Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos

Dinámica del CO_2 en el Pasaje de Drake

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

Lic. Lisandro Ariel Arbilla

Directoras: Dra. Laura Agustina Ruiz Etcheverry

Codirectora: Dra. Lucía Carolina Kahl

Consejero de Estudios: Dr. Walter Dragani

Lugar de trabajo: Instituto Argentino de Oceanografía (IADO)

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 30 de mayo de 2025

Directora de Beca Doctoral del CONICET: Dra. María Celeste López Abbate

Codirectora de Beca Doctoral del CONICET: Dra. Laura Agustina Ruiz Etcheverry

Agradecimientos

Esta tesis nace de una persona soñadora, de alguien que cree en el poder transformador del conocimiento y en la importancia de perseguir los propios ideales, incluso cuando el camino se torna difícil. Nace de alguien que disfruta de los desafíos, que se propone metas y lucha con convicción para alcanzarlas. Esta tesis comienza con un Lisandro lleno de preguntas, inseguridades y anhelos, y finaliza con otro Lisandro, que sigue siendo el mismo en esencia, pero transformado por la experiencia, el aprendizaje y las personas que lo acompañaron. Este trabajo no es solo el fruto de un esfuerzo individual, es el resultado de un recorrido colectivo, lleno de vínculos, afectos, apoyos y saberes compartidos. Por eso, este logro no me pertenece únicamente a mí, sino que es de todos quienes hicieron posible esta aventura. Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me acompañaron y apoyaron en este proceso.

A mi familia, y a toda la red de personas que me sostuvo en este tiempo, gracias. En especial a mi mamá, a mi papá y a mi hermana, por su amor incondicional y por confiar en mí siempre. Su presencia fue una brújula que me ayudó a mantener el rumbo.

A mi pareja, gracias por caminar a mi lado, por tu amor, por tu apoyo silencioso y constante, por los kilómetros compartidos, por estar en los días largos y en las noches interminables, por sostenerme en los momentos más duros y celebrar conmigo cada pequeño logro. Gracias por ser mi refugio en medio del caos. Tu compañía fue fundamental.

A las personas que se fueron en el camino pero siguen vivas en el corazón. Especialmente a Mario, gracias por haber sido el compañero de mamá y siempre haber estado presente. Este logro también es tuyo, sé que estarías muy orgulloso y preparando el asado para el festejo.

A mis amigos de la vida, a mis amigos oceanógrafos, y a todas las personas que, en algún momento, cruzaron mi camino durante estos años. Gracias por los aprendizajes, las

charlas, los abrazos, las risas y la contención.

A Celeste López Abbate y Laura Ruiz Etcheverry, mis directoras, gracias por tanto. Por darme libertad para explorar, por el espacio para dudar, por estar cuando lo necesité, y por confiar en mí incluso cuando los tiempos eran difíciles. Fueron un faro que me dio claridad cuando todo parecía incierto. Gracias por transmitirme sus saberes, por el compromiso, por el respeto y por su calidez profesional, pero sobre todo, por su calidez humana. Me llevo un profundo agradecimiento por haber compartido este camino con ustedes. También quiero agradecerles a Carolina Kahl y Alejandro Bianchi, quienes fueron los primeros en abrirme las puertas de este apasionante mundo de la dinámica del CO_2 oceánico.

A Walter Dragani, mi consejero de estudios, gracias por tu acompañamiento a lo largo de estos años.

Al jurado de esta tesis, gracias por el tiempo, la lectura atenta y las observaciones que enriquecieron este trabajo.

A Carla Berghoff, gracias infinitas por tu generosidad, por compartir tu conocimiento con tanta claridad y paciencia, y por enseñarme a navegar el mundo de los carbonatos. Sos una referente profesional y una gran colega. Hoy compartimos una nueva etapa recolectando datos de CO_2 en el Atlántico Suroccidental, y eso me llena de orgullo.

A Giuli Berden, gracias por ser un pilar en este proceso. Mi primera amiga en el doctorado, compañera de las primeras dudas, y quien me motivó a animarme a programar en Python. Gracias por tu apoyo constante y tu contención emocional. Después, se sumó Fer Becker, y con él y Giuli, junto a Mili Urricariet y Axel Toledo, compartimos interminables y enriquecedoras discusiones científicas (y no tanto), de las que nació nuestro entrañable grupo "Simil-narios".

A Azu Gilabert, gracias, amiga por estar siempre a mi lado: en los momentos de celebración, pero también en los días más difíciles. Gracias por tu amistad sincera, por tu

apoyo incondicional y por la calidez que transmites con cada palabra, gesto y abrazo. No solo compartimos risas y alegrías, sino también ese espacio de comprensión mutua que solo las grandes amistades pueden ofrecer.

A Alberto Piola, gracias por ser una inspiración constante. Por los artículos compartidos, las charlas, los consejos, y por estar siempre dispuesto a compartir tu saber.

A Ana Paula Osiroff y Silvia Romero, gracias por su apoyo humano, por estar en momentos complejos y por facilitar tantos aspectos prácticos del camino doctoral.

A mis colegas del Servicio de Hidrografía Naval (SHN), gracias por recibirme con los brazos abiertos, por ayudarme a entender cómo funcionaba este mundo académico y por compartir conmigo mi primera campaña científica en el Atlántico Sur que quedará por siempre en mi corazón.

A mis colegas del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), también gracias por recibirme con los brazos abiertos, por las risas y los almuerzos compartidos, haciendo de este recorrido algo más enriquecedor y humano.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por financiar la beca doctoral que me permitió dedicarme de lleno a este trabajo. Agradezco también al IADO y al SHN por brindarme el espacio físico y profesional necesario para desarrollar mi investigación en un entorno colaborativo y enriquecedor.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por abrirme las puertas a una formación académica de excelencia, exigente y humana. A la Universidad Nacional del Sur, mi casa durante los años de formación de grado, gracias por sembrar en mí las herramientas y la curiosidad que me permitieron emprender este doctorado.

A Partnership for Observation of the Global Ocean (POGO) por haberme otorgado una beca que me permitió realizar una estadía de investigación en el Instituto Español de Oceanografía de A Coruña, España. Durante ese tiempo, tuve el privilegio de conocer a

personas maravillosas, cuya calidez y generosidad hicieron de esa experiencia algo inolvidable. Sin lugar a dudas, esta oportunidad fue un punto de inflexión clave en mi desarrollo personal y profesional.

A la base de datos Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT), a las campañas Cooperación entre Argentina y Francia para el estudio del Océano Atlántico Austral (ARGAU) y a todas las bases de datos de acceso libre que fueron fundamentales para la realización de este trabajo.

Y por último, un inmenso y sentido agradecimiento a la educación pública argentina, que me permitió formarme desde el jardín hasta el doctorado. A la educación gratuita, de calidad y comprometida, que transforma vidas. Esta tesis es también un homenaje a ella.

A quienes han sido una *fuente* de fortaleza para mí.

Al océano, eterno *sumidero* de inspiración y sabiduría.

Dinámica del CO_2 en el Pasaje de Drake

Resumen

Esta tesis analiza la variabilidad espacial y temporal del CO_2 mediante el estudio de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) y el sistema de carbonatos en el Pasaje de Drake (PD), identificando los principales factores físicos, biogeoquímicos y climáticos que regulan dicha variabilidad. Considerando la posición de los frentes marinos característicos de la región, se definieron cuatro dominios con regímenes específicos (R1 a R4, de norte a sur). Se utilizaron datos de la base de datos Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT) para el período comprendido entre 1999-2019. Se observó que la dinámica de los FCO_2 y del sistema de carbonatos presenta un patrón espacial particular en cada una de las regiones. Se determinó que, en promedio, el PD actúa como una fuente débil de CO_2 hacia la atmósfera debido a la intensa emisión en su margen austral (R4), que contrarresta la absorción en el resto de las regiones (R1-R3). Esto destaca la contribución desproporcionada de R4 a la modulación de los FCO_2 en el PD. Sin embargo, R4 experimenta una inversión estacional en los FCO_2, con una disminución en la intensidad de la emisión durante la primavera y el verano. Esta reducción es impulsada por la asimilación biológica de carbono, que se debe a la surgencia de aguas ricas en nutrientes en R4. Cuando este proceso coincide con condiciones estacionales favorables para el desarrollo del fitoplancton en primavera-verano, la asimilación biológica de CO_2 compensa la desgasificación inducida por la surgencia de carbono inorgánico disuelto (C_T). En la región costera norte (R1), la captura neta de CO_2 se ve favorecida por la actividad biológica, que es estimulada por el aporte de nutrientes provenientes del continente. En cambio, en las regiones oceánicas más oligotróficas (R2 y R3), los FCO_2 hacia el océano están relacionados con la intensa actividad de remolinos, a través del mecanismo conocido como la "bomba de subducción de *eddy*".

A escala interanual, se utilizó el producto Global de Carbono Oceánico Superficial (GCOS)

para analizar los FCO_2 en el período comprendido entre 1999-2019, y se identificó al Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés) como un modulador clave, en donde las fases positivas favorecen la absorción de CO_2. Si bien El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés) no mostró una influencia directa, su fase positiva en coincidencia con fases positivas del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés) intensificó la absorción de CO_2 debido a una mayor actividad de surgencia y captación biológica al sur del Frente Polar. Dado que las anomalías positivas del SAM se han sostenido en las últimas décadas, este patrón sugiere una tendencia creciente hacia la intensificación del sumidero de CO_2 en el PD, con una tasa estimada de -0,1 (mmol m^{-2} d^{-1}) $año^{-1}$, equivalente a una captura de 0,01 Pg C $año^{-1}$.

Asimismo, se analizó un conjunto de datos inéditos del sistema de carbonatos en el PD obtenido de las campañas "Programme de cooperation entre la France et l'ARGentine pour l'étude de l'océan Atlantique AUstral (ARGAU)", que evidencian áreas vulnerables a la acidificación oceánica, especialmente en R4. Esta región mostró valores más bajos de saturación de aragonita y calcita, indicando un mayor riesgo para organismos calcificadores. Además, se observó que la variabilidad en el sistema de carbonatos responde tanto a procesos físicos como biogeoquímicos. En la región costera del norte del PD (R1), la dilución y la influencia terrestre fueron los principales procesos dominantes, mientras que en la región costera más austral (R4), la surgencia de aguas profundas ricas en carbono y nutrientes que impulsan la productividad del fitoplancton jugaron un papel más prominente. Por otro lado, en las regiones oceánicas, los principales procesos involucrados fueron los nutrientes y la alta energía por remolinos.

En conjunto, los resultados subrayan la complejidad de la dinámica del CO_2 en el PD, regulada por la interacción de procesos locales y forzantes climáticos. Se destaca el papel clave del margen Antártico del PD (R4) en la modulación del balance de carbono, ya que su

dinámica determina la condición de fuente o sumidero del PD en su conjunto. Estos hallazgos enfatizan la importancia de considerar la variabilidad local y estacional en modelos de predicción y en estudios sobre la biogeoquímica oceánica.

Palabras clave: flujos de CO_2 mar-atmósfera, sistema de carbonatos, procesos biogeoquímicos, frentes marinos, Modo Anular del Sur.

CO_2 Dynamics in the Drake Passage

Abstract

This thesis analyzes the spatial and temporal variability of CO_2 by studying the net sea-air fluxes (FCO_2) and the carbonate system in the Drake Passage (DP), identifying the main physical, biogeochemical, and climatic factors that regulate this variability. Considering the location of the marine fronts characteristic of the region, four domains with specific regimes were defined (R1 to R4, from north to south). The surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT) database for the period 1999–2019 was used and it was observed that the dynamics of the FCO_2 and carbonate system present a particular spatial pattern in each of the regions. On average, the DP acts as a weak source of CO_2 to the atmosphere due to the intense outgassing in its southern margin (R4), which counteracts the uptake in the rest of the area (R1-R3), highlighting the disproportionate contribution of R4 to the modulation of FCO_2 in the DP. However, R4 experiences a seasonal inversion in FCO_2, with a decrease in outgassing intensity during spring and summer. This reduction is driven by the biological assimilation of carbon, which is due to the upwelling of nutrient-rich waters in R4. When this process matches favorable seasonal conditions for phytoplankton development in spring and summer, the biological assimilation of CO_2 compensates for the outgassing induced by the upwelling of dissolved inorganic carbon (C_T). In the northern coastal region (R1), the net uptake of CO_2 is also facilitated by biological activity stimulated by nutrient input from the continent, while in the more oligotrophic oceanic regions (R2 and R3), FCO_2 to the ocean is associated with intense *eddy* activity through the so-called "*eddy* subduction pump".

At an interannual scale, the Global Surface Ocean Carbon (GCOS) product was used to analyze FCO_2 over the period 1999-2019, and the Southern Annular Mode (SAM) was identified as a key modulator, with its positive phases favoring CO_2 uptake. Although the El Niño–Southern Oscillation (ENSO) did not show a direct influence, its positive phase

coinciding with positive phases of the SAM intensified CO_2 uptake due to increased upwelling and biological uptake south of the Polar Front. Due to sustained positive SAM anomalies in the last decades, this pattern suggests a growing trend toward the intensification of the CO_2 sink in the DP, with an estimated rate of -0.08 (mmol m^{-2} d^{-1}) yr^{-1}, equivalent to an uptake of 0.011 Pg C yr^{-1}.

Additionally, analysis of an unpublished dataset of the carbonate system in the PD obtained from the "Programme de cooperation entre la France et l'ARGentine pour l'étude de l'océan Atlantique AUstral (ARGAU)" campaigns was revealed, revealing areas vulnerable to ocean acidification, especially in R4. This region displayed lower aragonite and calcite saturation values, indicating a higher risk for calcifying organisms. Furthermore, it was observed that the variability in the carbonate system responds to both physical and biogeochemical processes. In the northern coastal region of the PD (R1), dilution and terrestrial influence were the dominant processes, while in the southernmost coastal region (R4), the upwelling of deep waters rich in carbon and nutrients that drive phytoplankton productivity played a more prominent role. On the other hand, in the oceanic regions, the main processes involved were nutrients and the high energy from eddies.

Overall, the results underscore the complexity of CO_2 dynamics in the DP, regulated by the interaction of local processes and climate forcing. The key role of the Antarctic margin of the DP (R4) in modulating the carbon balance was evident, as its dynamics determine the status of the DP as a whole as a source or as a sink of CO_2. These findings emphasize the importance of considering local and seasonal variability in prediction models and studies on the biogeochemistry of the Southern Ocean.

Keywords: sea-air CO_2 fluxes, carbonate system, biogeochemical processes, marine front, Southern Annular Mode.

Índice

Agradecimientos---- 5
Resumen---- 11
Abstract---- 15
Índice---- 17
Lista de Figuras---- 21
Lista de Tablas---- 27
Lista de acrónimos y abreviaturas---- 29
Capítulo 1: Introducción---- 31
1.1. Introducción general---- 31
1.2. Área de estudio---- 38
1.3. Antecedentes en el área de estudio---- 40
1.4. Objetivos---- 41
1.5. Hipótesis---- 42
1.6. Organización de la tesis---- 42
Capítulo 2: Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake---- 45
Resumen---- 45
2.1. Introducción---- 46
2.2. Datos y metodología---- 50
2.2.1. Conjunto de datos---- 50
2.2.2. Efectos térmicos y no térmicos---- 53
2.2.3. Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---- 55
2.3. Resultados---- 56
2.3.1. Distribución espacio-temporal de Clorofila-a y Temperatura Superficial del Mar---56
2.3.2. Variabilidad espacial y estacional de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---- 60
2.3.3. Efectos térmicos y no térmicos en la presión parcial de CO_2 del agua de mar---- 65
2.4. Discusión---- 68
2.5. Conclusiones---- 77
Capítulo 3: Variabilidad interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake---- 79
Resumen---- 79
3.1. Introducción---- 80
3.2. Datos y metodología---- 83
3.2.1. Datos reconstituidos de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---- 83
3.2.2. Datos de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera *in situ*---- 84
3.2.3. Determinación de frentes marinos---- 85
3.2.4. Obtención de variables predictoras de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---- 85
3.2.4.1. Indices de variabilidad climática---- 85
3.2.4.2. Temperatura Superficial del Mar---- 86
3.2.4.3. Viento---- 86
3.2.4.4. Clorofila-a superficial---- 86

3.2.4.5. Presión a Nivel del Mar---------- 86
3.2.5. Análisis de la variabilidad espacio-temporal de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera y sus variables predictoras---------- 87
3.2.5.1. Funciones Ortogonales Empíricas---------- 87
3.2.5.2. Análisis espectral: Periodograma y Wavelet----------88
3.2.5.3. Evaluación de la influencia de variables predictoras en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---------- 89
3.3. Resultados----------91
3.3.1. Ajuste del Producto de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera----------91
3.3.2. Variabilidad Interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---------- 93
3.3.3. Forzantes que controlan la variabilidad interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera----------98
3.3.3.1. Señales climáticas----------98
3.3.3.2. Temperatura Superficial del Mar----------99
3.3.3.3. Respuesta de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera a variables predictoras- 101
3.4. Discusión---------- 105
3.4.1. Tendencia de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera a largo plazo----------105
3.4.2. Efectos del Modo Anular del Sur en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera------- 106
3.4.3. Influencia conjunta del Modo Anular del Sur y El Niño-Oscilación del Sur en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera---------- 107
3.5. Conclusiones---------- 110
Capítulo 4: Sistema de Carbonatos en el Pasaje de Drake y la Península Antártica Norte--- 113
Resumen---------- 113
4.1. Introducción---------- 114
4.2. Metodología---------- 119
4.2.1. Muestreo y análisis de alcalinidad total, carbono inorgánico disuelto y variables complementarias---------- 119
4.2.2. Parámetros derivados del sistema de carbonatos----------121
4.2.3. Productos de datos utilizados---------- 121
4.2.4. Modelo de Mezcla----------122
4.2.5. Modelos Lineales Generalizados----------124
4.3. Resultados---------- 125
4.3.1. Condiciones hidrográficas y propiedades del sistema de carbonatos----------125
4.3.2. Factores que influyen en la distribución de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto----------133
4.4. Discusión---------- 140
4.4.1. Regímenes conservativos *versus* no conservativos de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto en regiones delimitadas por frentes marinos----------140
4.4.2. Desviaciones de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto modelados en diferentes masas de agua----------144
4.4.3. Diferencias regionales en el sistema de carbonatos----------145
4.5. Conclusiones---------- 147
Capítulo 5: Conclusiones generales y vistas a futuro----------151

Referencias---------- 159
Anexo A---------- 183
Anexo B----------189
Anexo C----------195
Anexo D---------- 199

Lista de Figuras

Figura 1.1. Media climatológica (1999-2019) de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) del producto Global de Carbono Oceánico Superficial (GCOS) del Servicio de Monitorización del Medio Ambiente Marino de Copérnico (CMEMS, por sus siglás en inglés).---------- 30

Figura 1.2. Serie de acciones coordinadas que conectan las mediciones *in situ* de CO_2 del océano con las negociaciones climáticas, es decir, con los espacios de toma de decisiones políticas globales en torno a la regulación de emisiones y la gestión del CO_2 atmosférico. En este contexto, se presentan tres de los buques Argentinos en los que se realizaron mediciones que ya son parte de la base Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT). Adaptado de Bakker et al. (2021). European Marine Board (EMB) Science Webinar: The value chain of ocean CO_2 measurements y Guidi et al. (2020) Big Data in Marine Science. EMB Future Science Brief 6. ---------- 33

Figura 1.3. Mapa del Pasaje de Drake, área de estudio utilizada en esta tesis. La línea sólida en el mapa representa el Frente Subantártico (FSA), la línea discontinua es el Frente Polar (FP), la línea de guiones y puntos es el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y la línea punteada es el Frente del Límite Sur (SBdy). El sombreado de colores representa la distribución espacial de la media de 21 años (1999-2019) de la Temperatura Superficial del Mar (TSM).---------- 37

Figura 1.4. Esquema general de la organización de la tesis.----------41

Figura 2.1. Mapa del Pasaje de Drake, área de estudio utilizada en este estudio. La línea sólida en el mapa representa el Frente Subantártico (FSA), la línea discontinua es el Frente Polar (FP) y la línea de guiones y puntos es el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA). R1: al norte del FSA, R2: FSA-FP, R3: FP-FSCCA y R4: al sur del FSCCA. El sombreado de colores representa la batimetría.----------47

Figura 2.2. Número de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) por promedio mensual y región durante el período 1999-2019.----------51

Figura 2.3. Climatología estacional de la Temperatura Superficial del Mar (TSM, 1999-2019) a partir de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 del Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.---------- 56

Figura 2.4. Climatología estacional de clorofila-a (Cla, 1999-2019) derivada de la Iniciativa Climática de Cambio de Color del Océano de la Agencia Espacial Europea (ESA OC-CCI, por sus siglas en inglés). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.----------57

Figura 2.5. Ciclo anual climatológico de a) Temperatura Superficial del Mar (TSM), b) clorofila-a (Cla), c) diferencia entre las presiones parciales del mar y la atmósfera (ΔpCO_2) y d) flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) para la región 1 (R1, línea negra sólida), 2 (R2, línea violeta sólida), 3 (R3, línea roja sólida) y 4 (R4, línea verde sólida). Las áreas sombreadas representan una desviación estándar.---------- 58

Figura 2.6. Climatología estacional de la diferencia entre las presiones parciales del mar y la atmósfera (ΔpCO_2) derivada de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) durante el período 1999-2019 en el Pasaje de Drake. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y

puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.----------59

Figura 2.7. Climatología estacional de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) derivado de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) durante el período 1999-2019 en el Pasaje de Drake. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.----------60

Figura 2.8. Distribución espacial de la media de 21 años (1999-2019) de a) la diferencia entre las presiones parciales del mar y la atmósfera (ΔpCO_2) y b) flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2), derivados de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) en el Pasaje de Drake. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos en a) y b) indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.----------61

Figura 2.9. Medias mensuales de la Temperatura Superficial del Mar (TSM, línea sólida roja), clorofila-a (Cla, línea sólida verde) y presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}, línea punteada negra) en las regiones del Pasaje de Drake durante el período 1999-2019. Las áreas sombreadas representan una desviación estándar.----------64

Figura 2.10. Medias mensuales de la presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}, línea punteada negra), efectos térmicos (ET, línea sólida roja) y efectos no térmicos (EnoT, línea sólida verde) en las regiones del Pasaje de Drake durante el período 1999-2019. Las áreas sombreadas representan una desviación estándar.---------- 65

Figura 2.11. Diferencia entre las amplitudes estacionales de los efectos térmicos y no térmicos (ET - EnoT, en μatm) sobre presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}). Los valores positivos indican la predominancia del ET por el EnoT en la variabilidad de la pCO_2^{mar}. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.----------66

Figura 3.1. Diagrama de dispersión de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera del producto Global de Carbono Oceánico Superficial (FCO_2 GCOS) y de datos *in situ* de SOCAT (FCO_2 SOCAT). La línea punteada bordó es el ajuste lineal y la línea continua azul es la recta 1:1. Se indica el error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés), el coeficiente de determinación (R^2) y el número de observaciones (n). Los valores que indican emisión de CO_2 desde el océano hacia la atmósfera están por encima de la línea punteada negra (valores mayores a cero), mientras que los valores que indican captura de CO_2 por parte del océano están por debajo de la línea punteada negra (valores menores a cero). ---------- 90

Figura 3.2. Series temporales de a) las medias mensuales climatológicas ($R^2 = 0,58$, valor $p < 0,005$) y b) medias anuales ($R^2 = 0,58$, valor $p < 0,001$) de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) de SOCAT (línea continua) y del producto (línea punteada) en los puntos espacio/temporal más cercano a los puntos de SOCAT (período 1999-2019).----------91

Figura 3.3. Mapa de la tendencia de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) en el período 1999-2019. ---------- 92

Figura 3.4. Serie temporal mensual y anual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2, mmol m^{-2} d^{-1}) sin tendencia con un filtro pasa bajo de 18 meses. ---------- 93

Figura 3.5. (a-c) Primeros tres modos de las Funciones Ortogonales Empíricas (EOFs, por sus siglas en inglés) de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente

Polar (FP) y el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA), respectivamente. (d-f) Series temporales normalizadas asociadas a cada modo (líneas negras), el Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés; líneas azules) y El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés; líneas naranjas). (g-i) Espectros de energía asociados a cada una de las series temporales, el eje de las ordenadas indica la densidad espectral normalizada.---------- 95

Figura 3.6. (a-c) Espectro Wavelet de los tres primeros modos de variabilidad de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) obtenidos de las Funciones Ortogonales Empíricas (EOFs, por sus siglas en inglés). La línea negra indica el 95% de confianza. ---------- 96

Figura 3.7. Espectro Wavelet de los índices a) Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés) y b) El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés). La línea negra indica el 95% de confianza.----------96

Figura 3.8. (a-c) Primeros tres modos de las Funciones Ortogonales Empíricas (EOFs, por sus siglas en inglés) de la Temperatura Superficial del Mar (TSM). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA), respectivamente. El porcentaje de varianza explicada por cada modo se indica encima de los paneles superiores. (d-f) Series temporales normalizadas asociadas a cada modo. (g-i) Espectros de energía correspondientes a las series temporales, el eje de las ordenadas indica la densidad espectral normalizada.---------- 99

Figura 3.9. Modelos de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés) y mapas de anomalías de la presión a nivel del mar (PNM). Los diagramas en (a-c) muestran los modelos SEM bajo diferentes condiciones: a) fase positiva del Modo Anular del Sur (SAM+), (b) fase negativa del SAM (SAM−) y (c) combinación de SAM+ con la fase cálida de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO+). Las flechas rojas indican efectos positivos significativos (valor $p < 0,05$), mientras que las azules representan efectos negativos significativos (valor $p < 0,05$). gl: grados de libertad, χ^2: prueba de Chi-cuadrado. Los mapas en (d-f) presentan las anomalías de la PNM correspondientes a cada caso: d) promedio de todos los eventos SAM+, e) promedio de todos los eventos SAM− y f) promedio de los eventos en los que SAM+ y ENSO+ coincidieron en el 2016. Cla: Clorofila-a, TSM: Temperatura Superficial del Mar, u: viento zonal y v: meridional.----------101

Figura 4.1. Mapa de la ubicación de las estaciones de muestreo dentro del Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica (PAN). La línea sólida en el mapa denota el Frente Subantártico (FSA), la línea punteada es el Frente Polar (FP), la línea de puntos y guiones es el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA) y la línea punteada es el Frente del Límite Sur (SBdy). La línea gris sólida es el Frente de la Península (PeF), que no se considera en esta regionalización. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona de la Península Antártica Norte.--116

Figura 4.2. Distribución superficial de a) temperatura superficial del mar (TSM, °C), b) salinidad superficial del mar (SSM), c) alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) y d) carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}) en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica en febrero, marzo y abril de 2003 y 2004. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones, de puntos y guiones, y punteadas indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica.--125

Figura 4.3. Diagrama de dispersión de la alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) frente al carbono

inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}). b) Igual que (a) pero para los valores normalizados por salinidad (salinidad = 35) de A_T (nA_T) y C_T (nC_T). Los gráficos incluyen las líneas de ajuste lineal para todo el conjunto de datos (línea negra) y para las distintas regiones en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica (código de colores indicado dentro del gráfico principal). Los valores mostrados dentro de los gráficos representan las pendientes de los ajustes lineales (relación A_T/C_T y relación nA_T/nC_T) para cada región y para todo el conjunto de datos. Las flechas en el panel superior izquierdo representan la relación A_T/C_T que caracteriza los principales procesos físico-bioquímicos que afectan A_T y C_T (basado en Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001). R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica. Tenga en cuenta que las magnitudes de los ejes son diferentes entre los subgráficos.---------- 127

Figura 4.4. Distribución espacial superficial de a) pH, b) factor de Revelle (FR), y estados de saturación del carbonato de calcio en las formas de c) aragonita (ΩAr) y d) calcita (ΩCa) en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica en febrero, marzo y abril de 2003 y 2004. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones, de puntos y guiones, y punteadas indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica.---------- 130

Figura 4.5. a) Diagrama de temperatura-salinidad (T-S) (TSM: Temperatura Superficial del Mar (ºC) y SSM: Salinidad Superficial del Mar) de las aguas superficiales en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica. Los círculos marcan el extremo de las masas de agua identificadas y las líneas sólidas indican la línea de mezcla conservativa entre dichas masas de agua. Las isopicnas (σ_θ, kg m^{-3}) están indicadas por líneas grises. mSASW: Aguas Superficiales Subantárticas modificadas, SASW: Aguas Superficiales Subantárticas, AASW: Aguas Superficiales Antárticas, mCDW: Aguas Profunda Circumpolar modificada, y DSW: Agua Densa de Plataforma. b) Distribución de las masas de agua identificadas por el enfoque NbClust en el área de estudio según su firma termohalina, alcalinidad total (A_T) y carbono inorgánico disuelto (C_T). Los puntos codificados por color representan estaciones incluidas en clústeres específicos. Las líneas negras continuas, discontinuas, guión-punto y punteadas denotan el Frente Subantárctico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA), y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números crecientes de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral, y R5: Zona Norte de la Península Antártica. c) Diagrama T-S-A_T y d) Diagrama T-S-C_T.---------- 133

Figura 4.6. (a y b) Diagramas de alcalinidad total estimada (A_T, µmol kg^{-1}) y carbono inorgánico disuelto estimado (C_T, µmol kg^{-1}) utilizando el modelo de mezcla ($A_T$mix y $C_T$mix, respectivamente) en función de los valores observados de A_T y C_T para el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica. (c y d) Diagramas de los residuos de A_T y C_T (ΔA_T y ΔC_T, respectivamente) en función de la salinidad (SSM). Los residuos positivos (negativos) indican que las concentraciones observadas fueron mayores (menores) que las predicciones del modelo de mezcla. Los puntos están codificados por colores según las masas de agua identificadas por el análisis de clúster en la Figura 4.5. El área sombreada a lo largo de la línea discontinua cero representa la incertidumbre de las mediciones. Los recuadros en los paneles (c) y (d) muestran el porcentaje de valores observados de A_T o C_T que excedieron (más del 50%, colores intensos) o estuvieron por debajo (menos del 50%, colores más suaves) de las predicciones del modelo. Cada barra corresponde a un clúster específico.---------- 135

Figura 5.1. Esquema representativo de los principales procesos que modulan el sistema de carbonatos en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica para la época productiva (panel superior) y no productiva (panel inferior). La alcalinidad total (A_T), el carbono inorgánico disuelto (C_T) y el estado de saturación del carbonato de calcio (Ω) se indican en círculos. En el caso de A_T y C_T aumentan de tamaño a medida que aumenta su concentración. Mientras que $\uparrow\Omega$ y $\downarrow\Omega$ indican niveles relativos de saturación del carbonato de calcio en condiciones más favorables y más corrosivas, respectivamente. Las flechas representan los flujos de CO_2 entre el mar y la atmósfera o entre aguas profundas y superficiales; la abundancia de fitoplancton se describe dentro de los círculos blancos mientras que los cocolitofóridos se presentan en símbolos verdes en la Zona del Frente Polar (R2); la energía cinética asociada a los remolinos de mesoescala es representada por espirales azules. SAM+: fase positiva del Modo Anular del Sur (SAM), SAM-: fase negativa del SAM y SAM+ ENSO+: combinación de SAM+ con la fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y Zona Norte de la Península Antártica.---------- 152

Figura A.1. Esquema de desplazamiento del polígono de área fija en la zona de estudio.-- 183

Figura A.2. Función de Densidad de Probabilidad (FDP) de la media climatologica de enero de la Topografía Dinámica Absoluta (TDA) y de la magnitud del gradiente horizontal de TDA (|grad(TDA)|) en P1 y P2. Las líneas punteadas indican los valores de TDA de -0,985, -0,610 y -0,035 m asociados con el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), el Frente Polar (FP) y el Frente Subantártico (FSA), respectivamente, según Kim y Orsi (2014). Los puntos azules indican los mínimos relativos de la FDP.---------- 183

Figura A.3. Ciclo anual climatológico de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) y la cobertura de hielo para la Zona Subantártica (R1), Zona del Frente Polar (R2), Zona Antártica (R3) y Zona Austral (R4). Las áreas sombreadas y las barras de error representan una desviación estándar.---------- 184

Figura B.1. Serie temporal filtrada de los índices a) Modo Anular del Sur (SAM) y b) El Niño-Oscilación del Sur (ENSO).---------- 187

Figura B.2. Series temporales de las medias anuales de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) por regiones (R1-R4).---------- 188

Figura C.1. Distribución espacial superficial de los residuos entre los valores observados y modelados de a) alcalinidad total (ΔA_T) y b) carbono inorgánico disuelto (ΔC_T) para el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones, de puntos y guiones, y punteadas indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica.-- 195

Lista de Tablas

Tabla 4.1. Media ± desviación estándar y rangos de temperatura superficial del mar (TSM, ºC), salinidad superficial del mar (SSM), alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}), carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}), pH (escala total en condiciones *in situ*), estados de saturación de carbonato de calcio ($CaCO_3$) en las formas de aragonita (ΩAr) y calcita (ΩCa), y factor de Revelle (FR). n: número de observaciones. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Sur y R5: Zona Norte de la Península Antártica.---------- 124

Tabla 4.2. Resultados del Modelo Lineal Generalizado (GLM, por sus siglas en inglés) calculado para R1 y de los Modelos Mixtos de Efectos Lineales Generalizados (GLMM, por sus siglas en inglés) calculados para las regiones restantes, evaluando la influencia de las condiciones termohalinas (SSM: Salinidad Superficial del Mar, TSM: Temperatura Superficial del Mar), nutrientes y clorofila-a (Cla) en la alcalinidad total (A_T) y el carbono inorgánico disuelto (C_T). Los modelos más ajustados fueron seleccionados mediante el Criterio de Información de Akaike. El valor de significancia de las variables predictoras individuales está indicado por asteriscos (0 '***'; 0,001 '**'; 0,01 '*' 0,05 '.'), mientras que los efectos marginales se denotan con un punto. gl: grados de libertad, χ^2: prueba de Chi-cuadrado utilizada para comparar la variabilidad explicada por el modelo de mejor ajuste con la del modelo nulo, que contiene solo SSM y TSM como predictores, n: número de observaciones. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frontal Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral, y R5: Zona Norte de la Península Antártica.---------- 137

Tabla 4.3. Magnitud del efecto de las variables predictoras sobre la alcalinidad total (A_T) y el carbono inorgánico disuelto (C_T), según lo seleccionado por el Modelo Lineal Generalizado (GLM, por sus siglas en inglés) en R1 y los Modelos Mixtos de Efectos Lineales Generalizados (GLMM, por sus siglas en inglés) en las regiones restantes, junto con sus valores de significancia. SSM: Salinidad Superficial del Mar, TSM: Temperatura Superficial del Mar y clorofila-a: Cla. n: número de observaciones. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frontal Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral, y R5: Zona Norte de la Península Antártica.---------- 138

Tabla A.1. Valores medios estacionales de la Temperatura de la Superficie del Mar (SST, °C), flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2, mmol m^{-2} d^{-1}), diferencia entre las presiones parciales de CO_2 del mar y la atmósfera (ΔpCO_2, µatm), clorofila-a (Chl-a, mg m^{-3}), efectos térmicos (ET, µatm) y no térmicos (EnoT, µatm) en las cuatro regiones analizadas. Se utilizó ANOVA de dos vías y comparaciones múltiples mediante la prueba LSD para detectar diferencias entre las estaciones y las regiones (R1, R2, R3 y R4). La interacción entre los factores (región x estación) fue significativa (valor $p < 0,001$), es decir, el comportamiento de las variables en cada región varía según las estaciones del año. Por lo tanto, todas las medias (regiones por estación) se compararon de forma independiente. Las letras (entre paréntesis) se asignaron alfabéticamente de mayor a menor media. Dos medias que comparten una letra no difieren en un 5%.---------- 185

Tabla B.1. Estimación de las Regresiones (ER) entre variables respuesta y las variables predictoras junto con sus valores de significancia obtenidos a partir de los Modelo de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés) en las distintas regiones del Pasaje de Drake (R1-R4). Los modelos fueron formulados según tres configuraciones del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés); a) incluyendo instancias de fase positiva del SAM (SAM+), b) incluyendo instancias de fase negativa del SAM (SAM-) y c) incluyendo instancias de fase positiva del SAM que coincidieran con fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés) (SAM+ y ENSO+). Cla: Clorofila-a, TSM: Temperatura Superficial del Mar, u: viento zonal y v: meridional.---------- 189

Tabla B.2. Estimación de las Regresiones (ER) entre variables respuesta y las variables predictoras junto con sus valores de significancia obtenidos a partir de los Modelo de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés) en el Pasaje de Drake. Los modelos fueron formulados según tres configuraciones del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés): Incluyendo instancias de fase positiva del SAM (SAM+), incluyendo instancias de fase negativa del SAM (SAM-) e incluyendo instancias de fase positiva del SAM que coincidieran con fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés) (SAM+ y ENSO+). Cla: Clorofila-a, TSM: Temperatura Superficial del Mar, u: viento zonal y v: meridional.----------192

Tabla C.1. Propiedades de los *end-members* que representan masas de agua individuales dentro del Pasaje de Drake. Temperatura Superficial del Mar (TSM, ºC), Salinidad Superficial del Mar (SSM), concentraciones de alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) y carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}).---------- 194

Tabla C.2. Resultados del modelo de regresión lineal de la alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) frente al carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}) para toda el área de estudio y regiones individuales. Los asteriscos indican los niveles de significancia (0 '***'; 0,001 '**'; 0,01 '*' 0,05 '.').---------- 194

Lista de acrónimos y abreviaturas

A

ANOVA – Análisis de la varianza

ARGAU – Cooperación entre Argentina y Francia para el estudio del Océano Atlántico Austral

A_T – Alcalinidad total

AVHRR – Advanced Very-High-Resolution Radiometer

C

CCA – Corriente Circumpolar Antártica

Cla – Concentración de clorofila a

CMEMS – Servicio de Monitoreo del Ambiente Marino de Copernicus

CONICET – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

CO_2 – Dióxido de carbono

CRM – Material de Referencia Certificado

C_T – Carbono inorgánico disuelto

E

ET – Efecto Térmico

EnoT – Efecto no Térmico

ENSO – El Niño-Oscilación del Sur

ENSO+ – Fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur

EOF – Funciones Ortogonales Empíricas

ER – Estimación de las Regresiones

ESA OC-CCI – Iniciativa de Cambio Climático en el Color del Océano de la Agencia Espacial Europea

F

FCO_2 – Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

fCO_2 – Fugacidad de CO_2

FP – Frente Polar

FSA – Frente Subantártico

FSCCA – Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica

G

GCOS – Producto Global de Carbono Oceánico Superficial

GLM – Modelo Lineal Generalizado

GLMM – Modelo Lineal Generalizado Mixto

GLODAP – Proyecto Global de Análisis de Datos Oceánicos

H

HCl – Ácido Clorhídrico

I

INIDEP – Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero

K

K_s – Coeficiente de solubilidad

K_w – Coeficiente de velocidad de transferencia gaseosa

N

n – Número de observaciones

O

OISSTv2 – Optimally Interpolation SST Version 2

P

PAN – Península Antártica Norte

PC – Componentes Principales

PD – Pasaje de Drake

pCO_2 – Presión parcial de CO_2

pCO_2^{mar} – Presión parcial de CO_2 en la superficie del mar

Pg – Petagramo (10^{15} g)

pCO_2^{atm} – Presión parcial de CO_2 en la atmósfera

PNM – Presión a Nivel del Mar

R

RMSE – Error cuadrático medio

R1 – Región al norte del FSA

R2 – Región entre el FSA y el FP

R3 – Región entre el FP y el FSCCA

R4 – Región al sur del FSCCA

R^2 – Coeficiente de determinación

S

SAM – Modo Anular del Sur

SAM+ – Fase positiva del Modo Anular del Sur

SAM- – Fase negativa del Modo Anular del Sur

SBdy – Frente del Límite Sur

S_C – Número de Schmidt

SEM – Modelos de Ecuaciones Estructurales

SHN – Servicio de Hidrografía Naval

SSM – Salinidad Superficial del Mar

SOCAT – Atlas de CO_2 en la Superficie Oceánica

T

TDA – Topografía Dinámica Absoluta

Tg – Teragramo (10^{12} g)

TSM – Temperatura Superficial del Mar

U

U – Velocidad del viento a 10 m

u – Componente zonal del viento a 10 m

V

v – Componente meridional del viento a 10 m

W

WOA – Atlas Mundial del Océano

X

xCO_2 – Fracción molar de CO_2

Z

ΔpCO_2 – Diferencia entre pCO_2^{mar} y pCO_2^{atm}

ΩAr – Estado de saturación de aragonita

ΩCa – Estado de saturación de calcita

Capítulo 1: Introducción

1.1. Introducción general

El océano y la atmósfera son reservorios de diversos compuestos químicos, como el dióxido de carbono (CO_2), un gas de efecto invernadero. El intercambio de CO_2 entre estos reservorios es esencial para el equilibrio del ciclo global del carbono y para la regulación del clima en la Tierra (Friedlingstein et al., 2025). Desde inicios de la década de 2000, la capacidad del océano para absorber CO_2 ha aumentado, destacando su papel clave en la regulación del clima al amortiguar el aumento de CO_2 atmosférico. Sin embargo, estudios recientes indican que desde 2016 esta capacidad ha entrado en una fase de estancamiento, influenciada en gran parte por la variabilidad climática interanual (Friedlingstein et al., 2025). Nuestra capacidad para monitorear la absorción oceánica de CO_2 y elaborar balances globales de carbono confiables depende en gran medida de la recopilación de observaciones *in situ*, la generación de productos de flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) basados en métodos de extrapolación y los resultados de modelos biogeoquímicos (Landschützer et al., 2016). La incertidumbre en el cálculo del balance global de carbono se debe principalmente a la limitada cobertura espacial de las observaciones (Hauck et al., 2023) y a la contribución de diversas fuentes de error (por ejemplo, asimilación de datos de viento, métodos de medición y flujos mar/tierra), cuyo impacto varía a nivel regional (Ford et al., 2024).

