfriamiento que realza los sumideros de CO₂. Dicha intensificación en el sumidero de CO₂ se ve reflejada en un aumento en la $p\text{CO}_2$ del mar en la región del Pasaje de Drake, con una tendencia de $1.60 \pm 0.14 \mu\text{atm}\cdot\text{año}^{-1}$ (Fay *et al.*, 2018).

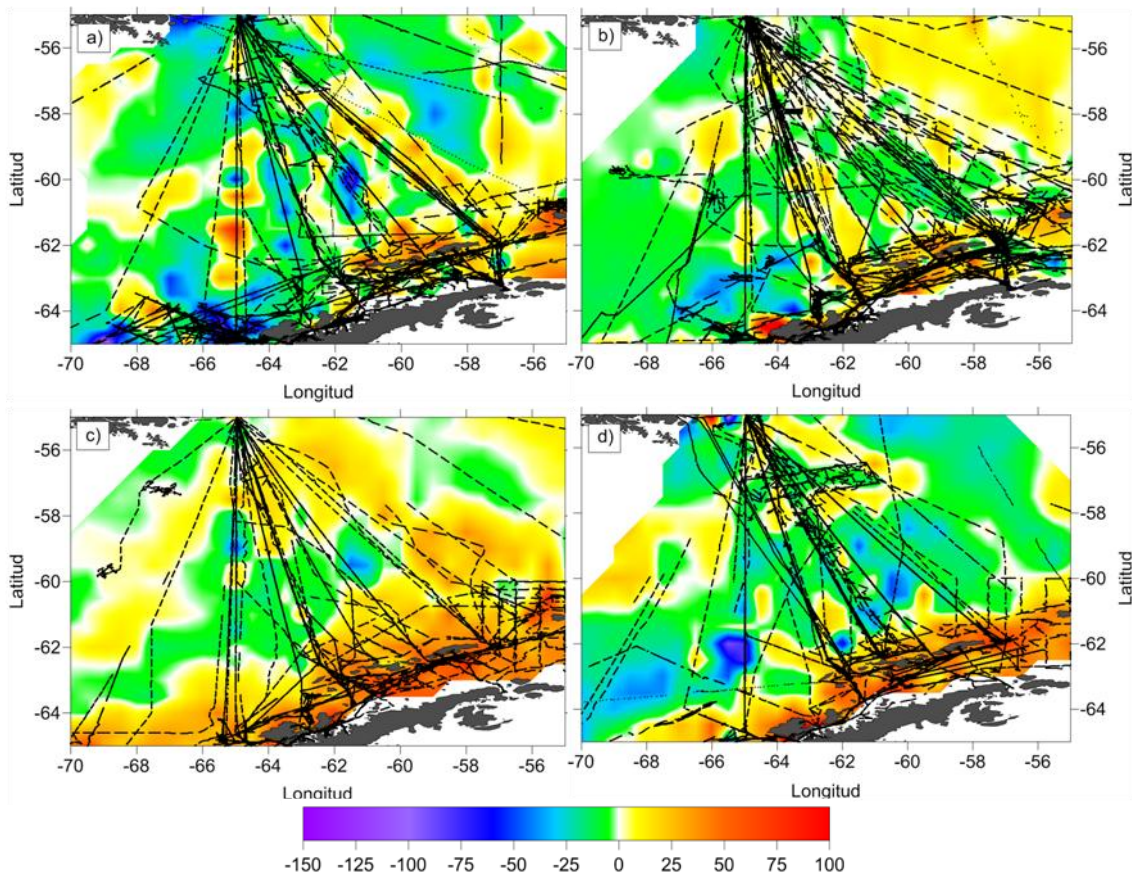


Figura 5.8: Distribución de $\Delta p\text{CO}_2$ (en μatm) en la región del Pasaje de Drake para a) verano, b) otoño, c) invierno y d) primavera. Los puntos negros indican la posición de los datos.

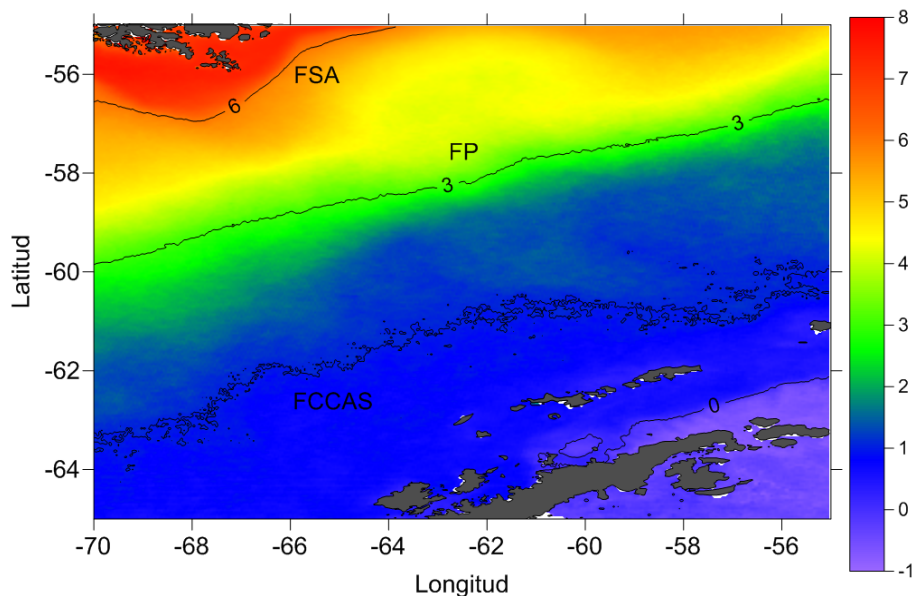


Figura 5.9: Climatología media anual de TSM ($^{\circ}\text{C}$) para el periodo 2002 - 2015 (Modis-Aqua, 4km). Los contornos de temperatura marcados aproximan la posición media de los frentes Sub-Antártico (FSA), Polar (FP) y Corriente Circumpolar Antártica Sur (FCCAS).

2. Conclusiones

En base a los datos analizados, que cubren más de 50 años de observaciones, y a la bibliografía revisada, se puede concluir que el intercambio de CO₂ entre el mar y la atmósfera en el Océano Atlántico Sur presenta gran variabilidad espacial. En función de las zonas del Atlántico sur la variabilidad estacional está presente y es más o menos marcada. Así en la zona Sur del Atlántico Sur la variabilidad estacional es mayor respecto a las zonas ubicadas al norte de ella.

Se destaca la franja Sur del Atlántico Sur (30 – 55°S) como región en donde ocurre captura neta de CO₂ durante todo el año, y en donde los $\Delta p\text{CO}_2$ son los más intensamente negativos sobre las plataformas continentales del América del Sur (Mar Patagónico) y de Sudáfrica. Es decir, las regiones poco profundas, bordeadas por intensas corrientes de borde oeste y este (Corriente de Malvinas y Corriente de Benguela), y altamente productivas, son las que presentan los $\Delta p\text{CO}_2$ más negativos.

Por lo tanto, teniendo en cuenta el importante rol que cumple la región del Atlántico Sudoccidental, en comparación al resto del Atlántico Sur, frente a la captación del CO₂, así como su papel como secuestrador neto de CO₂ (Capítulo 2), y teniendo en cuenta la posible acidificación que esta región podría estar sufriendo (Capítulos 3 y 4), es indispensable continuar y aumentar las observaciones del sistema de los carbonatos en esta región. Es importante poder realizar medidas de alta frecuencia del pH así como poder realizar experimentos que permitan comprender como los cambios observados en el sistema de los carbonatos, presentados en esta tesis, estarían afectando a las distintas especies, de los distintos niveles de la cadena trófica, que se encuentran presentes en esta región de estudio.

Conclusiones y perspectivas

Esta tesis constituye el primer trabajo integral sobre el sistema de los carbonatos en el Atlántico Sudoccidental. Gran parte de ella ha sido realizada con datos inéditos de gran calidad, muestreados desde el año 2000. Los resultados obtenidos son importantes tanto a nivel regional como internacional dada la alta relevancia de la problemática del CO₂, su relación con los efectos del calentamiento global y la acidificación marina.

1. Conclusiones generales

A lo largo de este trabajo de tesis, se han desarrollado distintos tópicos de interés, siguiendo la línea de estudio del sistema de los carbonatos en el Océano Atlántico Sudoccidental. A continuación se transcriben las hipótesis planteadas en al inicio de esta tesis (Introducción, sección 5), y se resaltan las principales conclusiones obtenidas en respuesta a cada una de ellas.

***(H1)** La región al Norte de 47°S del Mar Patagónico es más eficiente en la captura de CO₂ atmosférico que la región austral debido a la mayor duración de los florecimientos y la existencia de un frente de plataforma media.*

Para responder esta hipótesis, en el Capítulo 1 se analizó la variabilidad estacional y regional de los flujos de CO₂ en el Mar Patagónico (MP), utilizando datos de pCO₂ muestreados entre los años 2000 y 2006. Se realizó una subdivisión de la región en norte y sur de 47°S (RN y RS), y se obtuvo que en el norte de 47°S, la captura de CO₂ es más eficiente respecto a la de la RS (-1 TgC·año⁻¹), siendo un sumidero neto de -15 TgC·año⁻¹. Las diferencias en la estratificación entre las dos áreas y el desfase en el inicio de los florecimientos del fitoplancton en la RS respecto a la RN, debido a la menor incidencia de la radiación solar, son las principales causas de las diferencias en los flujos mar-atmósfera de CO₂ entre ambas regiones.

En complemento con lo postulado en la H1, se dividió a la región del MP en regiones costera y de plataforma (RC y RP), considerando el límite entre ellas la posición de los frentes de marea de verano. De esta subdivisión se obtuvo que la RC actúa como una fuente de CO₂ hacia la atmósfera (4 TgC·año⁻¹) mientras que la RP es una región de fuerte sumidero de CO₂ con una captura neta de -20 TgC·año⁻¹.

Adicionalmente, en relación al intercambio de CO₂ entre el mar y la atmósfera, en el capítulo 5 se realizó un trabajo de revisión, cuyo objetivo fue resaltar el rol del Atlántico Sudoccidental. De esta manera se observó que el CO₂ en el Atlántico Sur presenta gran variabilidad meridional y, en algunas regiones, estacional. Se destaca el comportamiento de los mares marginales ubicados en ambos márgenes del Atlántico Sur como sumideros de CO₂, siendo la parte occidental en donde ocurriría la mayor absorción de CO₂.

(H2) *En el Atlántico Sudoccidental la bomba biológica es mucho más importante que la bomba física en cuanto a la dinámica del sistema de los carbonatos.*

La H2 fue abordada en los capítulos 1 y 2 de la tesis. En el capítulo 1 se evaluó el predominio de los efectos biológicos y térmicos sobre la pCO₂ del mar en el MP. En el capítulo 2 se analizaron las distribuciones de Alcalinidad Total (AT) y Carbono Total (CT) para 2 zonas del Atlántico Sudoccidental, analizando su relación con las masas de agua y los distintos procesos biogeoquímicos. De ellos se obtuvo que la bomba biológica es el proceso dominante en el Mar Patagónico, tanto en los flujos de CO₂ como en el resto del sistema de los carbonatos, aunque hay regiones en donde la bomba física tiene un rol de mayor influencia (región costera). Mientras que al norte de 38°S, incluyendo las aguas de plataforma y océano abierto adyacente, existe una mayor relación entre el sistema de los carbonatos y las características termohalinas de las masas de agua, indicando un rol mayormente dominante de la bomba física en la región.

(H3) *El cambio climático no tendrá impactos negativos verificables (p. ej. disminución de la captura de CO₂, menor producción primaria) en los escenarios futuros de la zona de estudio aunque podría generar una mayor acidificación.*

Para responder esta última hipótesis, en el capítulo 4 se presentó el estudio del carbono antropogénico (Cant) dentro del Atlántico Sudoccidental, aplicando 2 de los métodos más utilizados de la bibliografía: TrOCA y ϕ CT0. Ambos métodos evidencian la huella antrópica del Cant en la región, lo que mostraría un impacto sobre el cambio climático en la región. Sin embargo, estos resultados no permiten responder en su totalidad a la hipótesis planteada, ya que para eso sería necesario realizar proyecciones a futuro mediante el uso de modelos.

Por otro lado, en relación a la H3, el capítulo 3, fue dedicado a estudiar las condiciones actuales de la acidificación oceánica (AO) en el Atlántico Sudoccidental, mediante el análisis de las distribuciones de pH y los estados de saturación de calcita y aragonita (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}). Los resultados obtenidos en dicho capítulo son de utilidad como línea de base para el monitoreo de la AO en la región. A la vez, serán de utilidad como valores de referencia para la validación de aquellos modelos que simulan el pH. Esos valores de referencia brindan información que debe tenerse en cuenta al momento de realizar experimentos de respuesta de distintos organismos de estos mares frente al cambio climático y la AO.

2. Perspectivas

Teniendo en cuenta los estudios realizados a lo largo de esta tesis, surgen algunas perspectivas, preguntas abiertas aún no resueltas, así como también algunos puntos de interés que aún no han podido ser abordados. A continuación se hace mención a algunas de ellas:

- A partir del estudio realizado en el capítulo 1, surge el interés sobre cuál es la variabilidad de mayor escala temporal a la estudiada en esta tesis (e.g. interanual, decadal). También es de interés conocer cómo son los flujos en las regiones adyacentes a las estudiadas. Ambos puntos se podrán resolver utilizando los datos disponibles de la base SOCAT, cuya última versión publicada, pero no utilizada en esta tesis (versión 6), incluye datos de hasta el año 2017.
- Tras haber participado recientemente del taller sobre el uso del sistema de medición en continuo de la pCO_2 en la superficie oceánica (Modelo 8050 pCO_2 General Oceanics Inc.), instrumental de última generación para el monitoreo de pCO_2 que se encuentra en el Buque de Investigación Pesquera “V́ctor Angelescu” (INIDEP), se proyecta trabajar, junto con investigadores del INIDEP, en la adquisición, procesamiento y análisis de nuevos datos de pCO_2 . De esta manera se espera obtener el estado actual del CO_2 en la superficie del Mar Patagónico 10 años después de las últimas mediciones realizadas por parte de Argentina y poder evaluar posibles cambios.