La absorción de CO_2 por el océano está mediada por procesos complejos que varían según la región y el período de tiempo, debido a fluctuaciones espaciales y temporales en los FCO_2 entre el mar y la atmósfera (Wanninkhof et al., 2013). Factores como el calentamiento de aguas superficiales, el ascenso de aguas profundas ricas en carbono inorgánico disuelto (C_T) y la actividad heterotrófica pueden transformar ciertas regiones en fuentes de CO_2 (Takahashi et al., 2014; Roobaert et al., 2019). Por el contrario, en las regiones frías la solubilidad del CO_2

es mayor (Williams y Follows, 2011; Millero, 2013), y la actividad biológica contribuye a su absorción, transformando estas áreas en sumideros de carbono (Takahashi et al., 2014; Brown et al., 2019; Louchard et al., 2021) (Fig 1.1).

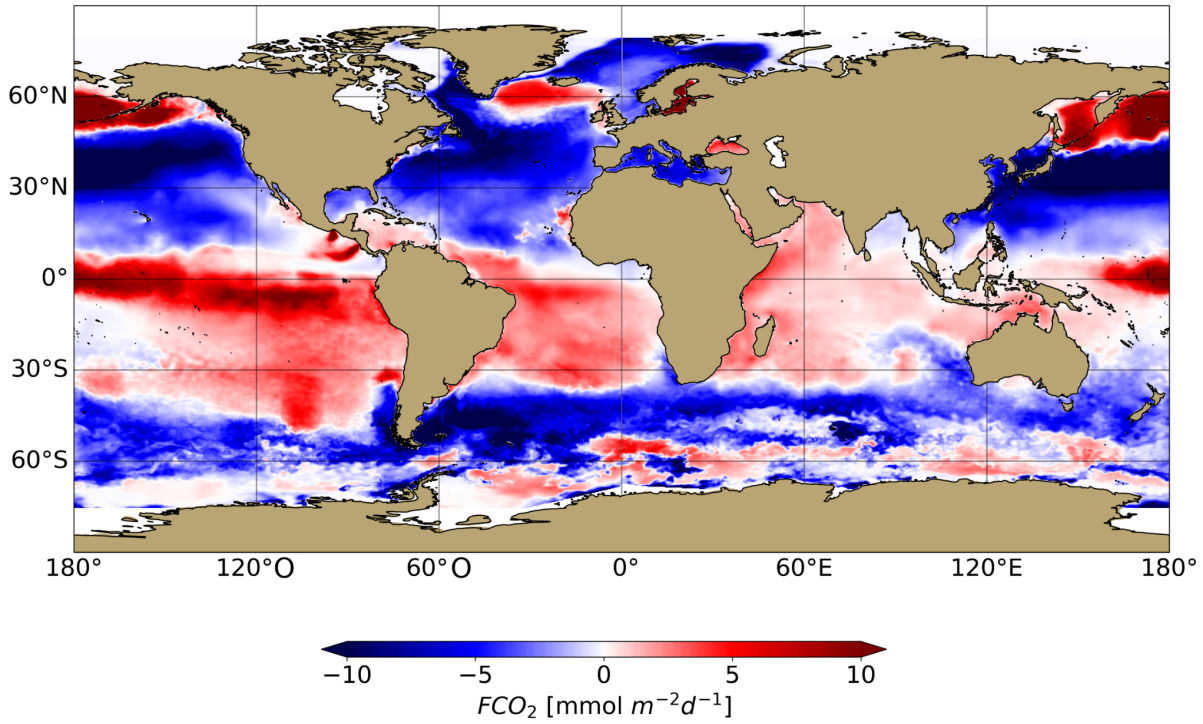

Figura 1.1. Media climatológica (1999-2019) de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) del producto Global de Carbono Oceánico Superficial (GCOS) del Servicio de Monitorización del Medio Ambiente Marino de Copérnico (CMEMS, por sus siglás en inglés).

Un factor adicional que contribuye a modular los FCO_2 son las señales climáticas de gran escala, como el Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés), el cual ejerce su influencia principalmente sobre las aguas subantárticas y antárticas (Mayot et al., 2023). En su fase positiva, el SAM intensifica y desplaza hacia el polo los vientos del oeste, que a su vez intensifican la surgencia con aguas ricas en nutrientes y C_T, alterando la eficiencia de la

absorción de CO_2 (Le Quéré et al., 2007; Lovenduski y Gruber, 2008). El efecto de esta señal es localmente variable, dado que la surgencia de aguas ricas en C_T hacia la superficie, no siempre puede ser completamente consumido por la biota y, en consecuencia, se libera hacia la atmósfera (Lenton et al., 2009; Nicholson et al., 2022). En contraste, en regiones como las situadas al sur del Frente Polar (FP), en proximidad a la Antártida, la combinación de alta disponibilidad de nutrientes y un significativo aporte de agua dulce sostiene una intensa productividad primaria, favoreciendo la absorción de CO_2 (Lovenduski et al., 2015). La interacción simultánea de múltiples procesos físicos y biogeoquímicos añade una complejidad adicional al balance de CO_2 en esta región, aumentando la incertidumbre sobre los flujos de carbono en la región oceánica subantártica y antártica en comparación con otras áreas del océano global (Gruber et al., 2019).

Particularmente, la región oceánica subantártica y antártica, desempeña un papel fundamental en la regulación del balance de carbono a escala global. A pesar de cubrir sólo una quinta parte de la superficie oceánica, es responsable de aproximadamente el 40% de la absorción de CO_2 atmosférico, lo que subraya su relevancia en el balance global del carbono (Landschützer et al., 2015). Gran parte de esta absorción ocurre en el verano austral impulsada por la asimilación fotosintética de CO_2 (Hauck et al., 2015; Brown et al., 2019), debido a las altas concentraciones de nutrientes (Henley et al,. 2020) transportados por ascenso de aguas profundas al sur del FP. Sin embargo, este proceso, además de aumentar la disponibilidad de nutrientes en las capas superiores también aumenta la concentración superficial de C_T. Esto facilita el flujo de CO_2 natural desde la superficie del océano hacia la atmósfera, contrarrestando el aumento en la absorción oceánica de CO_2 (Lovenduskiy y Gruber, 2008) y llegando a superar la captación fotosintética de CO_2 en épocas no productivas. Por lo que, las aguas subantárticas y antárticas, son especialmente vulnerables a experimentar un estado de subsaturación del carbonato de calcio ($CaCO_3$), en sus formas calcita (ΩCa) y aragonita

(ΩAr), componente clave en la formación de estructuras de sostén de organismos calcificadores, en comparación con la mayoría de las demás áreas oceánicas (Nissen et al., 2024). Esta vulnerabilidad se debe a la alta capacidad de esta región para absorber CO_2 y a la surgencia de aguas profundas con alto contenido de CO_2 (Orr et al., 2005; Feely et al., 2009). La disminución en la concentración de iones carbonato disueltos que ocurre como consecuencia del aumento del CO_2 disuelto, tiene un impacto directo en los estados de saturación (Ω) del $CaCO_3$ en sus formas de ΩAr y ΩCa (Doney et al., 2009), lo que conduce una menor capacidad de amortiguación del CO_2, que afecta el rol del océano como sumidero de carbono (Gruber et al., 2023).

Reducir las incertidumbres en las estimaciones de los FCO_2 y en el resto de las variables del sistema de carbonatos es una prioridad global, ya que de ello depende la cuantificación de la capacidad del océano como sumidero de carbono, su integración en modelos biogeoquímicos y la proyección de su evolución a escala global (Lauvset et al., 2018; Dai et al., 2022). Robustecer la base de datos observacionales y mejorar la representación en áreas sub-muestreadas como el océano en el Sur Global, son acciones estratégicas para reducir esta incertidumbre. En respuesta a esta necesidad, se han impulsado diferentes iniciativas para integrar las observaciones de CO_2 en distintas regiones oceánicas. Un ejemplo es el Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT, https://socat.info/), una base de datos internacional que reúne mediciones de fugacidad de CO_2 (fCO_2) oceánica con contribuciones de más de 100 investigadores de todo el mundo. Además de compilar estas observaciones, SOCAT aplica rigurosos controles de calidad, asegurando que los datos sean precisos, consistentes y adecuados para su aplicación en estudios científicos y modelado climático (Lauvset et al., 2018). Por ello, SOCAT, es esencial en la estimación del Presupuesto Global de Carbono y contribuye tanto a los Objetivos de Desarrollo Sostenible 13 (Acción por el Clima) y 14 (Vida Submarina) como a la Década de las Ciencias Oceánicas de las Naciones Unidas (Fig. 1.2).

Otro ejemplo de la misma magnitud es el Proyecto de Análisis de Datos Oceánicos Globales (GLODAP, https://glodap.info/), un producto de datos de océano abierto que proporciona mediciones calibradas de forma homogénea de variables inorgánicas clave del sistema de carbonatos (i.e., C_T, alcalinidad total y pH).

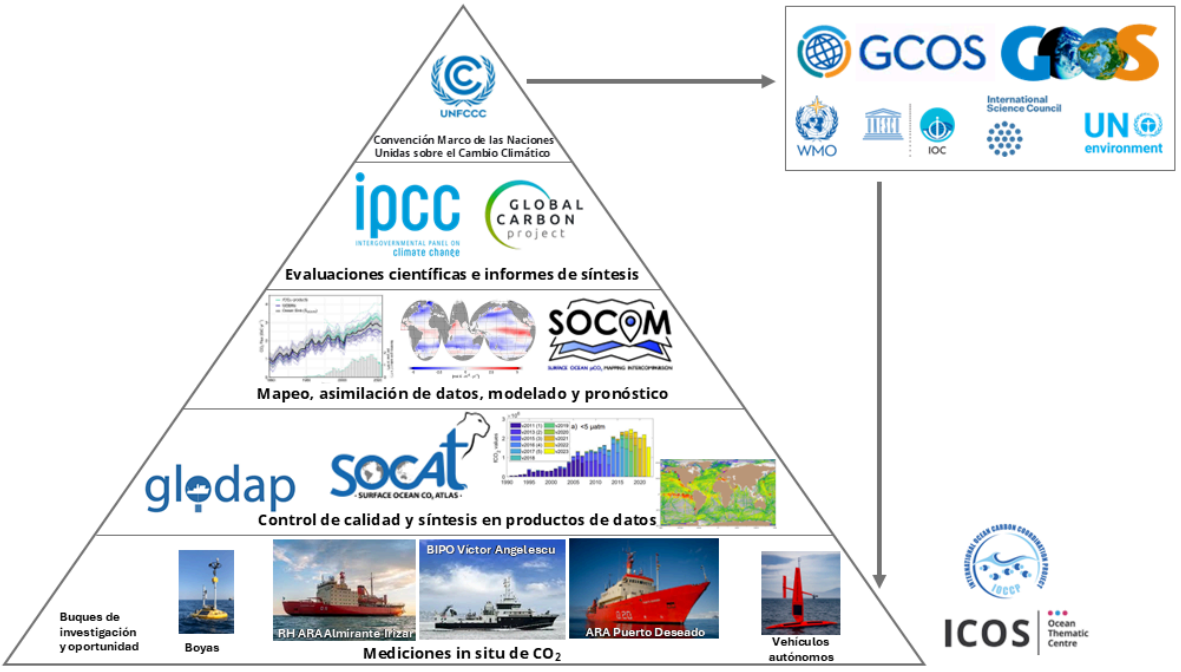

Figura 1.2. Serie de acciones coordinadas que conectan las mediciones *in situ* de CO_2 del océano con las negociaciones climáticas, es decir, con los espacios de toma de decisiones políticas globales en torno a la regulación de emisiones y la gestión del CO_2 atmosférico. En este contexto, se presentan tres de los buques Argentinos en los que se realizaron mediciones que ya son parte de la base Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT). Adaptado de Bakker et al. (2021). European Marine Board (EMB) Science Webinar: The value chain of ocean CO_2 measurements y Guidi et al. (2020) Big Data in Marine Science. EMB Future Science Brief 6.

A escala regional dentro de la región oceánica subantártica y antártica, se han realizado mediciones continuas de la fCO_2 oceánica superficial a bordo del Rompehielos ARA

Almirante Irízar (de la Armada Argentina), el Buque Oceanográfico ARA Puerto Deseado (del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET), y el Buque de Investigación Pesquera y Oceanográfica Víctor Angelescu (del Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero, INIDEP). Estos buques han sido los únicos de bandera argentina en recolectar y reportar datos de calidad a la base SOCAT (Cuadro 1). Entre 2000 y 2005, se realizaron 5 campañas a bordo del RH Irízar y 3 campañas a bordo del BO Puerto Deseado entre 2005 y 2006, lideradas por el Dr. Alejandro Bianchi (SHN), en las que se registraron y reportaron 7.440 y 4.753 mediciones superficiales de la fCO_2 oceánica, respectivamente. El RH Irízar realizó transectas desde Buenos Aires hasta el Mar de Weddell, atravesando el Pasaje de Drake, y el BO Puerto Deseado recolectó datos en el área de la Patagonia Argentina. Sin embargo, casi dos décadas transcurrieron antes de que un nuevo buque argentino retomara estas mediciones. En 2018, el BIPO Angelescu inició una nueva serie de observaciones y, hasta 2024, ha recolectado y reportado 98.826 mediciones de fCO_2 oceánica, con una continuidad que se mantiene hasta la actualidad (Cuadro 1).

Cuadro 1. Aportes recientes de Argentina a la base de datos SOCAT

Desde 2018, los aportes de Argentina a la base de datos SOCAT son proporcionados por el Programa Dinámica del Plancton Marino y Cambio Climático (DiPlaMCC) del INIDEP. Las mediciones se realizan a bordo del BIPO Víctor Angelescu, equipado con el sistema automatizado General Oceanics 8050 pCO_2 para la medición continua de la presión parcial de CO_2 (pCO_2) en la superficie oceánica. Este sistema, único en el país y uno de los pocos disponibles en Latinoamérica, emplea una metodología reconocida por la comunidad científica como el "estándar de oro", ya que permite obtener datos de alta precisión sobre la pCO_2, fundamentales para la cuantificación del sumidero de carbono oceánico y el estudio de la acidificación oceánica. Como parte del entrenamiento recibido en el marco de esta tesis, se

realizaron actividades de procesamiento y control de calidad de la información adquirida por el GO-8050 pCO_2 durante el período 2022-2024, y se realizaron aportes de 4 sets de datos a la base internacional SOCAT versión 2024 y 5 sets de datos a la versión 2025 (Bakker et al., 2024).

El procesamiento de las lecturas *in situ* de la pCO_2 (corregida por no idealidad), se realiza utilizando el programa pCO_2_sys (versión 130), desarrollado por el Dr. Denis Pierrot (NOAA) según la metodología de Takahashi et al. (2009). Este programa, además de agilizar el cálculo de variables derivadas, garantiza la consistencia de los datos de la pCO_2. El procesamiento consiste en estimar la fCO_2 de la superficie del mar y de la atmósfera a partir de datos de fracción molar de CO_2. El control de calidad de la fCO_2 se realiza en intervalos de 5 minutos, con una precisión de 2 µatm. Para facilitar el uso compartido de datos se establece un sistema de etiquetado según las pautas del Experimento Mundial de Circulación Oceánica (WOCE, por sus siglas en inglés), con tres categorías: buena, cuestionable y mala. La precisión del dato final se obtiene mediante control de calidad, comparando el dato observado con parámetros asociados (p. ej., flujo del gas que es detectado por el analizador de infrarrojo -que se calibra con gases estándar de CO_2 a intervalos regulares cada 2,5-3 horas, flujo del agua de mar, temperatura superficial del mar, salinidad superficial del mar, entre otros) previamente establecidos por la comunidad de CO_2, lo cual asegura su utilidad para análisis posteriores (Pierrot et al., 2009). Los datos procesados se almacenan junto con un archivo de los metadatos asociados, que incluye las novedades a bordo y los comentarios vinculados con el procesamiento.

Este valioso registro de datos de fCO_2 en la superficie del mar y la atmósfera, recolectado en diversas regiones de importancia oceanográfica y pesquera del Atlántico Sudoccidental Argentino, representa un aporte clave para mejorar la cobertura geográfica y facilitar investigaciones derivadas, meta-análisis, así como la validación de productos de reanálisis y

modelos. Actualmente, el BIPO Victor Angelescu es el único buque de bandera argentina que realiza estas mediciones en la región, donde las observaciones son escasas y, en su mayoría, datan de más de dos décadas, cuando el CO_2 atmosférico en la superficie oceánica era un 10% menor que en la actualidad (Lan et al., 2024). Dada la importancia de la base SOCAT (Fig. 1.2), la contribución de estos datos de calidad, recolectados y procesados por el INIDEP, junto con los aportes previos del SHN, posiciona a Argentina en un ámbito de alta relevancia internacional. Este esfuerzo conjunto ha sido un gran aporte a la base SOCAT, la cual ha permitido abordar una problemática científica fundamental en un área altamente dinámica.

1.2. Área de estudio

Dentro del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas se encuentra el Pasaje de Drake (PD), que se extiende desde Cabo de Hornos, en el extremo sur del archipiélago de Tierra del Fuego, hasta el norte de la Península Antártica y cubre un área de ~800.000 km^2 (Fig. 1.3). El PD constituye la distancia marítima más corta entre Sudamérica y el continente Antártico, lo que da lugar a un intenso tráfico marítimo. Esta característica ha favorecido las observaciones a bordo de buques que transitan por esta ruta, convirtiendo al PD en una de las regiones del Hemisferio Sur con el mayor número de observaciones de la fCO_2 (e.g., Landschützer et al., 2014; Fay et al., 2014; Munro et al., 2015a). Debido al estrechamiento topográfico que caracteriza al PD, la velocidad de la Corriente Circumpolar Antártica (CCA) se intensifica. Esta corriente tiene implicancia en el clima mundial debido a que conecta los tres océanos, transportando calor, salinidad y propiedades biogeoquímicas. Su transporte medio en el PD es de ~155 ± 3 Sverdrups (Sv, Artana et al., 2019; 2021). De ella se desprenden jets geostróficos cuya posición y variabilidad están fuertemente ligadas a la topografía local (Barré et al., 2011). La presencia de estos jets dan lugar a los principales frentes dentro del PD, los cuales establecen características hidrográficas y biogeoquímicas

particulares impulsadas por procesos inherentes a cada región (Gruber et al., 2019). Estos frentes son, de norte a sur, el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el frente del límite sur (SBdy, por sus siglas en inglés) (Fig. 1.3).

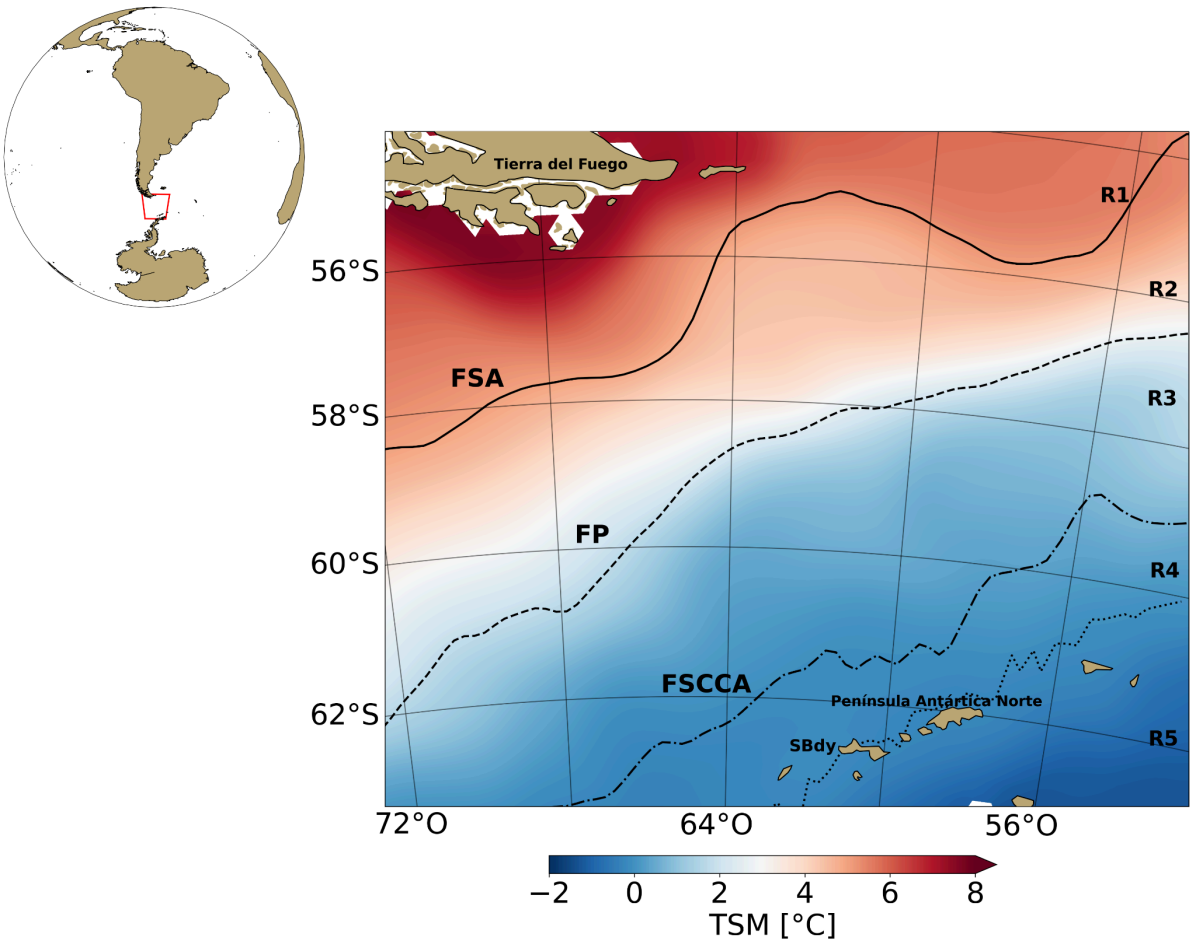

Figura 1.3. Mapa del Pasaje de Drake, área de estudio utilizada en esta tesis. La línea sólida en el mapa representa el Frente Subantártico (FSA), la línea discontinua es el Frente Polar (FP), la línea de guiones y puntos es el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y la línea punteada es el Frente del Límite Sur (SBdy). El sombreado de colores representa la distribución espacial de la media de 21 años (1999-2019) de la Temperatura Superficial del Mar (TSM).

1.3. Antecedentes en el área de estudio

El PD es una región con una intensa variación espacial en términos de captura de carbono, dado que en la región se observan áreas de fuente y sumidero de CO_2 delimitadas por los frentes marinos (Jiang et al., 2014; Munro et al., 2015). En conjunto, el PD presenta una tendencia hacia la captura neta de CO_2 (Munro et al., 2015). Esta tendencia es dominante durante la temporada productiva, que ocurre en los meses cálidos, donde la región austral del PD pasa de emitir CO_2 a convertirse en un intenso sumidero. Esto se debe a que la asimilación fotosintética de CO_2, estimulada por la surgencia de agua rica en nutrientes (Talley, 2015; Tamsitt et al., 2017), compensa el efecto de la surgencia de C_T (Nicholson et al., 2022; Kerr et al., 2025). Sin embargo, en el margen costero antártico ocurre una intensa desgasificación que contrarresta la absorción de CO_2, influyendo así en la media global de los FCO_2 (Nicholson et al., 2022). Esta emisión de CO_2 en la región más austral del PD se da por el ascenso de Agua Profunda Circumpolar hacia la superficie, con alta concentración de C_T, debido, en parte, al aumento de la velocidad de la CCA por la topografía del PD (Toggweiler y Samuels 1995; Talley 2015; Tamsitt et al. 2017).

El margen costero norte del PD, al norte del FSA, se comporta como sumidero de CO_2 durante verano y primavera (Kerr et al., 2025), debido a la alta actividad fitoplanctónica estimulada por la descarga de aguas costeras ricas en nutrientes (Paparazzo et al., 2016; Garzón-Cardona et al., 2016; 2023). Además, se ha documentado (Balch et al., 2011, 2016) que entre el FSA y el FP hay una alta concentración de cocolitofóridos, los cuales aportan iones hidrógeno durante el proceso de calcificación, disminuyendo el pH del agua de mar y, consecuentemente, elevando los niveles de la pCO_2 en la superficie oceánica (pCO_2^{mar}). La pCO_2^{mar} en la región oceánica contigua, al sur del FP y al norte del FSCCA, está regulada mayormente por la TSM (Henley et al., 2020; Kerr et al., 2025).

Como se ha descrito, la variabilidad espacial y temporal de los FCO_2 está modulada por los procesos estacionales y por variables físicas y biogeoquímicas que varían localmente (Fay et al., 2018; Henley et al., 2019; Kerr et al., 2018a; Orselli et al., 2022; Santos-Andrade et al., 2023). La atribución de factores causales y su interacción en la modulación de la variabilidad de los FCO_2 a nivel regional, es un paso fundamental para reducir la incertidumbre en la comprensión del balance de carbono en la región oceánica subantártica y antártica.

1.4. Objetivos

Dada la falta de representación observacional de la región oceánica subantártica y antártica, lo que contribuye a la incertidumbre en el balance global de carbono, y considerando que dentro de esta región el PD concentra el mayor número de observaciones de fCO_2, el objetivo general de esta tesis es identificar los patrones espaciales y temporales de los FCO_2 y del resto de los parámetros del sistema de carbonatos (alcalinidad total, C_T, pH y estados de saturación del carbonato de calcio) en dicho área, así como establecer los factores que modelan dichos patrones. La tesis presenta a su vez objetivos particulares que se detallan a continuación: (i) determinar si el PD actúa como fuente o sumidero neto de CO_2 a partir de la estimación de los FCO_2 utilizando datos volcados en la base global SOCAT; (ii) reconocer patrones espaciales y temporales a escala estacional e interanual de los FCO_2 y establecer posibles forzantes físicos y biogeoquímicos; (iii) comprender el mecanismo por el cual las señales climáticas como el SAM y el ENSO influyen en la variabilidad observada en los FCO_2; (iv) establecer el patrón espacial de la distribución del resto del sistema de carbonatos y delimitar áreas de vulnerabilidad a la acidificación oceánica; y (v) comparar la región del PD con otras regiones del océano global.

1.5. Hipótesis

En general, los intercambios de CO_2 entre el océano y la atmósfera presentan una alta variabilidad, lo que a menudo resulta en estudios con conclusiones divergentes sobre el papel del océano como fuente o sumidero neto de CO_2. Incluso cuando la mayoría de los estudios señalan un comportamiento específico, aún existe una considerable variabilidad en la magnitud de estos intercambios de CO_2. Sin embargo, los procesos que controlan esta variabilidad aún se comprenden poco. En este contexto, las hipótesis probadas en esta tesis fueron que:

1. La variabilidad espacial y temporal de los FCO_2 está dominada por procesos biológicos en las áreas costeras productivas y por procesos físicos en áreas oceánicas más oligotróficas.
2. Debido a la preponderancia local de distintos factores moduladores de los FCO_2, el efecto de señales climáticas, como el SAM, sobre la variabilidad interanual es asimétrico y está condicionado por los procesos físicos y biogeoquímicos.
3. El PD es un importante sumidero neto de CO_2. Dicha captura conlleva a un aumento del CO_2 oceánico y, por consiguiente, a una mayor vulnerabilidad a la acidificación oceánica.

1.6. Organización de la tesis

Esta tesis se organiza según la Figura 1.4. Luego de la introducción (este capítulo), en el capítulo 2 (asociado Anexo A) se presenta el análisis de los FCO_2, cuyo objetivo es estimar los FCO_2 utilizando datos de la base global SOCAT. Además, se pretende determinar si la zona es potencialmente una fuente o un sumidero neto de CO_2; y analizar la variabilidad regional y estacional relacionada a posibles forzantes físicos y biológicos. En el capítulo 3

(asociado Anexo B) se aborda el estudio de la variabilidad interanual de los FCO_2, los forzantes que la modulan y su relación con los patrones atmosféricos de gran escala. En el capítulo 4 (asociado Anexo C) se cuantifica el resto del sistema de carbonatos utilizando datos *in situ* inéditos de las campañas ARGAU ("Programa de cooperación entre Francia y Argentina para el estudio del océano Atlántico Austral") de dos períodos cálidos consecutivos (febrero-abril de 2003 y 2004). La tesis finaliza con el capítulo 5, referido a las conclusiones generales de las investigaciones realizadas. En este capítulo se ponen en relevancia los aportes originales y las perspectivas a futuro que podrían contribuir a mejorar nuestro conocimiento de la variabilidad de los FCO_2 y del resto del sistema de carbonatos en el PD. Las referencias a los diversos artículos científicos y libros citados en la tesis se detallan luego del capítulo 5. La contribución científica y capacitaciones tomadas en el transcurso del doctorado son detalladas en el Anexo D.

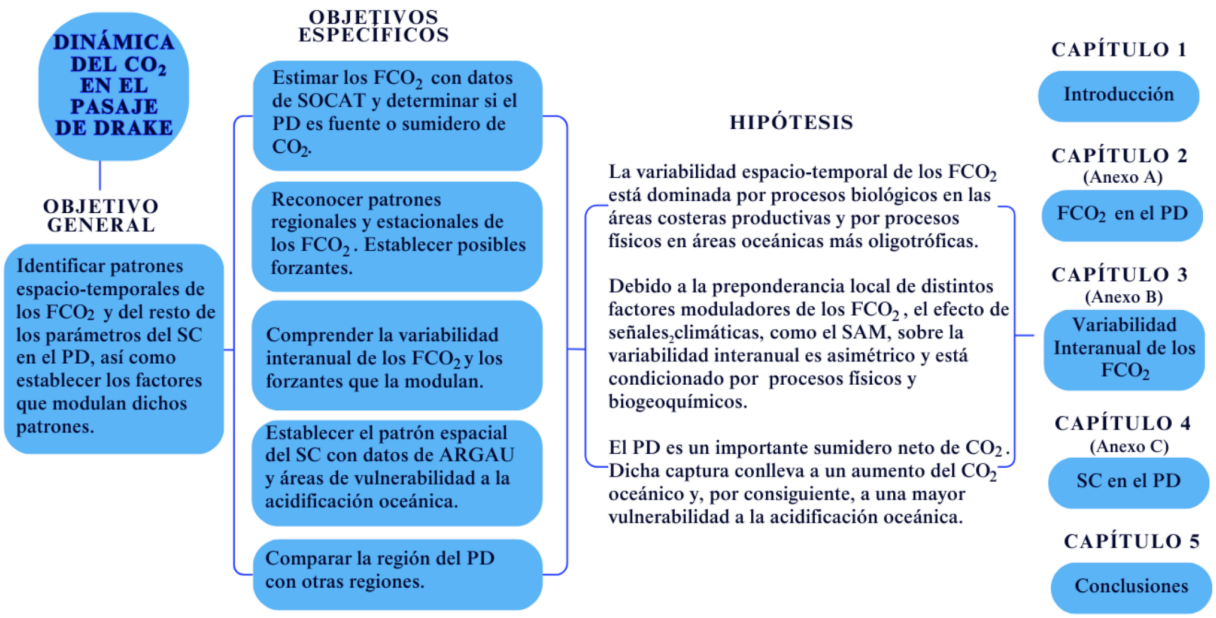

Figura 1.4. Esquema general de la organización de la tesis.

Capítulo 2: Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake

Publicado - Progress in Oceanography

https://doi.org/10.1016/j.pocean.2024.103246

Este capítulo está enfocado en el estudio del intercambio de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake. El objetivo principal es evaluar cómo los frentes marinos influyen en la variabilidad espacial de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera y describir el patrón estacional de las regiones delimitadas por los frentes. A su vez, se busca estimar las contribuciones térmicas y no térmicas en la presión parcial de CO_2.

Resumen

Los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) en el Pasaje de Drake (PD) fueron estudiados a escala climatológica (1999–2019) utilizando observaciones de la Base de Datos del Atlas del CO_2 del Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés). Basados en la posición climatológica mensual de los principales frentes circumpolares del PD el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (SACCF) y en las contribuciones térmicas y no térmicas a los FCO_2, encontramos que los FCO_2 siguen diferentes regímenes según la posición de dichos frentes. Nuestros resultados indican que la región al norte del FSA (Zona Subantártica, R1) actúa como un sumidero anual de CO_2 (-1,3 ± 1,0 mmol m^{-2} d^{-1}). Este sumidero se debilita entre el FSA-FP (Zona del Frente Polar, R2) y el FP-FSCCA (Zona Antártica, R3), mientras que la región al sur del FSCCA (Zona Austral, R4) actúa como una fuente anual de CO_2 (1,4 ± 3,2 mmol m^{-2} d^{-1}). Este patrón regional de los FCO_2 responde a procesos de mesoescala y submesoescala al norte del FP y por la surgencia de la rama superior del Agua Profunda Circumpolar en el límite antártico del PD. En conjunto, el PD se comporta como una región de equilibrio de CO_2 mar-atmósfera, con una captura neta media anual de CO_2 de 2,6 ± 7,5 Tg C $año^{-1}$. Los efectos no térmicos (EnoT,

originados por procesos biofísicos) dominaron la variabilidad estacional de la presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}) superando el impacto de los efectos térmicos (ET). Mientras la variabilidad regional está influenciada mayormente por procesos de mezcla y surgencia, los patrones estacionales están mayormente modulados por factores locales como la disponibilidad de nutrientes, la actividad biológica y la cobertura de hielo.

2.1. Introducción

El océano desempeña un papel clave en la captura y liberación de CO_2 atmosférico (e.g., Millero, 2007; Friedlingstein et al., 2023; Gruber et al., 2023, Fay et al., 2024). Cerca de la mitad del CO_2 atmosférico capturado anualmente por el océano (~1 Pg C) ocurre en las aguas subantárticas y antárticas (e.g., Sabine et al., 2004; Takahashi et al., 2009; Frölicher et al., 2015). Esta región concentra la mayor parte de la actividad biológica oceánica (Liu y Curry, 2010), y sustenta una amplia variedad de especies biológicas, así como redes alimentarias únicas (Atkinson et al., 2004; Halfter et al., 2021). Sin embargo, en las últimas décadas, las aguas subantárticas y antárticas han experimentado cambios rápidos debido al calentamiento (Gille, 2002, 2008; Auger et al., 2021), la disminución de la salinidad asociada al deshielo (Antonov et al., 2002; Durack y Wijffels, 2010; Swart et al., 2018) y la acidificación del agua de mar (McNeil y Matear, 2008; Henley et al., 2020; Figuerola et al., 2021).

Este estudio se centra en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) en el Pasaje de Drake (PD) (Fig. 2.1). El PD se extiende desde Cabo de Hornos, en el extremo sur del Archipiélago de Tierra del Fuego (Argentina), hasta las Islas Shetland del Sur. Cubre un área aproximada de 800.000 km^2, y está influenciado por los océanos Atlántico y Pacífico a través de la Corriente Circumpolar Antártica (CCA). Cuando la CCA alcanza el PD, aumenta su velocidad de flujo (~155 ± 3 Sv, Artana et al., 2019; 2021) debido al estrechamiento topográfico (~800 km) impuesto por el Archipiélago de Tierra del Fuego y el norte de la

Península Antártica (Guerrero et al., 1999). Esta corriente se manifiesta como tres estrechos jets geostróficos con extensión circumpolar, coherentes en profundidad, con grandes velocidades hacia el este en el PD y fuertemente delimitados por la batimetría (Orsi et al., 1995; Belkin y Gordon, 1996; Chapman et al., 2020). De norte a sur, los márgenes de estos jets dan lugar a tres frentes: el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA). Estos frentes establecen las características hidrográficas más relevantes del área y, por lo tanto, se utilizaron como niveles de referencia para delimitar cuatro regiones dentro del PD para facilitar la comparación y el análisis: R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica y R4: Zona Austral (Fig. 2.1). La mayor parte del PD presenta una estructura vertical barotrópica (Ferrari et al., 2012), es decir, que las isobaras son paralelas a las isopicnas. Además, los fuertes vientos oestes que impulsan esta circulación resultan en un transporte de Ekman superficial hacia el norte, generando una fuerte surgencia en el área al sur del FP donde el CO_2 natural es liberado hacia la atmósfera (e.g., Mikaloff Fletcher et al., 2007; Lovenduski et al., 2007; 2008; Steele et al., 2010; McKinley et al., 2017; Williams et al., 2018).

Dado que el PD constituye la distancia marítima más cercana entre un continente y el continente Antártico, concentra la mayor parte del tráfico marítimo, convirtiéndose en la región del hemisferio sur con mayor número de observaciones. Estas observaciones (Landschützer et al., 2014; Fay et al., 2014; Munro et al., 2015a), junto con los resultados de modelos (Lenton et al., 2013; Majkut et al., 2014), revelaron que la presión parcial de CO_2 en el agua de mar (pCO_2^{mar}) en el PD está desempeñando un papel cada vez más importante en el intercambio entre el mar y la atmósfera. De hecho, algunas áreas del PD fueron identificadas como *hotspots* de hundimiento de carbono como resultado de la interacción entre remolinos energéticos y la topografía del fondo marino (Dove et al., 2023). Una intensa mezcla convectiva centrada entre el FSA y el FP acelera la sedimentación de partículas hacia capas

más profundas, proporcionando así una vía rápida para la captación de carbono mediante la llamada "bomba de subducción de *eddy*" (e.g., Llort et al., 2018). Sin embargo, la futura capacidad de las aguas subantárticas y antárticas para absorber carbono estará determinada por el equilibrio entre la creciente concentración de CO_2 atmosférico, la actividad biológica y la tasa de ventilación impulsada por el calentamiento, los patrones de viento y la circulación (Williams et al., 2023). Mientras que al sur del FP la captura de carbono inorgánico disuelto (C_T) se ha intensificado en las últimas décadas debido al aumento de CO_2 atmosférico en comparación con la surgencia de aguas con bajo contenido de CO_2 antropogénico (Munro et al., 2015a), varios estudios han revelado que los cambios en la circulación oceánica debido a la variabilidad climática pueden disminuir la eficiencia de la captura de CO_2 (Metzel, 2009; Le Quéré et al., 2010; Lovenduski et al., 2013). Además, el fortalecimiento de la surgencia en el sistema frontal austral de la CCA debido a la intensificación y el desplazamiento hacia el polo de los vientos oestes en las últimas décadas, asociados con anomalías positivas del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés), ha aumentado la liberación de carbono envejecido en la zona (Le Quéré et al., 2007, Lovenduski et al., 2007; 2008; Takahashi et al., 2009). El debilitamiento de la Circulación de retorno Meridional Superior en la década del 2000 es un factor adicional que puede contribuir a la liberación de CO_2 hacia la atmósfera (DeVries et al., 2017). Los mecanismos biológicos también modulan la captura de carbono en el PD mediante el transporte vertical de CO_2 y nutrientes asimilados por los productores primarios en forma de agregados y desechos biológicos (Song et al., 2016; McKinley et al., 2017; Gruber et al., 2019). En resumen, la velocidad de captura de CO_2 por las aguas subantárticas y antárticas está influenciada conjuntamente por la posición de los frentes de la CCA y los procesos de submesoescala, mesoescala y surgencia asociados debido a su papel en el suministro de nutrientes y la productividad primaria (Jones et al., 2017; Patel et al., 2020; Dove et al., 2022).

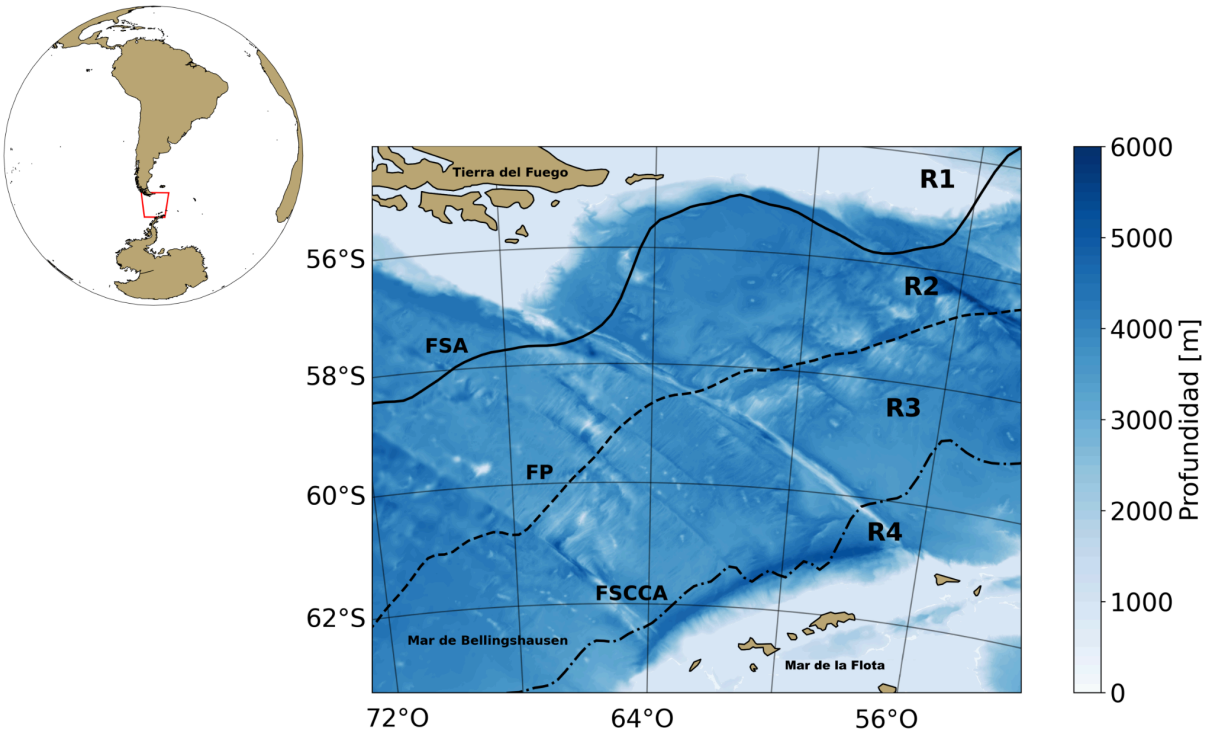

Figura 2.1. Mapa del Pasaje de Drake, área de estudio utilizada en este estudio. La línea sólida en el mapa representa el Frente Subantártico (FSA), la línea discontinua es el Frente Polar (FP) y la línea de guiones y puntos es el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA). R1: al norte del FSA, R2: FSA-FP, R3: FP-FSCCA y R4: al sur del FSCCA. El sombreado de colores representa la batimetría.

Teniendo en cuenta que la tasa actual de cambio ambiental en algunas áreas del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas está por encima de la media global (e.g., Bracegirdle et al., 2020), y el papel fundamental que desempeña esta región en la regulación del clima, resulta necesario reducir las incertidumbres en la comprensión de la dinámica espacial y temporal de los flujos de carbono, especialmente en áreas altamente energéticas como el PD. Aunque la importancia de esta región en términos de tendencias climáticas y productividad biológica está bien documentada (Fay et al., 2018; Freeman et al., 2019), aún es escaso el conocimiento sobre la variabilidad espacial y temporal y los impulsores de la pCO_2^{mar}. Por lo tanto, en este estudio realizamos una evaluación de la variabilidad espacial y

temporal de los FCO_2. Con este objetivo, analizamos la variabilidad de registros mensuales de la pCO_2^{mar} disponibles para el período 1999-2019 de la Base de Datos del Atlas del CO_2 del Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) (Bakker et al., 2016) para evaluar cómo los frentes marinos influyen en la variabilidad espacial de los FCO_2 y describimos el patrón estacional de las regiones delimitadas por los frentes.

2.2. Datos y metodología

2.2.1. Conjunto de datos

Para analizar la variabilidad espacial y temporal de los FCO_2, se compilaron series temporales de medias mensuales para el período 1999-2019 en la superficie del mar (hasta una profundidad de 5 m) en el PD de la pCO_2^{mar} y de parámetros hidrográficos incluyendo la Temperatura Superficial del Mar (TSM), Salinidad Superficial del Mar (SSM), humedad del aire y presión atmosférica. El conjunto de datos fue obtenido de la base SOCAT, la cual representa una síntesis de datos de la pCO_2^{mar} con control de calidad para el océano superficial global y mares costeros con actualizaciones regulares. Los datos de la pCO_2^{mar} extraídos de SOCAT versión 2021 (SOCATv2021) fueron medidos directamente utilizando equilibradores aire-agua y un analizador de infrarrojo para la cuantificación de CO_2 (Bakker et al., 2016), con incertidumbres < 2 µatm (40% del total) y < 5 µatm (60% del total). La densidad de datos, con un total de 318.415 observaciones superficiales, abarca la mayoría del área del PD y se distribuye temporalmente de la siguiente manera: 4,1% en enero, 5,9% en febrero, 17,7% en marzo, 23,1% en abril, 8,0% en mayo, 2,2% en junio, 4,4% en julio, 10,2% en agosto, 4,9% en septiembre, 2,9% en octubre, 11,1% en noviembre y 5,5% en diciembre.

Asimismo, la cobertura de datos en cada una de las regiones fue: R1: 11,0%, R2: 16,0%, R3: 20,4% y R4: 52,6% (Fig. 2.2). En base a la regionalización derivada de la posición de los frentes marinos, el área de cada región fue en promedio de $4,4 \times 10^5$ km^2 en R1, $2,9 \times 10^5$ km^2

en R2, 3,1 x 10^5 km^2 en R3 y 3,6 x 10^5 km^2 en R4. El área total analizada fue en promedio de 1,4 x 10^6 km^2. Basándonos en el número de observaciones *in situ* (Fig. 2.2) y asumiendo que las variables analizadas son espacialmente coherentes dentro de cada región, se decidió realizar el estudio analizando las medias mensuales y estacionales de cada uno de los parámetros, definiendo a las estaciones como verano: del 1 de enero al 31 de marzo; otoño: del 1 de abril al 30 de junio; invierno: del 1 de julio al 30 de septiembre; y primavera: del 1 de octubre al 31 de diciembre. Es importante destacar que, debido a la naturaleza de la base de datos SOCAT, la cual se genera a partir de observaciones no coordinadas desde embarcaciones, las medias mensuales se basan en diferentes números de muestras, lo que resulta en una cobertura espacial variable. En este estudio, las medias estacionales se realizaron utilizando todos los datos disponibles, sin importar la superposición espacial. Sin embargo, para la construcción de los mapas del promedio anual de FCO_2 y ΔpCO_2, se emplearon los valores medios de las cuatro estaciones, seleccionando únicamente aquellas regiones que incluyeran observaciones de todas las estaciones, evitando así áreas marginales con muestreo insuficiente.

Todos los mapas de distribución espacial para las variables derivadas de SOCAT, TSM, ΔpCO_2 (definido en la sección 2.3), FCO_2 (definido en la sección 2.3) y ΔA (definido en la sección 2.2), utilizados en este estudio fueron interpolados utilizando el método de Kriging, siguiendo la misma metodología aplicada en el estudio de Kahl et al. (2017). Se realizó un Kriging ordinario utilizando Surfer® (Golden Software, LLC). Empleamos observaciones dentro de un máximo de 0,1° de distancia esférica desde la ubicación de predicción para garantizar la preservación óptima de la estructura de datos y una representación suavizada. Antes de la interpolación, todos los datos mensuales, independientemente del año, se compilaron en una cuadrícula dispersa y luego se sometieron a Kriging. Todos los promedios y cálculos realizados en este estudio se derivan exclusivamente de datos observados,

excluyendo cualquier dependencia de datos interpolados. El propósito de la interpolación de mapas es ofrecer una visualización clara de los resultados.

Dado que el objetivo de este trabajo fue caracterizar el ciclo estacional de los datos, la tendencia a largo plazo de la serie fue eliminada ya que su naturaleza no estacionaria puede dificultar el reconocimiento de patrones estacionales (Wu et al., 2007). La tendencia a largo plazo se testeó utilizando el código abierto de Tendencias de la Serie Temporal de Acidificación de los Océanos (TOATS, por sus siglas en inglés) (Sutton et al., 2022). A su vez, sólo se eliminó en aquellas variables que evidenciaron pendientes significativas, como la pCO_2 atmosférica (pCO_2^{atm}) y la clorofila-a (Cla).

Para el cálculo de los FCO_2 (ver sección 2.3), utilizamos datos de viento (velocidad y dirección) disponibles en intervalos de 6 horas y con una resolución espacial de 0,25°, obtenidos del reanálisis ERA5 (Hersbach et al., 2023).

Para evaluar la influencia de variables biológicas en los patrones estacionales de los FCO_2, utilizamos datos de Cla superficial obtenidos de la Iniciativa de Cambio Climático en el Color del Océano de la Agencia Espacial Europea (ESA OC-CCI, por sus siglas en inglés) (Sathyendranath et al., 2021). Este producto tiene una resolución espacial de 4 km y se construye integrando las observaciones derivadas de todos los satélites disponibles (Aqua-MODIS, MERIS, SeaWiFS y VIIRS) y fue utilizado en el PD en estudios previos (e.g., Ferreira et al., 2022; Yang et al., 2022). Con estos datos se calcularon promedios mensuales climatológicos para el periodo 1999-2019, en concordancia con el período elegido de SOCAT. Debido a datos faltantes en OC-CCI, se descartaron los promedios mensuales de junio y julio. Además, la concentración media de Cla en el mes de mayo solo se calculó en R1, dado que fue la única región que contenía datos disponibles para ese mes.

Para identificar frentes marinos (ver anexo A), utilizamos el producto diario de Topografía

Dinámica Absoluta (TDA) satelital. Este producto grillado en tiempo diferido es procesado por el sistema de procesamiento de datos de altímetro multi-misión y está disponible desde el 01/01/1993 con una resolución espacial de 0,25° x 0,25° y con nivel de procesamiento L4 (https://doi.org/10.48670/moi-00148).

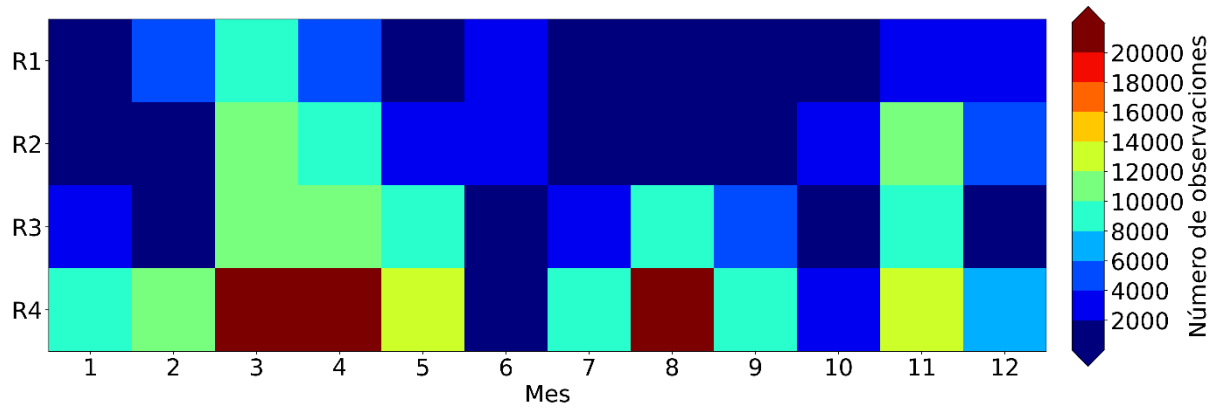

Figura 2.2. Número de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) por promedio mensual y región durante el período 1999-2019.

2.2.2. Efectos térmicos y no térmicos

Para evaluar los Efectos Térmico y no Térmico sobre la pCO_2^{mar} (ET y EnoT, respectivamente), utilizamos la metodología descrita por Takahashi et al. (2002). El ET está mediado por la solubilidad del gas, que se ve influenciada por la temperatura y la presión, mientras que el EnoT describe la variabilidad de la pCO_2^{mar} debido a procesos biofísicos como la utilización biológica neta de CO_2, el transporte vertical y lateral y el intercambio de CO_2 entre el mar y la atmósfera (Körtzinger et al., 2008). Para eliminar el ET en la pCO_2^{mar} y estimar el EnoT sobre la pCO_2^{mar} (pCO_2^{nt}), utilizamos la Ec. (1):

$$pCO_2^{nt} = pCO_{2obs} exp[0,0423\left(TSM_{media} - TSM_{obs}\right)] \quad (1)$$

donde TSM_{media} es la temperatura superficial media anual del mar determinada a partir de datos *in situ*. TSM_{obs} y pCO_{2obs} son la temperatura media superficial del mar y la pCO_2^{mar} derivadas de las observaciones *in situ*, respectivamente. El ET en la pCO_2^{mar} (pCO_2^t) se calculó según la Ecuación (2):

$$pCO_2^{\ t} = pCO_{2media} exp[0,0423\left(TSM_{obs} - TSM_{media}\right)] \qquad (2)$$

donde el término exponencial elimina la variación impulsada térmicamente de los valores medidos de la pCO_2^{mar}. En ambos cálculos, tanto los térmicos como los no térmicos, se aplicó la corrección del efecto de la temperatura sobre la pCO_2^{mar} de Takahashi et al. (1993) para agua de mar isquímica ($\partial \ln pCO_2^{mar} / \partial$ temperatura = 0,0423 $°C^{-1}$) basado en el análisis de aguas superficial del Atlántico Norte. Las medias anuales de la pCO_2^{mar} (pCO_{2media}) se determinaron a partir de datos *in situ*. Tanto las amplitudes del ET (ΔpCO_2^t, Ecuación 3) como del EnoT (ΔpCO_2^{nt}, Ecuación 4), que representan las variaciones estacionales, se calcularon mediante la diferencia entre los valores máximos (max) y mínimos (min) estacionales de pCO_2^t para ET (Ecuación 2) y de pCO_2^{nt} para EnoT (Ecuación 1):

$$\Delta pCO_2^{\ t} = (pCO_2^{\ t})_{max} - (pCO_2^{\ t})_{min} \qquad (3)$$

$$\Delta pCO_2^{\ nt} = (pCO_2^{\ nt})_{max} - (pCO_2^{\ nt})_{min} \qquad (4)$$

La importancia relativa del ET y del EnoT se calculó como la diferencia entre ambos términos (Ecuación 5):

$$\Delta A = \Delta pCO_2^{\ t} - \Delta pCO_2^{\ nt} \qquad (5)$$

Los valores de $\Delta A > 0$ indican que el ET tiene una magnitud y/o variabilidad mayor que el EnoT, mientras que $\Delta A < 0$ indica que el ET es más débil y/o poco variable. Es crucial destacar que el gráfico que representa ΔA (Fig. 2.11) es una representación de la media anual,

para evitar generar gráficos individuales poco representativos para cada estación, como se hizo con otras variables. A diferencia de la metodología empleada en Takahashi et al. (2002), donde tanto el ET como el EnoT se calcularon a partir de medias mensuales, en este estudio utilizamos promedios estacionales para garantizar una cobertura de datos más completa. Para ello, aplicamos Kriging para interpolar estos valores en nuestra región seleccionada en una grilla regular. Posteriormente, calculamos la amplitud del ET y EnoT en cada punto de la grilla, así como el valor de ΔA.

2.2.3. Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Los FCO_2 netos fueron estimados utilizando la Ecuación 6:

$$FCO_2 = \Delta pCO_2 \, K_W \, K_S \, (1 - CH) \qquad (6)$$

donde K_W es la velocidad de transferencia del CO_2; K_S es la solubilidad del CO_2 en agua de mar (Weiss, 1974) y ΔpCO_2 es la diferencia entre la pCO_2^{mar} y la pCO_2^{atm}, siendo esta última calculada a partir de la fracción molar instantánea del CO_2 atmosférico (xCO_2) proporcionada por SOCAT. Esta variable se corrigió mediante la presión de vapor de agua estimada a partir de la salinidad y la temperatura de aguas superficiales (Ambrose y Lawrenson, 1972; Millero y Laung, 1976). La salinidad de la superficie del mar se obtuvo del Atlas Mundial del Océano 2005 (WOA, por sus siglas en inglés, disponible en https://accession.nodc.noaa.gov/0097967), mientras que la presión al nivel del mar se obtuvo del reanálisis NCEP/NCAR (https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2). Ambas variables se encuentran disponibles en la base SOCAT. El coeficiente k_w se calculó utilizando la siguiente ecuación (7):

$$K_W = 0,251 \, U^2 \left(\frac{S_c}{660}\right)^{-0,5} \qquad (7)$$

donde 0,251 es el factor de escala (Wanninkhof, 1992, 2014), S_C es el número de Schmidt (Jähne et al., 1987; Wanninkhof 1992) y U es la velocidad del viento (m s^{-1}) a una altura de 10 m. CH es un coeficiente adimensional que representa la fracción de la interfaz agua-aire cubierta por hielo marino (con valores entre 0 y 1) y se obtuvo a partir del promedio mensual de los productos satelitales diarios de 0,25° x 0,25º de resolución espacial, derivado del conjunto de datos NOAA OISST v2 High Resolution (Reynolds et al., 2007). Los valores positivos (negativos) de ΔpCO_2 indican emisión (absorción) de CO_2 por parte del océano. Los FCO_2 se expresan en unidades de mmol CO_2 m^{-2} d^{-1}, de aquí en adelante expresadas como mmol m^{-2} d^{-1}.

2.3. Resultados

2.3.1. Distribución espacio-temporal de Clorofila-a y Temperatura Superficial del Mar

Se observaron patrones contrastantes en la distribución espacial de la TSM (Fig. 2.3) y la Cla (Fig. 2.4) durante las estaciones del año. Los mapas de TSM muestran un gradiente latitudinal claro (Fig. 2.3), con valores máximos en el norte (4-9 °C) y mínimos en el sur (-2-2 °C), siguiendo el patrón estacional típico del hemisferio sur (Fig. 2.5a). Por otro lado, la concentración de Cla fue mayor en áreas costeras, cerca del Archipiélago de Tierra del Fuego y el margen antártico durante todo el año (variando desde ~0,32 mg m^{-3} hasta ~0,75 mg m^{-3} y desde ~0,19 mg m^{-3} hasta ~0,54 mg m^{-3}, respectivamente). Solo mostró valores relativamente altos (variando desde ~0,19 mg m^{-3} hasta ~0,43 mg m^{-3}) en el océano abierto del PD de octubre a diciembre (Figs. 2.4 y 2.5b). Considerando las posiciones de los frentes marinos, se observó que los mayores valores de la TSM (oscilando entre 4,9 °C y 7,5 °C) y de la Cla (0,75 mg m^{-3}) fueron detectados al norte del FSA (R1). Entre el FSA y el FSCCA (R2 y R3) se encuentra la zona de transición que constituye una amplia área de baja concentración de Cla (0,21 ± 0,06 mg m^{-3}; media ± desviación estándar, en adelante) (Figs. 2.4 y 2.5b) y

valores intermedios de TSM (oscilando entre -1,5 °C y 5,5 °C) (Figs. 2.3 y 2.5a). En el extremo antártico, al sur del FSCCA (R4), la TSM disminuyó con valores inferiores a 1,1 °C durante todo el año (Figs. 2.3 y 2.5a), mientras que los valores significativamente más altos de Cla se encontraron en los meses de verano austral (variando desde ~0,50 mg m^{-3} hasta ~0,54 mg m^{-3}) (Figs. 2.4 y 2.5b). El valor medio estacional máximo de Cla para R1, R2 y R3 se encontró en primavera (0,56 ± 0,15, 0,32 ± 0,09, 0,28 ± 0,09 mg m^{-3}, respectivamente), mientras que en R4, el valor medio estacional máximo de Cla ocurrió en verano (0,52 ± 0,22 mg m^{-3}) (Fig. 2.4 y Tabla A.1).

Se realizaron pruebas de diferencias medias entre regiones y estaciones para ambas variables (TSM y Cla) aplicando una prueba ANOVA de doble entrada. El análisis indicó que los valores medios de TSM y Cla fueron significativamente diferentes entre regiones y estaciones (valor $p < 0,001$; Tabla A.1). Además, la Cla mostró una amplia variabilidad a escala espacial y estacional (Figs. 2.4 y 2.5b).

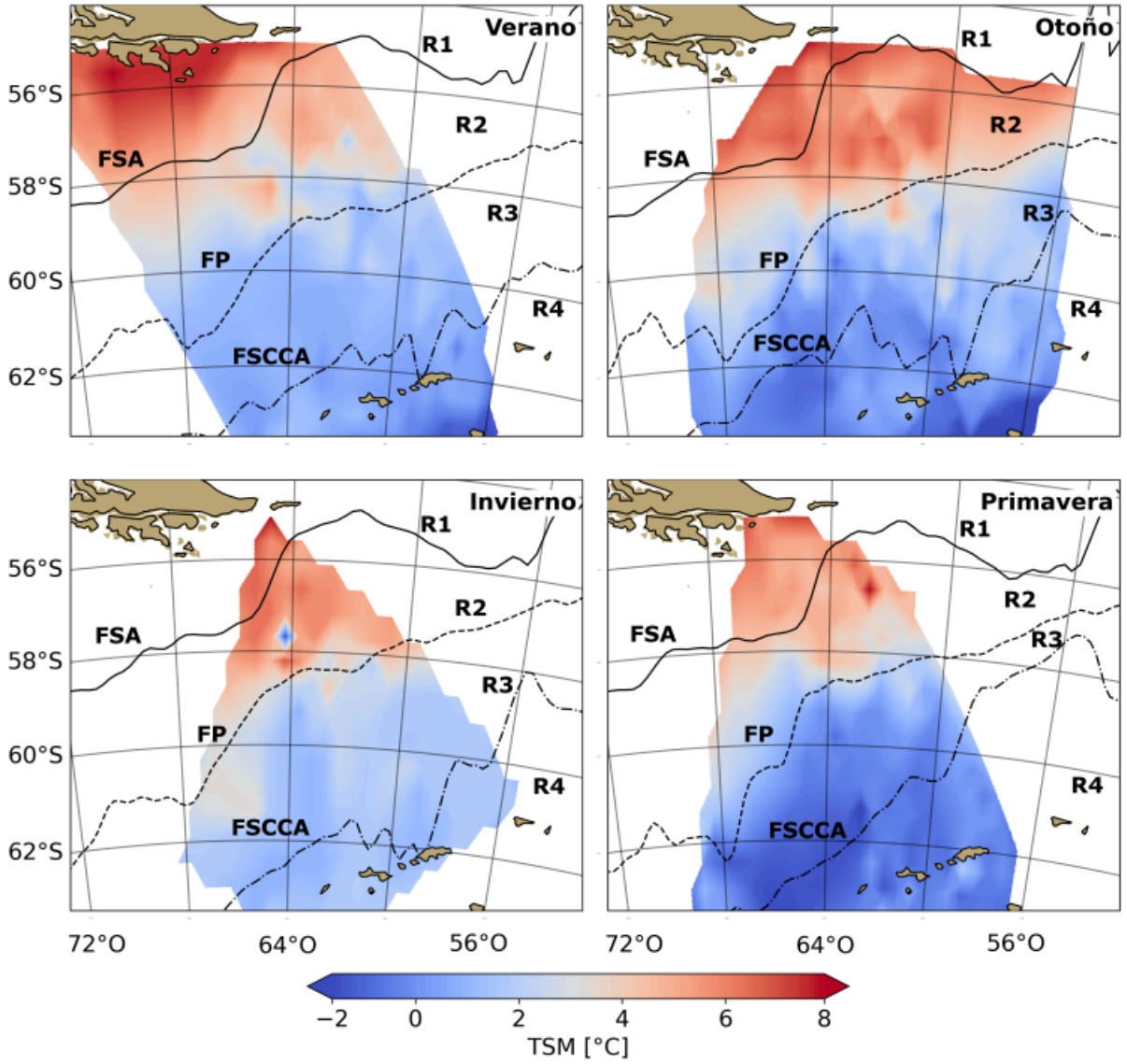

Figura 2.3. Climatología estacional de la Temperatura Superficial del Mar (TSM, 1999-2019) a partir de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 del Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.

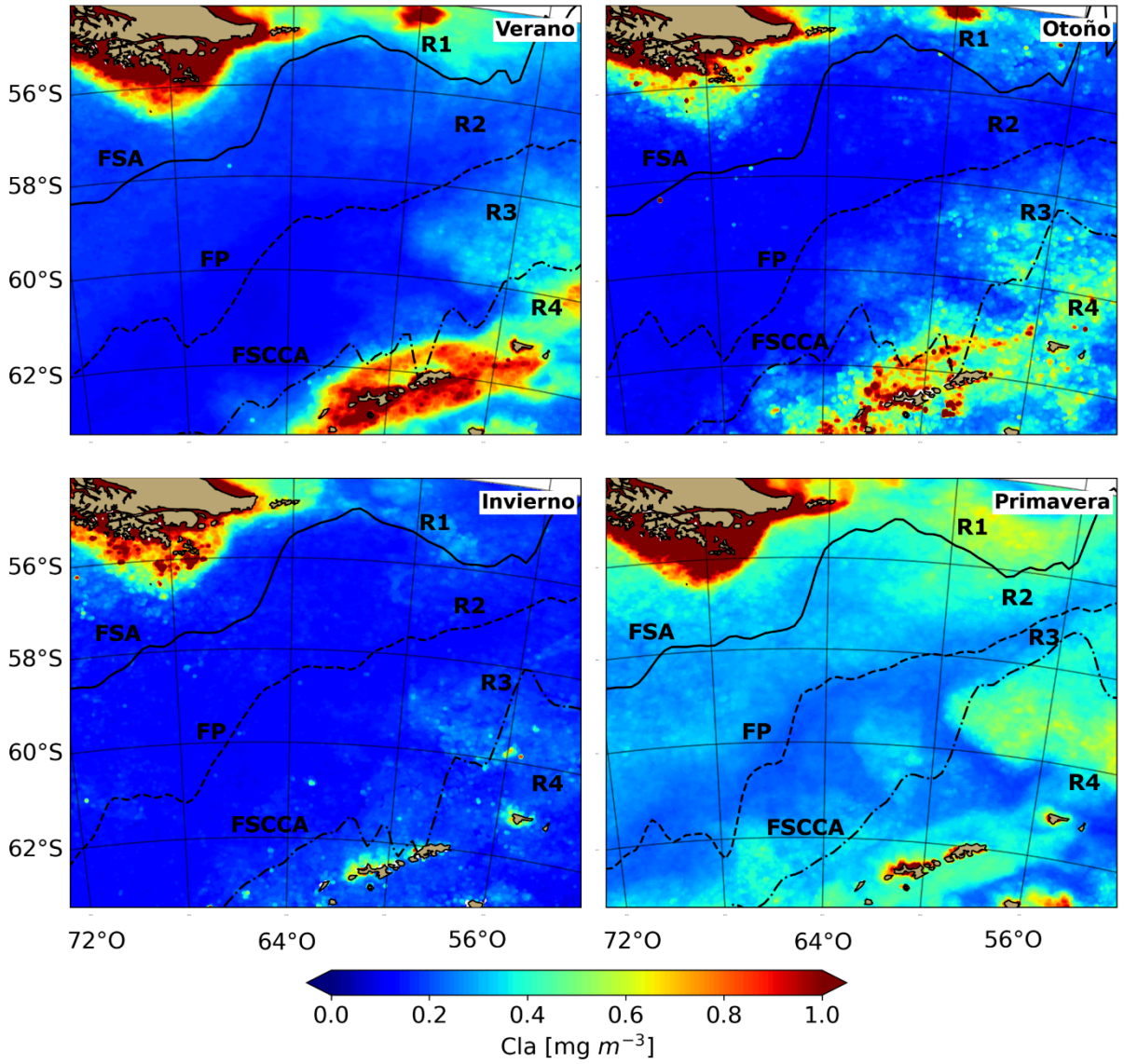

Figura 2.4. Climatología estacional de clorofila-a (Cla, 1999-2019) derivada de la Iniciativa Climática de Cambio de Color del Océano de la Agencia Espacial Europea (ESA OC-CCI, por sus siglas en inglés). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.

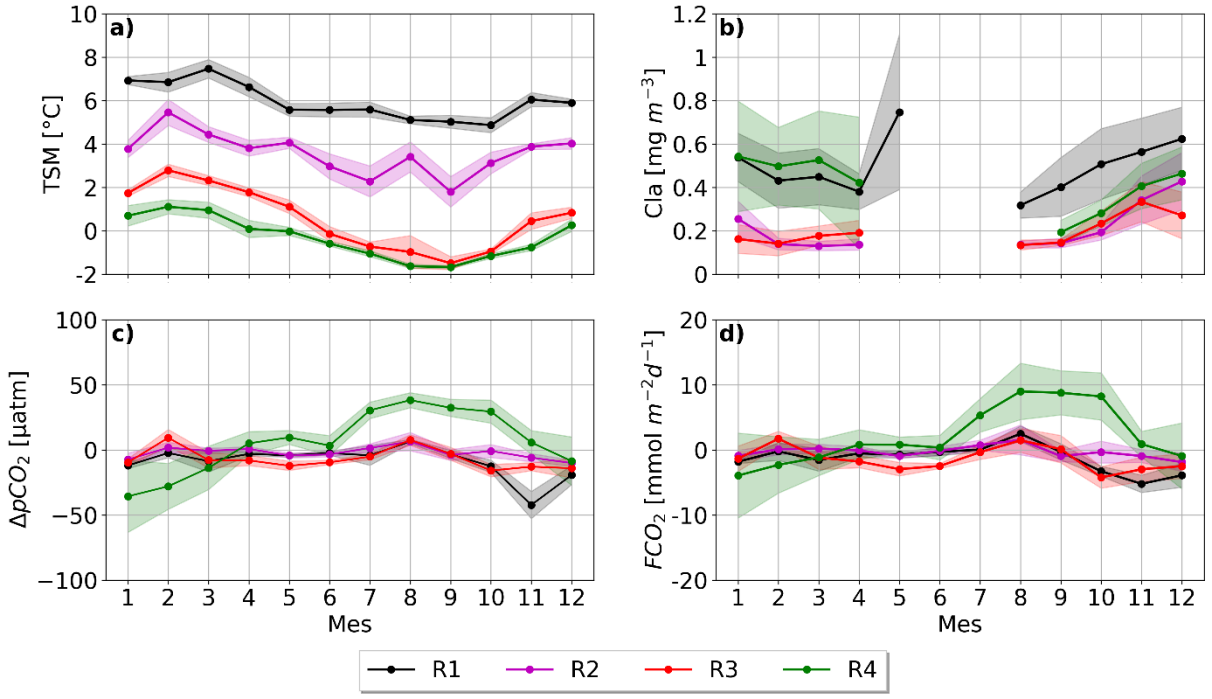

Figura 2.5. Ciclo anual climatológico de a) Temperatura Superficial del Mar (TSM), b) clorofila-a (Cla), c) diferencia entre las presiones parciales del mar y la atmósfera (ΔpCO_2) y d) flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) para la región 1 (R1, línea negra sólida), 2 (R2, línea violeta sólida), 3 (R3, línea roja sólida) y 4 (R4, línea verde sólida). Las áreas sombreadas representan una desviación estándar.

2.3.2. Variabilidad espacial y estacional de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

La distribución de las medias estacionales en superficie de ΔpCO_2 (µatm) y FCO_2 (mmol m^{-2} d^{-1}) indicaron que R1, R2 y R3 se comportaron de manera similar a lo largo de las estaciones, mientras que R4 siguió un patrón contrastante (Figs. 2.5c-d, 2.6 y 2.7). De hecho, las medias anuales de ΔpCO_2 y FCO_2 revelaron que R1, R2 y R3 actuaron como un sumidero de CO_2, mientras que R4 se comportó como una fuente de CO_2 (Fig. 2.8). Al mismo tiempo, los valores medios de ΔpCO_2 y FCO_2 mostraron diferencias significativas entre regiones y estaciones (valor $p < 0{,}001$, ANOVA de dos vías, Tabla A.1).

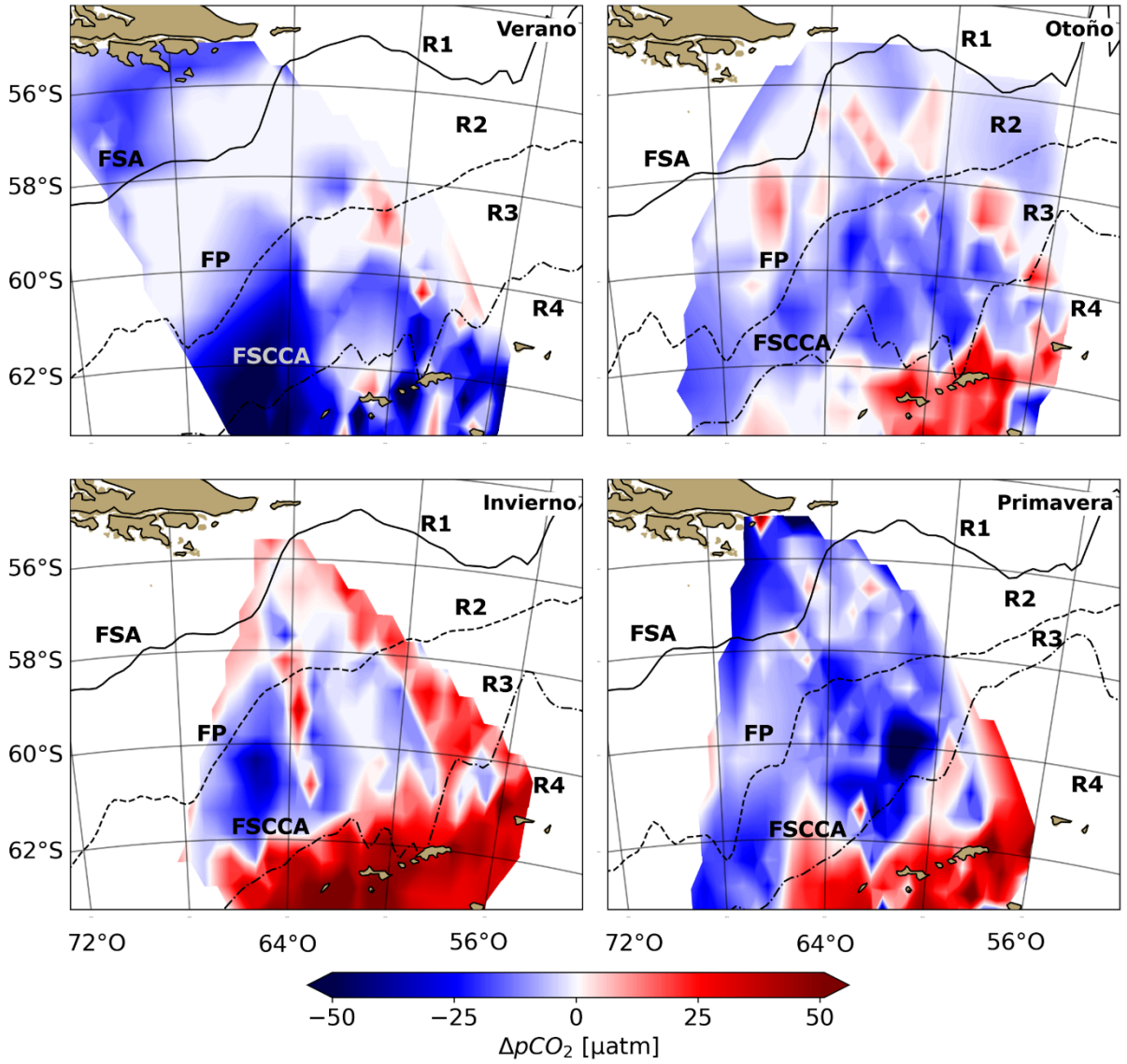

Figura 2.6. Climatología estacional de la diferencia entre las presiones parciales del mar y la atmósfera (ΔpCO_2) derivada de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) durante el período 1999-2019 en el Pasaje de Drake. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.