- Es fundamental planificar para los futuros trabajos de campo, la toma de muestras para la determinación de AT y CT con la mejor resolución vertical posible, ya que es a partir de estos parámetros que se pueden estimar, por ej. la cantidad de CO₂ secuestrado y el Cant, además de derivar el resto de los parámetros del sistema de los carbonatos, aumentando la precisión de la metodología usada.
- En el contexto de la acidificación oceánica, es fundamental estudiar la variabilidad del pH y de otros parámetros complementarios del sistema de los carbonatos. Es por eso que un importante proyecto a futuro sería poder realizar series temporales de pH, con sensores en boyas oceánicas que permitan estudiar la tendencia a largo plazo.
- En relación al punto anterior, otro ítem a estudiar sería analizar los datos disponibles de las boyas Argos con sensores biogeoquímicos.
- En el capítulo 5 se introdujo la dinámica del CO₂ en la región del Pasaje de Drake, sin embargo, esta región requiere de un estudio más completo y profundo que está previsto a futuro.

Bibliografia

- Acha, E. M. *et al.* (2004), 'Marine fronts at the continental shelves of austral South America: Physical and ecological processes', *Journal of Marine Systems*, 44(1–2), pp. 83–105. doi: 10.1016/j.jmarsys.2003.09.005.
- Acha, E. M. *et al.* (2015), 'Ecological Processes at Marine Fronts', *Springer International Publishing*. doi: 10.1007/978-3-319-15479-4.
- Aleman, D., Acha, E. M. and Iribarne, O. O. (2016), 'Distribution and intensity of bottom trawl fisheries in the Patagonian Shelf Large Marine Ecosystem and its relationship with marine fronts', *Fisheries Oceanography*, 25(2), pp. 183–192. doi: 10.1111/fog.12144.
- Álvarez, M., Ríos, A. F. and Rosón, G. (2002), 'Spatio-temporal variability of Air-Sea fluxes of carbon dioxide and oxygen in the Bransfield and Gerlache Straits during Austral summer 1995–96', *Deep Sea Research II*, 49(4–5), pp. 643–662. doi: [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00116-3).
- Ambrose, D. and Lawrenson, I. . (1972), 'The vapour pressure of water', *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Academic Press, 4(5), pp. 755–761. doi: 10.1016/0021-9614(72)90049-3.
- Anderson, L. G. *et al.* (1999), 'Determination of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon', in *Methods of Seawater Analysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 127–148. doi: 10.1002/9783527613984.ch8.
- Andrié, C. *et al.* (1986), 'CO₂ fluxes in the tropical Atlantic during FOCAL cruises', *Journal of Geophysical Research*, 91(C10), pp. 11741–11755. doi: 10.1029/JC091iC10p11741.
- Arrigo, K. R. (2005), 'Marine microorganisms and global nutrient cycles', *NATURE*, 437. doi: 10.1038/nature04158.
- Atlas, R. *et al.* (2011), 'A Cross-calibrated, Multiplatform Ocean Surface Wind Velocity Product for Meteorological and Oceanographic Applications', *Bulletin of the American Meteorological Society*. American Meteorological Society , 92(2), pp. 157–174. doi: 10.1175/2010BAMS2946.1.
- Bakker, D. C. E. *et al.* (2016), 'A multi-decade record of high-quality fCO₂ data in version 3 of the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT)', *Earth System Science Data*, 8(2), pp. 383–413. doi: 10.5194/essd-8-383-2016.
- Balch, W. M. *et al.* (2005), 'Calcium carbonate measurements in the surface global ocean based on Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer data', *Journal of Geophysical Research*, 110(7), pp. 1–21. doi: 10.1029/2004JC002560.
- Balch, W. M. *et al.* (2014), 'Surface biological, chemical, and optical properties of the Patagonian Shelf coccolithophore bloom, the brightest waters of the Great Calcite Belt', *Limnology and Oceanography*, 59(5), pp. 1715–1732. doi: 10.4319/lo.2014.59.5.1715.

- Bates, N. *et al.* (2014), 'A Time-Series View of Changing Ocean Chemistry Due to Ocean Uptake of Anthropogenic CO₂ and Ocean Acidification', *Oceanography*, 27(1), pp. 126–141. doi: 10.5670/oceanog.2014.16.
- Bates, N. R., Mathis, J. T. and Jeffries, M. A. (2011), 'Air-sea CO₂ fluxes on the Bering Sea shelf', *Biogeosciences*, 8(5), pp. 1237–1253. doi: 10.5194/bg-8-1237-2011.
- Bates, N. R., Pequignet, A. C. and Sabine, C. L. (2006), 'Ocean carbon cycling in the Indian Ocean: 1. Spatiotemporal variability of inorganic carbon and air-sea CO₂ gas exchange', *Global Biogeochemical Cycles*, 20(3), pp. 1–13. doi: 10.1029/2005GB002491.
- Beaufort, L. *et al.* (2008), 'Calcite production by coccolithophores in the south east Pacific Ocean', *Biogeosciences*. doi: 10.5194/bg-5-1101-2008.
- Beaufort, L. *et al.* (2011), 'Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification', *Nature*. Nature Publishing Group, 476(7358), pp. 80–83. doi: 10.1038/nature10295.
- Bender, M. L., Dickson, M.-L. and Orchardo, J. (2000), 'Net and gross production in the Ross Sea as determined by incubation experiments and dissolved O₂ studies', *Deep Sea Research Part II*, 47(15–16), pp. 3141–3158. doi: 10.1016/S0967-0645(00)00062-X.
- Benson, B. and Krause, D. (1984), 'The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in fresh water in equilibrium with the atmosphere.', *Limnol. Oceanogr*, 25(4), pp. 620–632.
- Berghoff, C. F. *et al.* (2016), 'Determinación de alcalinidad total y carbono inorgánico disuelto mediante titulación potenciométrica en celda cerrada', Informe de investigación N°11, Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP).
- Bianchi, A. A. *et al.* (2005), 'Vertical stratification and air-sea CO₂ fluxes in the Patagonian shelf', *Journal of Geophysical Research*, 110(7), pp. 1–10. doi: 10.1029/2004JC002488.
- Bianchi, A. A. *et al.* (2009), 'Annual balance and seasonal variability of sea-air CO₂ fluxes in the Patagonia Sea: Their relationship with fronts and chlorophyll distribution', *Journal of Geophysical Research*, 114(3), pp. 1–11. doi: 10.1029/2008JC004854.
- Bianchi, A. A., Giulivi, C. F. and Piola, A. R. (1993), 'Mixing in the Brazil-Malvinas Confluence', *Deep. Sea. Res. I*, 40(7), pp. 1345–1358.
- Bianchi, A., Massonneau, M. and Olivera, R. M. (1982), 'Análisis estadístico de las características T-S del sector austral de la Plataforma Continental Argentina', *Acta Oceanog. Arg.*, 3(1), pp. 93–118. Available at: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10022589518/>.
- Bogazzi, E. *et al.* (2005), 'Spatial correspondence between areas of concentration of Patagonian scallop (*Zygochlamys patagonica*) and frontal systems in the southwestern Atlantic', *Fisheries Oceanography*, 14(5), pp.

- 359–376. doi: 10.1111/j.1365-2419.2005.00340.x.
- Bopp, L. *et al.* (2015), 'Pathways of anthropogenic carbon subduction in the global ocean', *Geophysical Research Letters*, 42(15), pp. 6416–6423. doi: 10.1002/2015GL065073.
- Borges, A. V., Delille, B. and Frankignoulle, M. (2005), 'Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystem counts', *Geophysical Research Letters*, 32(14), pp. 1–4. doi: 10.1029/2005GL023053.
- Borges, A. V (2011), *Oceans and the Atmospheric Carbon Content*. doi: 10.1007/978-90-481-9821-4.
- Boyer, T. P. *et al.* (2013), 'World Ocean Database 2013', *Sydney Levitus, Ed.; Alexey Mishonoc, Technical Ed.*, NOAA Atlas(72), p. 209 pp. doi: <http://doi.org/10.7289/V5NZ85MT>.
- Braga, E. S. *et al.* (2008), 'Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic continental shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter-summer aspects', *Continental Shelf Research*, 28(13), pp. 1649–1661. doi: 10.1016/j.csr.2007.06.018.
- Brandhorst, W. and Castello, J. P. (1971), 'Evaluación de los recursos de anchoíta (*Engraulis anchoita*) frente a la Argentina y Uruguay. I. Las condiciones oceanográficas, sinopsis del conocimiento actual sobre la anchoíta y el plan para su evaluación', *Contribución del Instituto de Biología Marina*, 166, p. 1–63.
- Brandini, F. P. *et al.* (2000), 'Multiannual trends in fronts and distribution of nutrients and chlorophyll in the southwestern Atlantic (30–62°S)', *Deep-Sea Research I*, 47(6), pp. 1015–1033. doi: 10.1016/S0967-0637(99)00075-8.
- Brewer, P. G. and Goldman, J. C. (1976), 'Alkalinity, changes generated by phytoplankton growth', *Limnology and Oceanography*, 21(1), pp. 108–117.
- Broecker, W. S. *et al.* (1979), 'Fate of Fossil Fuel Carbon Dioxide and the Global Carbon Budget', *Science*, 206(4417), pp. 409–418. doi: 10.1126/science.206.4417.409.
- Brzezinski, M. A. (1985), 'The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables', *Journal of Phycology*, pp. 347–357. doi: 10.1111/j.0022-3646.1985.00347.x.
- Cai, W.-J., Wang, Z. A. and Wang, Y. (2003), 'The role of marsh-dominated heterotrophic continental margins in transport of CO₂ between the atmosphere, the land-sea interface and the ocean', *Geophysical Research Letters*, 30(16), pp. 1–4. doi: 10.1029/2003GL017633.
- Cai, W. J. *et al.* (2010), 'Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins', *Journal of Geophysical Research*, 115(8), pp. 1–15. doi: 10.1029/2009JC005482.
- Cai, W. J. *et al.* (2011), 'Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication', *Nature Geoscience*. 4(11), pp. 766–770. doi:

- 10.1038/ngeo1297.
- Cai, W. J., Dai, M. and Wang, Y. (2006), 'Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: A province-based synthesis', *Geophysical Research Letters*, 33(12), pp. 1–4. doi: 10.1029/2006GL026219.
- Carpenter, J. H. (1965), 'The accuracy of the winkler method for dissolved oxygen analysis', *Limnology and Oceanography*, 10(1), pp. 135–140. doi: 10.4319/lo.1965.10.1.0135.
- Carreto, J. I. *et al.* (1995), 'Hydrography and chlorophyll a in a transect from the coast to the shelf-break in the Argentinian Sea', *Continental Shelf Research*, 15(2–3), pp. 315–336. doi: 10.1016/0278-4343(94)E0001-3.
- Carreto, J. I. *et al.* (2016), 'Environmental and biological factors controlling the spring phytoplankton bloom at the Patagonian shelf-break front - Degraded fucoxanthin pigments and the importance of microzooplankton grazing', *Progress in Oceanography*. Elsevier Ltd, 146, pp. 1–21. doi: 10.1016/j.pocean.2016.05.002.
- Carrillo, C. J., Smith, R. C. and Karl, D. M. (2004), 'Processes regulating oxygen and carbon dioxide in surface waters west of the Antarctic Peninsula', *Marine Chemistry*, 84(3–4), pp. 161–179. doi: 10.1016/j.marchem.2003.07.004.
- Carvalho-Borges, M. de *et al.* (2018), 'Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution on the continental shelf and slope of the western South Atlantic Ocean', *Journal of Marine Systems*. Elsevier B.V, 187, pp. 62–81. doi: 10.1016/j.jmarsys.2018.06.008.
- Carvalho, A. C. O. *et al.* (2017), 'Air-sea CO₂ fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region', *Journal of Marine Systems*. Elsevier B.V., 173(November), pp. 70–80. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.04.009.
- Castaño, M. *et al.* (2012), 'Anthropogenic carbon and water masses in the bay of Biscay', *Ciencias Marinas*, 38(1 B), pp. 191–207..
- Charo, M. and Piola, A. R. (2014), 'Hydrographic data from the GEF Patagonia cruises', *Earth System Science Data*, 6(1), pp. 265–271. doi: 10.5194/esdd-6-265-2014.
- Chelton, D. B. *et al.* (1990), 'Geosat altimeter observations of the surface circulation of the Southern Ocean', *Journal of Geophysical Research*, 95(C10), p. 17877. doi: 10.1029/JC095iC10p17877.
- Chen, C.-T. A. and Borges, A. V (2009), 'Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂'. doi: 10.1016/j.dsr2.2009.01.001.
- Combes, V. and Matano, R. P. (2014), 'A two-way nested simulation of the oceanic circulation in the Southwestern Atlantic', *Journal of Geophysical Research*. doi: 10.1002/2013JC009498.

- Combes, V. and Matano, R. P. (2018), 'The Patagonian shelf circulation: Drivers and variability', *Progress in Oceanography*, 167(July), pp. 24–43. doi: 10.1016/j.pocean.2018.07.003.
- Cooley, S. R. and Yager, P. L. (2006), 'Physical and biological contributions to the western tropical North Atlantic Ocean carbon sink formed by the Amazon River plume', *Journal of Geophysical Research*. doi: 10.1029/2005JC002954.
- Copin-Montegut, C. (1988), 'A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater', *Marine Chemistry*. doi: 10.1016/0304-4203(88)90012-6.
- Copin-Montégut, G. (1996), *Chimie de l'eau de mer*. Institut océanographique.
- Degrandpre ', M. D. *et al.* (1997), 'Simultaneous mooring-based measurements of seawater CO, and O, off Cape Hatteras, North Carolina', 42(2), pp. 1–28. doi: <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.1.0021>.
- DeGrandpre, M. D. *et al.* (2002), 'Air–sea CO₂ fluxes on the US Middle Atlantic Bight', *Deep Sea Research Part II*, 49(20), pp. 4355–4367. doi: 10.1016/S0967-0645(02)00122-4.
- Dickson, A. G. (1981), 'An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data', *Deep Sea Research Part A*. doi: 10.1016/0198-0149(81)90121-7.
- Dickson, A. G. (1990), 'Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K', *Deep Sea Research Part A*. doi: 10.1016/0198-0149(90)90004-F.
- Dickson, A. G. (2010), 'The carbon dioxide system in sea water: equilibrium chemistry and measurements', in Riebesell, U. *et al.* (eds) *Guide for Best Practices in Ocean Acidification Research and Data Reporting*, p. 260 p. doi: 10.2777/66906.
- Dickson, A. G. and Goyet, C. (1994), 'Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water', Version 2, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, <http://dx.doi.org/10.2172/10107773>
- Dickson, A. G. and Millero, F. J. (1987), 'A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media', *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*. doi: 10.1016/0198-0149(87)90021-5.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L. and Christian, J. R. (2007), 'Guide to best practices for ocean CO₂ measurements', *PICES Special Publication 3*, 3(8), p. 191. doi: 10.1159/000331784.
- Doney, S. C. *et al.* (2009), 'Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem', *Annual Review of Marine Science*, 1(1), pp. 169–192. doi: 10.1146/annurev.marine.010908.163834.
- Druffel, E. R. M., Griffin, S. and Bauer, J. E. (2005), 'Input of particulate

- organic and dissolved inorganic carbon from the Amazon to the Atlantic Ocean', *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(3), pp. 1–7. doi: 10.1029/2004GC000842.
- Elzhov, V. *et al.* (2016), 'Package 'minpack.lm' Title R Interface to the Levenberg-Marquardt Nonlinear Least-Squares Algorithm Found in MINPACK, Plus Support for Bounds'. Available at: <https://cran.r-project.org/web/packages/minpack.lm/minpack.lm.pdf>
- Emerson, S. and Hedges, J. (2008), 'Chemical oceanography and the marine carbon cycle', *Cambridge University Press*. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511793202>
- Evans, W. *et al.* (2015), 'Sea-air CO₂ exchange in the western Arctic coastal ocean', *Global Biogeochemical Cycles*, 29(8), pp. 1190–1209. doi: 10.1002/2015GB005153.
- Fay, A. R. *et al.* (2018), 'Utilizing the Drake Passage Time-series to understand variability and change in subpolar Southern Ocean pCO₂', *Biogeosciences*, 15(12), pp. 3841–3855. doi: 10.5194/bg-15-3841-2018.
- Fay, A. R., McKinley, G. A. and Lovenduski, N. S. (2014), 'Southern Ocean carbon trends: Sensitivity to methods', *Geophysical Research Letters*, 41(19), pp. 6833–6840. doi: 10.1002/2014GL061324.
- Feely, R. A., *et al.* (2004), 'Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans', *Science*, 305(5682), pp. 362–366. doi: 10.1126/science.1097329.
- Feely, R. A. *et al.* (2008), 'Evidence for upwelling of corrosive "acidified" water onto the continental shelf', *Science*, 320(5882), pp. 1490–1492. doi: 10.1126/science.1155676.
- Feely, R. A., Fabry, V. J. and Guinotte, J. M. (2008), 'Ocean acidification of the North Pacific Ocean', *Pices*, 22, p. 26. Available at: http://mcbi.marine-conservation.org/publications/pub_pdfs/feely_etal_2008_pices.pdf.
- Feely, R., Doney, S. and Cooley, S. (2009), 'Ocean Acidification: Present Conditions and Future Changes in a High-CO₂ World', *Oceanography*, 22(4), pp. 36–47. doi: 10.5670/oceanog.2009.95.
- Feely, R. A. *et al.* (2010), 'The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary', *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Elsevier Ltd, 88(4), pp. 442–449. doi: 10.1016/j.ecss.2010.05.004.
- Feely, R. A. *et al.* (2012), 'Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean', *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3), pp. 1–15. doi: 10.1029/2011GB004157.
- Franco, B. C. *et al.* (2008), 'Multiple thermal fronts near the Patagonian shelf break', *Geophysical Research Letters*, 35(2), pp. 1–6. doi: 10.1029/2007GL032066.
- Franco, B. C. *et al.* (2017), 'Physical processes controlling passive larval

- transport at the Patagonian Shelf Break Front', *Journal of Sea Research*. Elsevier, 124(February), pp. 17–25. doi: 10.1016/j.seares.2017.04.012.
- Franco, B. C. *et al.* (2018), 'Modeling the Offshore Export of Subantarctic Shelf Waters From the Patagonian Shelf', *Journal of Geophysical Research: Oceans*. Wiley-Blackwell. doi: 10.1029/2018JC013824.
- Friis, K., Körtzinger, A. and Wallace, D. W. R. (2003), 'The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data', *Geophysical Research Letters*, 30(2), pp. 1–4. doi: 10.1029/2002GL015898.
- Garcia, C. A. E. *et al.* (2011), 'Environmental conditions and bio-optical signature of a coccolithophorid bloom in the Patagonian shelf', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(3). doi: 10.1029/2010JC006595.
- Garcia, V. M. T. *et al.* (2008), 'Environmental factors controlling the phytoplankton blooms at the Patagonia shelf-break in spring', *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(9), pp. 1150–1166. doi: 10.1016/j.dsr.2008.04.011.
- Garzoli, S. L. *et al.* (2015), 'The fate of the Deep Western Boundary Current in the South Atlantic', *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. doi: 10.1016/j.dsr.2015.05.008.
- Gattuso, J.-P. and Hansson, L. (2011), 'Ocean acidification'. *Oxford University Press: Oxford*. ISBN 978-0-19-959108-4. xix, 326 pp.
- Gattuso, J. P. *et al.* (1998), 'Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification', *Global and Planetary Change*, 18(1–2), pp. 37–46. doi: 10.1016/S0921-8181(98)00035-6.
- Gazeau, F. *et al.* (2013), 'Impacts of ocean acidification on marine shelled molluscs', *Marine Biology*, 160(8), pp. 2207–2245. doi: 10.1007/s00227-013-2219-3.
- Gímez, M. I. *et al.* (2011), 'Biomass of autotrophic dinoflagellates under weak vertical stratification and contrasting chlorophyll levels in subantarctic shelf waters', *Journal of Plankton Research*, 33(8), pp. 1304–1310. doi: 10.1093/plankt/fbr031.
- Glorioso, P. D. and Flather, R. A. (1997), 'The Patagonian Shelf tides', *Progress in Oceanography*, 40(1–4), pp. 263–283. doi: 10.1016/S0079-6611(98)00004-4.
- Goni, G. J., Bringas, F. and Dinezio, P. N. (2011), 'Observed low frequency variability of the Brazil Current front', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(10), pp. 1–10. doi: 10.1029/2011JC007198.
- González-Dávila, M., Santana-Casiano, J. M. and Ucha, I. R. (2009), 'Seasonal variability of fCO₂ in the Angola-Benguela region', *Progress in Oceanography*. Elsevier Ltd, 53(1–4), pp. 124–133. doi: 10.1016/j.pocean.2009.07.033.
- Gordon, A. (1981), 'South Atlantic thermocline ventilation', *Deep-Sea Research*, 28(11), pp. 1239–1264.

- Gordon, A. L. and Greengrove, C. L. (1986), 'Geostrophic circulation of the Brazil-Falkland confluence', *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 33(5), pp. 573–585. doi: 10.1016/0198-0149(86)90054-3.
- Gordon, H. R. *et al.* (2001), 'Retrieval of coccolithophore calcite concentration from SeaWiFS Imagery', *Geophysical Research Letters*. Wiley-Blackwell, 28(8), pp. 1587–1590. doi: 10.1029/2000GL012025.
- Goyet, C., Adams, R. and Eischeid, G. (1998), 'Observations of the CO₂ system properties in the tropical Atlantic Ocean', *Marine Chemistry*. Elsevier, 60(1–2), pp. 49–61. doi: 10.1016/S0304-4203(97)00081-9.
- Goyet, C., Gonçalves, R. I. and Touratier, F. (2009), 'Anthropogenic carbon distribution in the eastern South Pacific Ocean', *Biogeosciences*, 6(2), pp. 149–156. doi: 10.5194/bg-6-149-2009.
- Goyet, C., Healy, R. and Ryan, J. (2000), 'Global distribution of total inorganic carbon and total alkalinity below the deepest winter mixed layer depths.', pp. 1–28. doi: 10.3334/zCDIAC/otg.ndp076.
- Gregor, L. and Monteiro, P. M. S. (2013), 'Is the southern Benguela a significant regional sink of CO₂?', *South African Journal of Science*, 109(5–6), pp. 1–5. doi: 10.1590/sajs.2013/20120094.
- Gruber, N. (1998), 'Anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean', *Global Biogeochemical Cycles*, 12(1), pp. 165–191. doi: 10.1029/97GB03658.
- Gruber, N., Sarmiento, J. L. and Stocker, T. F. (1996), 'An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans', *Global Biogeochemical Cycles*, pp. 809–837. doi: 10.1029/96GB01608.
- Guerrero, R. A. and Piola, A. R. (1997), 'Masas de agua en la plataforma continental', *El mar Argentino y sus recursos pesqueros*, pp. 107–118.
- Guo, X.-H. *et al.* (2015), 'Air-sea CO₂ fluxes in the East China Sea based on multiple-year underway observations', *Biogeosciences Discussions*, 12(7), pp. 5123–5167. doi: 10.5194/bgd-12-5123-2015.
- Hassoun, A. E. R. *et al.* (2015), 'Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration', *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. Pergamon, 102, pp. 1–15. doi: 10.1016/J.DSR.2015.04.005.
- Hauck, J. and Völker, C. (2015), 'Rising atmospheric CO₂ leads to large impact of biology on Southern Ocean CO₂ uptake via changes of the Revelle factor.', *Geophysical Research Letters*. Wiley-Blackwell, 42(5), pp. 1459–1464. doi: 10.1002/2015GL063070.
- Holm-Hansen, O. *et al.* (1965), 'Fluorometric Determination of Chlorophyll', *ICES Journal of Marine Science*. Oxford University Press, 30(1), pp. 3–15. doi: 10.1093/icesjms/30.1.3.
- IPCC *et al.* (2014), *Cambio climático 2014 Equipo principal de redacción Equipo principal de redacción Unidad de apoyo técnico para el Informe de síntesis*. Available at: <http://www.ipcc.ch>.

- Ito, R. G., Garcia, C. A. E. and Tavano, V. M. (2016), 'Net sea-air CO₂ fluxes and modelled pCO₂ in the southwestern subtropical Atlantic continental shelf during spring 2010 and summer 2011', *Continental Shelf Research*. Elsevier, 119, pp. 68–84. doi: 10.1016/j.csr.2016.03.013.
- Ito, R. G., Schneider, B. and Thomas, H. (2005), 'Distribution of surface fCO₂ and air-sea fluxes in the Southwestern subtropical Atlantic and adjacent continental shelf', *Journal of Marine Systems*, 56(3–4), pp. 227–242. doi: 10.1016/j.jmarsys.2005.02.005.
- Jackett, D. R. *et al.* (1997), 'A Neutral Density Variable for the World's Oceans', *Journal of Physical Oceanography*, 27(2), pp. 237–263. doi: 10.1175/1520-0485(1997)027<0237:ANDVFT>2.0.CO;2.
- Jähne, B. *et al.* (1987), 'On the parameters influencing air-water gas exchange', *Journal of Geophysical Research*. Wiley-Blackwell, 92(C2), p. 1937. doi: 10.1029/JC092iC02p01937.
- Jiang, L.-Q. *et al.* (2008), 'Air-sea CO₂ fluxes on the U.S. South Atlantic Bight: Spatial and seasonal variability', *Journal of Geophysical Research*, 113(C7), p. C07019. doi: 10.1029/2007JC004366.
- Jiang, Z. *et al.* (2014), 'Variability of alkalinity and the alkalinity-salinity relationship in the tropical and subtropical surface ocean', *Global Biogeochemical Cycles*, 28, pp. 729–742. doi: 10.1002/2013GB004678.Received.
- Kahl, L. C. (2013), 'Balance y variabilidad del CO₂ en el Mar Patagónico'. Tesis de licenciatura, 115 pp., Universidad de Buenos Aires.
- Kahl, L. C. *et al.* (2017), 'Distribution of sea-air CO₂ fluxes in the Patagonian Sea: Seasonal, biological and thermal effects', *Continental Shelf Research*, 143, pp. 18–28. doi: 10.1016/j.csr.2017.05.011.
- Kapsenberg, L. *et al.* (2017), 'Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea', *Ocean Science*. doi: 10.5194/os-13-411-2017.
- Kerr, R. *et al.* (2017), 'Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): II. Anthropogenic CO₂ and seawater acidification', *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. Elsevier, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.dsr2.2017.07.007.
- Key, R. M. *et al.* (2015), *GLOBAL OCEAN DATA ANALYSIS PROJECT, VERSION 2 (GLODAPv2)*. Available at: http://epic.awi.de/39306/1/NDP_093_2015.pdf.
- Khatiwala, S. *et al.* (2013), 'Global ocean storage of anthropogenic carbon', *Biogeosciences*, 10(4), pp. 2169–2191. doi: 10.5194/bg-10-2169-2013.
- Kim, D. *et al.* (2013), 'Revisiting the Seasonal Variations of Sea-Air CO₂ Fluxes in the Northern East China Sea', *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 24(3), p. 409. doi: 10.3319/TAO.2012.12.06.01(Oc).
- Klausmeier, C. A. *et al.* (2004), 'Optimal nitrogen-to-phosphorous