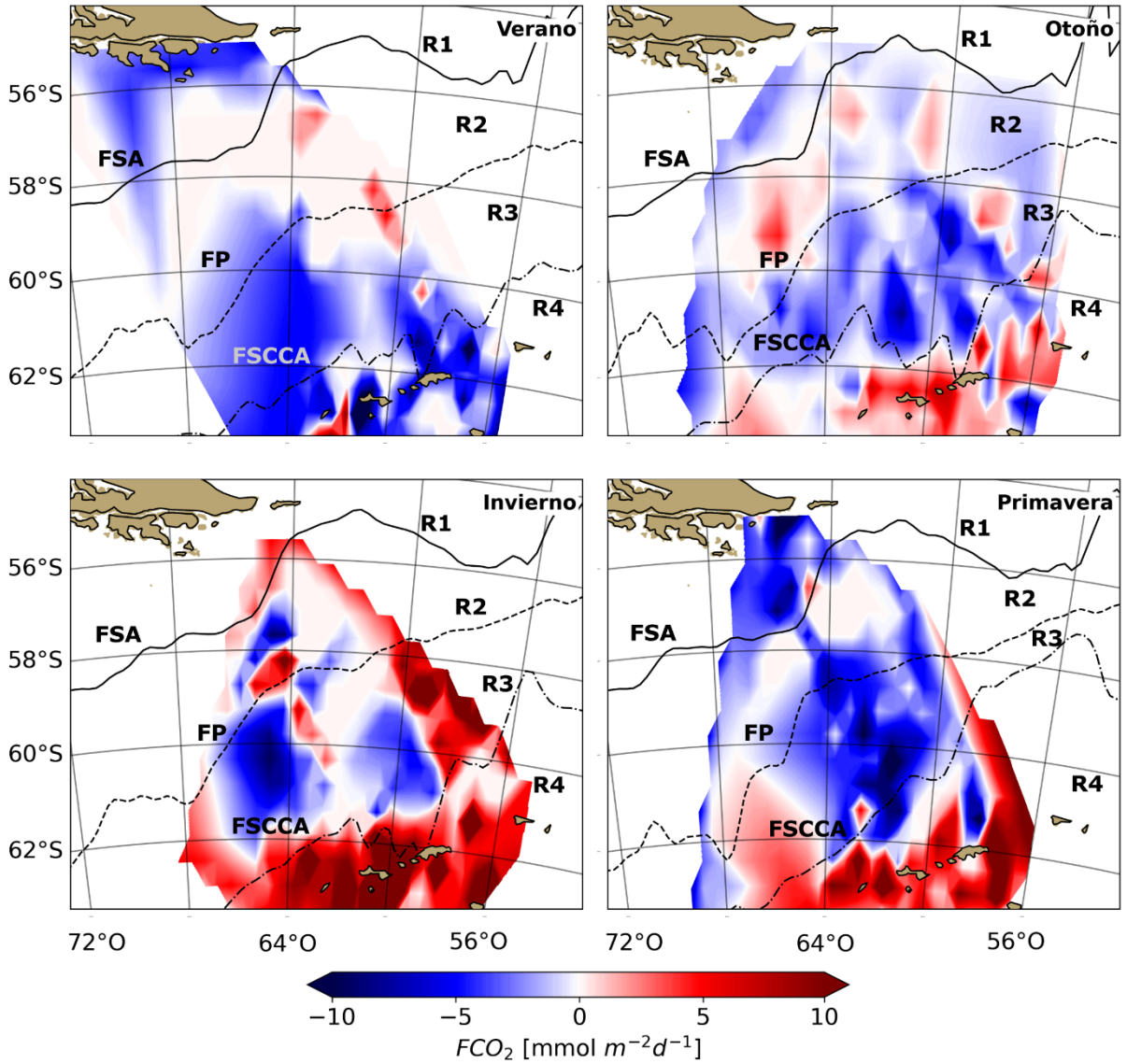

Figura 2.7. Climatología estacional de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) derivado de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) durante el período 1999-2019 en el Pasaje de Drake. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.

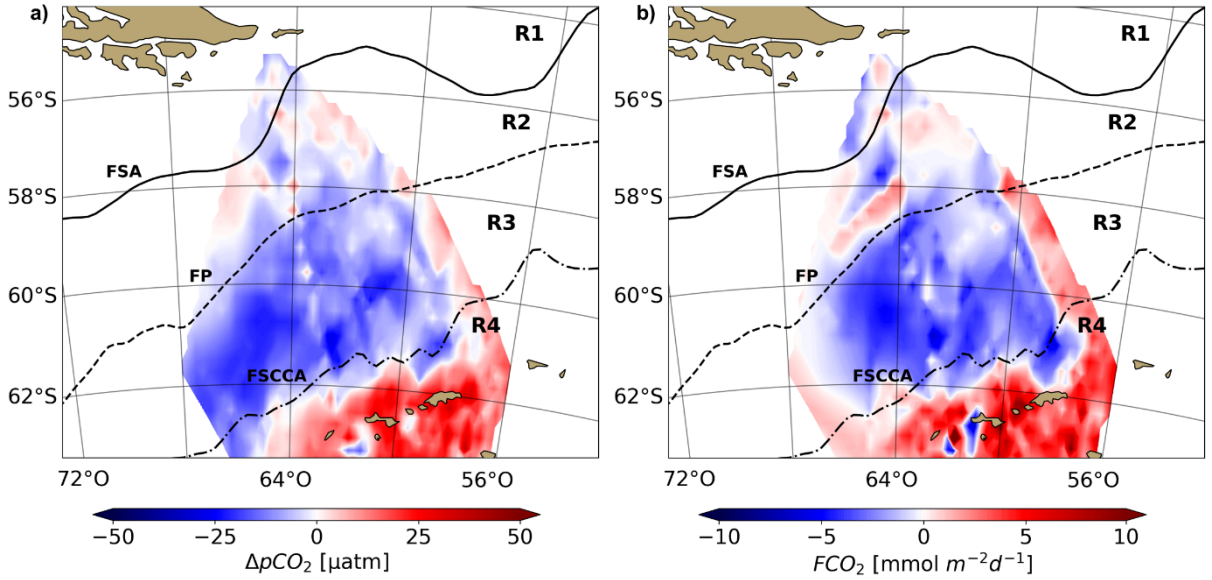

Figura 2.8. Distribución espacial de la media de 21 años (1999-2019) de a) la diferencia entre las presiones parciales del mar y la atmósfera (ΔpCO_2) y b) flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2), derivados de observaciones *in situ* compiladas en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) en el Pasaje de Drake. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos en a) y b) indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.

La mayor parte de R1 actuó como un área de sumidero de CO_2 alcanzando valores de ΔpCO_2 de hasta -42 ± 10 µatm en noviembre (Fig. 2.5c y 2.6). Sin embargo, durante julio (0,1 ± 0,4 mmol m^{-2} d^{-1}) y agosto (2,5 ± 1,2 mmol m^{-2} d^{-1}), se registraron valores positivos, aunque de baja magnitud (Fig. 2.5d). Además, en R1 se observó una mayor captura de CO_2 por parte del océano en primavera y verano (con un valor medio de ΔpCO_2 de -25 ± 7 µatm y -8 ± 5 µatm, respectivamente) en comparación con lo registrado durante otoño e invierno (con un valor medio de ΔpCO_2 de -3 ± 1 µatm y 0 ± 4 µatm, respectivamente) (Fig. 2.5c, 2.6 y Tabla A.1). El pico de absorción registrado durante primavera, coincidió con el período de mayor actividad biológica evidenciada por la alta concentración de Cla (0,57 ± 0,16 mg m^{-3}) (Fig.

2.4 y Tabla A.1). En esta región, la media anual de ΔpCO_2 y FCO_2 fue de -9 ± 4 µatm y -1,3 ± 1,0 mmol m^{-2} d^{-1} (valor $p < 0,05$), respectivamente, lo que implica una absorción media anual de -2,4 ± 1,9 Tg C yr^{-1}.

La región contigua a R1, R2, situada entre el FSA y el FP, actuó como una zona de equilibrio de CO_2 entre el mar y la atmósfera, con valores medios estacionales de FCO_2 por debajo de cero durante la mayor parte del año (Fig. 2.5d y 2.7). La media anual de ΔpCO_2 fue de -2 ± 3 µatm y la media anual de FCO_2 también fue negativa, pero menos intensa que en R1, con un valor de -0,3 ± 1,0 mmol m^{-2} d^{-1} (valor $p > 0,05$) y una absorción media anual de -0,4 ± 3,2 Tg C yr^{-1} (Fig. 2.8). Sin embargo, durante el invierno se registraron valores medios positivos de FCO_2 (0,5 ± 1,3 mmol m^{-2} d^{-1}) y de ΔpCO_2 (1 ± 5 µatm) (Figs. 2.6, 2.7 y Tabla A.1). Como en las regiones anteriores, R3 se caracterizó por valores medios negativos de ΔpCO_2 durante la mayor parte del año (media anual de -7 ± 4 µatm) (Fig. 2.8a) con la excepción de febrero (9 ± 6 µatm) y agosto (8 ± 4 µatm) (Fig. 2.5c). ΔpCO_2 alcanzó un valor mínimo en octubre y máximo en febrero (Fig. 2.5c y 2.6). Los valores de FCO_2 oscilaron entre -4,2 mmol m^{-2} d^{-1} y 1,7 mmol m^{-2} d^{-1} (Fig. 2.5d y 2.7), con un valor medio anual de -1,4 ± 1,5 mmol m^{-2} d^{-1} (valor $p < 0,01$), mientras que la absorción media anual fue -1,7 ± 2,2 Tg C yr^{-1}, lo que indica que R3 también actuó como un sumidero de CO_2 (Fig. 2.8b).

Finalmente, en la región más austral, al sur del FSCCA (R4), el ΔpCO_2 mínimo se registró en enero con un valor de -36 ± 28 µatm, mientras que el máximo se registró en agosto con un valor de 38 ± 6 µatm (Fig. 2.5c). La región se comportó como un sumidero intenso de CO_2 en los meses de primavera tardía y verano (variando entre -3,9 y -0,9 mmol m^{-2} d^{-1}) y como una fuente considerable de CO_2 durante el resto del año (otoño: 6 ± 7 µatm, invierno: 34 ± 6 µatm y primavera: 9 ± 12 µatm, Fig. 2.6 y Tabla A.1). A diferencia de las otras regiones, la media anual neta de FCO_2 fue positiva (1,4 ± 3,2 mmol m^{-2} d^{-1}; valor $p = 0,06$), con una emisión media anual de 2,1 ± 2,0 Tg C yr^{-1} (Fig. 2.8b).

En resumen, la mayor absorción de CO_2 se observó durante la primavera en R1, R2 y R3, mientras que en R4 ocurrió en verano (Fig. 2.6 y Tabla A.1). Esta absorción de CO_2 estuvo asociada con los valores más altos de Cla. Por otro lado, en invierno se dio la menor absorción de CO_2 en R1 y la mayor emisión en el resto de las regiones (R2, R3 y R4) coincidiendo con los valores más bajos de Cla (Figs. 2.4, 2.6 y Tabla A.1). En general, el PD mostró un gradiente de ΔpCO_2 de noroeste a sureste (Fig. 2.8a). Considerando toda el área, la media anual de FCO_2 fue de -0,4 ± 1,5 mmol m^{-2} d^{-1} (valor p > 0,05) (Fig. 2.8b), lo que indica que el PD actuó como una condición cercana al equilibrio de CO_2 entre el mar y la atmósfera, aunque con una amplia variabilidad espacial, y una captura media anual de 2,6 ± 7,5 Tg C yr^{-1}.

2.3.3. Efectos térmicos y no térmicos en la presión parcial de CO_2 del agua de mar

Para entender mejor el comportamiento de la pCO_2^{mar}, analizamos las variaciones estacionales de Cla satelital y TSM *in situ* para R1-R4 (Fig. 2.9). La amplitud térmica fue de 2,6 °C en R1, 3,7 °C en R2, 4,3 °C en R3 y 2,8 °C en R4. Se observó un desfasaje en la ocurrencia del máximo mensual de ET y EnoT (Fig. 2.10). En las cuatro regiones (R1-R4), el EnoT sobre la pCO_2^{mar} fue bajo en el verano austral (mínimo registrado en febrero) y alto en invierno (máximo registrado en agosto), mientras que el ciclo anual del ET mostró un patrón opuesto (alto en verano y bajo en invierno). El ET presentó amplitudes similares en las cuatro regiones (R1: 40 µatm, R2: 55 µatm, R3: 67 µatm y R4: 45 µatm), mientras que el EnoT presentó una amplitud mayor en R4 (121 µatm) que en las demás regiones (R1: 55 µatm, R2: 69 µatm, R3: 76 µatm). R2 mostró la variabilidad anual más baja en la pCO_2^{mar}. Por otro lado, el ET exhibió su valor estacional más alto durante el verano austral en todas las regiones. En contraste, el EnoT siguió un patrón opuesto, con su valor estacional más alto durante el invierno austral (Tabla A.1).

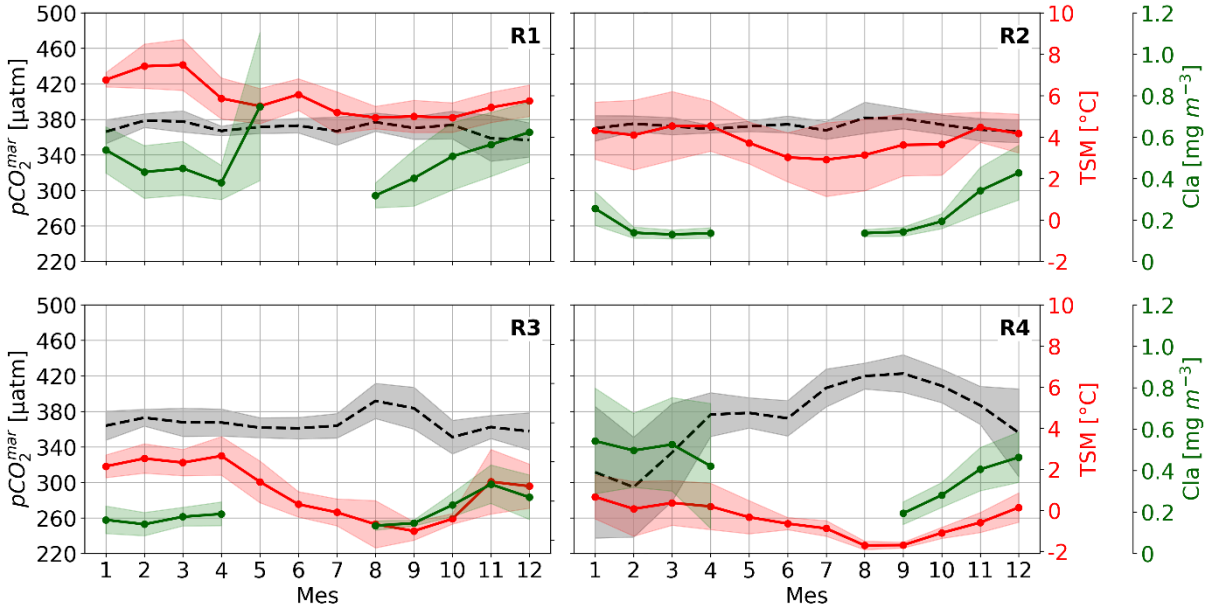

Figura 2.9. Medias mensuales de la Temperatura Superficial del Mar (TSM, línea sólida roja), clorofila-a (Cla, línea sólida verde) y presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}, línea punteada negra) en las regiones del Pasaje de Drake durante el período 1999-2019. Las áreas sombreadas representan una desviación estándar.

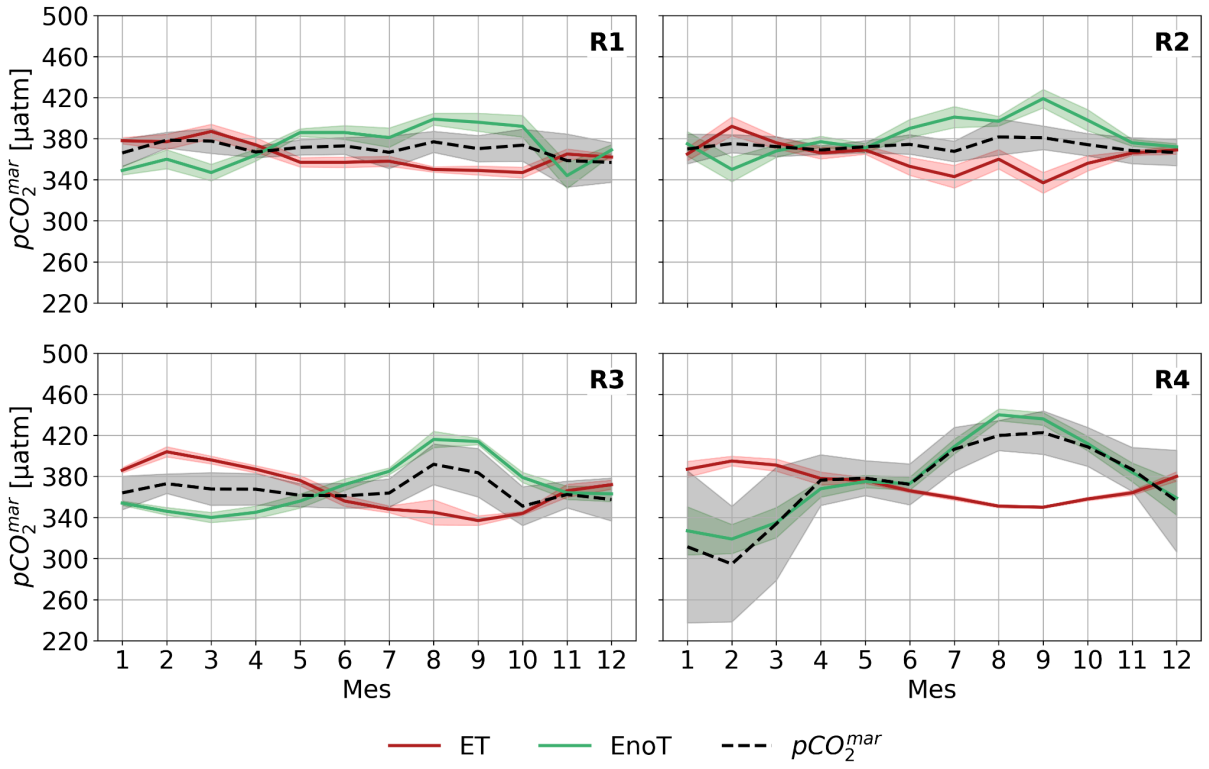

Figura 2.10. Medias mensuales de la presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}, línea punteada negra), efectos térmicos (ET, línea sólida roja) y efectos no térmicos (EnoT, línea sólida verde) en las regiones del Pasaje de Drake durante el período 1999-2019. Las áreas sombreadas representan una desviación estándar.

La media de ΔA (amplitud del efecto térmico - amplitud del efecto no térmico) fue negativa en todas las regiones: R1: -15 µatm, R2: -14 µatm, R3: -9 µatm y R4: -76 µatm (Fig. 2.11). Esto significa que la variabilidad de la pCO_2^{mar} en cada región fue explicada principalmente por el EnoT. Vale la pena mencionar que ΔA mostró valores bajos en R1, R2 y R3, indicando un débil contraste entre ET y EnoT, mientras que la diferencia de efectos en R4 fue alta y superó las 70 µatm. En el gradiente latitudinal, los valores más positivos (ET > EnoT) se observaron en R2 y R3 (> 20 µatm).

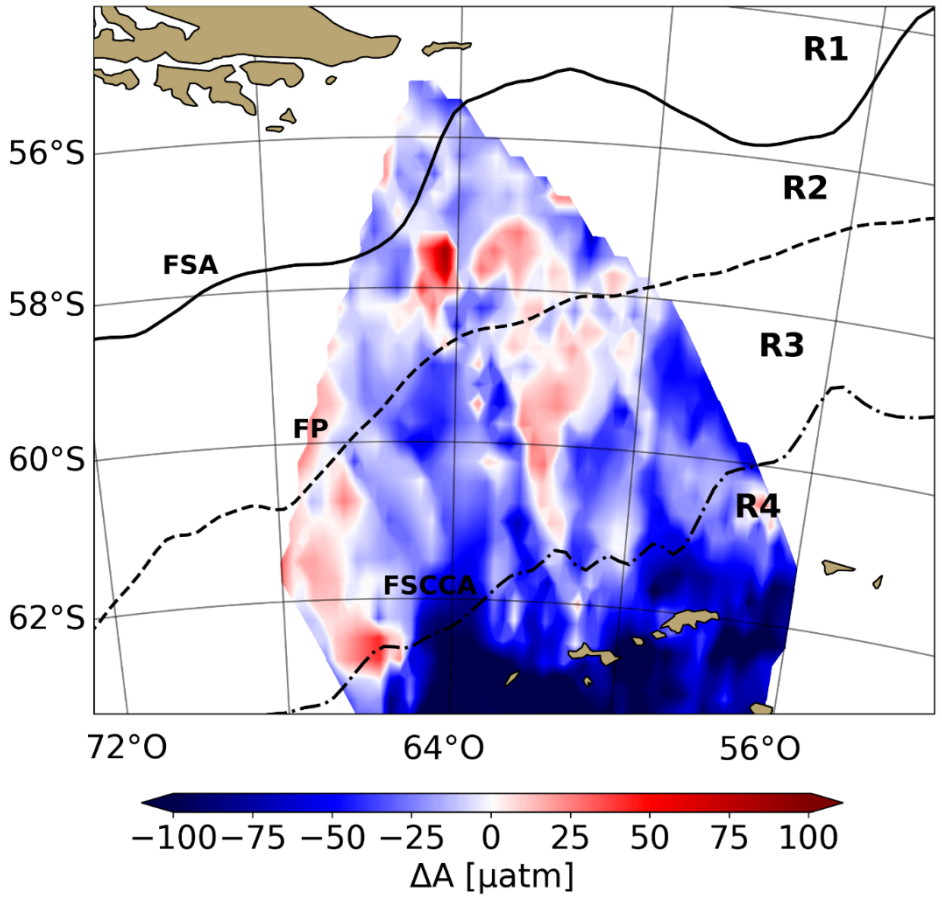

Figura 2.11. Diferencia entre las amplitudes estacionales de los efectos térmicos y no térmicos (ET - EnoT, en µatm) sobre presión parcial de CO_2 en la superficie del mar (pCO_2^{mar}). Los valores positivos indican la predominancia del ET por el EnoT en la variabilidad de la pCO_2^{mar}. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), respectivamente.

2.4. Discusión

En este trabajo analizamos 21 años de datos disponibles de la pCO_2^{mar} y parámetros asociados para comprender su variabilidad observada en el PD. Nuestros resultados enfatizan la relevancia de la posición climatológica mensual de los tres principales frentes circumpolares del PD (FSA, FP y FSCCA) en la delimitación de los regímenes de intercambio de CO_2 entre

el mar y la atmósfera. La posición media del FSA y FP confina un área de mezcla convectiva intensa que promueve el sumidero de carbono. Por otro lado, mientras que el FSCCA se caracteriza por gradientes físicos más débiles en comparación con los del FP (es decir, el principal frente físico que separa masas de agua contrastantes en el PD, Orsi et al., 1995), su relevancia reside en el hecho de que concentra la mayor magnitud de los gradientes de FCO_2 en el PD. Las series temporales analizadas aquí (1999-2019) mostraron que, en promedio, el PD se comporta como un área de equilibrio neto de CO_2 entre el mar y la atmósfera. La absorción de CO_2 ocurre en la mayor parte del PD incluyendo las regiones delimitadas por el FSA y el FP (R1-R3), las cuales sólo difieren en la magnitud del CO_2 capturado. Sin embargo, la intensa emisión de CO_2 que ocurre en R4 compensa la absorción de carbono en el resto de las regiones, lo que resulta en un FCO_2 cercano al equilibrio en todo el PD. El patrón espacial de los FCO_2 también revela que varios factores están interactuando en el intercambio de CO_2 entre el mar y la atmósfera.

Las discrepancias halladas en el balance global de carbono revelaron que la captación de CO_2 por el océano tridimensional impulsado por procesos de mesoescala y submesoescala, como el flujo producido por remolinos, puede generar flujos de carbono particulado comparables a los impulsados por el flujo gravitacional. Esta vía del carbono, denominada la "bomba de subducción de *eddy*" (Omand et al., 2015), es especialmente relevante en áreas con alta energía cinética turbulenta dentro del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas (Balwada et al., 2018; Llort et al., 2018; Uchida et al., 2020; Dove et al., 2022). En el PD, la energía cinética turbulenta se ve potenciada por meandros estacionarios, la interacción de masas de agua con la topografía del fondo marino y la inestabilidad baroclínica producida por el FSA y, principalmente, por el FP (Brady et al., 2021; Dove et al., 2022). De hecho, la magnitud de la energía cinética turbulenta alcanza su máximo entre el FSA y el FP (Koenig et al., 2016) y disminuye de oeste a este (Jersild y Ito, 2020) y al sur del FP en ~60° S (Volkov et

al., 2010; Watts et al., 2016). Observaciones de campo derivadas del Proyecto de Análisis de Datos Oceánicos Globales (GLODAP, por sus siglas en inglés; https://doi.org/10.5194/essd-14–5543-2022) y simulaciones de modelos revelaron que los fuertes gradientes físicos en el FSA y el FP evitan la mezcla de C_T entre regiones (Jersild y Ito, 2020), y así producen la magnitud globalmente homogénea de los FCO_2 entre los frentes observados en este estudio.

Las características específicas de la región contribuyen aún más a las diferencias en los FCO_2 entre los frentes. Por ejemplo, la región al norte del FSA (R1) está significativamente influenciada por la corriente de Cabo de Hornos y el escurrimiento continental. La corriente de Cabo de Hornos transporta una cantidad conspicua de agua de la CCA hacia el PD dentro de una franja estrecha de aproximadamente 150 km de ancho frente a la costa (Chaigneau y Pizarro, 2005), y tiene una gran amplitud térmica (Lamy et al., 2015) y alto contenido de nutrientes que estimula el crecimiento del fitoplancton (Paparazzo et al., 2016; Garzón-Cardona et al., 2016; 2023). Condiciones adicionales favorables para el crecimiento, es decir, aporte de hierro del escurrimiento continental y aumento en la TSM, fomentan la alta biomasa de fitoplancton en R1 (Klunder et al., 2014). La entrada de hierro dentro de R1 está asociada con el escurrimiento de aguas diluidas debido a las precipitaciones en el Pacífico Sudeste, el derretimiento de glaciares y el flujo de ríos a lo largo de la costa oeste de América del Sur (Acha et al., 2004; Hopkinson et al., 2007). Por lo tanto, la alta energía cinética turbulenta en R1 y R2 junto con la intensa interacción entre el continente y el mar que favorece la actividad biológica al norte del FSA (R1), probablemente constituyan las principales razones detrás del sumidero de carbono más fuerte dentro del PD. La intensa captura de CO_2 también fue reportada por Boutin et al. (2008) en la banda latitudinal correspondiente a R2 sobre los océanos Pacífico e Índico. Mientras que el valor de ΔpCO_2 reportado (-19 µatm) es más alto que el obtenido en este estudio (-2 ± 3 µatm), probablemente

como resultado de diferencias en las áreas seleccionadas, sugerimos que el flujo neto de carbono observado puede resultar de una compensación de CO_2 de la atmósfera al océano debido a un debilitamiento en la Circulación Meridional de Retorno Superior (DeVries et al., 2017). Esto es una consecuencia de una disminución en los vientos del oeste que se asocia con un aumento en el hundimiento de agua superficial en la región antártica (Landschützer et al., 2015; DeVries et al., 2017). Sin embargo, el valor cercano al equilibrio en la R2 podría ser explicado por la biocalcificación de cocolitosfóridos (Balch et al., 2011; 2016). Este proceso libera iones hidrógeno, lo que reduce el pH del agua de mar y, en consecuencia, eleva la pCO_2^{mar}. De este modo, la biocalcificación contrarrestaría parcialmente el efecto de absorción de CO_2 atmosférico mencionado anteriormente. A su vez, en el sur del PD (R4), los FCO_2 ocurren principalmente del mar hacia la atmósfera. Esto se atribuye a la surgencia del Agua Profunda Circumpolar Superior, que es la rama superior del Agua Profunda Circumpolar, que libera carbono envejecido que circuló durante escalas de tiempo centenarias (Marshall y Speer, 2012), y se traduce en el aumento de los valores de C_T hacia el límite antártico del PD (Jersild y Ito, 2020). La surgencia de aguas profundas y la posterior emisión de CO_2 contenido en el Agua Profunda Circumpolar Superior hacia la atmósfera ha sido atribuida al efecto de los intensos vientos del oeste que afectan las aguas antárticas al sur del FP (p. ej., Le Quéré et al., 2007; Lovenduski et al., 2008). Sin embargo, en momentos del año en que la surgencia estimula la productividad biológica, este flujo se invierte y la zona pasa a funcionar como sumidero de CO_2.

Como términos generales, nuestros resultados indican que el PD absorbe CO_2 durante el verano austral y libera CO_2 en el invierno austral, y la transición entre ambos regímenes ocurre en el otoño y la primavera australes. Este patrón es impulsado principalmente por los FCO_2 en las regiones R1, R2 y R3, que actúan como un sumidero de CO_2 durante la mayor parte del año, invirtiendo su flujo de carbono en el invierno austral. En estas regiones, la

pCO_2^{mar} alcanza su punto máximo durante finales de invierno, probablemente debido a la mezcla convectiva de los primeros 400 m y se alterna con valores mínimos de la pCO_2^{mar} durante finales de primavera y principios de verano debido a la estabilización de la columna de agua y la intensa productividad biológica. Nuestros resultados para todo el área del PD en su conjunto, fueron consistentes con los observados por Munro et al. (2015a,b) para el período 2002–2015, aunque cabe señalar que ambos estudios se basan en datos de SOCAT, por lo que no se trata de comparaciones completamente independientes. Asimismo, se observó coherencia con los patrones reportados por Takahashi et al. (2012) a partir de mediciones de la pCO_2^{mar} realizadas entre 1960 y 2011. Sin embargo, los datos analizados en este estudio no coincidieron con los reportados por Xu et al. (2016), quienes utilizaron relaciones empíricas y revelaron que las aguas subantárticas y antárticas (al sur de 50° S considerando los sectores del Atlántico, Pacífico e Índico) actuaban como fuente de CO_2 (6,7 ± 3,0 mmol m^{-2} d^{-1}) en noviembre de 2009 en lugar de un sumidero como indican nuestros resultados para todo el PD (-2,7 ± 2,5 mmol m^{-2} d^{-1}).

La región R4 mostró un patrón estacional opuesto ya que actuó como una zona de intensa emisión de CO_2 durante todo el año, con excepción de los meses de verano austral. La mayor parte de R4 es una zona de hielo estacional (Fig. A.3) donde la pCO_2^{mar} es baja durante el otoño austral debido a la intensa actividad biológica durante la temporada previa (Tozawa et al., 2022). Al mismo tiempo, se forma una capa de mezcla bajo el hielo a medida que se desarrolla el estrato superficial de hielo marino. La concentración de CO_2 y nutrientes aumenta progresivamente a medida que las aguas profundas se difunden en la capa de mezcla a lo largo del año, pero la utilización fotosintética de CO_2 es lenta debido a la baja disponibilidad de luz en invierno y a la cobertura de hielo y nieve (Lizotte, 2001; Arrigo y Thomas, 2004). Por lo tanto, durante el invierno y principios de la primavera, la pCO_2^{mar} debajo del hielo supera a la pCO_2^{atm}, y el CO_2 se libera a la atmósfera cuando el hielo se retira

y el agua queda expuesta al aire. En primavera, el hielo marino se derrite y el fitoplancton comienza a desarrollarse gracias a la acumulación de nutrientes durante el invierno (Bakker et al., 2008; Freeman et al., 2019). La actividad biológica se ve impulsada aún más por la entrada de aguas de deshielo a finales de la primavera y el verano, lo que se traduce en una fuerte absorción de CO_2 (Álvarez et al., 2002; Kerr et al., 2018; Brown et al., 2019; Monteiro et al., 2020). Por otro lado, la intensa emisión en los meses restantes puede explicarse por la surgencia de aguas profundas ricas en CO_2 envejecido (Takahashi et al., 2012; Henley et al., 2020). Por lo tanto, la transición de fuente a sumidero de CO_2 ocurre cuando la cobertura de hielo marino retrocede en primavera. Un patrón estacional similar durante el final del verano austral se observó en dos regiones adyacentes dentro de R4, el Mar de Bellingshausen y el Mar de la Flota (Costa et al., 2020). Se informaron valores medios negativos para estas áreas, registrando -17,8 mmol m^{-2} d^{-1} en el Mar de Bellingshausen y -23,6 mmol mmol m^{-2} d^{-1} en el Mar de la Flota. Además, nuestros resultados son coherentes con los documentados por Álvarez et al. (2002), quienes informaron que el Estrecho de Gerlache actuó como un sumidero de CO_2 atmosférico (-9,6 ± 11,3 mmol m^{-2} d^{-1}) durante los veranos de 1995-1996, principalmente asociado con el florecimiento de diatomeas. Sin embargo, Kerr et al. (2017) encontraron valores de 16,7 ± 14,9 mmol m^{-2} d^{-1} en el Estrecho de Gerlache para febrero de 2015, indicando que la región podría eventualmente actuar como fuente de CO_2 en ciertos momentos del verano. Es importante mencionar que los autores reportaron temperaturas 0,5 °C más altas que las de Álvarez et al. (2002). Por lo tanto, los hallazgos de Álvarez et al. (2002) y nuestro estudio contrastan con los de Kerr et al. (2017) probablemente debido a condiciones ambientales particulares en el período analizado en cada caso. Para un rango de latitudes similar (60-66° S) pero en la zona oriental, Tozawa et al. (2022) informaron valores de FCO_2 que varían entre -92,1 y 10,6 mmol m^{-2} d^{-1} y un valor medio de FCO_2 de -8,3 ± 12,7 mmol m^{-2} d^{-1}, basado en datos *in situ* obtenidos en el verano de 2019 en una zona de hielo

estacional. Además, Padin et al. (2010) documentaron un flujo débil de CO_2 hacia la atmósfera (0,1 ± 0,3 mmol m^{-2} d^{-1}) en el norte del Mar de la Flota a ~62,5° S, durante noviembre de 2007 y 2008. La alta variabilidad de los valores de los FCO_2 informados en diferentes áreas dentro del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas evidencia que el intercambio observado de CO_2 entre el mar y la atmósfera resulta de la interacción de fenómenos locales como la oscilación térmica, la cobertura de hielo, la profundidad de la capa de mezcla y la actividad biológica.

Si bien los FCO_2 mostraron un patrón espacial principalmente representado por la posición de los frentes, la dominancia de ET *versus* EnoT mostró una mayor variabilidad en el eje longitudinal. La razón por la que los FCO_2 no siguen este patrón podría estar relacionada con la inclusión de la velocidad del viento en su estimación, ya que su influencia podría enmascarar cualquier patrón longitudinal en los FCO_2. El ET fue relevante en el margen oeste del PD influenciado por el océano Pacífico durante los meses cálidos, mientras que el EnoT dominó sobre un área más grande en el centro y en el margen Atlántico, es decir, al este del PD. El desplazamiento longitudinal entre la dominancia del ET a una región dominado por el EnoT coincide con el adelgazamiento de la capa convectiva y una disminución en la temperatura del agua, la energía cinética turbulenta y el flujo de calor generado por los remolinos de mesoescala hacia el centro-este del PD (Ferrari et al., 2013; Jersild y Ito, 2020). Por otro lado, solo el EnoT mostró diferencias significativas en el eje latitudinal, mientras que los valores de ET fueron similares a lo largo de los márgenes continentales del PD (R1 = 40 μatm, R4 = 45 μatm). El débil gradiente latitudinal en la magnitud del ET en la pCO_2^{mar} observado en este estudio se asocia con los rangos de TSM. A medida que la amplitud estacional de la TSM disminuye hacia latitudes más altas, el efecto de la TSM en la pCO_2^{mar} también disminuye, por lo tanto, la TSM tiene una influencia menor en la pCO_2^{mar} en regiones polares y subpolares que en latitudes bajas (Takahashi et al., 2014; Ito et al., 2018) y medias

(Bianchi et al., 2005; Kahl et al., 2017). De hecho, en un estudio a nivel de cuenca oceánica realizado en el sur del Pacífico, los regímenes de la pCO_2^{mar} pasaron de ser impulsados térmicamente a ser impulsados no térmicamente al sur de ~45° S (Prend et al., 2022). Por lo tanto, se espera que la amplitud del ET sea débil al sur de Tierra del Fuego. El régimen no térmico de la pCO_2^{mar} fue similar al norte del FSCCA y aumentó notablemente en R4. La investigación de Munro et al., (2015b) mostró que el EnoT es similar entre R1 (55 µatm) y R4 (70 µatm). Las discrepancias entre Munro et al., (2015b) y el presente trabajo podrían estar relacionadas con el hecho de que en este estudio se incluyeron mediciones costeras en el cálculo de los regímenes de la pCO_2^{mar}. Si bien en Munro et al., (2015b) dividieron al PD en 4 regiones como se realizó en el presente trabajo, aquí utilizamos las posiciones climatológicas de los tres principales frentes marinos como criterio para delimitar las regiones y considerando que los frentes no son estáticos, es decir, que varían espacial y temporalmente. Otro factor importante es que en este trabajo se analizó un período de tiempo más largo para estudiar la climatología (21 años) en comparación con el período de 9 años analizado por Munro et al. (2015b).