- stoichiometry of phytoplankton', *Nature*, 429(171–174), pp. 171–174. doi: 1.1029/2001GL014649.
- Körtzinger, A., Mintrop, L. and Duinker, J. (1998), 'On the penetration of anthropogenic CO₂ in the North Atlantic Ocean', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103(C9), pp. 18681–18689. doi: 10.1029/98JC01737.
- Körtzinger, A., Mintrop, L. and Duinker, J. C. (1999), 'The International Intercomparison Exercise of Underway fCO₂ Systems During the R/V Meteor Cruise 36/1 in the North Atlantic Ocean', *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A., 150 pp.*
- Laika, H. E. *et al.* (2009), 'Interannual properties of the CO₂ system in the Southern Ocean south of Australia', *Antarctic Science*, 21(06), p. 663. doi: 10.1017/S0954102009990319.
- Landschützer, P. *et al.* (2014), 'Recent variability of the global ocean carbon sink', *Global Biogeochemical Cycles*, 28(9), pp. 927–949. doi: 10.1002/2014GB004853.
- Lee, K. *et al.* (2003), 'An updated anthropogenic CO₂ inventory in the Atlantic Ocean', *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), doi: 10.1029/2003GB002067.
- Lee, K. *et al.* (2006), 'Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans', *Geophysical Research Letters*, 33(19), pp. 1–5. doi: 10.1029/2006GL027207.
- Lee, K. *et al.* (2011), 'Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂', *Energy and Environmental Science*, 4(4), pp. 1133–1146. doi: 10.1039/c0ee00663g.
- Lencina-Avila, J. M. *et al.* (2016), 'Sea-air carbon dioxide fluxes along 35°S in the South Atlantic Ocean', *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. Elsevier, 115, pp. 175–187. doi: 10.1016/j.dsr.2016.06.004.
- Lenton, A. *et al.* (2013), 'Sea-air CO₂ fluxes in the Southern Ocean for the period 1990/2009', *Biogeosciences Discussions*, 10(1), pp. 285–333. doi: 10.5194/bgd-10-285-2013.
- Lenton, A. and Matear, R. J. (2007), 'Role of the Southern Annular Mode (SAM) in Southern Ocean CO₂ uptake', *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2), pp. 1–17. doi: 10.1029/2006GB002714.
- Lewis, E. and Wallace, D. (1998), 'Program developed for CO₂ system calculations', *Ornl/Cdiac-105*, pp. 1–21. doi: 4735.
- Libes, S. M. (2009), 'Introduction to marine biogeochemistry'. *Elsevier/Academic Press*, ISBN: 9780120885305.
- Lovenduski, N. S. *et al.* (2007), 'Enhanced CO₂ outgassing in the Southern Ocean from a positive phase of the Southern Annular Mode', *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2), p. GB2026. doi: 10.1029/2006GB002900.

- Lucas, A. J. *et al.* (2005), 'Coastal oceanographic regimes of the Northern Argentine Continental Shelf (34-43°S)', *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 65(3), pp. 405–420. doi: 10.1016/j.ecss.2005.06.015.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G. and Keeling, C. D. (2000), 'Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium', *Marine Chemistry*, 70(1), pp. 105–119. doi: 10.1016/S0304-4203(00)00022-0.
- Lumpkin, R. and Garzoli, S. (2011), 'Interannual to decadal changes in the western South Atlantic's surface circulation', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(1), pp. 1–10. doi: 10.1029/2010JC006285.
- Lüthi, D. *et al.* (2008), 'High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present', *Nature*, 453(7193), pp. 379–382. doi: 10.1038/nature06949.
- Lutz, V. A. *et al.* (2007), *Report of the In situ component of the 'Plymouth Chlorophyll Meeting and Workshops (Extended Antares Network)'. Sponsored by GOOS, GEO, PML and POGO.*
- Lutz, V. A. *et al.* (2010), 'Primary production in the Argentine Sea during spring estimated by field and satellite models', *Journal of Plankton Research*, 32(2), pp. 181–195. doi: 10.1093/plankt/fbp117.
- Maamaatuaiahutapu, K. *et al.* (1992), 'Brazil-Malvinas Confluence: Water mass composition', *Journal of Geophysical Research*, 97(C6), p. 9493. doi: 10.1029/92JC00484.
- Machado, I., Barreiro, M. and Calliari, D. (2013), 'Variability of chlorophyll-a in the Southwestern Atlantic from satellite images: Seasonal cycle and ENSO influences', *Continental Shelf Research*. Elsevier, 53, pp. 102–109. doi: 10.1016/j.csr.2012.11.014.
- Majkut, J. D. *et al.* (2014), 'An observing system simulation for Southern Ocean carbon dioxide uptake', *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2019), pp. 20130046–20130046. doi: 10.1098/rsta.2013.0046.
- Marrari, M. *et al.* (2013), 'Reproductive success of the Argentine anchovy, *Engraulis anchoita*, in relation to environmental variability at a mid-shelf front (Southwestern Atlantic Ocean)', *Fisheries Oceanography*, 22(3), pp. 247–261. doi: 10.1111/fog.12019.
- Matano, R. P. *et al.* (2014), 'Journal of Geophysical Research: Oceans Southwestern Atlantic Ocean: Numerical simulations', pp. 1–20. doi: 10.1002/2014JC010113.The.
- Matano, R. P. and Palma, E. D. (2008), 'On the Upwelling of Downwelling Currents', *Journal of Physical Oceanography*, 38(11), pp. 2482–2500. doi: 10.1175/2008JPO3783.1.
- Mathis, J. T. *et al.* (2010), 'Seasonal distribution of dissolved inorganic carbon

- and net community production on the Bering Sea shelf', *Biogeosciences*, 7(5), pp. 1769–1787. doi: 10.5194/bg-7-1769-2010.
- Mauna, A. C. *et al.* (2010), 'Variations in the Biological Characteristics of the Patagonian Scallop (*Zygochlamys patagonica*) Across the Argentine Shelf Break Front', *Journal of Shellfish Research*, 29(4), pp. 819–825. doi: 10.2983/035.029.0415.
- Mehrbach, C. *et al.* (1973), 'Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure', *Limnology and Oceanography*. doi: 10.4319/lo.1973.18.6.0897.
- Miller, R. N., Matano, R. P. and Palma, E. D. (2011), 'Shelfbreak upwelling induced by alongshore currents: Analytical and numerical results', *Journal of Fluid Mechanics*. doi: 10.1017/jfm.2011.326.
- Millero, F. J. (1979), 'The thermodynamics of the carbonate system in seawater', *Geochimica et Cosmochimica Acta*. doi: 10.1016/0016-7037(79)90184-4.
- Millero, F. J., Lee, K. and Roche, M. (1998), 'Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans', *Marine Chemistry*, 60(1–2), pp. 111–130. doi: 10.1016/S0304-4203(97)00084-4.
- Möller, O. O. *et al.* (2008), 'The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America', *Continental Shelf Research*, 28(13), pp. 1607–1624. doi: 10.1016/j.csr.2008.03.012.
- Munro, D. R. *et al.* (2015), 'Recent evidence for a strengthening CO₂ sink in the Southern Ocean from carbonate system measurements in the Drake Passage (2002–2015)', *Geophysical Research Letters*, 42(18), pp. 7623–7630. doi: 10.1002/2015GL065194.
- Olsen, A. *et al.* (2016), 'The Global Ocean Data Analysis Project version 2 (GLODAPv2) – an internally consistent data product for the world ocean', *Earth System Science Data*, 8(2), pp. 297–323. doi: 10.5194/essd-8-297-2016.
- Olson, D. B. and Backus, R. H. (1985), 'The concentrating of organisms at fronts: A cold-water fish and a warm-core Gulf Stream ring', *Journal of Marine Research*. doi: 10.1357/002224085788437325.
- Orr, J. C. *et al.* (2005), 'Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms', *Nature*, 437(7059), pp. 681–686. doi: 10.1038/nature04095.
- Orselli, I. B. M. *et al.* (2018), 'How fast is the Patagonian shelf-break acidifying?', *Journal of Marine Systems*. Elsevier, 178(November), pp. 1–14. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.10.007.
- Ortega, L. and Martínez, A. (2007), 'Multiannual and Seasonal Variability of Water Masses and Fronts Over the Uruguayan Shelf', *Journal of Coastal Research*, 233, pp. 618–629. doi: 10.2112/04-0221.1.
- Padin, X. A. *et al.* (2010), 'Air-Sea CO₂ fluxes in the Atlantic as measured

- during boreal spring and autumn', *Biogeosciences*, 7(5), pp. 1587–1606. doi: 10.5194/bg-7-1587-2010.
- Palma, E. D. and Matano, R. P. (2012), 'A numerical study of the Magellan Plume', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(5), pp. 1–16. doi: 10.1029/2011JC007750.
- Palma, E. D., Matano, R. P. and Piola, A. R. (2008), 'A numerical study of the Southwestern Atlantic Shelf circulation: Stratified ocean response to local and offshore forcing', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(11), pp. 1–22. doi: 10.1029/2007JC004720.
- Paparazzo, F. E. *et al.* (2010), 'Cross-frontal distribution of inorganic nutrients and chlorophyll-a on the Patagonian Continental Shelf of Argentina during summer and fall', *Revista de biología marina y oceanografía*, 45(1), pp. 107–119. doi: 10.4067/S0718-19572010000100010.
- Paparazzo, F. E. (2011), 'Distribución espacio-temporal de nutrientes en el Mar Argentino, Pasaje Drake y Península Antártica. Tasa de incorporación por fitoplancton', pp. 1–187, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires.
- Park, G. H. *et al.* (2010), 'Variability of global net sea-air CO₂ fluxes over the last three decades using empirical relationships', *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 62(5), pp. 352–368. doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00498.x.
- Paulmier, A., Ruiz-Pino, D. and Garçon, V. (2011), 'CO₂ maximum in the oxygen minimum zone (OMZ)', *Biogeosciences*, 8(2), pp. 239–252. doi: 10.5194/bg-8-239-2011.
- Pérez, F. F. *et al.* (1998), 'Mixing analysis of nutrients, oxygen and dissolved inorganic carbon in the upper and middle North Atlantic ocean east of the Azores', *Journal of Marine Systems*, 16(3–4), pp. 219–233. doi: 10.1016/S0924-7963(97)00108-5.
- Pérez, F. F., Álvarez, M. and Ríos, A. F. (2002), 'Improvements on the back-calculation technique for estimating anthropogenic CO₂', *Deep Sea Research*, 49(5), pp. 859–875. doi: 10.1016/S0967-0637(02)00002-X.
- Piola, A. and Matano, R. (2001), 'Brazil and Falklands (Malvinas) Currents', in *Ocean Currents: A Derivative of the Encyclopedia of Ocean Sciences*, p. 627. doi: doi:10.1006/rwos.2001.0358.
- Piola, A. R. *et al.* (2000), 'Subtropical Shelf Front off eastern South America', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105(C3), pp. 6565–6578. doi: 10.1029/1999JC000300.
- Piola, A. R. *et al.* (2008) 'Variability of the subtropical shelf front off eastern South America: Winter 2003 and summer 2004', *Continental Shelf Research*, 28(13), pp. 1639–1648. doi: 10.1016/j.csr.2008.03.013.
- Piola, A. R. *et al.* (2018), 'Physical Oceanography of the SW Atlantic Shelf: A Review', in *Plankton Ecology of the Southwestern Atlantic*. Cham: Springer International Publishing, pp. 37–56. doi: 10.1007/978-3-319-77869-3_2.

- Piola, A. R. and Romero, S. I. (2004), 'Analysis of Space-Time Variability of the Plata River Plume', *Gayana (Concepción)*, 68(2). doi: 10.4067/S0717-65382004000300030.
- Piola, A. R., Romero, S. I. and Zajaczkowski, U. (2008), 'Space-time variability of the Plata plume inferred from ocean color', *Continental Shelf Research*, 28(13), pp. 1556–1567. doi: 10.1016/j.csr.2007.02.013.
- Podestá, G. P., Brown, O. B. and Evans, R. H. (1991), 'The Annual Cycle of Satellite-derived Sea Surface Temperature in the Southwestern Atlantic Ocean', *Journal of Climate*, pp. 457–467. doi: doi:10.1175/1520-0442(1991)004<0457:TACOSD>2.0.CO;2.
- Poisson, A. *et al.* (1993), 'Variability of sources and sinks of CO₂ in the western Indian and southern oceans during the year 1991', *Journal of Geophysical Research*, 98(C12), p. 22759. doi: 10.1029/93JC02501.
- Poulton, A. J. *et al.* (2013), 'The 2008 *Emiliana huxleyi* bloom along the Patagonian Shelf: Ecology, biogeochemistry, and cellular calcification', *Global Biogeochemical Cycles*, 27(4), pp. 1023–1033. doi: 10.1002/2013GB004641.
- Provost, C. *et al.* (1999), 'Subtropical mode waters in the South Atlantic Ocean', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C9), pp. 21033–21049. doi: 10.1029/1999JC900049.
- Prowe, A. E. F. *et al.* (2009), 'Mechanisms controlling the air-sea CO₂ flux in the North Sea', *Continental Shelf Research*, 29(15), pp. 1801–1808. doi: 10.1016/j.csr.2009.06.003.
- Le Quéré, C. *et al.* (2018), 'Global Carbon Budget 2017', *Earth System Science Data*. doi: 10.5194/essd-10-405-2018.
- Redfield, A. C. (1934), 'On the Proportions of Organic Derivatives in Sea Water and Their Relation to the Composition of Plankton', *University Press of Liverpool, James Johnstone Memorial Volume*, pp. 1767–192. doi: citeulike-article-id:11236440.
- Rérolle, V. *et al.* (2016), 'Measuring pH in the Arctic Ocean: Colorimetric method or SeaFET?', *Methods in Oceanography*, 17(September), pp. 32–49. doi: 10.1016/j.mio.2016.05.006.
- Revelle, R. and Suess, H. E. (1957), 'Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades', *Tellus*. Wiley/Blackwell (10.1111), 9(1), pp. 18–27. doi: 10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x.
- Ricke, K. L. *et al.* (2013), 'Risks to coral reefs from ocean carbonate chemistry changes in recent earth system model projections', *Environmental Research Letters*, 8(3). doi: 10.1088/1748-9326/8/3/034003.
- Ríos, A. F. *et al.* (2010), 'Anthropogenic carbon dioxide in the South Atlantic western basin', *Journal of Marine Systems*. Elsevier B.V., 83(1–2), pp. 38–44. doi: 10.1016/j.jmarsys.2010.06.010.

- Rios, A. F. *et al.* (2015), 'Decadal acidification in the water masses of the Atlantic Ocean', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(32), pp. 9950–9955. doi: 10.1073/pnas.1504613112.
- Rivas, a L. and Rivas, a L. (1997), 'Current meter observations in the Argentine continental shelf', *Continental Shelf Research*, 17(4), pp. 391–406. doi: 10.1016/S0278-4343(96)00039-8.
- Rivas, A. L. (2006), 'Quantitative estimation of the influence of surface thermal fronts over chlorophyll concentration at the Patagonian shelf', *Journal of Marine Systems*, 63(3–4), pp. 183–190. doi: 10.1016/j.jmarsys.2006.07.002.
- Rivas, A. L. (2010), 'Spatial and temporal variability of satellite-derived sea surface temperature in the southwestern Atlantic Ocean', *Continental Shelf Research*, 30(7), pp. 752–760. doi: 10.1016/j.csr.2010.01.009.
- Rivas, A. L. and Piola, A. R. (2002), 'Vertical stratification at the shelf off northern Patagonia', *Continental Shelf Research*, 22(10), pp. 1549–1558. doi: 10.1016/S0278-4343(02)00011-0.
- Rivas, A. L. and Pisoni, J. P. (2010), 'Identification, characteristics and seasonal evolution of surface thermal fronts in the Argentinean Continental Shelf', *Journal of Marine Systems*. Elsevier, 79(1–2), pp. 134–143. doi: 10.1016/j.jmarsys.2009.07.008.
- Robinson, C., Archer, S. and Williams, Pj. (1999), 'Microbial dynamics in coastal waters of East Antarctica: plankton production and respiration', *Marine Ecology Progress Series*, 180, pp. 23–36. doi: 10.3354/meps180023.
- Romero, S. I. *et al.* (2006), 'Chlorophyll-a variability of Patagonia based on SeaWiFS data', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(5), pp. 1–11. doi: 10.1029/2005JC003244.
- Ruiz Etcheverry, L. A. *et al.* (2016), 'Sea level anomaly on the Patagonian continental shelf: Trends, annual patterns and geostrophic flows', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121(4), pp. 2733–2754. doi: 10.1002/2015JC011265.
- Sabatini, M. E. *et al.* (2012), 'Spring plankton communities in the southern Patagonian shelf: Hydrography, mesozooplankton patterns and trophic relationships', *Journal of Marine Systems*. Elsevier, 94, pp. 33–51. doi: 10.1016/j.jmarsys.2011.10.007.
- Sabatini, M. E., Ramírez, F. C. and Martos, P. (2000), 'Distribution pattern and population structure of *Calanus australis* Brodsky, 1959 over the southern Patagonian Shelf off Argentina in summer', *ICES Journal of Marine Science*, 57(6), pp. 1856–1866. doi: 10.1006/jmsc.2000.0969.
- Sabatini, M., Reta, R. and Matano, R. (2004), 'Circulation and zooplankton biomass distribution over the southern Patagonian shelf during late summer', *Continental Shelf Research*, 24(12), pp. 1359–1373. doi: 10.1016/j.csr.2004.03.014.

- Sabine, C. L. *et al.* (2004), 'The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂', *Science*, 305, pp. 367-371, doi: 10.1126/science.1097403.
- Salisbury, J. *et al.* (2008), 'Coastal Acidification by Rivers: A Threat to Shellfish?', *Eos, Transactions American Geophysical Union*. Wiley-Blackwell, 89(50), pp. 513-513. doi: 10.1029/2008EO500001.
- Sánchez-Beristain, F., García-Barrera, P. and Calvillo-Canadell, L. (2016), 'Mares calcíticos y aragoníticos: efectos en organismos formadores de arrecifes a través del tiempo', *Tip*, 19(1), pp. 45-53. doi: 10.1016/j.recqb.2016.02.005.
- Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M. and Ucha, I. R. (2009), 'Carbon dioxide fluxes in the Benguela upwelling system during winter and spring: A comparison between 2005 and 2006', *Deep-Sea Research Part II*, 56(8-10), pp. 533-541. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.010.
- Santos, G. C. *et al.* (2016), 'Influence of Antarctic Intermediate Water on the deoxygenation of the Atlantic Ocean', *Dynamics of Atmospheres and Oceans*. Elsevier B.V., 76, pp. 72-82. doi: 10.1016/j.dynatmoce.2016.09.002.
- Saraceno, M. *et al.* (2004), 'Brazil Malvinas Frontal System as seen from 9 years of advanced very high resolution radiometer data', *Journal of Geophysical Research*, 109(5). doi: 10.1029/2003JC002127.
- Saraceno, M. and Provost, C. (2012), 'On eddy polarity distribution in the southwestern Atlantic', *Deep-Sea Research Part I*, 69, pp. 62-69. doi: 10.1016/j.dsr.2012.07.005.
- Saraceno, M., Provost, C. and Piola, A. R. (2005), 'On the relationship between satellite-retrieved surface temperature fronts and chlorophyll a in the western South Atlantic', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 110(11), pp. 1-16. doi: 10.1029/2004JC002736.
- Sarmiento, J. and Gruber, N. (2006), 'Ocean Biogeochemical Dynamics', *University Press*, pp. 529, ISBN: 9781400849079.
- Sarmiento, J. L. and Gruber, N. (2002), 'Sinks for Anthropogenic Carbon', *Physics Today*. American Institute of Physics, 55(8), pp. 30-36. doi: 10.1063/1.1510279.
- Scasso, L. M. and Piola, A. R. (1988), 'Intercambio neto de agua entre el mar y la atmósfera en el golfo San Matías', *GEOACTA*, 15(1), pp. 13-31.
- Schejter, L. *et al.* (2002), 'Annual feeding cycle of the patagonian scallop *Zygochlamys patagonica* (King and Broderip, 1832) in Reclutas bed (39°S-55°W), Argentina sea', *Journal of Shellfish Research*, 21(2), pp. 553-559.
- Schloss, I. R. *et al.* (2007), 'Role of plankton communities in sea-air variations in pCO₂ in the SW Atlantic Ocean', *Marine Ecology Progress Series*, 332, pp. 93-106. doi: 10.3354/meps332093.
- Schmiedl, G., Mackensen, A. and Müller, P. J. (1997), 'Recent benthic foraminifera from the eastern South Atlantic Ocean: Dependence on food supply and water masses', *Marine Micropaleontology*. Elsevier, 32(3-4), pp.

- 249–287. doi: 10.1016/S0377-8398(97)00023-6.
- Schneider, A. *et al.* (2010), 'High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean', *Journal of Geophysical Research*, 115(C12), p. C12050. doi: 10.1029/2010JC006171.
- Segura, V. *et al.* (2013), 'Phytoplankton types and primary production in the Argentine Sea', *Marine Ecology Progress Series*, 491, pp. 15–31. doi: 10.3354/meps10461.
- Signorini, S. R. *et al.* (2006), 'Seasonal and interannual variability of calcite in the vicinity of the Patagonian shelf break (38°S-52°S)', *Geophysical Research Letters*, 33(16), pp. 1–5. doi: 10.1029/2006GL026592.
- Signorini, S. R. *et al.* (2009), 'Further Studies on the Physical and Biogeochemical Causes for Large Interannual Changes in the Patagonian Shelf Spring — Summer Phytoplankton Bloom Biomass', *Science*.
- Simionato, C. G. *et al.* (2010), 'Patterns of sea surface temperature variability on seasonal to sub-annual scales at and offshore the Río de la Plata estuary', *Continental Shelf Research*, 30(19), pp. 1983–1997. doi: 10.1016/j.csr.2010.09.012.
- Simpson, J. H. (1981), 'Simpson_1981s.pdf', *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 302, pp. 531–546.
- Smith, H. E. K. *et al.* (2012), 'Predominance of heavily calcified coccolithophores at low CaCO₃ saturation during winter in the Bay of Biscay', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(23), pp. 8845–8849. doi: 10.1073/pnas.1117508109.
- Soares, I. and Möller, O. (2001), 'Low-frequency currents and water mass spatial distribution on the southern Brazilian shelf', *Continental Shelf Research*, 21(16–17), pp. 1785–1814. doi: 10.1016/S0278-4343(01)00024-3.
- Song, H., Marshall, J., Munro, D. R., *et al.* (2016), 'Mesoscale modulation of air-sea CO₂ flux in Drake Passage', *Journal of Geophysical Research*, 121(9), pp. 6635–6649. doi: 10.1002/2016JC011714.
- Song, H., Marshall, J., Follows, M. J., *et al.* (2016), 'Source waters for the highly productive Patagonian shelf in the southwestern Atlantic', *Journal of Marine Systems*, 158, pp. 120–128. doi: 10.1016/j.jmarsys.2016.02.009.
- Stramma, L. and England, M. (1999), 'On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean', *Journal of Geophysical Research*. doi: 10.1029/1999JC900139.
- Strickland, J. D. H. and Parsons, T. R. (1972), 'A practical handbook of seawater analysis'.
- Strub, P. T. *et al.* (2015), 'Altimeter-derived seasonal circulation on the southwest Atlantic shelf: 27°-43°S', *Journal of Geophysical Research*, 120(5), pp. 3391–3418. doi: 10.1002/2015JC010769.

- Sunda, W. G. and Cai, W. J. (2012), 'Eutrophication induced CO₂-acidification of subsurface coastal waters: Interactive effects of temperature, salinity, and atmospheric pCO₂', *Environmental Science and Technology*. doi: 10.1021/es300626f.
- Sutton, A. J. *et al.* (2016), 'Using present-day observations to detect when anthropogenic change forces surface ocean carbonate chemistry outside preindustrial bounds', *Biogeosciences*. doi: 10.5194/bg-13-5065-2016.
- Takahashi, T. *et al.* (1993), 'Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study', *Global Biogeochemical Cycles*. Wiley-Blackwell, 7(4), pp. 843–878. doi: 10.1029/93GB02263.
- Takahashi, T. *et al.* (2002), 'Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects', *Deep-Sea Research Part II*, 49, pp. 1601–1622. doi: 10.1016/S0967-0645(02)00003-6.
- Takahashi, T. *et al.* (2009), 'Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans', *Deep-Sea Research Part II*, 56(8–10), pp. 554–577. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Takahashi, T. *et al.* (2012), 'The changing carbon cycle in the southern ocean', *Oceanography*. Oceanography Society, pp. 26–37. doi: 10.2307/24861390.
- Takahashi, T. *et al.* (2014), 'Climatological distributions of pH, pCO₂, total CO₂, alkalinity, and CaCO₃ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations', *Marine Chemistry*, 164, pp. 95–125. doi: 10.1016/j.marchem.2014.06.004.
- Tanhua, T. *et al.* (2009), 'Ventilation of the Arctic Ocean: Mean ages and inventories of anthropogenic CO₂ and CFC-11', *Journal of Geophysical Research*. Wiley-Blackwell, 114(C1), p. C01002. doi: 10.1029/2008JC004868.
- Thomas, H. *et al.* (2004), 'Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping.', *Science (New York, N.Y.)*. American Association for the Advancement of Science, 304(5673), pp. 1005–8. doi: 10.1126/science.1095491.
- Toggweiler, J. R. (2009), 'Climate Change: Shifting Westerlies', *Science*, 323(5920), pp. 1434–1435. doi: 10.1126/science.1169823.
- Tomczak, M. (1981), 'A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing', *Progress in Oceanography*. Pergamon, 10(3), pp. 147–171. doi: 10.1016/0079-6611(81)90010-0.
- Tomczak, M. and Godfrey, J. S. (2003), '*Regional oceanography: an introduction*'. Daya Publishing House, ISBN: 8170353068.
- Tonini, M. H., Palma, E. D. and Piola, A. R. (2013), 'A numerical study of gyres, thermal fronts and seasonal circulation in austral semi-enclosed

- gulfs', *Continental Shelf Research.*, 65, pp. 97–110. doi: 10.1016/j.csr.2013.06.011.
- Touratier, F. *et al.* (2012), 'Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea)', *Biogeosciences Discuss*, 9, pp. 2709–2753. doi: 10.5194/bgd-9-2709-2012.
- Touratier, F., Azouzi, L. and Goyet, C. (2007), 'CFC-11, ¹⁴C and ³H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean', *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 59(2), pp. 318–325. doi: 10.1111/j.1600-0889.2006.00247.x.
- Touratier, F. and Goyet, C. (2004), 'Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean', *Journal of Marine Systems*, 46(1–4), pp. 181–197. doi: 10.1016/j.jmarsys.2003.11.020.
- Le Treut, H. *et al.* (2007), 'Historical Overview of Climate Change.', in Solomon, S. *et al.* (eds) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Tsuchiya, M., Talley, L. D. and McCartney, M. S. (1994), *Water-mass distributions in the western South Atlantic; A section from South Georgia Island (54s) northward across the equator*, *Journal of Marine Research*.
- Tsunogai, S., Watanabe, S. and Sato, T. (1999), 'Is there a "continental shelf pump" for the absorption of atmospheric CO₂?', *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 51(3), pp. 701–712. doi: 10.3402/tellusb.v51i3.16468.
- Tyrrell, T. *et al.* (2008), 'Coccolithophores and calcite saturation state in the Baltic and Black Seas', HAL Id : hal-00297680 *Biogeosciences*, pp. 485–494.
- Uppström, L. (1974), 'The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean', *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 21(2), pp. 161–162. doi: 10.1016/0011-7471(74)90074-6.
- Valla, D. *et al.* (2018), 'Strong Mixing and Recirculation in the Northwestern Argentine Basin', *Journal of Geophysical Research: Oceans*. Wiley-Blackwell. doi: 10.1029/2018JC013907.
- Valla, D. and Piola, A. R. (2015), 'Evidence of upwelling events at the northern Patagonian shelf break', *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(11), pp. 7635–7656. doi: 10.1002/2015JC011002.
- vanHeuven, S. *et al.* (2011), 'MATLAB Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105b.' Tennessee: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge. doi: 10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS_MATLAB_v1.1.
- Vargas, C. A. *et al.* (2017), 'Species-specific responses to ocean acidification should account for local adaptation and adaptive plasticity', *Nature Ecology*