A diferencia del ET que es impulsado únicamente por la temperatura, el EnoT incluye múltiples factores de la pCO_2^{mar} asociados principalmente con la concentración del C_T y la alcalinidad total que están relacionados con la productividad biológica en las aguas superficiales (Takahashi et al., 2002; Sigman y Hain, 2012; Landschützer et al., 2013). Es por ello que los valores de Cla se emplean frecuentemente como un proxy de EnoT (Takahashi et al., 2002). Nuestra investigación revela que la Cla por sí sola no parece modular el EnoT en el PD (Fig. 2.8). Mientras que en R4 la concentración de Cla mostró una concentración similar a la de R1, su amplitud estacional fue más amplia, con una concentración mínima de fitoplancton en el invierno austral y máxima en el verano austral (Fig. 2.4 y Tabla A.1). Este patrón anual particular es probablemente el resultado de condiciones de luz limitantes debido

a la oscuridad del invierno y a la cobertura de hielo y nieve (Mitchell et al., 1991; Moore y Abbott, 2000; Lizotte, 2001; Arrigo y Thomas, 2004; Arrigo et al., 2008). La alta productividad en verano consume el CO_2 del agua de mar, y a medida que progresa el verano, la productividad biológica comienza a disminuir junto con el aumento de la pCO_2^{mar}. De hecho, el valor de los FCO_2 mínimo (máximo) coincide con el máximo (mínimo) de Cla en verano (invierno). Por lo tanto, la mayor magnitud del EnoT sobre la pCO_2^{mar} observada en R4 y su patrón estacional pueden ser el resultado del efecto conjunto de la intensa surgencia de aguas ricas en C_T junto con el pulso estival de la actividad biológica (Jersild y Ito, 2020). En contraste, la productividad biológica en R2 y R3 fue extremadamente baja, lo cual también fue reportado en estudios previos (Brzezinski et al., 2005; Leblanc et al., 2005; Smith et al., 2008). Estas áreas han sido consideradas como regiones de alto contenido de nutrientes y baja Cla (HNLC, por sus siglas en inglés), y esta baja productividad primaria ha sido atribuida a la presencia de aguas de la CCA con bajo contenido de hierro y a la profundidad de la capa de mezcla (Martin et al., 1990; Mitchell et al., 1991; Holm-Hansen et al., 1994; Hopkinson et al., 2007; Demidov et al., 2010, 2011). Por lo tanto, la distribución de masas de agua y las fuentes locales de recursos limitantes para el fitoplancton (es decir, macronutrientes y hierro) son factores fundamentales que modulan la productividad primaria en el PD y la magnitud del EnoT sobre la pCO_2^{mar}.

Aunque nuestros resultados indican que en promedio el PD actúa como una zona de equilibrio de CO_2, con una amplia variabilidad espacial ($-2,6 \pm 7,5$ Tg C año^{-1}), otros autores han documentado que la captura de CO_2 en el PD está aumentando desde el 2002 (Munro et al., 2015a; Fay et al., 2018; Yun et al., 2022). Por lo tanto, resulta necesario desarrollar un análisis interanual de los FCO_2 para comprender el papel del PD en el sistema de CO_2 del océano regional. Este análisis se abordará en el capítulo siguiente.

2.5. Conclusiones

Basándonos en datos derivados de la base de datos SOCAT, obtuvimos y analizamos medias climatológicas mensuales, estacionales y anuales de los FCO_2 para el período 1999-2019 en el PD asociado con los principales frentes marinos del área (FSA, FP y FSCCA). La posición de estos frentes fue utilizada para delimitar cuatro dominios: R1: al norte del FSA, R2: FSA-FP, R3: FP-FSCCA y R4: al sur del FSCCA. Los resultados más relevantes indican que:

- El FSCCA establece dos regímenes contrastantes en los FCO_2 a ambos lados del frente, mientras que se observó poca o ninguna variación significativa de los FCO_2 a ambos lados del FSA y del FP.

- En la región al norte del FSA (R1) hay una mayor absorción de CO_2 por el océano en primavera/verano que en otoño/invierno. Esto podría estar asociado con una mayor productividad biológica en primavera/verano en comparación con el otoño/invierno.

- La región entre el FSA y el FP (R2) se comportó como una zona de equilibrio de CO_2 durante la mayor parte del año, excepto en el invierno austral. Este equilibrio podría deberse a la biocalcificación de cocolitofóridos que aportan iones hidrógeno, disminuyendo el pH del agua de mar y, consecuentemente, elevando los niveles de la pCO_2^{mar}. A su vez, la presencia de remolinos altamente energéticos que facilitan la captura de carbono a través de la bomba de subducción de *eddy* en esta región compensa el efecto de desgasificación dado por la biocalcificación de cocolitofóridos haciendo que la zona se comporte como un equilibrio neto de CO_2 entre el mar y la atmósfera.

- La región entre el FP y el FSCCA (R3) actuó como un sumidero de CO_2 durante la mayor parte del año, excepto para los meses de agosto y septiembre, donde actuó como una fuente de CO_2. Esto podría estar asociado con remolinos altamente energéticos que facilitan la captura de carbono a través de la bomba de subducción de *eddy*

- La región al sur del FSCCA (R4) se comportó como un fuerte sumidero de CO_2 en primavera tardía y verano austral (en el rango de -3,9 a -0,9 mmol m^{-2} d^{-1}) probablemente debido a la asimilación biológica de carbono. La región funcionó como una fuente considerable de CO_2 durante el resto del año (otoño: 6 ± 7 µatm, invierno: 34 ± 6 µatm y primavera: 9 ± 12 µatm), cuando los FCO_2 están dominados por la surgencia de aguas ricas en carbono envejecido.

- La absorción media anual de CO_2 es mayor en R1 que en R2 (-1,3 ± 1,0 mmol m^{-2} d^{-1} *versus* -0,3 ± 1.0 mmol m^{-2} d^{-1}) pero menor que en R3 (-1,4 ± 1,5 mmol m^{-2} d^{-1}). En R4 el signo se invierte, por lo que constituye un área de emisión de CO_2 (1,4 ± 3,2 mmol m^{-2} d^{-1}). En promedio, el PD actúa como una zona de equilibrio neto de CO_2, pero con una amplia variabilidad espacial (-0,4 ± 1,5 mmol m^{-2} d^{-1}).

- El EnoT domina la variabilidad de la pCO_2^{mar} en el PD, con R1, R2 y R3 mostrando una dominancia comparativamente menos intensa que en R4. La dominancia del EnoT por sobre el ET en el PD varió principalmente en el eje longitudinal. La prevalencia del EnoT en influir sobre la pCO_2^{mar} coincide con la reducción de la profundidad de la capa de mezcla y la energía cinética turbulenta.

- La diferencia media anual entre el ET y el EnoT sobre la pCO_2^{mar} (ΔA) fue negativa, lo que indica que los procesos biofísicos como la utilización biológica neta de CO_2, el transporte vertical y lateral y el intercambio de CO_2 entre el mar y la atmósfera son los procesos que dominan e impulsan los FCO_2 en el PD.

Aunque este estudio mostró que los FCO_2 en el PD se encuentran cercanos al equilibrio, el ritmo actual de las tendencias climáticas en las regiones polares subraya la necesidad de reconocer las tendencias interanuales tanto en la absorción como en la emisión de CO_2 en esta área, así como comprender el destino del carbono una vez asimilado dentro del PD.

Capítulo 3: Variabilidad interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake

A ser enviado

Este capítulo está enfocado en el estudio de la variabilidad interanual del intercambio de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake. El objetivo principal es comprender los patrones característicos de la variabilidad interanual los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera y los forzantes físicos, biogeoquímicos y climáticos que la modulan.

Resumen

La variabilidad interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) responde a señales climáticas y al balance de emisiones de CO_2 antropogénico, sin embargo, parte de esta variabilidad está modulada localmente por procesos físicos y biogeoquímicos. Para comprender cuales son los patrones característicos de variabilidad de los FCO_2 y para evaluar el efecto de sus forzantes de relevancia global, regional y local, se realizó un análisis de funciones ortogonales empíricas (EOF, por sus siglas en inglés) y de Modelos de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés), respectivamente. Al descomponer la variabilidad de los FCO_2 en sus tres modos dominantes, se observó que el índice del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés) ejerció un efecto significativo en dichos modos. En los dos primeros modos, el efecto del SAM se manifestó a través de la temperatura superficial del mar, mientras que, en el tercer modo, el viento adquirió un papel predominante. Durante la fase positiva del SAM, la intensificación de los vientos del oeste favoreció la absorción de CO_2, probablemente debido a un aumento en la actividad biológica impulsado por la intensificación de la surgencia al sur del frente polar (FP). El índice del ENSO no tuvo un efecto significativo sobre los FCO_2. Sin embargo, cuando las anomalías

positivas de ENSO coinciden con las anomalías positivas del SAM, el efecto del SAM sobre los FCO_2 se intensifica. Esto se manifiesta a través del fortalecimiento de los vientos del oeste y el aumento de la productividad biológica, lo que genera eventos de máxima absorción de CO_2. Este efecto emerge al sur del FP durante la temporada productiva, cuando las condiciones de surgencia favorecen una mayor asimilación biológica de CO_2 atmosférico, compensando así la emisión de CO_2 generada por la surgencia de carbono inorgánico disuelto, que predomina fuera de este período. Es decir, aunque la variabilidad interanual de los FCO_2 está influenciada por señales climáticas, su impacto depende de la sincronización temporal con los procesos locales.

3.1. Introducción

Las aguas subantárticas y antárticas, al sur de 50° S considerando los sectores de los océanos Atlántico, Pacífico e Índico, desempeñan un papel fundamental en el balance global del carbono, ya que absorben aproximadamente la mitad del CO_2 antropogénico emitido a la atmósfera (~2,9 ± 0,4 Pg C $año^{-1}$; Friedlingstein et al., 2025). Sin embargo, las proyecciones sobre cómo esta región responderá a los distintos escenarios futuros de emisiones de CO_2 siguen presentando una alta incertidumbre debido a la compleja variabilidad espacial y temporal de sus procesos biogeoquímicos. Esta incertidumbre impacta directamente en la estimación del sumidero global de carbono oceánico (Gruber et al., 2019). Dentro del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas, el PD es una región clave que abarca tanto áreas de absorción como de emisión de CO_2 (Arbilla et al., 2024), además de concentrar un gran número de observaciones debido a su ubicación estratégica entre el archipiélago de Tierra del Fuego y el norte de la Península Antártica. Esta extensa cobertura de datos ha permitido identificar patrones espacio-temporales en la dinámica del carbono (Fay et al., 2014; Munro et al., 2015; Song et al., 2016; Arbilla et al., 2024).

En la escala espacial, el flujo de carbono en el PD está influenciado por la presencia de tres frentes marinos (el FSA, el FP y el FSCCA) así como por procesos de mesoescala y surgencia (Jones et al., 2017; Patel et al., 2020; Dove et al., 2022, Arbilla et al., 2024). En las regiones más oceánicas, los FCO_2 presentan una marcada heterogeneidad espacial, determinada principalmente por remolinos de alta energía (Jersild y Ito, 2020). Al norte del FSA, la dinámica del carbono se ve modulada por una mayor productividad biológica, particularmente durante la primavera y el verano (Arbilla et al., 2024). Por otro lado, en la región costera más austral, la surgencia desempeña un papel crucial al favorecer una intensa absorción de CO_2 en la época productiva debido al suministro de aguas profundas ricas en nutrientes (Alvarez et al., 2002; Kerr et al., 2018; Brown et al., 2019; Monteiro et al., 2020). Sin embargo, este mismo proceso también genera una fuerte emisión de CO_2, ya que transporta carbono inorgánico disuelto envejecido hacia la superficie (Mikaloff Fletcher et al., 2007; Lovenduski et al., 2007, 2008; Steele et al., 2010; McKinley et al., 2017; Williams et al., 2018).

En la escala temporal, la variabilidad de los FCO_2 está menos documentada, en gran parte debido a la escasez de observaciones durante la temporada fría. A nivel anual, los datos recopilados en la base de datos del Atlas de CO_2 en el Océano Superficial (SOCAT, por sus siglas en inglés) han permitido identificar que los patrones estacionales responden principalmente a factores locales como la disponibilidad de nutrientes, la actividad biológica y la cobertura de hielo. Sin embargo, la variabilidad interanual de los FCO_2 aún no ha sido caracterizada en detalle.

La variabilidad interanual de los FCO_2 en las aguas subantárticas y antárticas está influenciada principalmente por el Modo Anular Austral (SAM, por sus siglas en inglés; Mayot et al., 2023), el principal patrón climático de la región (Thompson y Wallace, 2000). Su fase positiva se asocia con un fortalecimiento de los vientos del oeste hacia los polos, mientras que su fase negativa implica un debilitamiento hacia el ecuador. Este fenómeno

impacta sobre la circulación oceánica, la temperatura superficial, la concentración de hielo marino (Sen Gupta y England, 2006) y la productividad biológica (Lovenduski y Gruber, 2005), además de influir en las precipitaciones en las altas latitudes del hemisferio sur (Hendon et al., 2007). Los modelos sugieren que el SAM explica hasta el 40% de la variabilidad interanual de los FCO_2 en las aguas subantárticas y antárticas (Lenton y Matear, 2007). Durante su fase positiva, el aumento de los vientos intensifica la surgencia de carbono profundo, reduciendo la capacidad del océano para absorber CO_2 atmosférico (Lenton y Matear, 2007; Xue et al., 2018). Este efecto es especialmente relevante en las latitudes más altas, al sur del FP (Borges et al., 2008; Lovenduski et al., 2015). En las últimas décadas, el SAM ha mostrado una tendencia positiva persistente (Gillett y Thompson, 2003), atribuida a factores antropogénicos como el agotamiento del ozono estratosférico y el aumento de los gases de efecto invernadero (Cai y Cowan, 2007). Sin embargo, aunque en la década de 1990 se reportó una disminución en la absorción de CO_2 en la región debido a vientos más intensos, en años recientes la tendencia no ha sido tan clara (Lenton et al., 2012; Ritter et al., 2017; Gregor et al., 2018; Keppler y Landschützer, 2019).

Otro factor clave en la variabilidad climática es El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés), un índice que mide las fluctuaciones de presión en el Pacífico tropical y está vinculado a cambios en la dinámica oceánica (e.g., propiedades biogeoquímicas y TSM) y en la circulación atmosférica global (Feely et al., 2002; Jabaud-Jan et al., 2004). Si bien se ha documentado una fuerte correlación negativa entre el ENSO y los FCO_2 en el Pacífico tropical (e.g., Feely et al., 2006), su efecto en latitudes altas es más complejo, ya que la propagación del impacto desde los trópicos hacia los polos varía en tiempo e intensidad (Das et al., 2022). Asimismo, los procesos estacionales pueden modular la respuesta interanual de los FCO_2 a las señales climáticas como el SAM o el ENSO a nivel local (Rustogi et al., 2023), lo cual dificulta la predicción del efecto de dichas señales en el balance global de carbono.

En este estudio, analizamos la influencia del SAM y ENSO en la variabilidad interanual de los FCO_2 y los mecanismos que la modulan a través de cambios en la TSM, el viento y la Cla en el PD. Para asegurar la robustez del análisis, utilizamos una base de datos confiable tanto en la escala temporal como espacial, ya que la dinámica de los FCO_2 en el PD está fuertemente influenciada por procesos locales. Dado que las observaciones de los FCO_2 son dispersas, utilizamos el producto de datos Global de Carbono Oceánico Superficial (GCOS) del Servicio de Monitoreo del Ambiente Marino de Copernicus (CMEMS, por sus siglas en inglés) para el periodo 1999-2019. GCOS proporciona estimaciones globales de la fugacidad de CO_2 (fCO_2) en la superficie del océano. Está basado en una red neuronal que combina observaciones recopiladas (como las de SOCAT) con variables físico-químicas del océano y la atmósfera, permitiendo monitorear y cuantificar el flujo de carbono mar-atmósfera a escala global y temporal. A partir de este producto, identificamos que los tres principales modos de variabilidad de los FCO_2 en el PD responden al índice SAM a través de su efecto sobre la TSM y la componente zonal del viento. Este patrón fue coherente con lo observado en otras regiones del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas, lo que resalta el rol de esta región para comprender las respuestas del océano a la variabilidad climática de mayor escala. En su fase positiva, el SAM suele inducir a una intensificación de la surgencia al sur del FP lo que típicamente estaría generando un aumento en la emisión de CO_2. Sin embargo, nuestros resultados revelan que, en este contexto, se observa un aumento en la absorción de CO_2, especialmente cuando los eventos positivos del SAM se amplifican en coincidencia con señales positivas del ENSO.

3.2. Datos y metodología

3.2.1. Datos reconstituidos de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Con el objetivo de estudiar la variabilidad de los FCO_2 asociada a las señales climáticas de

relevancia regional, se utilizó el producto GCOS del CMEMS para el periodo 1999-2019. Este producto contiene los FCO_2 con una resolución temporal mensual y espacial de 1° x 1° (último acceso: 31/01/2023) y se obtiene mediante un enfoque basado en una red neuronal de alimentación directa basada en ensamblaje que mapea datos *in situ* para la fugacidad de CO_2 (fCO_2) en la superficie del océano de la base de datos SOCAT (Bakker et al., 2016, https://www.socat.info/). Los campos de los FCO_2 se calculan a partir del gradiente de presión parcial de CO_2 mar-atmósfera (ΔpCO_2) y la dependencia de la velocidad del viento según Wanninkhof (2014). CMEMS utilizó dos tercios de los datos de SOCATv2023 para entrenar el método y el resto para validación (https://doi.org/10.48670/moi-00047).

3.2.2. Datos de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera *in situ*

Para validar el producto GCOS en el PD, utilizamos la base de datos SOCAT para el periodo 1999-2019. Si bien SOCAT no constituye una fuente de datos independiente, dado que el producto se deriva de una red neuronal entrenada con información de SOCAT y otras variables oceánicas y atmosféricas, esta elección no representa una limitación. En ausencia de fuentes externas, se trata de una validación de razonabilidad, una práctica aceptada cuando no existen alternativas disponibles para la verificación. La densidad de datos de FCO_2 de SOCAT para el periodo de estudio que fueron confrontados con los FCO_2 del producto para su validación fue de 318.415 observaciones en superficie (ver sección 2.2.1). El cálculo de los FCO_2 *in situ* se realizó como se describió en la sección 2.2.3, y utilizando datos de viento del reanalisis ERA5 (https://cds.climate.copernicus.eu/#!/home), disponibles a intervalos de 6 horas y con una resolución espacial de 0,25°. Este mismo producto de viento es el utilizado en GCOS (Chau et al., 2024).

3.2.3. Determinación de frentes marinos

Para determinar la posición media (1999-2019) de los frentes más relevantes dentro del PD (FSA, FP y FSCCA), se utilizó el producto diario de Topografía Dinámica Absoluta (TDA) satelital (ver sección 2.2.1) siguiendo a Chapman et al. (2020) y Arbilla et al. (2024) (Anexo A).

3.2.4. Obtención de variables predictoras de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Con el objetivo de identificar y comprender los principales factores físicos y biogeoquímicos que modulan la variabilidad interanual de los FCO_2 en el PD, se seleccionaron una serie de variables climáticas y oceanográficas que fueron elegidas por su potencial influencia en la dinámica del intercambio de CO_2 mar-atmósfera. A continuación, se describen las fuentes de datos utilizadas.

3.2.4.1. Indices de variabilidad climática

El índice SAM se obtuvo del sitio web del British Antarctic Survey (http://www.nerc-bas.ac.uk/icd/gjma/sam.html), que se basa en las diferencias entre los promedios zonales mensuales normalizados de las observaciones de presión a nivel del mar (PNM) en 40° S y 65° S (Marshall, 2003). El índice ENSO utilizado es el índice bivariable, denominado BEST, que se obtuvo del Physical Sciences Laboratory (https://psl.noaa.gov/data/correlation/censo.data). Este índice se calcula combinando una serie temporal estandarizada del índice de oscilación sur (diferencia de PNM entre Tahití y Darwin) y una serie temporal estandarizada de la TSM en la región Niño 3.4 (5° N-5° S, 120-170° O).

La Figura B.1 presenta las series temporales de los índices SAM y ENSO previamente procesadas. El procesamiento consistió en eliminar el ciclo anual restando la señal climatológica. Posteriormente, con el fin de eliminar la influencia de la variabilidad menor al

año, se aplicó un filtro pasa bajo de 18 meses, con un filtro de cuarto orden y una frecuencia de corte seleccionada de 1/18 meses. Finalmente, se removió la tendencia lineal de 21 años para centrar el análisis en las variaciones interanuales y más allá de los efectos de la variabilidad a largo plazo.

3.2.4.2. Temperatura Superficial del Mar

Se utilizaron datos de TSM de la base Optimally Interpolation SST Version 2 (OISSTv2), con resolución temporal diaria y espacial de 0,25° x 0,25° (Reynolds et al., 2007). Este producto se basa en mediciones de sensores infrarrojos (AVHRR) a bordo de satélites polares dispuestos por la NOAA y asimila datos *in situ* obtenidos en tiempo real a través del Sistema Global de Telecomunicaciones (GTS). Los datos están disponibles en el sitio http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded.

3.2.4.3. Viento

Se utilizaron datos de las componentes zonal (u) y meridional (v) del viento superficial, disponibles en intervalos de 6 horas y con una resolución espacial de 0,25° obtenidos del reanálisis ERA5 (Hersbach et al., 2023; https://doi.org/10.24381/cds.adbb2d47).

3.2.4.4. Clorofila-a superficial

Se utilizaron datos de Cla superficial obtenidos de ESA OC-CCI (Sathyendranath et al., 2021; https://dx.doi.org/10.5285/1dbe7a109c0244aaad713e078fd3059a). Ver sección 2.2.1.

3.2.4.5. Presión a Nivel del Mar

Con el fin de analizar la circulación de la atmósfera asociada al SAM en la región del PD e inferir efectos de las fases positiva y negativa del SAM en los patrones del viento, se

utilizaron datos de la PNM provenientes del reanálisis ERA5 (https://cds.climate.copernicus.eu/datasets/reanalysis-era5-single-levels-monthly-means?tab=overview) para el período 1999-2019. El producto de PNM está disponible con una resolución temporal mensual y espacial de 0,25° x 0,25°.

3.2.5. Análisis de la variabilidad espacio-temporal de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera y sus variables predictoras

Las metodologías descritas en las siguientes subsecciones fueron aplicadas a las variables previamente procesadas. El procesamiento se realizó en las series para destacar las oscilaciones mayores al año y consistió en la eliminación del ciclo anual mediante la resta de la señal climatológica. Posteriormente, con el fin de suavizar las fluctuaciones de alta frecuencia, se aplicó un filtro pasa bajo de cuarto orden con una frecuencia de corte de 1/18 meses. Finalmente, se eliminó la tendencia lineal de 21 años para obtener una serie libre de efectos de largo plazo. El procesamiento es análogo al descrito para los índices SAM y ENSO.

3.2.5.1. Funciones Ortogonales Empíricas

Para analizar los modos dominantes de variabilidad interanual de los FCO_2 y de las variables clave que podrían estar asociadas a su dinámica como la TSM, Cla, y las componentes zonal y meridional del viento, se utilizó el método de Funciones Ortogonales Empíricas (EOF, por sus siglas en inglés; Preisendorfer, 1998). Este método es una técnica estadística que descompone un conjunto de datos en una serie de modos ortogonales que representan las estructuras espaciales predominantes y sus respectivas variaciones temporales. Es una metodología útil que facilita la identificación de patrones recurrentes, como por ejemplo la estructura típica de El Niño en la TSM en el océano Pacifico (por ejemplo, Hannachi et al.,

2007). Para la selección de la cantidad de modos a analizar, se optó por retener los tres primeros EOFs (EOF1, EOF2 y EOF3) y sus series temporales asociadas, conocidas como Componentes Principales (PCs, por sus siglas en inglés), que típicamente explicaron al menos el 70% de la varianza. Para analizar el patrón espacial de los principales modos de variabilidad, se graficó el mapa de la distribución espacial de la correlación de cada serie de tiempo asociada a los EOFs (es decir, PCs) con el valor observado de la variable en cuestión.

El método de EOF se implementó utilizando la librería eofs de Python (https://openresearchsoftware.metajnl.com/articles/10.5334/jors.122), que proporciona herramientas para calcular y visualizar las EOFs y sus PCs. Esta librería facilita la descomposición de las series temporales y permite calcular las varianzas explicadas por cada modo, así como la correlación espacial entre las PCs y las variables observadas.

3.2.5.2. Análisis espectral: Periodograma y Wavelet

Con el fin de analizar las características espectrales de las series temporales asociadas a los EOFs y disminuir el ruido asociado a los espectros de potencia generados mediante transformadas de Fourier en EOFs, se empleó el estimador de Welch (1967) para estimar la densidad espectral en el dominio de frecuencias. El proceso consiste en dividir la señal a analizar en segmentos más pequeños que se solapan parcialmente, lo que contribuye a una estimación más precisa.

Para identificar la periodicidad de la energía de la señal de las series temporales de los modos dominantes de los FCO_2 y de los índices SAM y ENSO, se utilizó el análisis de transformada de wavelet. Usamos la función Morlet como wavelet madre, debido a su buena resolución en el dominio temporal y frecuencial, lo que nos permitió identificar las diferentes frecuencias de variación y revelar cómo cambian con el tiempo (Mallat, 1999). La escala elegida para la transformada de wavelet varió entre 2 meses (2 por resolución temporal de 1 mes) y 120

meses (el ciclo completo más largo que se puede observar en la serie de 21 años), con un espaciado entre escalas discretas de 1/12. Para evaluar la significancia de la potencia wavelet obtenida, se aplicó una prueba de significancia de acuerdo con un nivel de confianza del 95%. Esto permitió identificar las áreas de la serie temporal donde la potencia de la señal excede los niveles de ruido rojo y donde los patrones detectados podrían considerarse estadísticamente significativos. Además, se incluyó la zona de influencia, en forma de cono, que indica las regiones en las que los resultados de la transformada wavelet pueden verse afectados por los bordes de la serie temporal. Los resultados del análisis de wavelet se informan como valores de energía en la escala logarítmica en base 2. El análisis de wavelets se implementó utilizando la librería pycwt (https://github.com/regeir/pycwt), que proporciona herramientas para realizar la transformada wavelet continua y calcular la significancia de los resultados.

3.2.5.3. Evaluación de la influencia de variables predictoras en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Para evaluar el efecto de las variables predictoras y sus covariaciones sobre los FCO_2, utilizamos Modelos de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés). Este método es utilizado para detectar efectos mediadores de las variables predictoras, permitiendo evaluar múltiples interacciones subyacentes a las observaciones (Grace, 2006). A diferencia de otros enfoques estadísticos, SEM no se limita al análisis de correlaciones observadas, sino que se basa en un marco teórico que define explícitamente las conexiones causales hipotéticas entre variables. El primer paso consiste en traducir la teoría que se desprende del conocimiento del sistema en un esquema de relaciones causales explícitas o matriz de interacciones. Por tanto, SEM es tanto un método estadístico como una herramienta conceptual para representar procesos naturales. Este enfoque facilita el análisis de efectos mediadores, es decir, cómo una

variable puede influir sobre otra a través de una tercera variable intermedia. El modelo genera coeficientes de trayectoria, que representan el efecto esperado sobre una variable de respuesta si se modifica otra variable mientras se mantienen constantes las demás. Dichos coeficientes se expresan en unidades de desviación estándar, lo que permite comparar la magnitud relativa de los efectos entre distintas variables del modelo.

Cada ecuación del modelo representa una relación causal postulada entre variables, con coeficientes que cuantifican el efecto de los predictores sobre las variables respuesta. El conjunto de estas ecuaciones define completamente el modelo estructural, que luego será evaluado frente a los datos observados. Por ejemplo, si se modela cómo el índice SAM afecta a los FCO_2 a través de la TSM y el viento zonal, las ecuaciones serían:

1. $TSM = \beta 1 \cdot SAM + \varepsilon 1$
2. $\text{Viento zonal} = \beta 2 \cdot SAM + \varepsilon 2$
3. $FCO_2 = \beta 3 \cdot TSM + \beta 4 \cdot \text{Viento zonal} + \varepsilon 3$

donde βi es el coeficiente de trayectoria (efectos directos), y εi es el término de error (varianza no explicada por el modelo).

Por lo general, SEM asume relaciones lineales y aditivas entre variables y distribuciones normales. Sin embargo, los enfoques bayesianos permiten explorar relaciones funcionales más flexibles (lineales, polinomiales, etc.) y estimar variables latentes, aunque no son adecuados para modelos con relaciones recursivas. Los parámetros del modelo pueden estimarse de forma global, basándose en encontrar la mejor correspondencia entre la matriz de covarianza teórica del modelo y la matriz observada a partir de los datos. Esta comparación se realiza mediante funciones de ajuste (como el log-likelihood ratio).

En este caso, comenzamos por construir la matriz de interacciones o modelo teórico clasificando las variables predictoras desde la escala global hasta la regional y local,

asumiendo relaciones causales. Las variables predictoras seleccionadas fueron los índices SAM y ENSO (variables globales), la TSM, las componentes zonal y meridional del viento (variables regionales) y la Cla (variable local). Las variables respuesta seleccionadas fueron las series temporales asociadas a los tres primeros modos de variabilidad de los FCO_2 (PC1, PC2 y PC3). Para evaluar discrepancias en la matriz de interacciones a nivel regional, se realizaron modelos SEM adicionales dentro de las cuatro principales regiones del PD.

3.3. Resultados

3.3.1. Ajuste del Producto de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Utilizando datos interpolados en espacio y tiempo del producto GCOS de FCO_2, se comprobó que dicho producto posee una correlación lineal significativa (R^2 = 0,300, valor p < 0,001; Fig. 3.1) con las observaciones *in situ* de SOCAT (FCO_2 SOCAT). Sin embargo, se observa que el producto tiende a subestimar los valores de FCO_2. Mientras que el promedio anual de los datos de SOCAT para el período 1999-2019 (Fig. 2.8b) fue de -0,4 ± 1,5 mmol m^{-2} d^{-1}, el promedio anual derivado del producto fue de 0,0 ± 2,8 mmol m^{-2} d^{-1}, con un rango de -2,0 a 3,2 mmol m^{-2} d^{-1}. Sin embargo, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre ambas medias (valor p > 0,05). Parte de la discrepancia observada, reflejada en un valor de error cuadrático medio (RMSE) de 2,7 mmol m^{-2} d^{-1}, puede deberse a que se está comparando un valor sinóptico (*in situ*) con una media mensual y a la resolución espacial relativamente baja del producto.

La comparación entre las dos bases de datos mejoró notoriamente cuando analizamos la variabilidad estacional e interanual. En la Figura 3.2, no solo se observa que el producto capta el ciclo estacional (R^2 = 0,58, valor p < 0,005) y la variabilidad interanual (R^2 = 0,58, valor p < 0,001), sino que también capta la tendencia a largo plazo negativa que registra los FCO_2 en la base de datos SOCAT. Por lo tanto, el producto representa las características temporales

generales observadas en el capítulo 2 y proporciona una cobertura espacial más amplia.

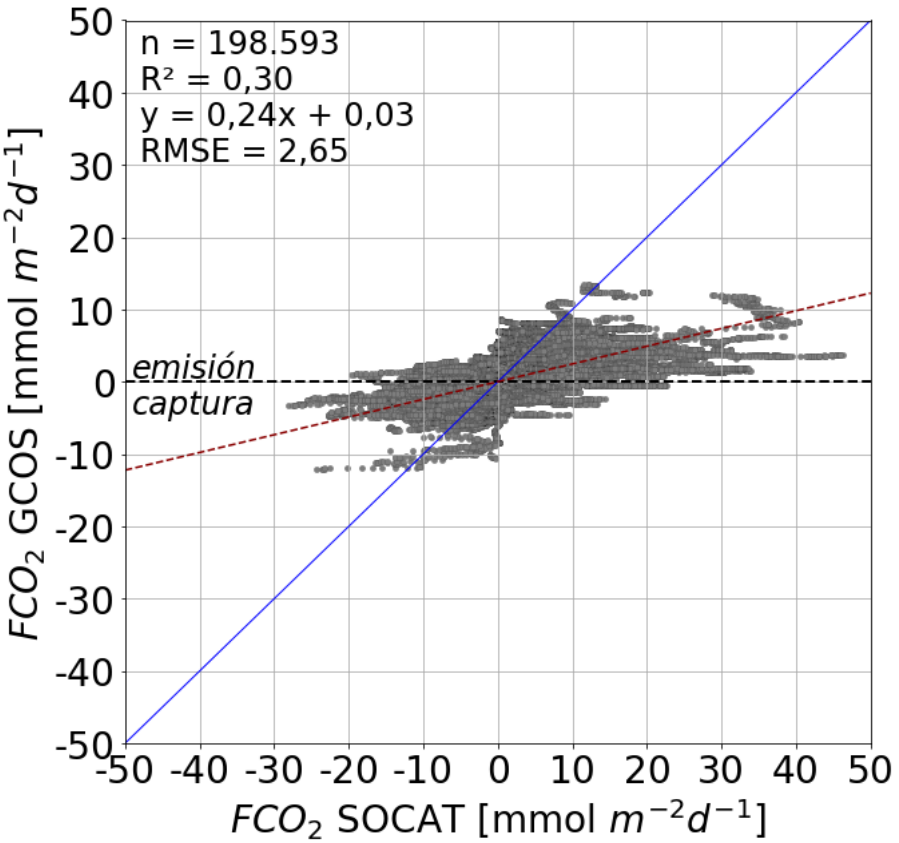

Figura 3.1. Diagrama de dispersión de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera del producto Global de Carbono Oceánico Superficial (FCO_2 GCOS) y de datos *in situ* de SOCAT (FCO_2 SOCAT). La línea punteada bord**ó** es el ajuste lineal y la línea continua azul es la recta 1:1. Se indica el error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés), el coeficiente de determinación (R^2) y el número de observaciones (n). Los valores que indican emisión de CO_2 desde el océano hacia la atmósfera están por encima de la línea punteada negra (valores mayores a cero), mientras que los valores que indican captura de CO_2 por parte del océano están por debajo de la línea punteada negra (valores menores a cero).

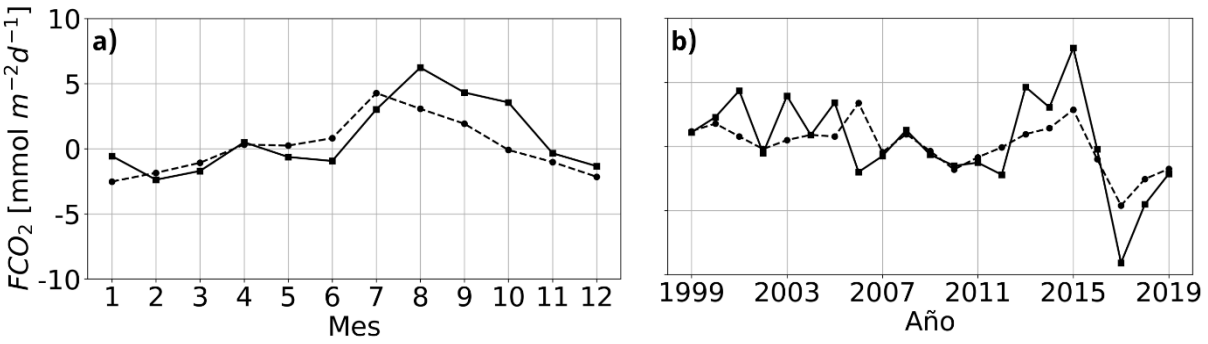

Figura 3.2. Series temporales de a) las medias mensuales climatológicas (R^2 = 0,58, valor p < 0,005) y b) medias anuales (R^2 = 0,58, valor p < 0,001) de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) de SOCAT (línea continua) y del producto (línea punteada) en los puntos espacio/temporal más cercano a los puntos de SOCAT (período 1999-2019).

3.3.2. Variabilidad Interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

El registro completo de los FCO_2 GCOS (de aquí en adelante FCO_2) presenta una tendencia decreciente significativa a largo plazo de -0,1 (mmol m^{-2} d^{-1}) $año^{-1}$. La tendencia negativa se observa prácticamente en la totalidad del área del PD (Fig. 3.3), lo que indica una intensificación en la absorción de CO_2 para el periodo 1999-2019. Las mayores tendencias se registran en las regiones costeras (R1 y R4), mientras que en las regiones oceánicas (R2 y R3), la tendencia a la intensificación en la absorción es ligeramente menor.

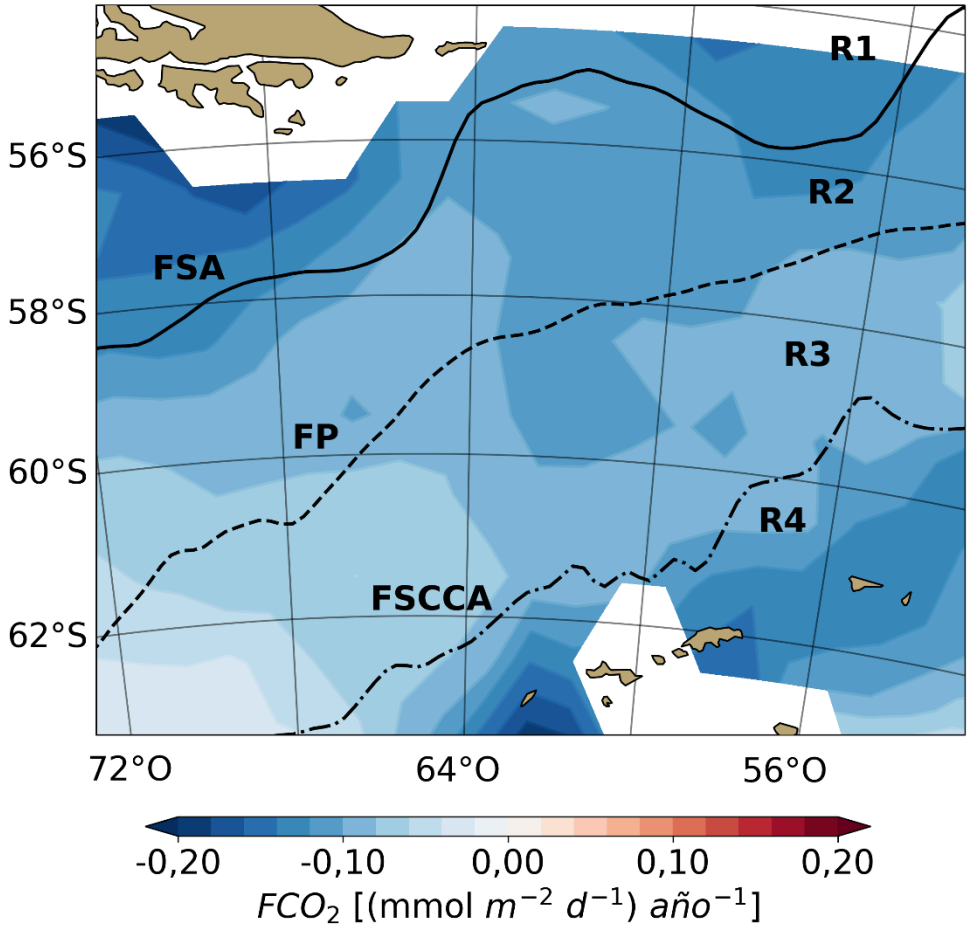

Figura 3.3. Mapa de la tendencia de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) en el período 1999-2019.