- and Evolution*, 1(4), pp. 1–7. doi: 10.1038/s41559-017-0084.
- Vázquez-Rodríguez, M., Padin, X. a., *et al.* (2009), ‘An upgraded carbon-based method to estimate the anthropogenic fraction of dissolved CO₂ in the Atlantic Ocean’, *Biogeosciences Discussions*, 6(2), pp. 4527–4571. doi: 10.5194/bgd-6-4527-2009.
- Vázquez-Rodríguez, M., Touratier, F., *et al.* (2009), ‘Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: Data-based estimates from the Arctic to the Antarctic’, *Biogeosciences*, 6(3), pp. 439–451. doi: 10.5194/bg-6-439-2009.
- Vázquez-Rodríguez, M. (2009), ‘On the Anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean: Methodological advancements and spatiotemporal variability’.
- Velo, A. *et al.* (2010), ‘A multiparametric method of interpolation using WOA05 applied to anthropogenic CO₂ in the Atlantic’, *Scientia Marina*, 74(S1), pp. 21–32. doi: 10.3989/scimar.2010.74s1021.
- Volk, T. and Hoffert, M. I. (1985), ‘Ocean carbon pumps: Analysis of relative strength and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes’, *Geophysical Monograph Series*. doi: 10.1029/GM032p0099.
- Völker, C., Wallace, D. W. R. and Wolf-Gladrow, D. A. (2002), ‘On the role of heat fluxes in the uptake of anthropogenic carbon in the North Atlantic’, *Global Biogeochemical Cycles*. Wiley-Blackwell, 16(4), pp. 85-1-85–9. doi: 10.1029/2002GB001897.
- Wang, S.-L. *et al.* (2000), ‘Carbon dioxide and related parameters in the East China Sea’, *Continental Shelf Research*, 20(4–5), pp. 525–544. doi: 10.1016/S0278-4343(99)00084-9.
- Wang, Z. A. *et al.* (2013), ‘The marine inorganic carbon system along the Gulf of Mexico and Atlantic coasts of the United States: Insights from a transregional coastal carbon study’, *Limnology and Oceanography*. doi: 10.4319/lo.2013.58.1.0325.
- Wanninkhof, R. *et al.* (2010), ‘Detecting anthropogenic CO₂ changes in the interior Atlantic Ocean between 1989 and 2005’, *J. Geophys. Res.*, 115, p. 11028. doi: 10.1029/2010JC006251.
- Wanninkhof, R. (2014), ‘Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited’, *Limnology and Oceanography: Methods*, 12(JUN), pp. 351–362. doi: 10.4319/lom.2014.12.351.
- Wanninkhof, R. *et al.* (2015), ‘Ocean acidification along the Gulf Coast and East Coast of the USA’, *Continental Shelf Research*. Elsevier, 98, pp. 54–71. doi: 10.1016/j.csr.2015.02.008.
- Wanninkhof, R. H. (1992), ‘Relationship between wind speed and gas exchange’, *Journal of Geophysical Research*, 97(92), pp. 7373–7382. doi: 10.1029/92JC00188.
- Weiss, R. F. (1974), ‘Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas’, *Marine Chemistry*. doi: 10.1016/0304-4203(74)90015-2.

- Weiss, R. F. and Price, B. A. (1980), 'Nitrous oxide solubility in water and seawater', *Marine Chemistry*, 8(4), pp. 347–359. doi: 10.1016/0304-4203(80)90024-9.
- Williams, R. G. and Follows, M. (2011), *Ocean dynamics and the carbon cycle: principles and mechanisms*.
- Winter, A. *et al.* (2014), 'Poleward expansion of the coccolithophore *Emiliana huxleyi*', *Journal of Plankton Research*, 36(2), pp. 316–325. doi: 10.1093/plankt/fbt110.
- Wolf-Gladrow, D. A. *et al.* (2007), 'Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes', *Marine Chemistry*, 106(1–2 SPEC. ISS.), pp. 287–300. doi: 10.1016/j.marchem.2007.01.006.
- Xue, L. *et al.* (2017), 'Sea surface aragonite saturation state variations and control mechanisms at the Gray's Reef time-series site off Georgia, USA (2006–2007)', *Marine Chemistry*. Elsevier, 195(September), pp. 27–40. doi: 10.1016/j.marchem.2017.05.009.
- Yool, A. *et al.* (2010), 'A model-based assessment of the TrOCA approach for estimating anthropogenic carbon in the ocean', *Biogeosciences*, 7(2), pp. 723–751. doi: 10.5194/bg-7-723-2010.
- Zeebe, R. E. and Wolf-Gladrow, D. A. (2001), 'CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes', *Elsevier Oceanography Series*, 360 p., ISBN: 9780080929903.

Lista de abreviaciones

- %Sat O₂: Porcentaje de saturación de O₂
%Sat pCO₂: Porcentaje de saturación de pCO₂ del mar
 γ : Densidad neutral
 σ : Desvío estándar
 ε : Error estándar de la media
 Ω : Estado de saturación mineral de carbonato de calcio
 Φ : Parámetro de Simpson
 θ : Temperatura potencial
 ΔA : Diferencia de las amplitudes estacionales A_{ET} y A_{EB}
 Ω_{Ar} : Estado de saturación de aragonita
 Φ_C : Parámetro crítico de Simpson
 Ω_{Ca} : Estado de saturación de calcita
 ΔpCO_2 : Diferencia mar-atmósfera de las presiones parciales de CO₂
AABW: Agua de Fondo Antártica
AAIW: Agua Intermedia Antártica
ACM: Agua de la Corriente de Malvinas
A_{EB}: Amplitud estacional del efecto biológico
AEM: Agua del Estrecho de Magallanes
A_{ET}: Amplitud estacional del efecto térmico
AO: Acidificación Oceánica
APP: Agua de la Pluma del Río de la Plata
ARGAU: Cooperación entre Argentina y Francia para el estudio del Océano Atlántico Austral
ASAP: Agua Sub-Antártica de Plataforma
ASTP: Agua Subtropical de Plataforma
AT: Alcalinidad total
AT_{S0}: ordenada al origen de la relación lineal AT vs S
BaRDO: Base Regional de Datos Oceanográficos
BOPD: Buque Oceanográfico Puerto Deseado
Cant: Carbono antropogénico
CB: Corriente de Brasil
CBM: Confluencia Brasil-Malvinas
CCMP: Cross Calibrated Multi-Platform
Chl-a: concentración de clorofila a
CID: Carbono inorgánico disuelto

Lista de abreviaciones

CM: Corriente de Malvinas
CO₂: Dióxido de carbono
CRM: Material de Referencia Certificado
CT: Carbono total
CTD: Sonda de conductividad, temperatura y profundidad
EB: Efecto biológico
ET: Efecto térmico
FCO₂: Flujo mar-atmósfera de CO₂
fCO₂: fugacidad de CO₂
FM: Frente de marea
FP: Frente polar
FPM: Frente de plataforma media
FSA: Frente Sub-Antártico
FT: Frente de talud
FURG: Universidad Federal de Rio Grande (Brasil)
GEF: Global Environmental Facility
GEI: Gases de efecto invernadero
GLODAP: GLobal Ocean Data Analysis Project
GSM: Golfo San Matías
IR: infrarrojo
k_s: Coeficiente de solubilidad
k_w: Coeficiente de velocidad de transferencia gaseosa
LCDW: Rama inferior del agua circumpolar profunda
LOCEAN: Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques
MAB: Mid-Atlantic Bight
MO: Materia Orgánica
MP: Mar Patagónico
NADW: Agua profunda del Atlántico Norte
NOAA: Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (EEUU, National Oceanic and Atmospheric Administration)
O₂: oxígeno disuelto
pCO₂: presión parcial de CO₂
PH₂O: Presión de vapor de agua
PP: Productividad primaria
PQ: Coeficiente fotosintético
RC: Región costera

Lista de abreviaciones

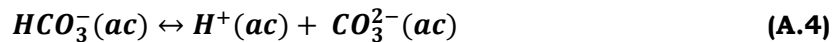
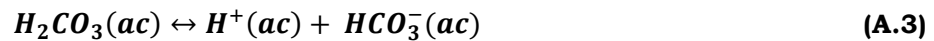
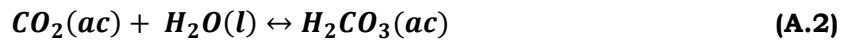
R_r: Factor de Revelle
RHAI: Rompehielos Almirante Irizar
RMSE: Error cuadrático medio
RN: Región norte
RP: Región de plataforma
RS: Región sur
S: Salinidad del mar
SAB: South Atlantic Bight
SACW: Agua Central del Atlántico Sur
SAMOC: South Atlantic Meridional Overturning Circulation
Sc: número de Schmidt
SHN: Servicio de Hidrografía Naval
SMN: Servicio Meteorológico Nacional
SOCAT: The Surface Ocean CO₂ Atlas
SSe: suma de los residuales al cuadrado
SSM: Salinidad superficial del mar
STSF: Sub-Tropical Shelf Front
T: Temperatura del mar
TSM: Temperatura Superficial del mar
TW: Agua tropical (Tropical Water)
U: intensidad del viento a 10 m
UCDW: Rama superior del agua circumpolar profunda
USP: Universidad de São Paulo (Brasil)
xCO₂: Fracción molar de CO₂
Z_{comp}: Profundidad de compensación

Apéndice A

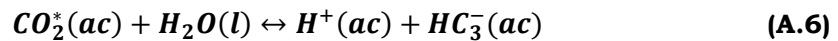
Este apéndice fue realizado a fin de presentar las principales reacciones químicas que ocurren en el sistema del carbono inorgánico marino. El mismo es una adaptación de ‘*Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting, Part 1*’ (Dickson, 2010) y de los libros ‘*Ocean Biogeochemical Dynamics*’ (Sarmiento y Gruber, 2006) y ‘*CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*’ (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001).

1. Química del sistema del carbono inorgánico marino

Las reacciones que toman lugar cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua pueden ser representadas por la siguiente serie de equilibrios:



La notación (g), (l) y (ac) hace referencia al estado de las especie: gaseoso, líquido y solución acuosa respectivamente. Es difícil distinguir analíticamente entre las especies CO₂ (ac) y H₂CO₃ (ac), por lo que usualmente se combinan estas dos especies, sumando sus concentraciones, formando la especie hipotética CO₂* (ac). Usando esta nueva especie se redefinen las ecuaciones (A.1), (A.2) y (A.3) de la siguiente forma:



Las relaciones de equilibrio entre las concentraciones de estas especies se pueden escribir como:

$$K_0 = \frac{[CO_2^*]}{f(CO_2)} \quad (A.7)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2^*]} \quad (A.8)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (A.9)$$

En estas ecuaciones, $f(\text{CO}_2)$ es la fugacidad del dióxido de carbono en su fase gaseosa y los corchetes representan las concentraciones estequiométricas totales de cada especie encerrada por ellos.

Las constantes de equilibrio son función de la temperatura, la presión y la salinidad de la solución en agua de mar. En la determinación de las tres constantes (ec. A.10 a A.12), se emplea un parámetro de normalización $k^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. K_0 se puede determinar según la siguiente expresión (Weiss, 1974):

$$\ln\left(\frac{K_0}{k^0}\right) = 93.4517\left(\frac{100}{T}\right) - 60.2419 + 23.3585 \ln\left(\frac{T}{K}\right) + S\left[0.023517 - 0.023656\left(\frac{T}{100}\right) + 0.0047036\left(\frac{T}{100}\right)^2\right] \quad (\text{A.10})$$

K_1 y K_2 se determinan con las expresiones de Lueker *et al.* (2000):

$$\log_{10}\left(\frac{K_1}{k^0}\right) = \frac{-3633.86}{\left(\frac{T}{K}\right)} + 61.2172 - 9.67770 \ln\left(\frac{T}{K}\right) + 0.011555 S - 0.0001152 S^2 \quad (\text{A.11})$$

$$\log_{10}\left(\frac{K_2}{k^0}\right) = \frac{-471.78}{\left(\frac{T}{K}\right)} - 25.9290 + 3.16967 \ln\left(\frac{T}{K}\right) + 0.01781 S - 0.0001122 S^2 \quad (\text{A.12})$$

2. Parámetros del sistema del CO_2

Las concentraciones de las especies individuales del sistema del dióxido de carbono en solución no se pueden medir directamente. Sin embargo, hay cuatro parámetros que pueden ser medidos. Ellos son usados como información auxiliar para obtener una completa descripción del sistema de CO_2 en el agua de mar.