Para poder resaltar las señales de variabilidad de escala interanual, se eliminó la tendencia a largo plazo. La serie filtrada mostró períodos de absorción de CO_2 por parte del océano (e.g., 2000, 2011, 2016 y 2019) y años de emisión hacia la atmósfera (e.g., 2002, 2004 y 2013), con un rango de variación que fluctuó entre -1,1 mmol m^{-2} d^{-1} en marzo de 2016 y 0,6 mmol m^{-2} d^{-1} en septiembre de 2012 (Fig. 3.4). La intensa absorción de CO_2 observada en el año 2016 se mantuvo principalmente en las regiones más australes (R3 y R4) y en menor intensidad en las regiones al norte del FP (R1 y R2) (Fig. B.2). Este periodo coincide con anomalías positivas del índice SAM y del índice ENSO (Fig. B.1) que se discute en la sección 3.3.3.3.

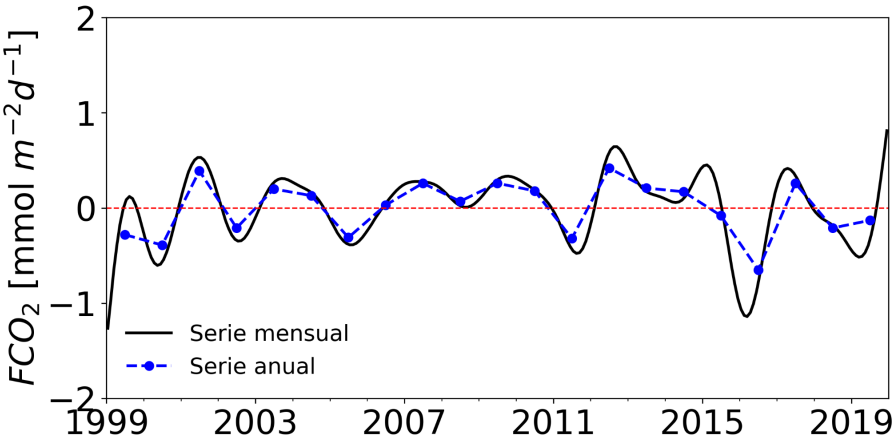

Figura 3.4. Serie temporal mensual y anual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2, mmol m^{-2} d^{-1}) sin tendencia con un filtro pasa bajo de 18 meses.

Al descomponer la señal sin tendencia de los FCO_2, encontramos que los tres primeros modos EOFs explicaron el 38,7, 19,1 y 15,4% de la varianza, respectivamente (Fig. 3.5), describiendo en conjunto un 73,2% de la variabilidad total observada de los FCO_2. Mientras que el EOF1 mostró una coherencia espacial con los valores de FCO_2, evidenciando correlaciones negativas en el área analizada, los EOFs restantes revelaron una variabilidad espacial más compleja, alternando entre correlaciones positivas y negativas en distintas regiones del PD. En otras palabras, el PD se comporta como sumidero en los meses que PC1 es positivo y como fuente cuando PC1 es negativo, siendo más intenso este comportamiento al norte del FP (Fig. 3.5a). En cambio, en el caso del EOF2, la correlación entre la PC2 y los valores de los FCO_2 estuvo caracterizada por una estructura de tripolo meridional delimitada por los frentes marinos, presentando magnitudes positivas al norte del FP y al sur del FSCCA, y magnitudes negativas entre el FP y el FSCCA, es decir, en R3 (Fig. 3.5b). Por otro lado, la correlación entre PC3, asociada al EOF3, y los valores de los FCO_2 mostró una estructura de dipolo, con magnitudes mayoritariamente positivas al norte y negativas al sur del FSCCA (Fig. 3.5c).

La serie temporal de PC1, mostró un máximo centrado en 2016 y un mínimo en 2012,

asociados a eventos de intensa absorción y emisión de CO_2, respectivamente (Fig. 3.5d). De la misma manera, la PC2, presenta un pico máximo positivo centrado en 2016 (Fig. 3.5e) que indica valores positivos de FCO_2 (fuente) al norte del FP y sur del FSCCA y valores negativos (sumidero) en R3. En el caso de PC3, se observan dos picos máximos positivos en 2008 y 2012, donde R4 se comporta como intenso sumidero y tres picos mínimos en 2002, 2009 y 2011, donde R4 actúa como fuente (Fig. 3.5f).

El análisis espectral de las series de tiempo asociadas a los tres modos principales mostró dos picos de energía significativa en PC1 (periodos 60 y 30 meses), tres picos en PC2 (periodos 60, 36 y 24 meses) y dos picos en PC3 alrededor de los 84-60 y 24 meses (Fig. 3.5g-i). La intensidad de la energía asociada a los periodos significativos destacados en los espectros varía en el tiempo como se observa en el wavelet de la Figura 3.6. En el caso de PC1, la energía asociada a la onda larga de 60 meses aumenta entre el 2010 y el 2017 a pesar de no ser significativa. En cambio, la onda de 30 meses se destaca en todo el periodo de 21 años, siendo más evidente en el 2016. En ese mismo año también se destaca la señal en 30 meses que domina la variabilidad de PC2. En el caso de PC3, la energía de la onda de 24 meses es significativa desde 1999 hasta 2014, siendo más intensa entre 2008 y 2011 (Fig. 3.6c).

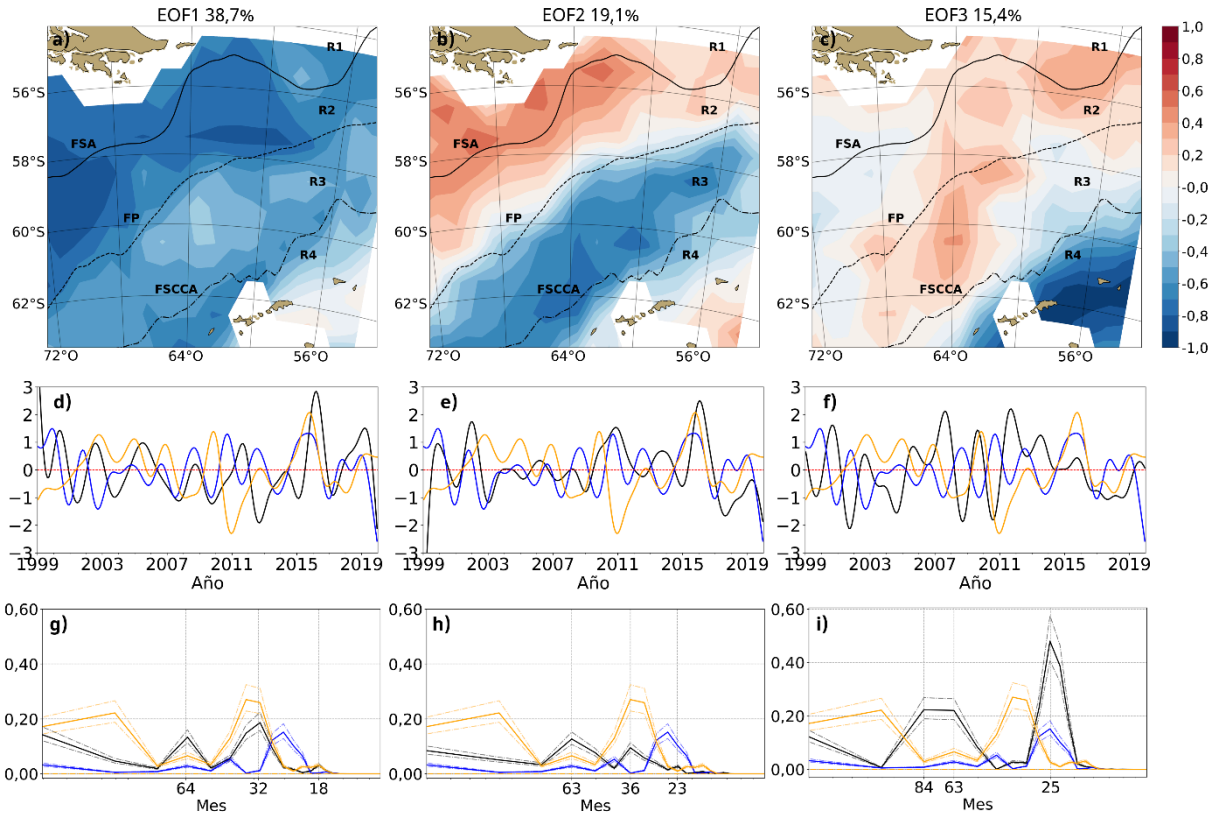

Figura 3.5. (a-c) Primeros tres modos de las Funciones Ortogonales Empíricas (EOFs, por sus siglas en inglés) de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA), respectivamente. (d-f) Series temporales normalizadas asociadas a cada modo (líneas negras), el Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés; líneas azules) y El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés; líneas naranjas). (g-i) Espectros de energía asociados a cada una de las series temporales, el eje de las ordenadas indica la densidad espectral normalizada.

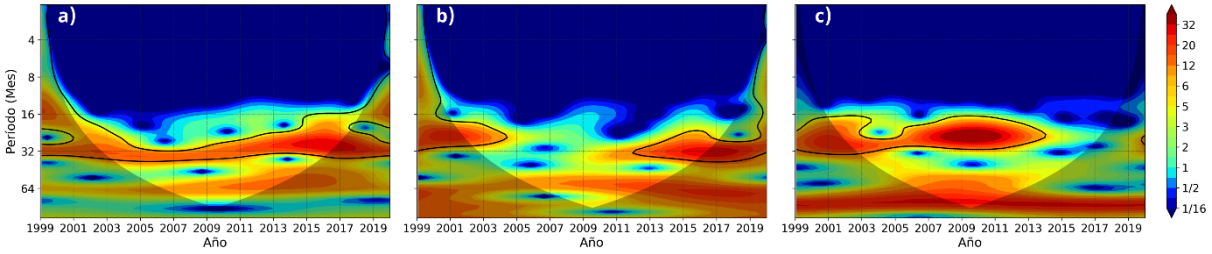

Figura 3.6. (a-c) Espectro Wavelet de los tres primeros modos de variabilidad de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) obtenidos de las Funciones Ortogonales Empíricas (EOFs, por sus siglas en inglés). La línea negra indica el 95% de confianza.

3.3.3. Forzantes que controlan la variabilidad interanual de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

3.3.3.1. Señales climáticas

La periodicidad dominante del índice SAM coincidió con la de los tres primeros EOFs de los FCO_2 (Fig. 3.6a-c, Fig. 3.7a). Las series mostraron señales de máxima energía espectral en escalas entre 16 y 32 meses, que es particularmente intensa para el EOF3 entre los años 2005-2013. De manera similar, la máxima señal del índice ENSO (Fig. 3.7b) se encuentra en la misma escala temporal a la observada para los FCO_2 (~32 meses).

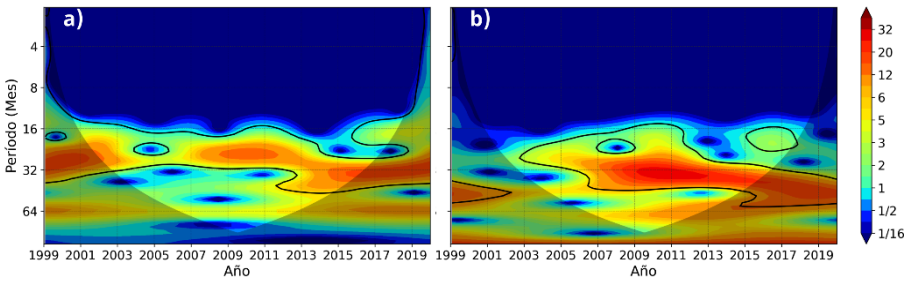

Figura 3.7. Espectro Wavelet de los índices a) Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés) y b) El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés). La línea negra indica el 95% de confianza.

Los FCO_2 mostraron una respuesta negativa y significativa al índice SAM (valor p = 0,013; Fig. 3.4 y Fig. B.1); sin embargo, el ajuste del modelo lineal entre ambas variables fue bajo (R^2 = 0,03). En contraste, no se encontró una relación significativa entre los FCO_2 y el índice ENSO (valor p = 0,726, R^2 = 0,00; Fig. 3.4 y Fig. B.1). No obstante, tanto los FCO_2 como los índices climáticos muestran una anomalía intensa en el 2016 que se observa en PC1 y PC2 de los FCO_2 (Fig. 3.4 y 3.5d-e). Esta señal es evidente en los wavelets alrededor de la periodicidad de 32 meses. Al analizar la respuesta de los modos dominantes de los FCO_2, se observó que la señal dominante de 25 meses en la variabilidad temporal de la PC3 asociado al EOF3 coincide con la periodicidad del SAM (Fig. 3.5i). Esta relación se refuerza con la respuesta inversa y significativa entre las series temporales del SAM y EOF3 (R^2 = 0,17, valor p < 0,001; Fig. 3.5f). En cambio, el ENSO no mostró una relación significativa con ninguna de las PCs de los FCO_2, lo que podría explicarse por el hecho de que el pico de energía a ~100 meses estaría enmascarando el pico de energía a 32 y 36 meses, los cuales coinciden con los picos de energía de las PC1 y PC2 de los FCO_2, respectivamente (Fig. 3.5g-h).

3.3.3.2. Temperatura Superficial del Mar

En conjunto, los tres primeros modos EOF de la TSM explican un 74,2% de la varianza (Fig. 3.8). El EOF1 muestra magnitudes negativas en todo el PD (Fig. 3.8a), similar a lo observado en el primer modo de los FCO_2 (Fig. 3.5 a-c), mientras que el EOF2 muestra focos de variabilidad positiva en el norte del FSA y focos de variabilidad negativa al sur del mismo (Fig. 3.8b) . El EOF3 exhibe variabilidad negativa en R4 y patrones difusos en el resto del área, similar a lo observado en el EOF3 de los FCO_2 (Fig. 3.8c). La PC1 de la TSM mostró un máximo positivo centrado en el año 2016 (Fig. 3.8d), reflejando un patrón similar al observado en el EOF1 (Fig. 3.8a). Es decir, cuando la serie temporal muestra valores

positivos, significa que la TSM sigue el patrón del mapa del EOF, e indica que para el año 2016 la TSM fue menor en todo el PD. En contraste, cuando la serie presenta valores negativos, la TSM muestra una configuración opuesta a la observada en el mapa del EOF. La PC1 de la TSM presentó una respuesta directa significativa con la PC1 y PC2 de los FCO_2 (R^2 = 0,15, valor p < 0,001 y R^2 = 0,35, valor p < 0,001, respectivamente). En el caso de la PC2 (Fig. 3.8e), no se observa una periodicidad marcada como en la PC1, sino un patrón alternante que indica que la PC2 representa variaciones de menor periodicidad modulada por una onda más larga en comparación con la PC1. Cuando la serie del EOF2 (3.8e) es positiva, el patrón de la TSM es similar al observado en el mapa (Fig. 3.8b), con valores mayores al norte del FSA y menores al sur. De manera opuesta, cuando la serie es negativa, se registran valores menores al norte del FSA y valores mayores al sur. En el caso de la PC3 se observa un máximo positivo en 2007 y un mínimo negativo en 2002 y 2018 (Fig. 3.8f), es decir, valores menores y mayores de TSM en la región R4 respectivamente. La PC1 presenta alto contenido espectral en los periodos que rondan los 60, 36 y 30 meses (Fig. 3.8g), la PC2 alrededor de los 126 meses (Fig. 3.8h) y la PC3 alrededor de los 84, 36 y 30 meses (Fig. 3.8i).

Se observa que el primer modo (EOF1) de las variables FCO_2 y TSM, presentaron una notable similitud (Fig. 3.5a y 3.8a) al igual que las series temporales asociadas (Fig. 3.5d y 3.8d). Este patrón se refleja en la coincidencia de periodos fríos con eventos de absorción de CO_2 (e.g., 2016).

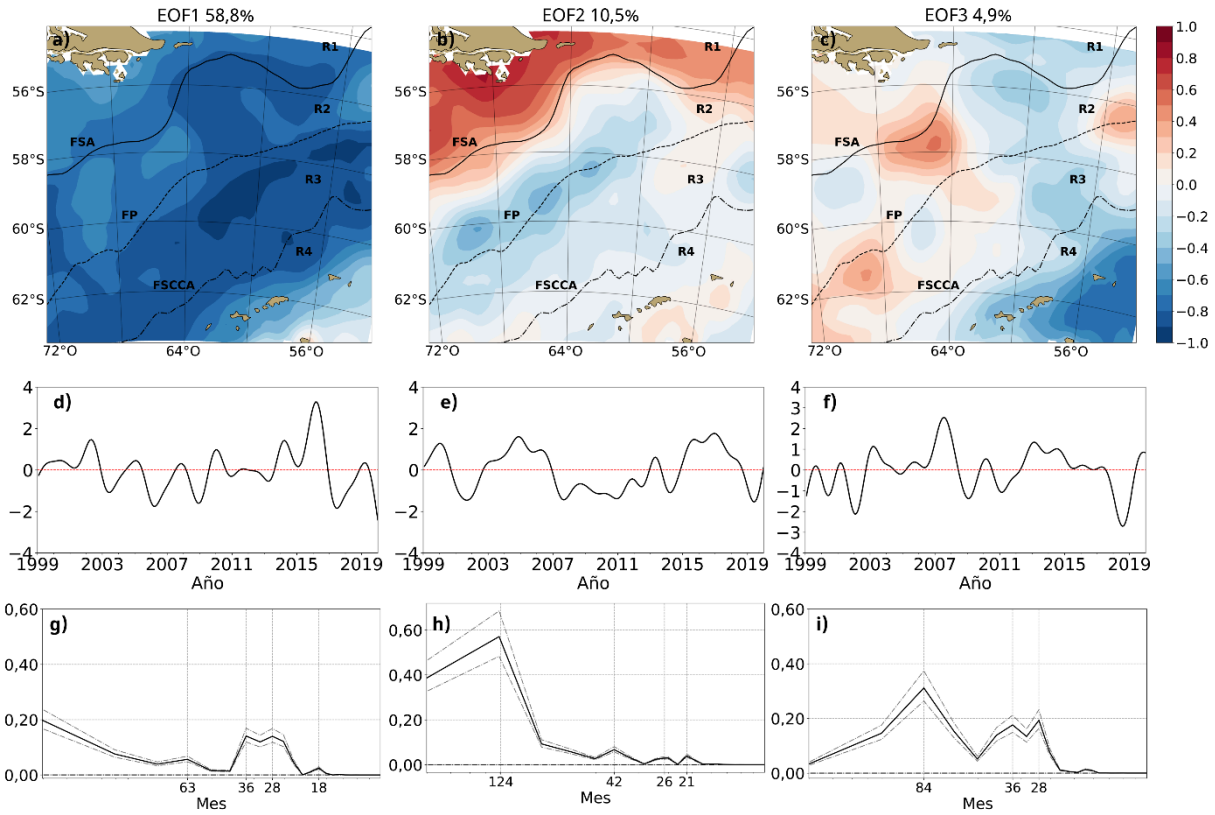

Figura 3.8. (a-c) Primeros tres modos de las Funciones Ortogonales Empíricas (EOFs, por sus siglas en inglés) de la Temperatura Superficial del Mar (TSM). Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones y puntos indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP) y el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA), respectivamente. El porcentaje de varianza explicada por cada modo se indica encima de los paneles superiores. (d-f) Series temporales normalizadas asociadas a cada modo. (g-i) Espectros de energía correspondientes a las series temporales, el eje de las ordenadas indica la densidad espectral normalizada.

3.3.3.3. Respuesta de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera a variables predictoras

El modelo de ecuaciones estructurales (SEM, por sus siglas en inglés), mostró que la respuesta de los modos dominantes de los FCO_2 (PC1, PC2 y PC3) varía en función de las fases positiva y negativa del índice SAM (Fig. 3.9a, b). Mientras que ambas fases del SAM produjeron un efecto positivo en la componente zonal del viento, la fase positiva del SAM

(Fig. 3.9a) produjo una respuesta negativa en la TSM y en fase negativa (Fig. 3.9b) se registró un efecto negativo sobre la componente meridional del viento. En la fase positiva del SAM, las componentes zonal y meridional del viento desempeñaron un papel preponderante en la matriz formulada, con efectos significativos sobre la Cla y las PCs de los FCO_2. En contraste, durante la fase negativa del SAM, la componente zonal del viento no fue tan influyente y solo género efectos en la PC2 de los FCO_2, mientras que la TSM adquirió mayor relevancia en la respuesta tanto de la Cla como de las PCs de los FCO_2.

Debido a la anomalía de los FCO_2 registrada en 2016, cuando coincidieron las fases positivas de SAM y ENSO (Fig. 3.5d), se formuló un modelo que incorpora la respuesta de las variables regionales y locales, así como las PCs de los FCO_2 bajo dichas condiciones (eventos en los que SAM y ENSO coindicieron positivamente, Fig. 3.9c). Este modelo evidenció que los efectos del SAM sobre la TSM y la componente meridional del viento fueron reforzados por el efecto del ENSO. A diferencia del modelo correspondiente a la fase positiva del SAM, este modelo mostró un efecto significativo y positivo de las componentes zonal y meridional únicamente sobre la PC2 y PC3 de los FCO_2, respectivamente, junto con otras diferencias en la interacción de las variables. Al analizar la consistencia de este patrón en las cuatro regiones del PD (Tabla B.1), encontramos que el SAM en fase positiva tuvo un efecto positivo sobre la componente zonal del viento en R2, R3 y R4, mientras que en R1 este efecto no se manifestó. En fase negativa, el SAM mostró un impacto negativo sobre la componente meridional del viento, pero únicamente significativo en las regiones costeras (R1 y R4). Cuando ambos índices estuvieron en fase positiva, se observó un efecto positivo sobre la componente zonal del viento, registrado exclusivamente en las regiones al sur del FP (R3 y R4).

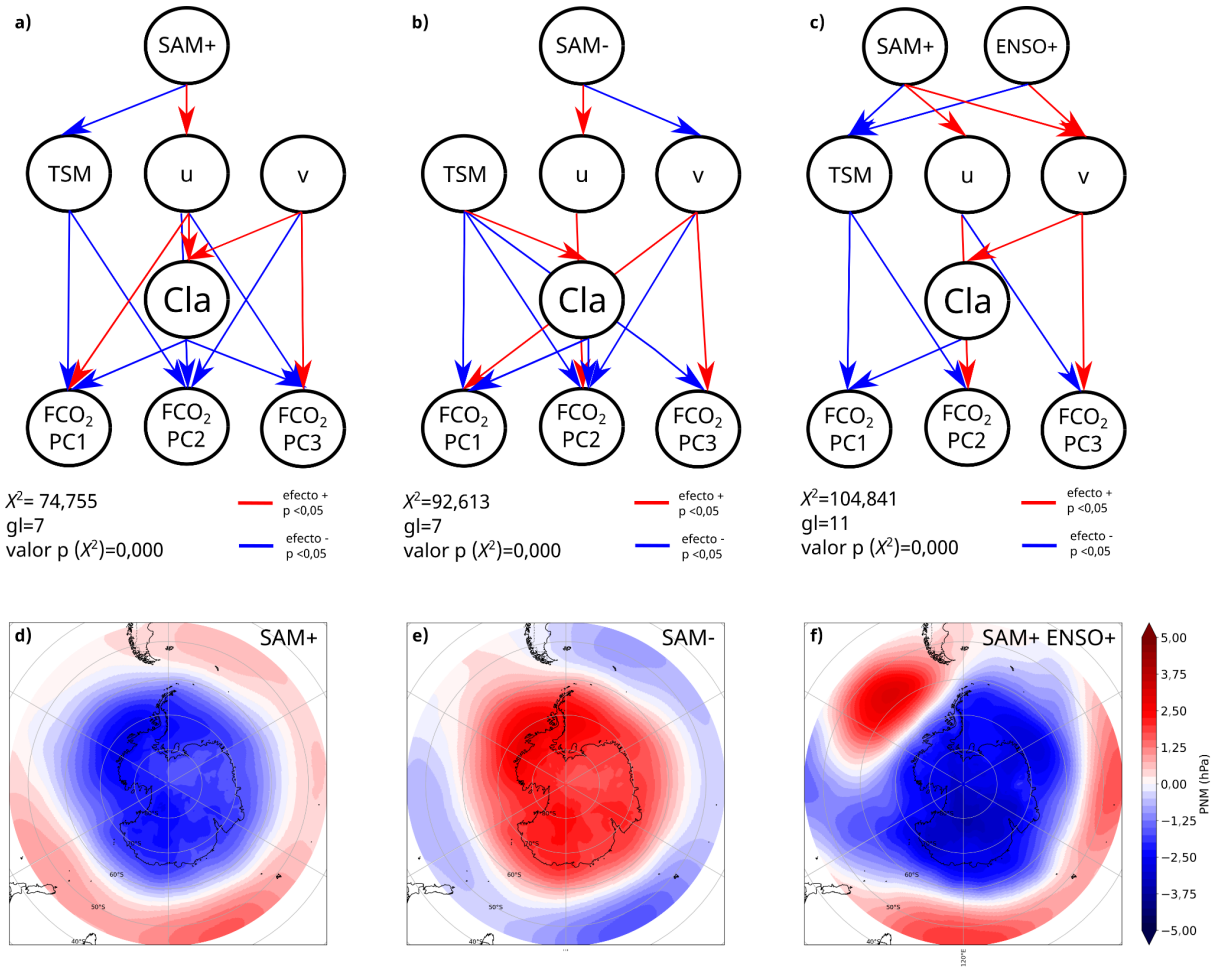

Figura 3.9. Modelos de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés) y mapas de anomalías de la presión a nivel del mar (PNM). Los diagramas en (a-c) muestran los modelos SEM bajo diferentes condiciones: a) fase positiva del Modo Anular del Sur (SAM+), (b) fase negativa del SAM (SAM-) y (c) combinación de SAM+ con la fase cálida de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO+). Las flechas rojas indican efectos positivos significativos (valor p < 0,05), mientras que las azules representan efectos negativos significativos (valor p < 0,05). gl: grados de libertad, χ^2: prueba de Chi-cuadrado. Los mapas en (d-f) presentan las anomalías de la PNM correspondientes a cada caso: d) promedio de todos los eventos SAM+, e) promedio de todos los eventos SAM- y f) promedio de los eventos en los que SAM+ y ENSO+ coincidieron en el 2016. Cla: Clorofila-a, TSM: Temperatura Superficial del Mar, u: viento zonal y v: meridional.

Las anomalías de la PNM mostraron patrones característicos asociados a cada configuración climática (Fig. 3.9d-f). Durante eventos de SAM positivo (Fig. 3.9d), se observa una marcada anomalía negativa de la PNM sobre las latitudes subantárticas y antárticas, acompañada de anomalías positivas en latitudes menores, lo que intensifica y desplaza hacia el sur los vientos del oeste. En contraste, durante eventos de SAM negativo (Fig. 3.9e), se observa un patrón opuesto, con anomalías positivas sobre latitudes subantárticas y antárticas y negativas en latitudes menores, que debilita y desplaza hacia el norte los vientos del oeste e intensifica el viento del suroeste en el Atlántico sudoccidental. Finalmente, cuando SAM y ENSO coinciden positivamente, la anomalía negativa sobre las latitudes subantárticas y antárticas se intensifica, principalmente sobre la Antártida, mientras que las anomalías positivas en latitudes menores también se intensifican en el Pacifico. En la zona del PD, el viento presenta una dirección más meridional, mientras que en el lado del Pacifico la dirección zonal se intensifica (Fig. 3.9f).

La intensificación y el desplazamiento hacia el sur de los vientos del oeste durante la fase positiva del SAM se refleja en el efecto positivo de la configuración positiva del SAM en la componente zonal del viento que genera condiciones propicias para la absorción de CO_2. En cuanto a la configuración de la fase negativa del SAM, el debilitamiento de los vientos del oeste en la región más austral del PD hace que la TSM tenga un rol más importante en el intercambio de CO_2 mar-atmósfera. La relación negativa entre la TSM y las tres PCs de los FCO_2 refleja que un aumento de la temperatura del mar favorece la desgasificación de CO_2 hacia la atmósfera. En la tercera configuración, es decir, cuando SAM y ENSO coinciden positivamente, la intensificación de los vientos del oeste y el cambio de inclinación de isobaras en el PD (viento en dirección más meridional) son superiores que los observados únicamente bajo condiciones de SAM positivo lo que se desprende de la magnitud de los coeficientes de trayectoria (Fig. 3.9f, Tabla B.2). Esto se traduce en un efecto positivo de la

componente meridional del viento sobre la Cla, además de una influencia directa del ENSO sobre la componente meridional del viento y la TSM. En este sentido, la PC1, que explica la mayor varianza, presenta la combinación del efecto negativo de la TSM y del efecto positivo de la Cla. La combinación de estos forzantes, en años donde la TSM es más fría de lo normal (e.g., el año 2016), se asoció a una intensificación de la absorción de los CO_2 al sur del FP.

3.4. Discusión

3.4.1. Tendencia de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera a largo plazo

A lo largo de todo el PD se observa una tendencia hacia la intensificación de la absorción de CO_2, lo que coincide con resultados reportados previamente (Fay et al., 2014; Landschützer et al., 2014; Majkut et al., 2014; Munro et al., 2015a). La incertidumbre en la tendencia observada en el PD es baja en comparación con otras regiones subantárticas y antárticas (e.g., Currie et al., 2011). Esto se debe a la alta resolución de la serie temporal en esta área, ya que es una vía de navegación estratégica, y a la relativamente baja variabilidad de la pCO_2^{mar} (Lovenduski et al., 2015).

Esta tendencia negativa en los FCO_2 es consistente con observaciones en otras regiones del globo. Estudios basados en salidas de modelos observaron un aumento en la absorción de CO_2 para distintas áreas de los océanos Ártico y Atlántico (Schuster et al., 2013; Perez et al., 2024). Hauck et al. (2023) documentaron un crecimiento en el sumidero de CO_2 en las aguas subantárticas y antárticas para el periodo 2001-2018. Estos incrementos del sumidero de carbono oceánico, parecen ser una respuesta a la aceleración en la tasa de crecimiento del CO_2 atmosférico (Hauck et al., 2023; Perez et al., 2024). Es decir que, la absorción neta actual del CO_2 oceánico sería una respuesta directa del aumento del CO_2 atmosférico. Esta tendencia hacia la intensificación de la absorción de CO_2 parece ser reciente, ya que durante el período 1999-2009 se observó una emisión neta de CO_2, el cual se invirtió en el período más reciente

(2010-2019) pasando a ser un sumidero de CO_2, en consistencia con lo reportado por Landschüster et al. (2015) a nivel circumpolar.

La intensificación de los vientos del oeste, asociada con un SAM en fase positiva, ha sido señalada como un factor adicional en el aumento de la captura de CO_2, al intensificar la productividad primaria a través de su efecto en la surgencia de aguas profundas ricas en nutrientes (e.g., Lenton et al., 2009). Entre 1990 y 2019, el índice anual medio del SAM se mantuvo predominantemente positivo, con excepción de 1996, 2002 y 2019, mientras que el sumidero de carbono en las aguas subantárticas y antárticas mostró un aumento en la década de 2000 en comparación con la de 1990 (Landschützer et al., 2015; Fay et al., 2018; Keppler y Landschützer, 2019). Además, la intensificación de los vientos genera una mayor turbulencia en la superficie del océano, potenciando el efecto de las burbujas y los cambios en la resistencia superficial (Blomquist et al., 2017).

3.4.2. Efectos del Modo Anular del Sur en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Si bien la variabilidad de los FCO_2 mostró una respuesta débil al SAM, el análisis de su descomposición reveló una relación significativa entre la serie temporal del tercer modo de los FCO_2 (PC3) y este índice. Este hallazgo es consistente con estudios previos que reportaron una asociación entre el SAM y el ΔpCO_2 (Munro et al., 2015a). Dado que el tercer modo de los FCO_2 está predominantemente influenciado por los vientos, el efecto del SAM parece manifestarse a través de su efecto en las componentes zonal y meridional del viento, mientras que en su fase positiva, su efecto también se ejerce en la PC1 de los FCO_2 a través de una disminución de la TSM en todo el PD y en la PC2 a través de un aumento de la TSM en el margen costero norte (R1) y una disminución en el resto de las regiones (R2, R3 y R4).

Durante las fases positivas del SAM, los vientos del oeste se intensifican (Swart y Fyfe, 2013), y la frecuencia e intensidad de las intrusiones episódicas de Agua Profunda

Circumpolar aumentan (Le Quéré et al., 2007; Sallée et al., 2010), favoreciendo que las aguas superficiales se enriquezcan de carbono y así permitir que la región actúe como una zona de emisión de CO_2 a la atmósfera, a menos que otros procesos físicos o biológicos contrarresten este efecto (Rodrigues et al., 2023). En contraste, durante la fase negativa del SAM se produce un debilitamiento de los vientos del oeste en el margen austral del PD, generando condiciones subóptimas para la actividad biológica debido a una disminución de la surgencia de aguas ricas en nutrientes al sur del FP.

A pesar de la clara relación entre el SAM y los FCO_2, y de que los modelos sugieren que el SAM explica hasta el 40% de la variabilidad interanual de los FCO_2 en las aguas subantárticas y antárticas (Lenton y Matear, 2007), la polaridad de este índice no logra explicar por completo la variabilidad total de los FCO_2 en el PD a lo largo del período de 21 años. Por ello, existen factores impulsores adicionales no contemplados en esta tesis que influyen en el intercambio de CO_2 mar-atmósfera.

3.4.3. Influencia conjunta del Modo Anular del Sur y El Niño-Oscilación del Sur en los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera

Tanto el índice SAM como el ENSO juegan un papel importante en la modulación de los cambios en el patrón del viento y la TSM en el sector océanico de las aguas subantárticas y antárticas (Pednekar, 2015). A su vez, ambos índices producen efectos cuantificables en el ciclo del carbono de la región (Thompson y Solomon, 2002; McKinley et al., 2004; Lovenduski y Gruber, 2005; Le Quéré et al., 2007; Lovenduski et al., 2007, 2008). Los eventos de El Niño (ENSO positivo) generalmente están asociados con fases negativas del SAM. Sin embargo, el periodo 2015-2016 fue inusual porque presentó un evento El Niño intenso y una fase fuerte y positiva del SAM (Vera y Osman, 2018; Fig. 3.9f y B.1). Durante este período, se registró la mayor absorción de CO_2 de toda la serie, además de ser el año con

el evento de ENSO más extremo desde 1998 (Jacox et al., 2016). Si bien a nivel global se ha observado una relación significativa entre el primer modo de variabilidad (EOF1) de la pCO_2^{mar} y el ENSO (Landschützer et al., 2014), esta asociación directa no se evidenció en el PD durante el período analizado. En cambio, el efecto del ENSO en esta región se manifestó únicamente cuando actuó de manera aditiva con señales positivas del SAM.

El fenómeno del ENSO intenso positivo como el registrado en 1998 en el Océano Índico, se asoció con la reducción de la nubosidad lo que generó un incremento en la radiación solar disponible para el fitoplancton, creando condiciones óptimas para su crecimiento y reduciendo la fugacidad de CO_2 (Jabaud-Jan et al., 2004; Leseurre et al., 2022). Por su parte, la fase positiva del SAM genera vientos más intensos al sur del FP, favoreciendo el ascenso de aguas ricas en carbono y nutrientes, generando condiciones propicias para el desarrollo fitoplanctónico (Prézelin et al., 2000). El hecho de que las fases positivas de ambas señales climáticas estén asociadas a un aumento en la absorción de CO_2 sugiere que el efecto de la surgencia de aguas ricas en nutrientes tiene un mayor impacto en la modulación de los FCO_2, a través de su influencia en la productividad primaria, que la desgasificación provocada por la surgencia de aguas ricas en C_T. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta el momento no permiten discernir si este efecto se debe a una coincidencia temporal de señales intensas durante el periodo productivo, cuando la surgencia estimularía un aumento inmediato en la productividad, o si el efecto positivo sobre la productividad supera consistentemente el impacto de la desgasificación, independientemente del momento del año en que ocurren las fases positivas con mayor intensidad.

En la Península Antártica, la combinación de los dos modos climáticos en 2016 resultó en anomalías negativas de la temperatura del aire en la superficie (Vera y Osman, 2018). De manera similar, durante el 2016, la TSM fue significativamente más baja en el PD (Fig. 3.8a y d). Estas anomalías negativas de la TSM, generarían una mayor capacidad de solubilidad del

gas y una intensificación en la absorción de CO_2 por parte del océano en el PD.

Este conjunto de condiciones podría explicar la intensificación de la absorción de CO_2 durante periodos de coincidencia de las fases positiva del SAM y el ENSO, y particularmente durante el año 2016. De hecho, las imágenes satelitales de anomalías de Cla de 2015-2016 revelan un aumento significativo en la concentración fitoplanctónica, particularmente en el sector sur del FP (Costa et al., 2021), lo que respalda la idea de una mayor fijación de carbono. Simultáneamente, en esta región del PD se observó la menor disponibilidad de la pCO_2^{mar}. En un contexto de intenso sumidero de CO_2 durante este período, esta disminución podría estar relacionada con una elevada captura de CO_2 por parte del fitoplancton, lo que es consistente con el predominio de los EnoT (Arbilla et al., 2024), los cuales están asociados a un aumento en la productividad biológica. Un comportamiento similar se observó en la variabilidad de la pCO_2^{mar} del producto GCOS para el período de coincidencia de las fases positiva del SAM y el ENSO 2015-2016 (no mostrado en esta tesis). Este mecanismo es respaldado por el estudio de Kerr et al. (2025), quien, siguiendo el enfoque de Carrillo et al. (2004), identificó procesos físicos y biogeoquímicos que sugieren que la fotosíntesis neta fue el principal factor responsable de la reducción de la pCO_2^{mar} y del fortalecimiento del sumidero de CO_2 en la R4 durante el verano de 2019.

Aunque la desgasificación de CO_2 más intensa se produce al sur del FP, donde predominan la surgencia y las altas velocidades del viento (Gruber et al., 2019), esta región también exhibe el mayor potencial para la captura de CO_2 durante la temporada productiva. Esto se debe a la interacción combinada del SAM y el ENSO en fase positiva, que influye en esta zona del PD, intensificando la componente zonal y meridional del viento y favoreciendo el ascenso de aguas ricas en nutrientes, lo que a su vez potencia la asimilación biológica del CO_2. En cambio, al norte del FP, la absorción de CO_2 fue menor durante 2016 (Fig. B.2). Además de ser un área en que el efecto combinado de los índices SAM y ENSO en fase positiva no se

manifiesta a través de la acción del viento, la menor absorción de CO_2 podría deberse a la mayor presencia de floraciones activas de cocolitofóridos en esta región (Balch et al., 2011, 2016), lo cual estaría elevando la producción del carbono inorgánico particulado y por ende, generando un aumento en la pCO_2^{mar} (Balch et al., 2016).

La actividad biológica juega un rol crucial en los FCO_2 en el sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas. En ausencia de dicha actividad, esta región actuaría como una intensa fuente de CO_2, liberando 2,1 ± 0,2 Pg C $año^{-1}$ a la atmósfera durante el ciclo anual, mientras que al considerar la componente biótica, esta región invierte su función de fuente a sumidero neto de CO_2, absorbiendo 0,7 ± 0,2 Pg C $año^{-1}$ de la atmósfera (Huang et al., 2023). El evento de intensa captura de CO_2 registrado durante 2016, sugiere que en aquellas condiciones en que el SAM y el ENSO coinciden positivamente, el sumidero de CO_2 en la región sur del PD y, posiblemente, en gran parte del sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas, tiende a intensificarse. Pequeños cambios de la pCO_2^{mar} pueden amplificarse por la intensificación de los vientos, que se traduce en una mayor turbulencia superficial, adquiriendo mayor importancia las burbujas y los cambios en la resistencia superficial (Blomquist et al., 2017). Dado que las anomalías del SAM se han mantenido positivas en las últimas décadas (King et al., 2023), es más probable que los eventos de intensificación de los vientos durante la temporada productiva amplifiquen la capacidad del PD para capturar CO_2 atmosférico, destacando así el papel de esta región en la mitigación del cambio climático global.

3.5. Conclusiones

El análisis realizado sobre los FCO_2 en el PD ha permitido identificar patrones clave en la dinámica de la variabilidad de los FCO_2, que son modulados principalmente por el índice SAM. Aunque el efecto del índice SAM sobre los FCO_2 fue leve, se volvió evidente al

descomponer la variabilidad de los FCO_2 en sus tres modos dominantes. En los dos primeros modos, el efecto del SAM en su fase positiva se manifestó a través de la TSM, mientras que en el tercer modo, el viento adquirió un papel predominante. Durante fases positivas del SAM, la TSM disminuye debido a la intensificación de la surgencia de aguas profundas frías, ricas en nutrientes que favorecen la captura de CO_2, tanto por el aumento de la solubilidad del gas como por la mayor actividad biológica. Un evento excepcional ocurrió en 2016, cuando un episodio intensamente positivo del SAM coincidió con una fase de ENSO positiva, resultando en la mayor absorción de CO_2 observada en el periodo de estudio, alcanzando hasta -1,1 mmol m^{-2} d^{-1} en marzo de 2016, con absorciones aún mayores en las regiones al sur del FP, es decir en R3 y R4. La región al sur del FP parece tener una influencia desproporcionada en los FCO_2, debido a la alternancia temporal entre períodos de emisión de CO_2, impulsados por la intensificación de la surgencia, y períodos de absorción de CO_2, asociados a la misma intensificación de la surgencia, pero ocurridos en una época del año que favorece la actividad biológica. La interacción entre el SAM y el ENSO potencia la variabilidad en los FCO_2, con períodos alternantes de emisión y absorción de CO_2, siendo más pronunciados cuando ambos índices están en fase positiva. Aunque la influencia del ENSO es menos clara a nivel local, su presencia en episodios específicos potencia la dinámica del sistema de CO_2. En términos generales, el PD se mantiene en un equilibrio neto de CO_2 (0,0 ± 2,8 mmol m^{-2} d^{-1}), con gran heterogeneidad espacio-temporal en los procesos de emisión y absorción. Sin embargo, se observó una tendencia negativa significativa a largo plazo hacia un comportamiento de intensificación del sumidero de CO_2, con una tasa anual de -0,1 mmol m^{-2} d^{-1}, equivalente a un aumento de la captura de 0,01 Pg C $año^{-1}$. Por lo tanto, si los eventos en que SAM y ENSO coinciden positivamente aumentan su frecuencia de ocurrencia, se espera que el sumidero de CO_2 en la región del PD y, posiblemente en todo el sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas, tienda a intensificarse.

Capítulo 4: Sistema de Carbonatos en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica

Publicado - Journal of Marine Systems

https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2025.104070

En este capítulo se presenta el estudio del sistema de carbonatos en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica, cuyo objetivo principal fue evaluar la dinámica de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto, y variables asociadas derivadas, en las diferentes regiones delimitadas por frentes marinos. Se utilizó un set de datos inéditos *in situ* para dos períodos cálidos consecutivos con el fin de identificar los principales factores físicos y biogeoquímicos que influyen en la variabilidad regional del sistema de carbonatos.

Resumen

El Pasaje de Drake (PD) y la Península Antártica Norte (PAN) son regiones altamente dinámicas, donde los procesos físicos y biogeoquímicos influyen simultáneamente en el sistema de CO_2. La alcalinidad total del océano (A_T) y el carbono inorgánico disuelto (C_T) son indicadores valiosos de la subsaturación de carbonato de calcio y ayudan a evaluar la capacidad *buffer* del océano. Sin embargo, la falta de representación estacional y la variabilidad espacial generan incertidumbre en la predicción de la dinámica del sistema de carbonatos en estas regiones. Para abordar esta incertidumbre, identificamos los factores que afectan al sistema de carbonatos a nivel regional, utilizando datos inéditos de superficie de dos períodos consecutivos de verano austral y principios de otoño (febrero-abril de 2003 y 2004). Los datos revelaron que la dinámica de la A_T y el C_T exhibe comportamientos tanto conservativos como no conservativos, influenciados por la posición del Frente Polar (FP) y la proximidad a los márgenes continentales. En las regiones costeras, la salinidad y la influencia terrestre son factores clave, mientras que en regiones oceánicas predominan los nutrientes y la

productividad del fitoplancton. La posición del FP marca un límite latitudinal en las proporciones de nutrientes, estableciendo una nueva jerarquía de factores que controlan la química de carbonatos, donde el silicato gana relevancia hacia el sur del PD y en la PAN. Los resultados destacan una gran variabilidad regional significativa en el sistema de carbonatos, con aumentos de A_T y C_T de norte a sur, haciendo que la PAN sea la región más vulnerable debido a que experimenta una acelerada acidificación y el efecto del aumento del derretimiento del hielo. La propensión a la acidificación oceánica, junto con las amplias fluctuaciones estacionales en el sistema de carbonatos indican un riesgo elevado para las estructuras calcáreas en la región más austral.

4.1. Introducción

Las emisiones de CO_2 a la atmósfera han aumentado constantemente desde el inicio de la revolución industrial (Friedlingstein et al., 2025), principalmente impulsadas por la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento y los cambios en el uso del suelo (Hartmann et al., 2013). El sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas contribuye con casi la mitad (~1,2 Pg C) de la absorción anual de CO_2 atmosférico por parte del océano global (Sabine et al., 2004; Frölicher et al., 2015; Fay et al., 2024). Datos recientes derivados de la técnica de covarianza de remolinos, no sesgados por las diferencias de temperatura entre el océano superficial y las plataformas de medición, revelaron que el sumidero de carbono en el sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas es mayor que lo estimado previamente (Dong et al., 2024). A pesar de su papel crucial en el balance global de carbono, persiste una incertidumbre significativa en la predicción de la química de carbonatos debido a la disparidad de observaciones a lo largo del año y a la variabilidad regional (Hauck et al., 2023; Hinrichs et al., 2023). Esta incertidumbre se ve agravada por la tendencia actual de cambios ambientales en las aguas subantárticas y antárticas, incluyendo el calentamiento (Gille 2002,

2008; Auger et al., 2021), la disminución de la salinidad asociada al deshielo (Antonov et al., 2002; Durack y Wijffels, 2010; Swart et al., 2018), y la acidificación oceánica (McNeil y Matear, 2008; Henley et al., 2020; Figuerola et al., 2021).

El fenómeno de acidificación oceánica se produce por una disminución en el pH del agua de mar y en las concentraciones de iones carbonato disueltos generados a medida que el océano absorbe CO_2 atmosférico (Feely et al., 2004; Orr et al., 2005; Björk et al., 2014). El intercambio de CO_2 entre el mar y la atmósfera está influenciado por la cantidad total de carbono inorgánico disuelto (C_T) en el océano superficial, así como por la temperatura, la salinidad y la alcalinidad total (A_T). Estos factores rigen la solubilidad del CO_2 y la partición del C_T entre CO_2 disuelto, iones bicarbonato y carbonato (Planchat et al., 2023). La disminución en la concentración de iones carbonato disueltos tiene un impacto directo en los estados de saturación (Ω) del carbonato de calcio ($CaCO_3$) en las formas de aragonita (ΩAr) y calcita (ΩCa). El sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas es especialmente vulnerable a experimentar una subsaturación de aragonita y calcita en comparación con la mayoría de las demás áreas oceánicas debido a su capacidad para absorber CO_2 y la surgencia de aguas profundas ricas en este gas (Orr et al., 2005; Feely et al., 2009). Esto tiene implicaciones a nivel del ecosistema, ya que organismos calcificadores marinos como los cocolitofóridos (Rigual-Hernández et al., 2020), los foraminíferos (Moy et al., 2009) y el kril antártico (Kawaguchi et al., 2013) pueden enfrentar condiciones corrosivas que afectan su aptitud y supervivencia. Las zonas de pesca y la fauna emblemática dependen en gran medida de la distribución y abundancia de los calcificadores marinos (McCormack et al., 2021). Además, el fitoplancton calcificante (es decir, los cocolitofóridos), juega un papel clave en las aguas subantárticas y antárticas debido a su doble utilización del carbono tanto en la fotosíntesis como en la calcificación (Rost y Riebesell, 2004). Altas abundancias de cocolitofóridos suelen registrarse durante el verano austral al norte del Frente Polar. Este

fenómeno, conocido como el "Gran Cinturón de Calcita", es distinguible desde el espacio debido a la alta reflectancia del carbono inorgánico particulado asociado con estos organismos (Balch et al., 2011, 2016).

El Pasaje de Drake (PD) es una de las regiones más muestreadas del Hemisferio Sur, proporcionando valiosas observaciones sobre propiedades hidrográficas y biogeoquímicas. Este extenso conjunto de datos ayuda a aclarar la dinámica del sistema de carbonatos a lo largo del eje latitudinal que se extiende desde la costa sur de América del Sur (Archipiélago de Tierra del Fuego, Argentina) hasta la Península Antártica Norte (PAN) (Takahashi et al., 2014; Munro et al., 2015a,b). Tres flujos geostróficos de la Corriente Circumpolar Antártica (CCA) dan lugar a tres frentes denominados de norte a sur como: Frente Subantártico (FSA), Frente Polar (FP) y Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) (Fig. 4.1). Estos frentes definen las principales características hidrológicas del área delimitando los límites entre diferentes masas de agua (Orsi et al., 1995; Chapman et al., 2020). El margen norte del PD, el área entre FSA y FP, se caracteriza por la influencia de remolinos que impulsa la subducción neta de carbono (Erickson et al., 2016). En contraste, los vientos predominantes del oeste causan el transporte de las aguas superficiales hacia el norte a través del transporte de Ekman, lo que da lugar a la surgencia de aguas profundas ricas en CO_2 envejecido en el margen sur del PD (p. ej., Mikaloff Fletcher et al., 2007; Lovenduski et al., 2007; 2008; Steele et al., 2010; McKinley et al., 2017; Williams et al., 2018).

La PAN, ubicada a lo largo del margen sur del DP, se encuentra entre las regiones que experimentan los cambios más rápidos en el sistema acoplado atmósfera-océano-criosfera (por ejemplo, Kerr et al., 2018; Henley et al., 2019). La acumulación antropogénica de CO_2 en esta área ya ha provocado descensos detectables en el pH, ΩAr y ΩCa (Orselli et al., 2022; Santos-Andrade et al., 2023). La PAN también es una de las regiones antárticas más influenciadas por la CCA, que transporta Aguas Profundas Circumpolares (CDW, por sus

siglas en inglés) ricas en nutrientes y carbono hacia la zona. Además, la presencia tanto de frentes marinos externos (por ejemplo, el frente del límite sur, SBdy, por sus siglas en inglés) como de características de circulación internas (por ejemplo, el frente de la Península, PeF, por sus siglas en inglés) contribuye a la complejidad espacial y temporal del sistema de carbonatos, lo que complica los esfuerzos por caracterizar la dinámica de la acidificación oceánica en esta región (Lencina-Ávila et al., 2018; Kerr et al., 2025).

La comprensión de la dinámica de la A_T es crucial para predecir la capacidad de un ecosistema para amortiguar la acidificación oceánica y adaptarse a los cambios entre las condiciones de precipitación y disolución de carbonatos. En ambientes marinos, la A_T se utiliza frecuentemente como un indicador robusto de la acidificación oceánica debido a su tiempo de residencia prolongado, que la hace menos susceptible a cambios transitorios (Middelburg et al., 2020). Además, el C_T es esencial para entender el intercambio neto de CO_2 entre el océano y la atmósfera, así como la susceptibilidad de un determinado ambiente a la acidificación oceánica (Doney et al., 2009). En este contexto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la A_T y el C_T en regiones delimitadas por frentes marinos dentro del PD y la PAN (de aquí en adelante denominadas colectivamente como PD) utilizando observaciones *in situ* de dos períodos consecutivos de verano y principios de otoño austral (Fig. 4.1). Además, estudiamos los posibles procesos físicos y biogeoquímicos que impulsan la distribución observada de estos parámetros del sistema de carbonatos, identificando los factores que controlan tanto las variaciones conservativas como no conservativas en la A_T y el C_T en distintas regiones del PD. Nuestros resultados destacan que el sistema de carbonatos dentro del PD es regionalmente variable, con el margen sur experimentando la mayor vulnerabilidad debido a las fluctuaciones significativas de salinidad impulsadas por la formación y el derretimiento del hielo.

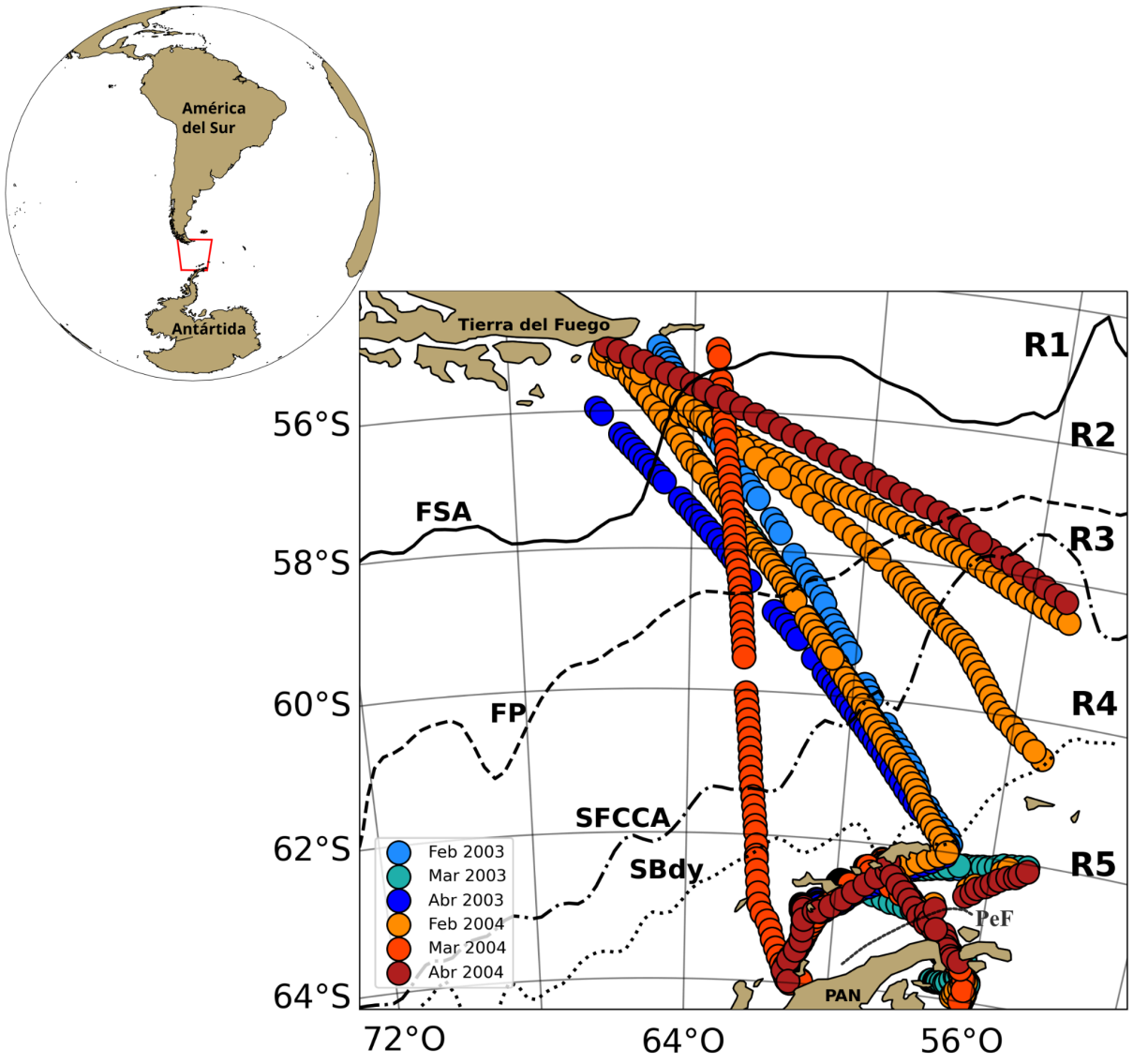

Figura 4.1. Mapa de la ubicación de las estaciones de muestreo dentro del Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica (PAN). La línea sólida en el mapa denota el Frente Subantártico (FSA), la línea punteada es el Frente Polar (FP), la línea de puntos y guiones es el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA) y la línea punteada es el Frente del Límite Sur (SBdy). La línea gris sólida es el Frente de la Península (PeF), que no se considera en esta regionalización. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona de la Península Antártica Norte.

4.2. Metodología

4.2.1. Muestreo y análisis de alcalinidad total, carbono inorgánico disuelto y variables complementarias

El conjunto de datos utilizado en este estudio se obtuvo como parte del proyecto ARGAU ("Programa de cooperación entre Francia y Argentina para el estudio del océano Atlántico Austral"). Durante las campañas ARGAU, el PD fue muestreado sistemáticamente a bordo del rompehielos Almirante Irízar durante febrero, marzo y abril de 2003 y 2004 (Fig. 4.1). Las fechas de muestreo en 2003 fueron del 10 al 16 de febrero, del 5 al 30 de marzo, del 10 al 12 de abril y del 21 al 28 de abril. En 2004, fueron del 13 al 25 de febrero, del 16 al 30 de marzo y del 5 al 11 de abril. Se recolectaron un total de 1611 muestras superficiales desde el casco del barco, a 9 m de profundidad. A partir de estas muestras se determinaron en forma simultánea y a bordo la A_T y el C_T mediante un método potenciométrico en celda cerrada desarrollado por L'OCEAN (Berghoff et al., 2016) a través de un procedimiento de minimización de cuadrados no lineales utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, tal como se describe en Dickson y Goyet (1994) y Dickson et al. (2007). La calidad de las mediciones de la A_T y el C_T se estableció utilizando material de referencia certificado (CRM, por sus siglas en inglés) obtenido de A. G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, EE. UU.), comparando la desviación estándar de las mediciones del CRM con respecto a su valor nominal (lote 58 en 2003 con A_T 2223,66 ± 0,12 μmol kg^{-1} y C_T 2010,94 ± 0,16 μmol kg^{-1} y lote 63 en 2004 con A_T 2222,27 ± 0,27 μmol kg^{-1} y C_T 2016,02 ± 0,33 μmol kg^{-1}). La precisión analítica de las mediciones de A_T y C_T, evaluada a partir de análisis replicados de una muestra única, fue de 0,1-0,2%. La incertidumbre estándar del CRM para A_T fue de 4,4 μmol kg^{-1}, y para C_T fue de 2,0 μmol kg^{-1}.

Para evaluar los factores que contribuyen a la distribución de la A_T y el C_T, se analizó la variabilidad termohalina, así como la velocidad del viento y la concentración de nutrientes y

clorofila-a (Cla) en aquellas estaciones en las que se obtuvieron observaciones de todas las variables mencionadas. La temperatura superficial del mar (TSM) y la salinidad superficial del mar (SSM) se registraron de manera continua durante las campañas ARGAU, utilizando sensores Sea-Bird Electronics 21 y 37 SI. Se recolectaron muestras discretas (n = 126) para el análisis de nutrientes inorgánicos (nitrato, nitrito, fosfato y silicato) y Cla cada 3 horas aproximadamente. Para el análisis de nutrientes, se filtró agua de mar de cada estación a través de filtros Whatman GF/F y luego se almacenó en botellas de polietileno de 250 mL previamente limpiadas con detergente neutro, HCl al 5% y enjuagadas con agua destilada. Estas muestras se almacenaron a -20 °C y se analizaron inmediatamente luego de cada campaña. La cuantificación de nitrato, nitrito y fosfato se realizó siguiendo el método descrito por Strickland y Parsons (1972), con ajustes para el análisis utilizando el autoanalizador Technicon II. La concentración combinada de nitrato + nitrito se reporta como nitrato debido a las concentraciones mínimas de nitrito observadas en todas las muestras (Paparazzo et al., 2016). Las mediciones de silicato se realizaron siguiendo el procedimiento propuesto en Technicon (1977). Para el análisis de Cla se utilizó el mismo agua de mar que para el análisis de nutrientes, filtrando 2 L a través de filtros Whatman GF/F. Estos filtros se almacenaron en oscuridad a -20 °C y se analizaron dentro de los 3 meses posteriores a cada campaña. Tras la adición de 8 mL de acetona al 90% y el mantenimiento en un entorno refrigerado y oscuro durante 24 horas, los extractos se analizaron espectrofotométricamente usando un espectrofotómetro Beckman DU 650. Las concentraciones de pigmentos se calcularon siguiendo la metodología descrita por Strickland y Parsons (1972).

El efecto de la variabilidad espacial y temporal en las variables físicas y biogeoquímicas se evaluó mediante un Análisis de Varianza Multivariado Permutacional (PERMANOVA) de dos vías. Para comparar el impacto de las dimensiones espaciales y temporales, calculamos el coeficiente de variación, que es la desviación estándar dividida por la media, para las

variables medidas (TSM, SSM, A_T y C_T). El análisis estadístico, los subpaneles de figuras y los mapas se realizaron utilizando el software de código abierto Python Software Foundation (Python 3.11), R Studio (R Core Team, 2021) y Ocean Data View (Schlitzer, 2023).

4.2.2. Parámetros derivados del sistema de carbonatos

Los valores estimados de pH, factor de Revelle, ΩAr y ΩCa se calcularon a partir de las mediciones de A_T, C_T, SSM y TSM utilizando la versión 2.21 del programa CO_2SYS (Lewis et al., 1998; Pierrot et al., 2006). Para estas estimaciones se utilizaron las constantes de sulfato y borato de Khoo et al. (1977) y Uppstrom (1974), y las constantes de equilibrio para la disociación del ácido carbónico propuestas por Hansson (1973) y Mehrbach et al. (1973) reajustadas por Dickson y Millero (1987), porque son las mismas constantes utilizadas por el sistema de titulación potenciométrica en celda cerrada para la determinación de A_T y C_T (Dickson et al., 2007; Berghoff et al., 2016). Esta elección asegura la consistencia interna entre los datos experimentales y los cálculos del sistema de carbonatos. Los valores de pH se calcularon en la escala total de iones de hidrógeno. La aragonita y calcita son las formas más prevalentes de $CaCO_3$ en el océano, se usan comúnmente para monitorear la acidificación oceánica, y ambas formas son típicamente utilizadas por organismos calcificantes (Doney et al., 2020). Por lo tanto, la saturación de ambas (ΩAr y ΩCa) son métricas críticas para evaluar el impacto de la acidificación oceánica en los organismos. Valores de Ω superiores a 1 indican condiciones favorables para la precipitación de $CaCO_3$, mientras que valores inferiores a 1 denotan una mayor probabilidad de disolución.

4.2.3. Productos de datos utilizados

Para identificar los frentes marinos utilizamos los productos diarios de la topografía dinámica absoluta. Este producto tiene una resolución horizontal de 0,25° x 0,25° con nivel de

procesamiento L4 (http://doi.org/10.48670/moi-00148). Este conjunto de datos se utilizó para el período correspondiente a las campañas (del 01 de febrero al 30 de abril de 2003 y del 01 de febrero al 30 de abril de 2004), donde definimos las posiciones medias de los frentes marinos como se describe en el capítulo 2. La detección de frentes se basó en la evaluación de la función de densidad de probabilidad de la topografía dinámica absoluta en áreas de 5° de latitud por 12,5° de longitud, moviéndose a través del área de estudio desde 73° O hasta 53° O. Las áreas homogéneas de topografía dinámica absoluta se identificaron como picos en la función de densidad de probabilidad. Por ejemplo, cuando hay tres masas de agua, la función de densidad de probabilidad muestra una distribución de triple pico. Un valle entre los picos corresponde a los valores de topografía dinámica absoluta en el frente. Cuanto mayor es la distancia entre los picos, mayor es el gradiente de topografía dinámica absoluta a través del frente. Así, la posición de los frentes se determinó a partir del valor mínimo relativo de la función de densidad de probabilidad en una topografía dinámica absoluta dada y su gradiente. Para optimizar la búsqueda de los frentes, utilizamos valores de referencia previamente descritos por Kim y Orsi (2014). Esta metodología permitió definir las posiciones de los frentes más relevantes, como el FSA, FP, FSCCA y SBdy durante los períodos de las campañas.

Para evaluar los factores que contribuyen a la distribución de la A_T y el C_T se descargaron y utilizaron datos de viento (velocidad y dirección) del reanálisis ERA5 disponible en intervalos de 6 horas y con una resolución espacial de 0,25º (Hersbach et al., 2023).

4.2.4. Modelo de Mezcla

La contribución de la variabilidad termohalina a la distribución de la A_T y el C_T se evaluó utilizando la metodología de Pérez et al. (1998), basada en el concepto de triángulos de mezcla definido por Tomczak (1981). Este enfoque consiste en identificar masas de agua

dentro del área analizada. Para visualizar y delimitar las masas de agua identificadas, empleamos un agrupamiento jerárquico de masas de agua superficial en el PD. La distribución de los clústeres, determinada por la regla de mayoría en el paquete NbClust (Charrad et al., 2014), se utilizó para diferenciar regiones dentro del PD agrupando estaciones que compartían características similares. La regla de mayoría asigna cada estación al clúster que ha sido más frecuentemente elegido por varios métodos de agrupamiento. Se aplicaron la prueba de rango de Wilcoxon y la prueba de Kruskal-Wallis para comprobar las diferencias entre los grupos de muestras. Posteriormente, se seleccionó un punto característico para cada masa de agua, es decir, *end-member* en un diagrama de temperatura *versus* salinidad (T-S). La selección de los *end-members* se realizó de manera que sus valores de T-S no se superpongan con los valores de T-S de las masas de agua adyacentes. Según Tomczak (1981), los *end-members* pueden unirse con una línea recta en un diagrama T-S, conocida como la línea de mezcla conservativa. Identificamos 5 masas de agua a partir de las cuales definimos sus *end-members* (Tabla C.1). Utilizando las concentraciones de variables biogeoquímicas (por ejemplo, A_T y C_T) en este modelo de mezcla basado en T-S derivado del sistema de ecuaciones de Pérez et al. (1998) (Anexo C), se estimó la concentración conservativa de los trazadores de A_T y C_T (Liu y Tanhua, 2021). Los residuos entre los valores observados de A_T y C_T, y los valores generados por el modelo de mezcla (denominados $A_T$mix y $C_T$mix, respectivamente) determinan el comportamiento no conservativo de la distribución de variables y el grado en que estas variables están influenciadas por factores más allá de la mezcla, como procesos biogeoquímicos tales como la fotosíntesis, la respiración y la química del CO_2. Además de los procesos biogeoquímicos, cualquier variabilidad inexplicada puede atribuirse a errores inherentes en la adquisición de los datos (± 0,1-0,2% de la medición). El grado de desviación entre los datos observados y los estimados se denomina ΔA_T (A_T - $A_T$mix) y ΔC_T (C_T - $C_T$mix).

4.2.5. Modelos Lineales Generalizados

La SSM y TSM se consideran variables conservativas y explican el comportamiento conservativo de la A_T y el C_T estimados, mientras que la variabilidad inexplicada se atribuye a procesos biogeoquímicos (Millero et al., 1998). Por lo tanto, para identificar fuentes adicionales de variabilidad en la A_T y el C_T, más allá de la mezcla de masas de agua, probamos la influencia combinada de la variabilidad termohalina (SSM y TSM), nutrientes inorgánicos (nitrato, silicato y fosfato), Cla y velocidad del viento utilizando Modelos Lineales Generalizados Mixtos (GLMM). Los modelos se determinaron para tener en cuenta el efecto de la variabilidad introducida por las muestras provenientes de diferentes transectas. Por lo tanto, el tiempo de muestreo o la transecta de origen se consideró como un efecto aleatorio (Wood, 2017). Comparamos estos modelos con el modelo nulo que contenía sólo las variables de comportamiento conservativo, SSM y TSM, como variables predictoras y evaluamos diferencias significativas mediante una prueba de Chi-cuadrado. La colinealidad entre los factores se verificó mediante el factor de inflación de la varianza con un valor de corte de 4 (Zuur et al., 2007).

Antes de especificar los GLMM, evaluamos si el efecto de los predictores variaba entre regiones utilizando ANCOVA (paquete R *car*). Dado que el efecto de la mayoría de los predictores difería espacialmente, especificamos modelos separados para cada región. Este procedimiento resultó en modelos basados en diferentes números de observaciones, dejando a la Zona Subantártica (R1) con un número insuficiente de observaciones (n = 7) para producir un GLMM robusto. En este caso, se especificó un Modelo Lineal Generalizado (GLM) más simple, que también se comparó con un modelo nulo que contenía SSM y TSM como variables predictoras. Se informó el valor de significancia de cada predictor individual y el tamaño de su efecto. Los GLM y GLMM se construyeron utilizando el paquete de R *lme4*, y la selección del modelo se realizó basándose en su Criterio de Información de Akaike.

4.3. Resultados

4.3.1. Condiciones hidrográficas y propiedades del sistema de carbonatos

Se registraron efectos regionales y temporales significativos en la distribución espacial de los parámetros medidos en este estudio: TSM, SSM, A_T y C_T (PERMANOVA, valor $p < 0,05$). Basado en el coeficiente de variación, todas las variables medidas mostraron una mayor variabilidad a escala regional (TSM = 0,6, SSM = 75,0, A_T = 1,2 y C_T = 2,5) en comparación con la escala temporal (TSM = 0,3, SSM = 67,4, A_T = 0,4 y C_T = 1,1), indicando que el nivel primario de variación fue el regional. En consecuencia, para mayor claridad, nuestros análisis se centraron exclusivamente en el nivel regional.

La firma termohalina superficial se caracterizó por una disminución de ~8 ºC en la TSM y un aumento de ~0,45 en la SSM desde el norte del PD hasta la PAN (PERMANOVA, valor $p < 0,001$; Tabla 4.1, Fig. 4.2a, b), sin grandes cambios en la SSM entre la Zona del Frente Polar (R2) y la Zona Antártica (R3). Se detectaron TSM más altas (> 6,58 ºC) y valores de SSM hasta 31,70 en las aguas superficiales al norte del FSA (R1), con valores medios de 8,17 ± 1,14 ºC y 33,60 ± 0,59, respectivamente. En la Zona del Frente Polar, se observaron TSM intermedias (3,48-7,24 ºC) y SSM intermedias (33,72-34,06), con valores medios de 6,12 ± 0,76 ºC y 33,97 ± 0,07, respectivamente (Tabla 1). Entre el FP y el FSCCA (R3), se registraron TSM y SSM intermedias, con valores medios de 3,20 ± 0,79 ºC y 33,71 ± 0,07, respectivamente. Entre FSCCA y SBdy (R4), también se registraron TSM y SSM con valores intermedios de 2,28 ± 0,78 ºC y 33,81 ± 0,14, respectivamente. Al sur del SBdy (R5), la TSM disminuyó, alcanzando valores mínimos de -1,49 ºC. Esta región se caracterizó por la TSM media más baja (0,31 ± 1,06 ºC) y la SSM media más alta (34,08 ± 0,21) (Tabla 4.1, Fig. 4.2a, b).

La A_T exhibió una relación lineal con el C_T ($R^2 = 0,77$, valor $p < 0,001$; Tabla C.2), y la variabilidad espacial de ambas variables mostró un efecto regional significativo

(PERMANOVA, valor p < 0,001), indicando una tendencia creciente de norte a sur (Fig. 4.2c, d). La distribución superficial de la A_T mostró un amplio rango de variabilidad (2175-2403 µmol kg^{-1}, Tabla 4.1), con un valor medio para el PD de 2280 ± 9 µmol kg^{-1}. A diferencia de la A_T, que mostró diferencias no detectables entre R2 y R3, los valores medios de C_T difirieron significativamente entre las cinco regiones. Los valores del C_T para el PD variaron entre 1904 y 2287 µmol kg^{-1} y el valor medio fue de 2134 ± 15 µmol kg^{-1} (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Media ± desviación estándar y rangos de temperatura superficial del mar (TSM, ºC), salinidad superficial del mar (SSM), alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}), carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}), pH (escala total en condiciones *in situ*), estados de saturación de carbonato de calcio ($CaCO_3$) en las formas de aragonita (ΩAr) y calcita (ΩCa), y factor de Revelle (FR). n: número de observaciones. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Sur y R5: Zona Norte de la Península Antártica.

Región	**TSM**	**SSM**	**A_T**	**C_T**	**pH**	**ΩAr**	**ΩCa**	**FR**
R1 (n = 57)	8,17 ± 1,14 (6,58-10,56)	33,60 ± 0,59 (31,70-34,07)	2245 ± 31 (2175-2277)	2067 ± 49 (1904-2114)	8,08 ± 0,05 (8,01-8,28)	2,00 ± 0,23 (1,67-2,98)	3,16 ± 0,36 (2,64-4,70)	12,8 ± 0,8 (9,9-14,1)
R2 (n = 183)	6,12 ± 0,76 (3,48-7,24)	33,97 ± 0,07 (33,72-34,06)	2276 ± 9 (2236-2339)	2113 ± 11 (2079-2175)	8,07 ± 0,02 (8,02-8,12)	1,86 ± 0,10 (1,66-2,08)	2,94 ± 0,15 (2,62-3,30)	13,4 ± 0,4 (12,6-14,3)
R3 (n = 96)	3,20 ± 0,79 (1,51-5,80)	33,71 ± 0,07 (33,59-34,01)	2278 ± 7 (2254-2293)	2136 ± 8 (2109-2156)	8,06 ± 0,02 (8,02-8,10)	1,64 ± 0,08 (1,46-1,83)	2,61 ± 0,13 (2,33-2,90)	14,4 ± 0,4 (13,5-15,2)
R4 (n = 111)	2,28 ± 0,78 (0,54-3,99)	33,81 ± 0,14 (33,55-34,18)	2289 ± 13 (2250-2318)	2156 ± 18 (2130-2206)	8,05 ± 0,02 (7,99-8,10)	1,57 ± 0,10 (1,33-1,76)	2,50 ± 0,15 (2,12-2,79)	14,8 ± 0,5 (14,0-16,2)
R5 (n = 1164)	0,30 ± 1,06 (-1,49-2,74)	34,08 ± 0,21 (32,47-34,36)	2313 ± 14 (2265-2403)	2198 ± 25 (2047-2287)	8,03 ± 0,05 (7,95-8,40)	1,41 ± 0,17 (1,16-2,82)	2,24 ± 0,27 (1,85-4,51)	15,8 ± 0,8 (10,5-17,2)
Total (n = 1611)	4,01 ± 0,16	33,83 ± 0,19	2280 ± 9	2134 ± 15	8,06 ± 0,01	1,69 ± 0,06	2,69 ± 0,09	14,2 ± 0,2

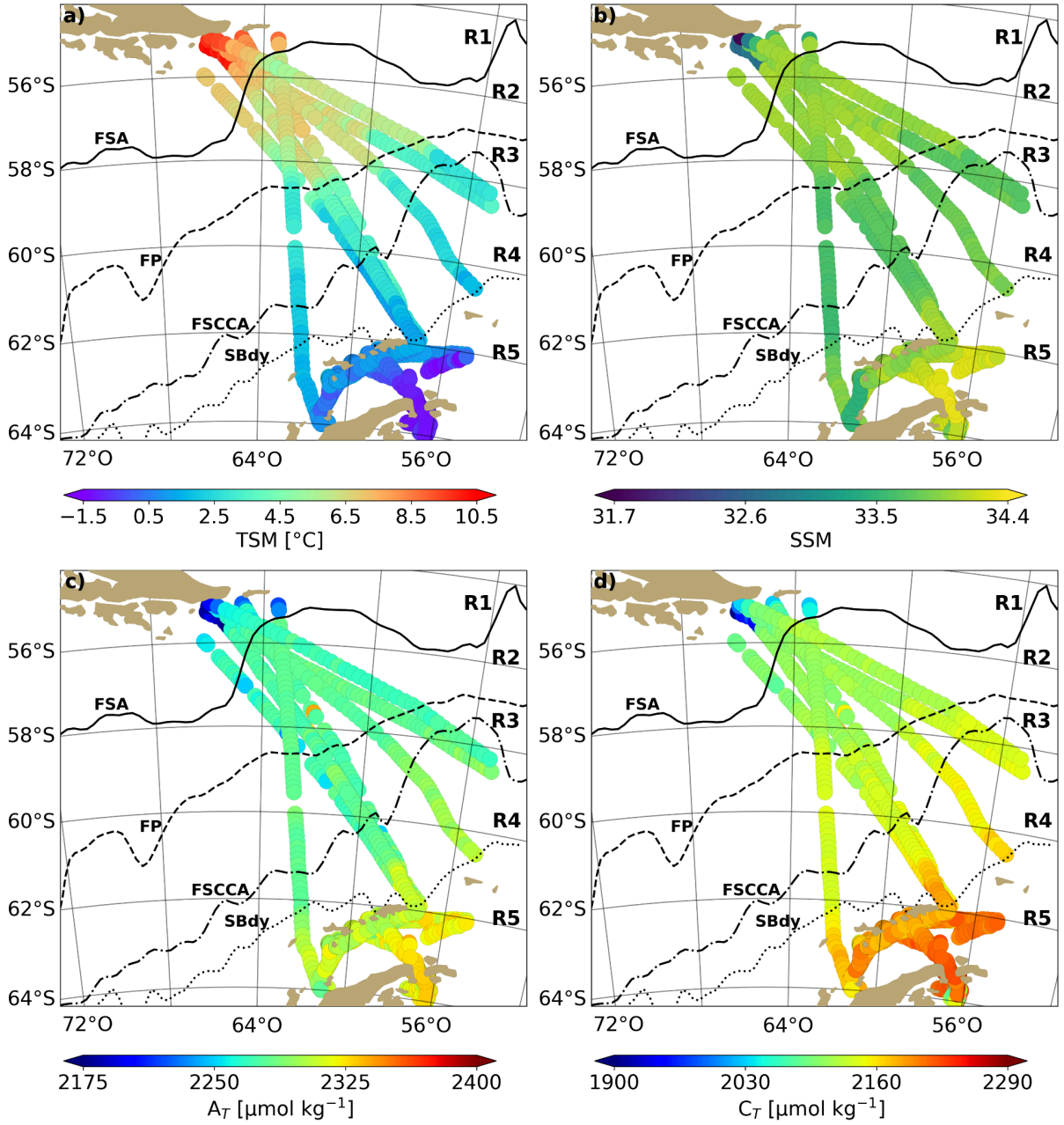

Figura 4.2. Distribución superficial de a) temperatura superficial del mar (TSM, °C), b) salinidad superficial del mar (SSM), c) alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) y d) carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}) en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica en febrero, marzo y abril de 2003 y 2004. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones, de puntos y guiones, y punteadas indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas

con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica.