2.1 Carbono Inorgánico Disuelto

La suma de todas las especies inorgánicas del carbono es denominado carbono inorgánico disuelto (CID) y como carbono total (CT), en esta tesis se emplea el término CT. El CT puede ser expresado como:

$$CT = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (\text{A.13})$$

2.2 Alcalinidad Total

La alcalinidad total, referida como AT, se define como el número de iones de hidrógeno equivalentes al exceso de protones aceptores sobre protones donores en 1 kg de agua de mar (Dickson *et al.*, 2007). La AT puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} AT = & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] \\ & + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] + [NH_3] \\ & + [HS^-] + \dots - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] \\ & - [H_3PO_4] - [HNO_2] + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

2.3 Concentración total del ion hidrógeno: pH

La concentración total del ion hidrógeno generalmente es reportada como el pH:

$$pH = -\log[H^+] \quad (\text{A.15})$$

Hay varias escalas de pH definidas para el agua de mar. En Dickson (1984, 1993) se realiza una detallada discusión sobre cuáles son las escalas que deberían utilizarse.

2.4 Fugacidad de CO₂

La fugacidad del dióxido de carbono (fCO_2), corresponde a la concentración del CO_2 en la fase gaseosa. Su medición requiere típicamente una fase gaseosa en equilibrio con una muestra de agua de mar a una temperatura y presión conocidas.

La fCO_2 no es lo mismo que su presión parcial (pCO_2), sino que tiene en cuenta la naturaleza no ideal de la fase gaseosa. Sin embargo, estas formas de expresar la cantidad de dióxido de carbono gaseoso disuelto no difieren significativamente entre sí. En la relación entre el cociente fCO_2/pCO_2 en función de la temperatura (Figura A.1), se puede apreciar el pequeño rango en que varía el cociente. Al utilizar pCO_2 en lugar de $f(CO_2)$ el error cometido, dependiendo de la temperatura, sería de menos del 1%.

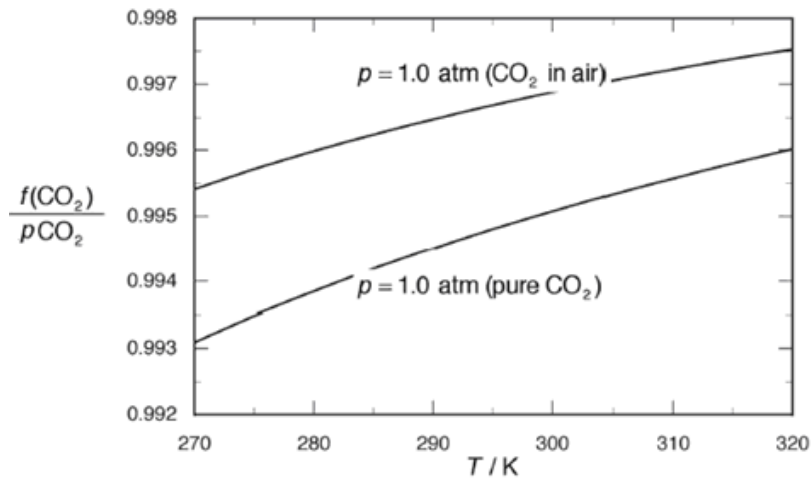


Figura A.1: variación del cociente $f(\text{CO}_2)/p\text{CO}_2$ con la temperatura (en kelvin), a la presión total de 1 atm para el CO_2 gaseoso puro y en la atmósfera. Extraído de Dickson *et al.* (2007).

3. Determinación del efecto de la temperatura en $p\text{CO}_2$

A fin de cuantificar la relación entre la $p\text{CO}_2$ del mar y la temperatura, Takahashi *et al.*, (1993) realizaron experiencias de laboratorio utilizando una muestra de agua del Atlántico Norte, con una salinidad de 35.380. Manteniendo fija la salinidad, de vario la temperatura en el rango 2.1 - 24.5 °C, registrando a cada momento la $p\text{CO}_2$ (Figura A.2).

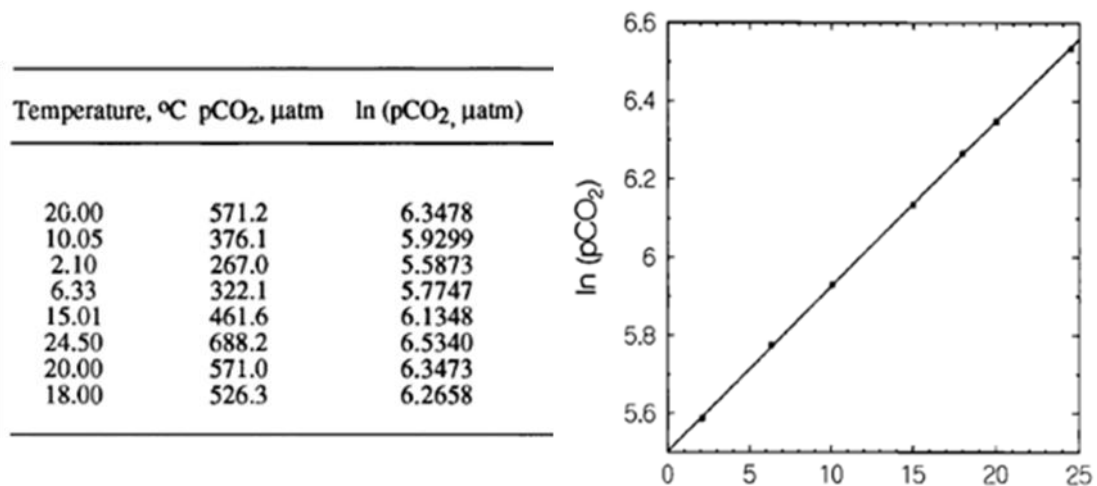


Figura A.2: Diseño experimental para el estudio del efecto de la temperatura en la $p\text{CO}_2$ para muestras de agua del Atlántico Norte. La composición química del agua es mantenida constante en las mediciones. (Extraído de Takahashi *et al.*, 1993).

Los resultados de dicho trabajo demuestran que la pCO_2 se relaciona de manera exponencial con la temperatura (ec. A.16). Puesto que la composición química del agua de mar, incluyendo la concentración total de CO_2 , alcalinidad y salinidad, se mantuvo constante mientras que se hicieron las mediciones. La Figura A.2 muestra la relación entre el logaritmo natural del pCO_2 y la temperatura. Mediante el ajuste por cuadrados mínimos se obtuvo una ecuación lineal mostrando un efecto de la temperatura de $0,0423 \pm 0,0002^\circ C^{-1}$ con un valor de rms de $\pm 1,0 \mu atm$.

$$\left(\frac{\partial \ln pCO_2}{\partial T}\right) = 0.0423 \pm 0.0002^\circ C^{-1} \quad (\text{A.16})$$

A partir de la relación obtenida por Takahashi *et al.* (1993) se puede derivar la relación entre la saturación de pCO_2 y la temperatura. Esto fue utilizado para obtener los resultados del Capítulo 1 de esta tesis.

$$\frac{\partial \%Sat pCO_2}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{pCO_{2mar}}{pCO_{2atm}}\right) \times 100}{\partial T} = \frac{\partial pCO_{2mar}}{\partial T} \times \frac{100}{pCO_{2atm}} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial \%Sat pCO_2}{\partial T} = 0.0423 \times \frac{pCO_{2mar} \times 100}{pCO_{2atm}} = 0.0423 \times \%Sat pCO_2 \quad (\text{A.18})$$

De manera análoga se puede determinar el efecto de la salinidad en la pCO_2 del mar, utilizando la relación también obtenida en Takahashi *et al.* (1993):

$$\frac{\partial \%Sat pCO_2}{\partial S} = \frac{\partial \left(\frac{pCO_{2mar}}{pCO_{2atm}}\right) \times 100}{\partial S} = \frac{\partial pCO_{2mar}}{\partial S} \times \frac{100}{pCO_{2atm}} \quad (\text{A.19})$$

$$\gamma_S = \frac{S}{pCO_{2mar}} \times \frac{\partial pCO_{2mar}}{\partial S} \approx 1 \quad (\text{A.20})$$

Por lo tanto, es posible aproximar:

$$\frac{\partial \%Sat pCO_2}{\partial S} = \frac{pCO_{2mar}}{S} \times \frac{100}{pCO_{2atm}} = S^{-1} \times \%Sat pCO_2 \quad (\text{A.21})$$

Apéndice B

Normalización temporal de datos de SOCAT

Como se explicó en el Capítulo 5, teniendo en cuenta el amplio rango temporal para el cual se poseen datos de la base SOCATv4, y que el mayor volumen de datos corresponde a la última década, es conveniente normalizarlos a un año de referencia (se optó por 2010). Para eso se determinaron las tasas de aumento de $p\text{CO}_2$ tanto del mar como de la atmósfera. Se siguió la metodología de normalización utilizada y descrita en Takahashi *et al.* (2009).

Las tasas fueron obtenidas a partir de las medias mensuales del set de datos analizado en distintas franjas de latitud (Figura B.1 a B.4, Tabla B.1). Para la atmósfera la tasa de aumento no presenta variaciones regionales significativas, con una tasa de aumento promedio de $1.8 \mu\text{atm}\cdot\text{año}^{-1}$. En cambio, para el océano, las tasas de aumento varían geográficamente, indicando un mayor aumento en la región ecuatorial (cercano a la tasa de aumento observada en la atmósfera), y la menor tasa se observa en la región consiguiente, la franja subtropical.

Tabla B.1: Tasas de aumento de $p\text{CO}_2$ del mar y del aire para las distintas regiones detalladas en el periodo 1963-2015 ($\mu\text{atm}\cdot\text{año}^{-1}$).

Región	Tendencia $p\text{CO}_{2\text{mar}}$	Tendencia $p\text{CO}_{2\text{atm}}$
Ecuatorial (0 – 10)	1.7994	1.8892
Subtropical (10 – 30)	1.3609	1.7889
Sur Atl. Sur (30 – 55)	1.5347	1.7954
Océano Austral (55 – 65)	1.5186	1.8126

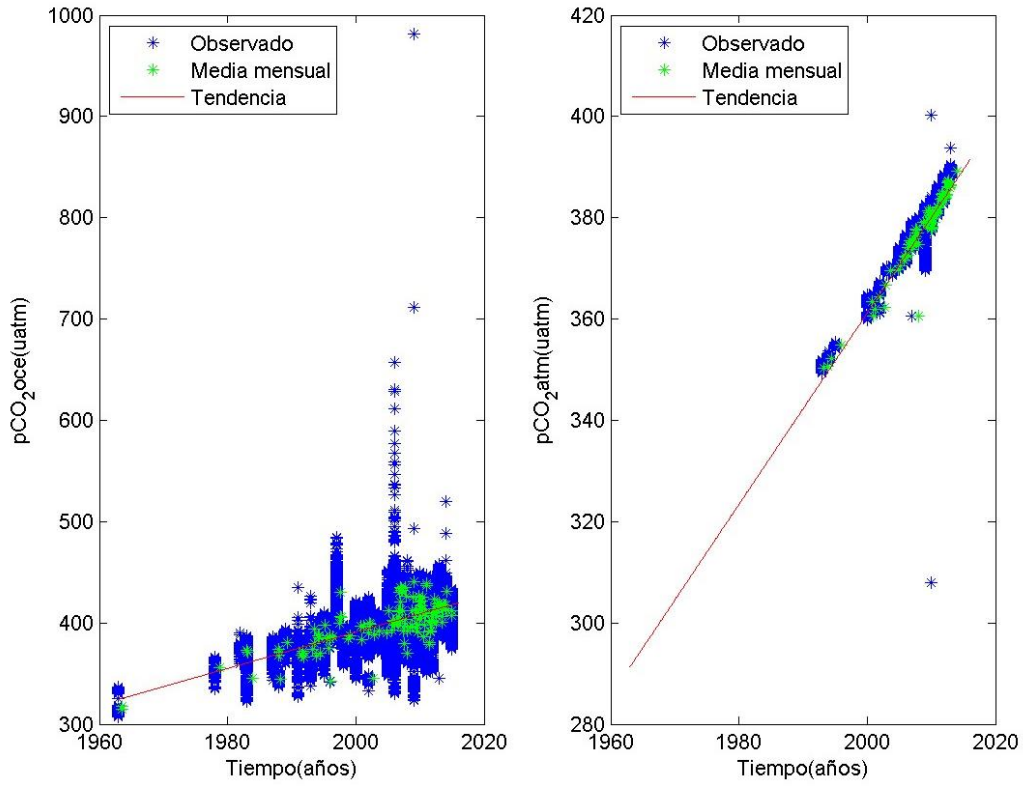


Figura B.1: Tendencia observada en la pCO₂ del mar (Izq.) y de la atmósfera (Der.) para el periodo 1963-2015. Franja ecuatorial (0 – 10°S).

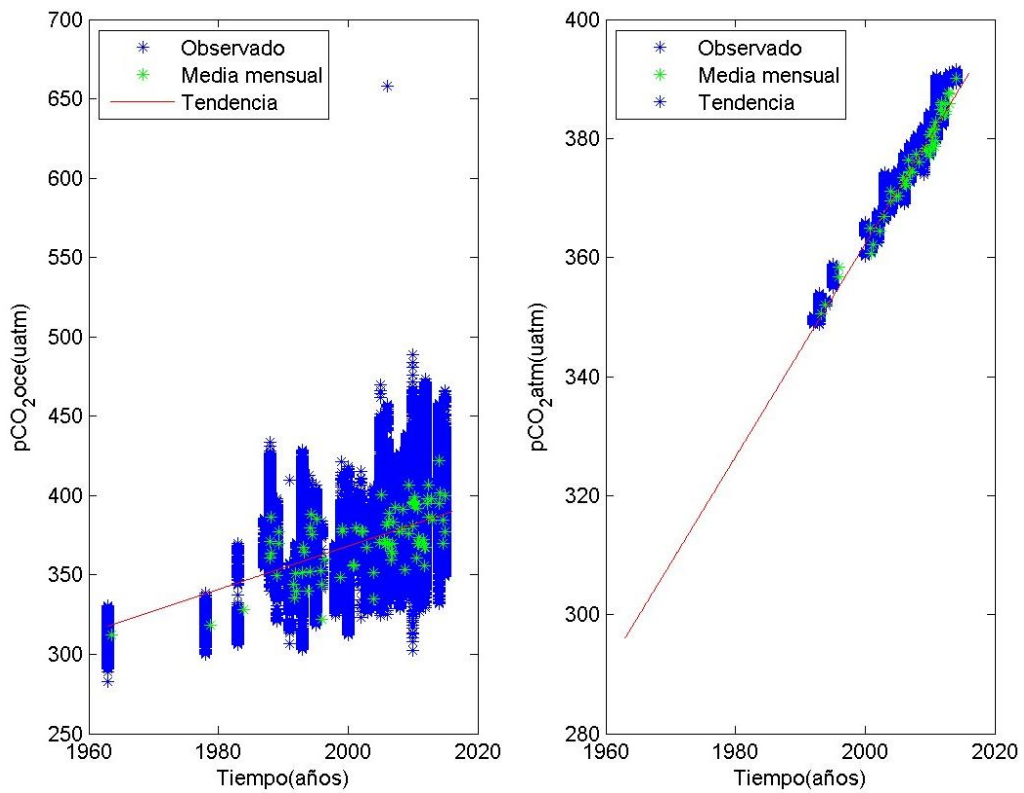


Figura B.2: Ídem Fig. B.1 para la Franja Subtropical (10 - 30°S).

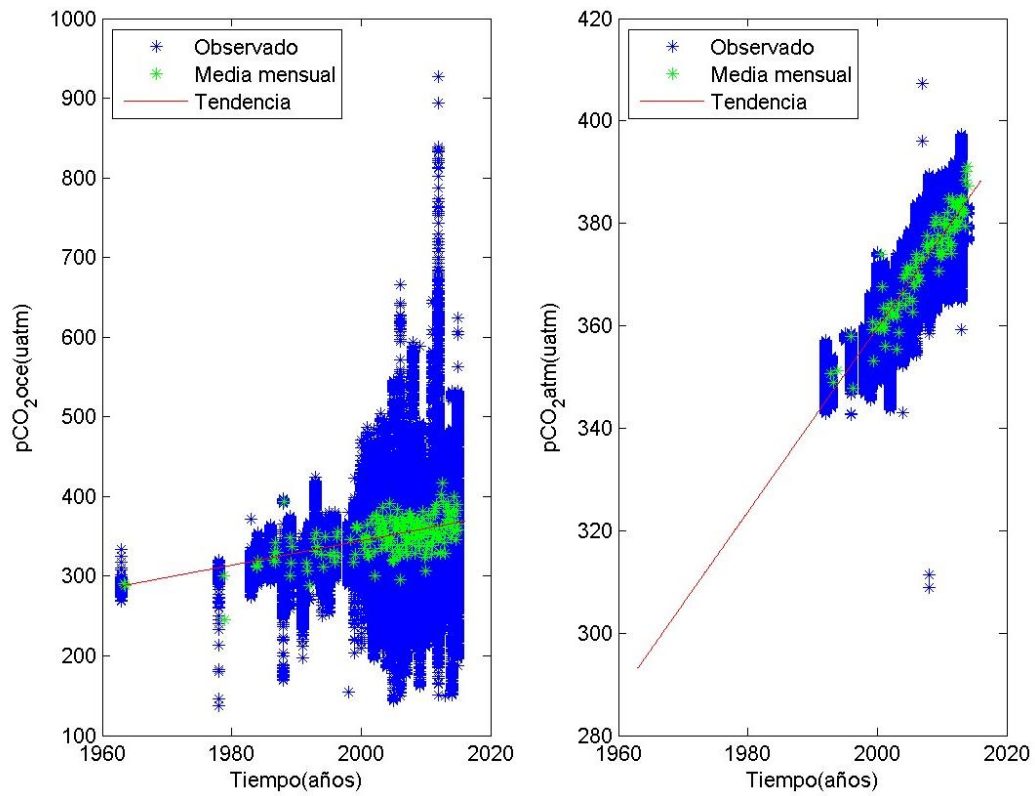


Figura B.3: Ídem B.1 para la Franja Sur del Atlántico Sur (30 - 55°S).

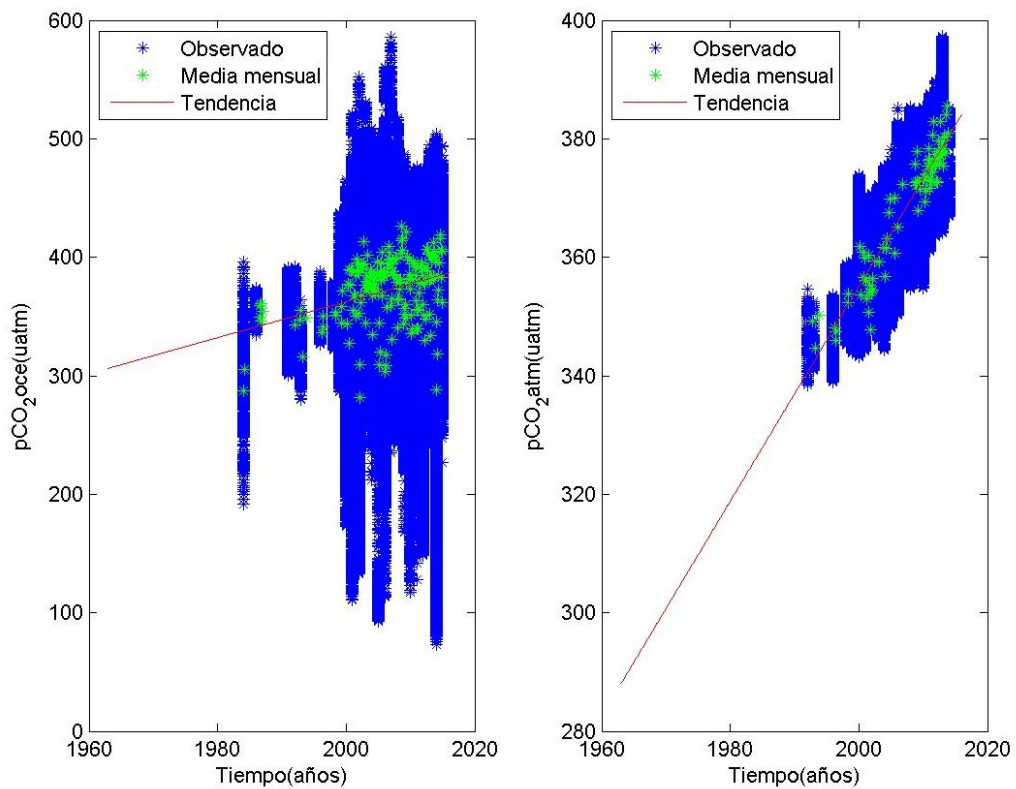


Figura B.4: Ídem B.1 para el Sector del Atlántico del Océano Austral (55 - 65°S).

Apéndice C

Trabajos originales de investigación y campañas oceanográficas realizados durante el doctorado.

En este Apéndice se presentan trabajos realizados durante la tesis de doctorado: un artículo publicado en *Continental Shelf Research* y un informe técnico de investigación por el INIDEP. El primer trabajo presenta los resultados más importantes respecto a los flujos de CO₂ obtenidos en esta tesis (Capítulo 1). El informe de investigación presenta parte de la metodología utilizada para adquirir las mediciones de AT y CT (sección Datos y Métodos). El trabajo de tesis aquí presentado ha dado lugar también a varias comunicaciones en formato póster y oral en reuniones en el país que se detallan en este Apéndice. También se detallan las campañas oceanográficas en las cuales forme parte, principalmente en la toma de muestra y medición de AT y CT.

1. Trabajos publicados:

Kahl, L.C., Bianchi, A.A., Osiroff, A.P., Ruiz Pino, D., y Piola, A.R. “Distribution of sea-air CO₂ fluxes in the Patagonian Sea: Seasonal, biological and thermal effects”. *Continental Shelf Research* 143 (2017) 18–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2017.05.011>

Berghoff, C. F., Balestrini, C. F., Osiroff, A. P., **Kahl, L. C.**, y Bianchi, A. A. “Determinación de alcalinidad total y carbono inorgánico disuelto mediante titulación potenciométrica en celda cerrada”. Informe de investigación N°11, 17p., Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP), 2016.

2. En preparación:

Berghoff, C.F.; **Kahl, L.C.**; Osiroff, A.P.; Segura, V.; Bianchi, A.A.; Molina, D.; Balestrini, C.F.; y Lutz, V.A., “Relación entre la producción primaria y el sistema de los carbonatos en el Mar Argentino” (Manuscrito en preparación).

3. Comunicaciones en reuniones y congresos:

- Bianchi, A.A., **L.C. Kahl**, H. Isbert, E. Palma y A.R. Piola (2014), “Balance de los flujos mar-atmósfera de CO₂ en el Mar Patagónico. Relación con los frentes y diferenciación N-S. Efectos térmicos y biológicos sobre los flujos”, Taller sobre el Frente del Talud Continental, Mar del Plata.
- Kahl L.C.**, Brun A.I. e Isbert H. (2014), “Estimation of pCO₂ from satellite data in the Patagonian Sea”, presentación de Póster, Workshop on South Atlantic variability.
- Giunta V., **Kahl L.C.**, Romero S. (2015), “Variabilidad espacial y temporal de la profundidad de la capa de mezcla en la Plataforma Argentina al Norte de 44°S”. Trabajo presentado en modalidad de Poster. Resumen publicado en las IX Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar, ISBN 978-987-33-9294-8. Pag. 266.
- Osiroff A.P., **Kahl L.C.**, Valla D. y Bianchi A.A. (2015), “Distribuciones de Alcalinidad y Carbono Inorgánico disuelto en el Océano Atlántico Sudoccidental”. Trabajo presentado en modalidad de Poster. Resumen publicado en las IX Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar, ISBN 978-987-33-9294-8 Pag. 271.
- Berghoff, C.F., Silva, R.I., **Kahl, L.C.**, Hozbor, M.C, Balestrini, C.F., Osiroff, A.P., Cucci Colleoni, D., Bianchi, A., Negri, R., Lutz, V. (2015), “Variabilidad del sistema de los carbonatos desde la costa al talud continental en la Zona Común de Pesca Argentino-Uruguay y su vinculación con el plancton autótrofo-heterótrofo”. Trabajo presentado en modalidad de Poster. Resumen publicado en las IX Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. ISBN 978-987-33-9294-8. Pag. 259.
- Kahl, L.C.**, Bianchi, A., Osiroff, A.P., Ruiz-Pino, D., Piola, A. (2017), “Distribución de los flujos mar-atmósfera de CO₂ en el Mar Patagónico: efectos estacionales, biológicos y térmicos.” Trabajo presentado en modalidad oral. Publicado en el Libro de Resúmenes del 1er Simposio Latino-Americano de Acidificación del Océano. Pag. 25.
- Bianchi A.A. y **Kahl L.C.** (2017), “Captura de CO₂ en el Océano Atlántico Sudoccidental: el rol del Frente de Talud”. Publicado en el Libro de Resúmenes del 1er Simposio Latino-Americano de Acidificación del Océano. Pag. 24.

Osiroff A.P., **Kahl L.C.**, Berghoff C.F., Balestrini C.F., Bianchi A.A. (2017) “Sistema de Carbonatos del Océano Atlántico Sudoccidental”. Publicado en el Libro de Resúmenes del 1er Simposio Latino-Americano de Acidificación del Océano. Pag. 24.

Berghoff C.F., **Kahl L.C.**, Silva R.I., Segura V., Osiroff A.P., Balestrini C.F., Saraceno M., Bianchi AA. (2017), “Variabilidad del sistema de los carbonatos en relación con la comunidad fitoplanctónica a 44° sur en el Mar Argentino”. Publicado en el Libro de Resúmenes del 1er Simposio Latino-Americano de Acidificación del Océano. Pag. 36.

Kahl L.C., A. Osiroff y C. Balestrini (2017), “Caracterización del sistema de los carbonatos en la región del Frente Marítimo del Río de la Plata”. Publicado en el Libro de Resúmenes del 18° Simposio Científico de la Comisión Técnica Mixta del Frente Marítimo (CTMFM).

Kahl L.C., A. Bianchi, A.P. Osiroff, D. Ruiz-Pino (2018), “Acidificación: estado actual del pH, Ω_{Ca} y Ω_{Ar} en el océano Atlántico Sudoccidental”. Publicado en el libro de resúmenes de las X Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar.

Bianchi A.A., **Kahl, L.C.**, Osiroff A.P. (2018), “La captura de CO₂ atmosférico en el Atlántico Sudoccidental: la importancia del frente de talud”. Publicado en el libro de resúmenes de las X Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar.

Osiroff A.P., **L.C. Kahl**, C.F. Balestrini (2018), “Variabilidad de la alcalinidad total y su relación con la salinidad en el océano Atlántico sur y océano austral”. Publicado en el libro de resúmenes de las X Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar.

4. Campañas Oceanográficas:

- 05 al 16 de Julio de 2010 - Colaboración en la Campaña Oceanográfica SAMOC-03 a bordo del Buque Oceanográfico “ARA Puerto Deseado” del CONICET. Días de navegación: 12.
- 05 al 16 de Octubre de 2013 - Colaboración en la Campaña Oceanográfica STSF 2013 a bordo del Buque Oceanográfico “ARA Puerto Deseado” del CONICET. Días de navegación: 12.

Apéndice C

- 04 al 16 de Octubre de 2014 - Colaboración en la Campaña Oceanográfica SAMOC-10 a bordo del Buque Oceanográfico “ARA Puerto Deseado” del CONICET. Días de navegación: 13.
- 27 de Septiembre a 8 de Octubre de 2017 - Colaboración en la Campaña Oceanográfica SAMOC-14 a bordo del Buque Oceanográfico “ARA Puerto Deseado” del CONICET. Días de navegación: 12.
- 10 de Agosto de 2018 - Participación en la primera etapa de la campaña de prueba “VA0918” realizada a bordo del Buque de Investigación Pesquera “V́ctor Angelescu” del INIDEP. Días de navegación: 1.