La pendiente de la relación entre la A_T y el C_T se utilizó para evaluar los procesos físicos y biogeoquímicos que influyen a estas variables (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001). La relación A_T/C_T indica la predominancia de procesos específicos de la siguiente manera: 2:1 para calcificación/disolución, 6:5 para dilución/evaporación, 0,85:1 para formación/derretimiento de hielo marino, y -0,14:1 para fotosíntesis/respiración. La predominancia de los procesos de emisión/absorción de gases (pendiente = 0) produce alteraciones solo en C_T. La pendiente hipotética de la relación entre A_T y C_T que señala la prevalencia de la formación/derretimiento de hielo marino se basa en hallazgos para las aguas subantárticas y antárticas (Monteiro et al., 2020), mientras que los demás procesos hipotéticos provienen de observaciones en el Océano Global (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001; Wanninkhof et al., 2015). En este estudio, se obtuvo una regresión lineal positiva, con una relación A_T/C_T de 0,43 para todo el PD (Fig. 4.3). Comparado con el diagrama de procesos físico-biogeoquímicos (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001), los datos evidencian la falta de una correspondencia cercana con las pendientes hipotéticas, lo que sugiere que no hay un único proceso, sino que múltiples procesos están actuando simultáneamente. Al normalizar A_T y C_T a una salinidad de referencia ($nA_T = (A_T \times 35) / SSM$, y $nC_T = (C_T \times 35) / SSM$, respectivamente; Millero et al., 1998), se elimina el efecto de dilución/evaporación y el crecimiento/derretimiento de hielo marino. Después de eliminar el efecto de la salinidad, las regiones con influencia continental (Zona Subantártica (R1), Zona Austral (R4) y Zona Norte de la Península Antártica (R5)) mostraron una disminución en sus relaciones, lo que indica una intensificación en el proceso de emisión/absorción de gases y revela que este proceso actúa en conjunto con la dilución/evaporación y la formación/derretimiento de hielo marino. Sin embargo, las regiones oceánicas (Zona del Frente Polar y Zona Antártica) mostraron un aumento en sus relaciones

después de la normalización de la salinidad, lo que tendió hacia la predominancia del proceso de calcificación/disolución, y que las variaciones en C_T son probablemente más importantes que las variaciones en A_T. Además, el efecto de la normalización de la salinidad revela que tanto la dilución/evaporación como la formación/derretimiento de hielo marino también son procesos interactivos importantes en estas regiones.

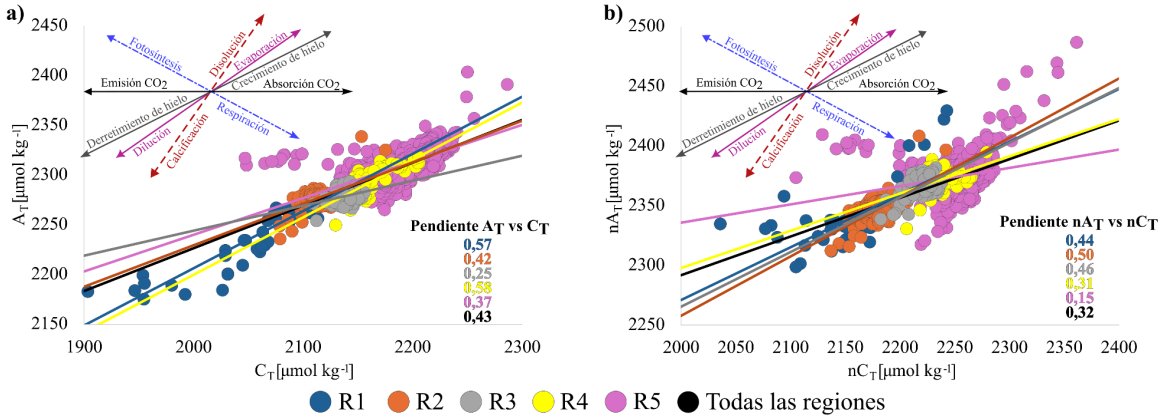

Figura 4.3. Diagrama de dispersión de la alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) frente al carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}). b) Igual que (a) pero para los valores normalizados por salinidad (salinidad = 35) de A_T (nA_T) y C_T (nC_T). Los gráficos incluyen las líneas de ajuste lineal para todo el conjunto de datos (línea negra) y para las distintas regiones en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica (código de colores indicado dentro del gráfico principal). Los valores mostrados dentro de los gráficos representan las pendientes de los ajustes lineales (relación A_T/C_T y relación nA_T/nC_T) para cada región y para todo el conjunto de datos. Las flechas en el panel superior izquierdo representan la relación A_T/C_T que caracteriza los principales procesos físico-bioquímicos que afectan A_T y C_T (basado en Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001). R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica. Tenga en cuenta que las magnitudes de los ejes son diferentes entre los subgráficos.

La distribución espacial del pH en la superficie del mar mostró variaciones regionales significativas, exhibiendo una tendencia decreciente desde la Zona Subantártica hasta la Zona Norte de la Península Antártica, con la Zona Norte de la Península Antártica mostrando diferencias particularmente significativas en comparación con las otras regiones (PERMANOVA, valor $p < 0,001$) (Fig. 4.4a, Tabla 4.1). Los valores de pH en el PD mostraron una media de 8,06 ± 0,01. Los rangos de pH más amplios se observaron en las regiones de la Zona Subantártica y de la Zona Norte de la Península Antártica, con valores que oscilaron entre 8,01 y 8,28, y entre 7,95 y 8,40, respectivamente. En contraste, la Zona del Frente Polar, la Zona Antártica y la Zona Austral exhibieron un rango de pH menor (8,02-8,12, 8,02-8,10 y 7,99-8,10, respectivamente).

La distribución espacial de ΩAr y ΩCa (Fig. 4.4c, d) mostró diferencias significativas entre regiones (PERMANOVA, valor $p < 0,001$) y presentó similitudes con la distribución del pH, exhibiendo una tendencia inversa a la de la A_T y el C_T. La posición del FP estableció una delimitación notoria de los valores de ΩAr y ΩCa. Los valores de Ω fueron superiores a 1 en todas las estaciones, con ΩAr variando entre 1,16 y 2,98, y ΩCa entre 1,85 y 4,70. Los valores más altos de ΩAr y ΩCa se encontraron en las regiones del norte del PD (Zona Subantártica y Zona del Frente Polar), alineándose con las temperaturas más altas y las concentraciones más bajas de la A_T y el C_T en esas áreas. La Zona Norte de la Península Antártica exhibió la mayor variabilidad en ΩAr y ΩCa, con rangos de 1,16 a 2,82 y de 1,85 a 4,51, respectivamente. La Zona Subantártica emergió como la región más favorable para los organismos calcificadores, con valores medios de 2,00 ± 0,23 para ΩAr y 3,16 ± 0,36 para ΩCa. La Zona del Frente Polar y la Zona Antártica representaron zonas intermedias con valores medios de 1,86 ± 0,10 y 2,94 ± 0,15 para ΩAr y ΩCa en la Zona del Frente Polar, respectivamente; y 1,64 ± 0,08 para ΩAr y 2,61 ± 0,13 para ΩCa en la Zona Antártica. Finalmente, la Zona Austral y la Zona Norte de la Península Antártica fueron regiones con

valores de Ω más cercanos a 1, el umbral de saturación que separa la producción de la disolución. Los valores medios para la Zona Austral fueron de 1,57 ± 0,10 para ΩAr y 2,50 ± 0,15 para ΩCa, y para la Zona Norte de la Península Antártica fueron de 1,41 ± 0,17 para ΩAr y 2,24 ± 0,27 para ΩCa. La distribución espacial del factor de Revelle mostró diferencias significativas entre regiones (PERMANOVA, valor $p < 0,001$) (Fig. 4.4b). Los valores del factor de Revelle en el PD mostraron una media de 14,2 ± 0,2, delineando una tendencia creciente de norte a sur con valores medios de 12,8 ± 0,8, 13,4 ± 0,4, 14,4 ± 0,4, 14,8 ± 0,5, y 15,8 ± 0,8 para la Zona Subantártica, la Zona del Frente Polar, la Zona Antártica, la Zona Austral y la Zona Norte de la Península Antártica, respectivamente. Los rangos más amplios del factor de Revelle se observaron en la Zona Subantártica (9,9-14,1) y en la Zona Norte de la Península Antártica (10,5-17,2).

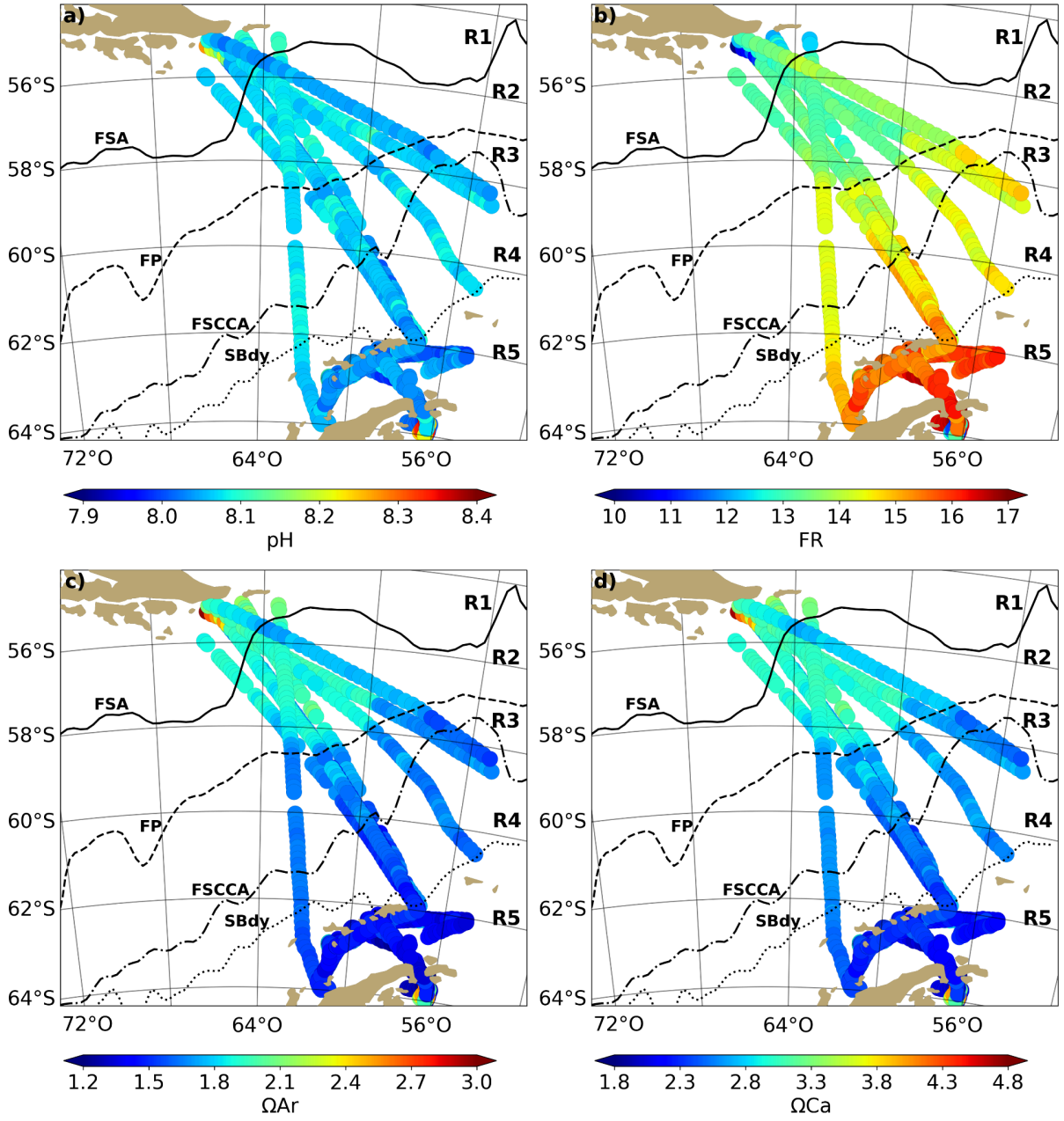

Figura 4.4. Distribución espacial superficial de a) pH, b) factor de Revelle (FR), y estados de saturación del carbonato de calcio en las formas de c) aragonita (ΩAr) y d) calcita (ΩCa) en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica en febrero, marzo y abril de 2003 y 2004. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones, de puntos y guiones, y punteadas indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1:

Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica.

4.3.2. Factores que influyen en la distribución de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto

Se construyeron modelos de mezcla utilizando cinco masas de agua distintas dentro del PD y la PAN, cada una definida por rangos específicos de TSM, SSM, A_T y C_T (Fig. 4.5a, Tabla C.1). Su distribución estuvo principalmente delimitada por la posición del FP, con dos masas de agua identificables al norte, y tres hacia el sur (Fig. 4.5b, Tabla C.1). Las Aguas Superficiales Subantárticas (SASW, TSM: 7,54 ºC, SSM: 34,06, A_T: 2273 µmol kg^{-1}, C_T: 2106 µmol kg^{-1}) predominaron al norte del FP, extendiéndose hacia el norte hasta la posición del FSA. En la Zona Subantártica, se identificó SASW modificada debido a la influencia del escurrimiento continental (mSASW, TSM: 10,56 ºC, SSM: 32,65, A_T: 2200 µmol kg^{-1}, C_T: 1954 µmol kg^{-1}), según la clasificación de Silva y Neshiba (1979), Orsi et al. (1995) y Acha et al. (2004). La tercera masa de agua predominó en el FP y al sur de este, abarcando la Zona Antártica y parte de la Zona Austral (TSM: 2,77 ºC, SSM: 33,60, A_T: 2266 µmol kg^{-1}, C_T: 2145 µmol kg^{-1}). Su firma termohalina se asemeja a la del Agua Superficial Antártica (AASW), según Orsi et al. (1995). En el margen costero sur del PD, se identificaron dos masas de agua adicionales. De acuerdo con Orsi et al. (1995), la primera masa de agua hacia el norte está asociada con el Agua Profunda Circumpolar modificada (mCDW, TSM: 1,94 ºC, SSM: 34,21, A_T: 2325 µmol kg^{-1}, C_T: 2184 µmol kg^{-1}), y la otra, más al sur, asociada con Agua Densa de Plataforma (DSW) en la superficie (TSM: -1,41 ºC, SSM: 34,34, A_T: 2331 µmol kg^{-1}, C_T: 2214 µmol kg^{-1}), derivada de la plataforma del Mar de Weddell, como se describe en Dotto et al. (2016), Damini et al. (2022) y Wang et al. (2022) (Fig. 4.5c, d).

El modelo de mezcla basado en las masas de agua identificadas (Fig. 4.5a, b, Tabla C.1)

mostró que tanto la A_T como el C_T son parcialmente conservativos durante la mezcla. La concordancia entre los datos observados y los valores simulados por el modelo reveló que el 73% de la variabilidad en la A_T y el 84% en el C_T fue explicada por la mezcla de masas de agua (Fig. 4.6a, b). Esto sugiere que la variabilidad termohalina es un factor primario que determina la distribución de los parámetros del sistema de carbonatos. Fuentes adicionales de variabilidad mejoraron la predicción de la A_T y el C_T en la mayoría de las regiones, como lo indicaron el GLM y el GLMM, excepto en la Zona Antártica y la Zona Austral, donde el GLMM no mostró diferencias significativas con el modelo nulo, con la TSM y la SSM como variables predictoras (Tabla 4.2).

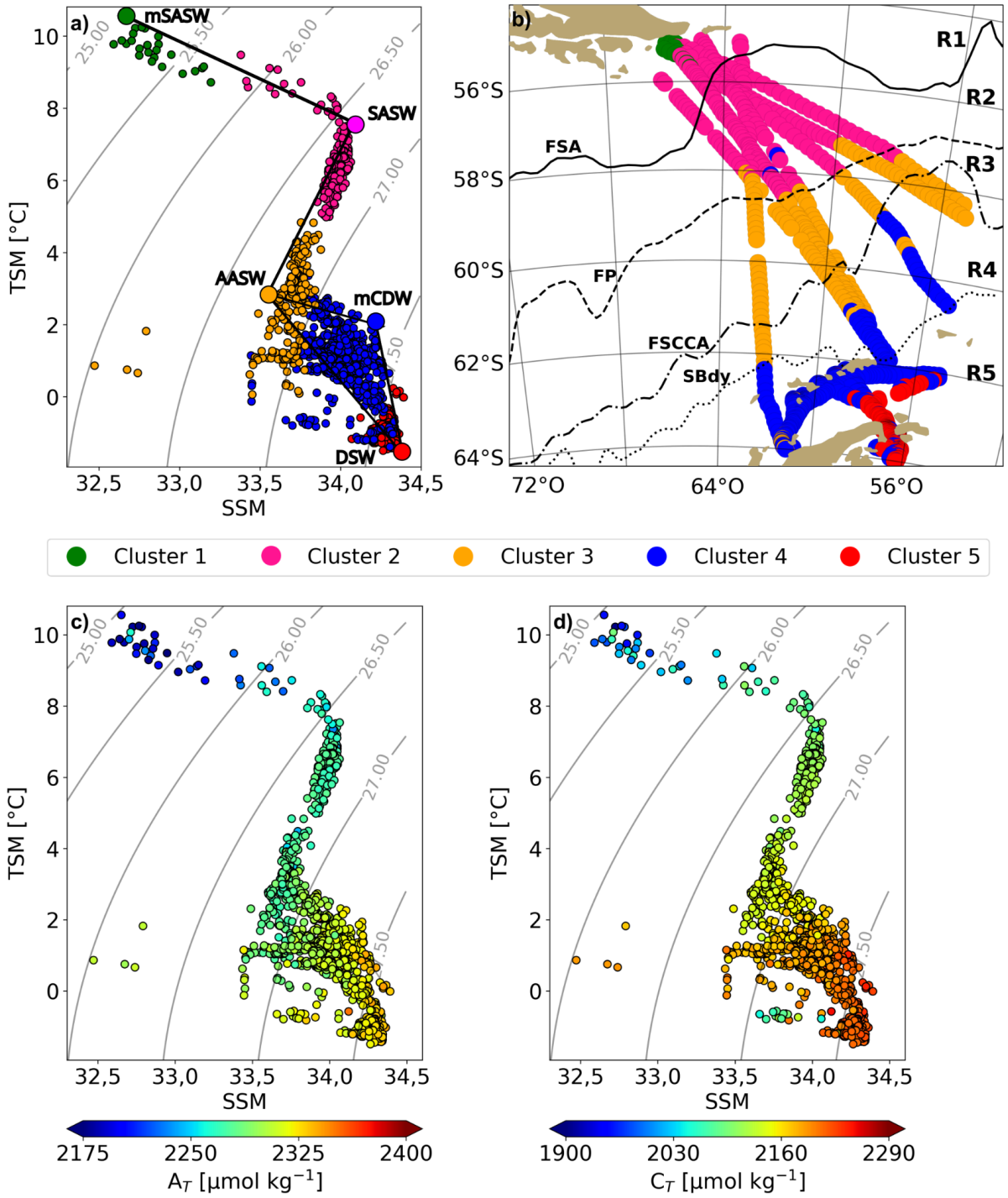

Figura 4.5. a) Diagrama de temperatura-salinidad (T-S) (TSM: Temperatura Superficial del Mar (ºC) y SSM: Salinidad Superficial del Mar) de las aguas superficiales en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica. Los círculos marcan el extremo de las masas de agua identificadas y las líneas sólidas indican la línea de mezcla conservativa entre dichas masas de agua. Las isopicnas (σ_θ, kg m^{-3}) están indicadas por líneas grises. mSASW: Aguas

Superficiales Subantárticas modificadas, SASW: Aguas Superficiales Subantárticas, AASW: Aguas Superficiales Antárticas, mCDW: Aguas Profunda Circumpolar modificada, y DSW: Agua Densa de Plataforma. b) Distribución de las masas de agua identificadas por el enfoque NbClust en el área de estudio según su firma termohalina, alcalinidad total (A_T) y carbono inorgánico disuelto (C_T). Los puntos codificados por color representan estaciones incluidas en clústeres específicos. Las líneas negras continuas, discontinuas, guion-punto y punteadas denotan el Frente Subantárctico (FSA), el Frente Polar (FP), el Frente de la Corriente Circumpolar Antártica del Sur (FSCCA), y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números crecientes de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral, y R5: Zona Norte de la Península Antártica. c) Diagrama T-S-A_T y d) Diagrama T-S-C_T.

La variabilidad no explicada indicada por ΔA_T y ΔC_T (Fig. 4.6c, d) mostró que el porcentaje de valores positivos de ΔA_T fue del 62%, mientras que para ΔC_T fue del 66%, lo que indica una ligera subestimación general de ambas variables por el modelo de mezcla. La distribución superficial de ΔA_T mostró un gradiente de norte a sur (Fig. C.1a). Los valores más negativos se encontraron en la Zona Subantártica, y los más positivos en la Zona Antártica y la Zona Austral. La distribución superficial de ΔC_T (Fig. C.1b) mostró valores negativos en la Zona Subantártica, la Zona del Frente Polar, la Zona Antártica y la Zona Austral, con excepciones de algunos valores positivos en la Zona Subantártica y valores positivos al sur de ~62° S (Zona Norte de la Península Antártica).

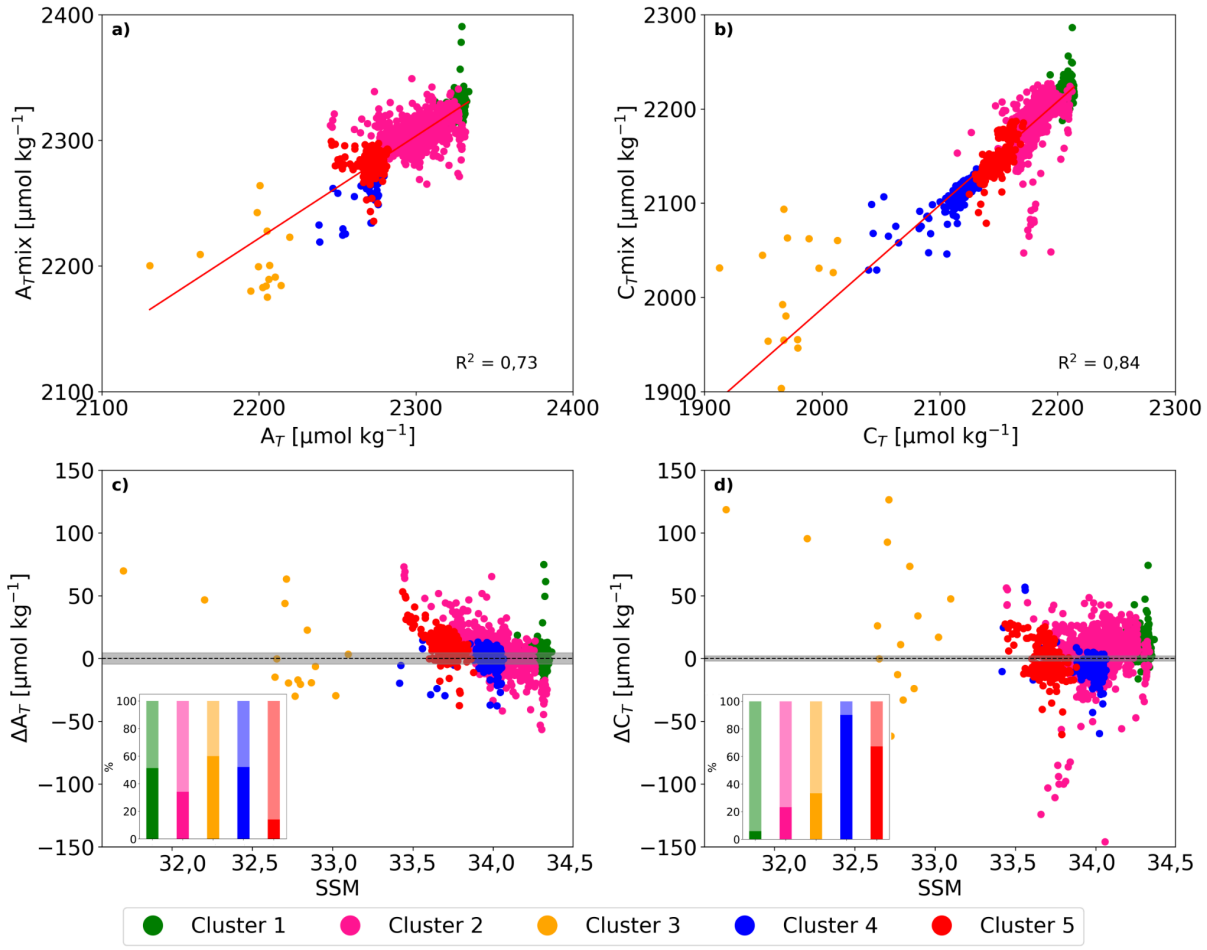

Figura 4.6. (a y b) Diagramas de alcalinidad total estimada (A_T, µmol kg^{-1}) y carbono inorgánico disuelto estimado (C_T, µmol kg^{-1}) utilizando el modelo de mezcla ($A_T$mix y $C_T$mix, respectivamente) en función de los valores observados de A_T y C_T para el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica. (c y d) Diagramas de los residuos de A_T y C_T (ΔA_T y ΔC_T, respectivamente) en función de la salinidad (SSM). Los residuos positivos (negativos) indican que las concentraciones observadas fueron mayores (menores) que las predicciones del modelo de mezcla. Los puntos están codificados por colores según las masas de agua identificadas por el análisis de clúster en la Figura 4.5. El área sombreada a lo largo de la línea discontinua cero representa la incertidumbre de las mediciones. Los recuadros en los paneles (c) y (d) muestran el porcentaje de valores observados de A_T o C_T que excedieron (más del 50%, colores intensos) o estuvieron por debajo (menos del 50%, colores más suaves) de las predicciones del modelo. Cada barra corresponde a un clúster específico.

Para investigar los factores que contribuyen a la variabilidad residual en A_T y C_T más allá de la explicada por la mezcla de masas de agua, examinamos la influencia potencial de los nutrientes, las concentraciones de Cla y los patrones de viento mediante GLM y GLMM. Las especificaciones de los modelos se hicieron en función de regiones individuales, ya que la mayoría de las variables predictoras mostraron un efecto regional significativo (ANCOVA, valor $p < 0,05$), excepto para el nitrato y el viento, que no mostraron patrones espaciales detectables. Si bien la SSM se identificó como un factor significativo que impulsa la distribución de A_T y C_T, su efecto fue más relevante en los márgenes costeros del PD (Zona Subantártica y Zona Norte de la Península Antártica, Tabla 4.2). En la Zona del Frente Polar, la concentración de fosfato tuvo el impacto más significativo en A_T y C_T, seguida del silicato. En la Zona Antártica, no se observó un efecto significativo de los predictores sobre A_T, aunque el fosfato produjo un efecto marginal. En esta región, el GLMM no difirió significativamente del modelo nulo. La Cla tuvo una influencia significativa sobre A_T en la Zona Austral, mientras que el modelo que predice C_T no mostró una mejora significativa con respecto al modelo nulo. En la Zona Norte de la Península Antártica, la SSM y el silicato fueron factores moduladores importantes para la A_T y el C_T (Tabla 4.2 y 4.3). El viento fue excluido de todos los modelos debido a que no mejoró significativamente el ajuste de los mismos.

Tabla 4.2. Resultados del Modelo Lineal Generalizado (GLM, por sus siglas en inglés) calculado para R1 y de los Modelos Mixtos de Efectos Lineales Generalizados (GLMM, por sus siglas en inglés) calculados para las regiones restantes, evaluando la influencia de las condiciones termohalinas (SSM: Salinidad Superficial del Mar, TSM: Temperatura Superficial del Mar), nutrientes y clorofila-a (Cla) en la alcalinidad total (A_T) y el carbono inorgánico disuelto (C_T). Los modelos más ajustados fueron seleccionados mediante el Criterio de Información de Akaike. El valor de significancia de las variables predictoras individuales está indicado por asteriscos (0 '***'; 0,001 '**'; 0,01 '*' 0,05 '.'), mientras que los efectos marginales se denotan con un punto. gl: grados de libertad, χ^2: prueba de Chi-cuadrado utilizada para comparar la variabilidad explicada por el modelo de mejor ajuste con la del modelo nulo, que contiene solo SSM y TSM como predictores, n: número de observaciones. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frontal Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral, y R5: Zona Norte de la Península Antártica.

A_T	**Fuente de variación**	**gl**	**χ^2**	**p-valor**
R1	SSM* + log(Cla)* + Fosfato + Nitrato	2	1172,10	**0,000**
R2	SSM + TSM + log(Cla) + Fosfato** + Silicato· + Nitrate	4	18,22	**0,001**
R3	SSM + log(Cla) + Fosfato· + Silicato	2	4,20	0,122
R4	SSM + TSM + log(Cla)** + Fosfato	2	8,08	**0,018**
R5	SSM*** + TSM + log(Cla) + Fosfato* + Silicato***	3	15,04	**0,002**
C_T				
R1	SSM** + log(Cla)* + Silicato	1	962,79	**0,002**
R2	SSM + TSM** + log(Cla) + Fosfato*** + Silicato*	2	23,33	**0,000**
R3	SSM + TSM + log(Cla) + Fosfato + Silicato	3	5,33	0,149
R4	SSM*** + TSM*** + log(Cla) + Fosfato	2	2,65	0,266
R5	SSM*** + TSM* + log(Cla)· + Fosfato* + Silicato** + Nitrato·	4	19,13	**0,001**

Tabla 4.3. Magnitud del efecto de las variables predictoras sobre la alcalinidad total (A_T) y el carbono inorgánico disuelto (C_T), según lo seleccionado por el Modelo Lineal Generalizado (GLM, por sus siglas en inglés) en R1 y los Modelos Mixtos de Efectos Lineales Generalizados (GLMM, por sus siglas en inglés) en las regiones restantes, junto con sus valores de significancia. SSM: Salinidad Superficial del Mar, TSM: Temperatura Superficial del Mar y clorofila-a: Cla. n: número de observaciones. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frontal Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral, y R5: Zona Norte de la Península Antártica.

	R1 (n = 7)		R2 (n = 29)		R3 (n = 14)		R4 (n = 18)		R5 (n = 56)	
	Estimación	p-valor	Estimación	p-valor	Estimación	p-valor	Estimación	p-valor	Estimación	p-valor
A_T										
SSM	129,083	**0,028**	-6,621	0,921	30,095	0,299	25,188	0,399	51,686	**0,000**
TSM	-	-	2,475	0,701	-	-	-0,639	0,913	0,837	0,610
log(Cla)	107,571	**0,032**	-1,630	0,981	2,728	0,919	67,128	**0,004**	4,152	0,500
Fosfato	50,417	0,076	28,641	**0,004**	-16,434	0,066	0,607	0,967	-18,072	**0,020**
Silicato	-	-	-2,726	0,100	0,343	0,249	-	-	0,745	**0,001**
Nitrato	-8,551	0,169	1,066	0,258	-	-	-	-	-	-
C_T										
SSM	9,067	**0,010**	90,250	0,101	-5,408	0,159	65,783	**0,000**	132,365	**0,000**
TSM	-	-	-14,383	**0,005**	10,397	0,838	-12,043	**0,000**	6,048	**0,025**
log(Cla)	119,861	**0,048**	11,958	0,826	8,041	0,770	-6,587	0,651	-19,612	0,077
Fosfato	-	-	35,810	**0,000**	6,421	0,538	6,902	0,417	-23,029	**0,037**
Silicato	3,983	0,415	-2,679	**0,039**	0,360	0,260	-	-	0,825	**0,004**
Nitrato	-	-	-	-	-	-	-	-	1,093	0,080

4.4. Discusión

4.4.1. Regímenes conservativos *versus* no conservativos de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto en regiones delimitadas por frentes marinos

En línea con la regionalización física y biogeoquímica del PD (Pollard et al., 2002; Paparazzo et al., 2016; Freeman et al., 2018, 2019; Arbilla et al., 2024), las observaciones revelaron un efecto regional en la dinámica de la A_T y el C_T, con SSM, TSM y nutrientes influyendo en estas variables a través de las principales regiones delimitadas por frentes marinos. Este efecto regional surgió a pesar de la alta variabilidad entre las transectas realizadas en diferentes momentos durante los períodos de verano y principios de otoño austral. Los límites físicos establecidos por los cuatro frentes marinos (de norte a sur: FSA, FP, FSCCA y SBdy)

implican peculiaridades específicas de cada región y enfatizan que el sistema de carbonatos en el PD y en la PAN es regionalmente variable. En consecuencia, aunque estudios anteriores estimaron la A_T utilizando solo la SSM (Takahashi et al., 2014; Tynan et al., 2016) o una combinación de la SSM y la TSM (Lee et al., 2006) en regiones oceánicas amplias, nuestros hallazgos sugieren que, en el PD y en la PAN, variables adicionales contribuyen a explicar su dinámica, indicando que las ecuaciones basadas únicamente en SSM y TSM no son transferibles entre regiones.

La SSM surgió como el factor principal que impulsa la A_T y el C_T en las regiones costeras de la Zona Subantártica y la Zona Norte de la Península Antártica, destacando la importancia de la influencia terrestre y el agua de deshielo de glaciares que terminan en el mar. En contraste, encontramos un comportamiento no conservativo de la A_T en las regiones oceánicas, donde la química de nutrientes pareciera jugar un papel más significativo, especialmente en la Zona del Frente Polar. Los sectores costeros (Zona Subantártica, Zona Austral y Zona Norte de la Península Antártica) están influenciados por el escurrimiento continental y el deshielo de glaciares, resultando en una alta variabilidad estacional en la SSM (Freeman et al., 2019). Sin embargo, como se observó anteriormente (Takahashi et al., 2014; Munro et al., 2015b), tanto la A_T como el C_T mostraron valores más bajos en la Zona Subantártica en comparación con la Zona Norte de la Península Antártica. Los bajos valores en la Zona Subantártica podrían atribuirse al efecto de dilución del agua de mar causado por el alto escurrimiento continental y la precipitación neta (Millero et al., 1998). A su vez, valores más altos de A_T y C_T en la Zona Norte de la Península Antártica pueden estar asociados con una mayor concentración de C_T y nutrientes suministrados por la surgencia de aguas profundas circumpolares (Couto et al., 2017; Henley et al., 2019). En consecuencia, la concentración de silicato emergió como un factor significativo en la variabilidad de la A_T y el C_T en la Zona Norte de la Península Antártica, junto con la SSM. La regionalización de las relaciones de nutrientes, en parte

generadas por la surgencia al sur del FP, conduce a diferencias en la composición del fitoplancton y el tamaño promedio de las células a lo largo de los márgenes latitudinales del PD. Las aguas ricas en silicato al sur del FP conducen a la dominancia de fitoplancton grande y rico en sílice, que cambia hacia la dominancia de fitoplancton pequeño y calcificado al norte del FP (Wright et al., 2010; Balch et al., 2016; Freeman et al., 2019). El fitoplancton influye en la A_T al alterar la concentración de nutrientes mediante su actividad metabólica (Wolf-Gladrow et al., 2007; Wolf-Gladrow y Klaas, 2024), mientras que sus células proporcionan una superficie absorbente que puede aceptar protones y, por lo tanto, aumentar la capacidad *buffer* del agua de mar (Middelburg et al., 2020). Las propiedades superficiales que emergen de la composición de especies, podrían ser la característica principal del fitoplancton que contribuye a la A_T (Lee et al., 2021). Además, la asimilación de $CaCO_3$ por los calcificadores marinos dominantes en el área norte del PD, reduce la A_T y el C_T a través de la llamada Bomba de Carbonato (Heinze et al., 1991), especialmente en áreas de alta disponibilidad de hierro (Salter et al., 2014). Por otro lado, la silicificación por diatomeas, que dominan en el área sur del PD y en la PAN, compensa la A_T a tasas específicas según la taxa (Ferderer et al., 2024). Las características de la superficie celular y los requisitos metabólicos específicos del grupo implican que predecir el efecto del fitoplancton en la A_T sigue siendo difícil. Sin embargo, su relevancia en la influencia de la A_T es evidente en regiones productivas (Lee et al., 2021), como los márgenes costeros del PD (Paparazzo et al., 2016), previamente documentado a lo largo de la costa antártica (Álvarez et al., 2002). Nuestras observaciones revelan que en estas regiones productivas parte del comportamiento no conservativo de la A_T, que se aparta de la variabilidad de la SSM, puede ser parcialmente explicado por la productividad y composición del fitoplancton.

La variabilidad de la A_T se desacopló parcialmente de la variabilidad de la SSM en la Zona del Frente Polar y la Zona Antártica, con el fosfato emergiendo como un factor significativo

en su variabilidad, especialmente en la Zona del Frente Polar. La dinámica de nutrientes en la superficie del PD parecería estar modulada por la trayectoria estacional de la productividad del fitoplancton y por el transporte vertical de aguas profundas a la capa eufótica, mientras que no muestra una respuesta clara a la SSM (Freeman et al., 2019). La región oceánica del PD se caracteriza por una baja productividad primaria, probablemente debido a la baja disponibilidad de hierro en comparación con sus márgenes costeros (Klunder et al., 2014), y a la alta energía cinética de remolinos (Takahashi et al., 2014; Frenger et al., 2015; Jersild y Ito, 2020; Lin et al., 2023). La subducción neta de Cla y carbono a lo largo de isopicnas en el sector oceánico del PD es impulsada principalmente por la actividad de mesoescala (Erickson et al., 2016). Además, aunque la SSM es menos variable estacionalmente en la región del FP, incluyendo la Zona del Frente Polar y la Zona Antártica, el área muestra la mayor variabilidad en fosfato dentro del PD (Paparazzo et al., 2016). El papel de este nutriente en la configuración de la A_T en las aguas oceánicas del PD es difícil de discernir con nuestro conjunto de datos. Sin embargo, la baja variabilidad de los factores jerárquicos identificados en las regiones costeras podría permitir que emerja la influencia del fosfato en la química de carbonatos, aunque sigue siendo más débil en comparación con los efectos de la SSM y los procesos impulsados por organismos en aguas más productivas.

Al igual que la A_T, el C_T se desacopló parcialmente de la variabilidad de la SSM en el sector oceánico del PD. Sin embargo, la influencia de la TSM fue evidente en la Zona del Frente Polar. Por lo tanto, el C_T parece estar acoplado a la variación de la A_T los cuales están impulsados por la SSM en los márgenes costeros del PD y por la solubilidad del CO_2 regulada por la TSM y las corrientes oceánicas en el sector oceánico del PD, de manera consistente con lo sugerido previamente en investigaciones sobre los gradientes latitudinales de C_T en el océano abierto (Wu et al., 2019). Nuestros hallazgos también se alinean con datos de modelos, que revelan que los remolinos oceánicos de mesoescala impulsan la variabilidad del

balance de masa de carbono e influyen en la distribución espacial del C_T en el sector oceánico del PD, compensando parcialmente el impacto de la circulación media (Jersild y Ito, 2020). A pesar de la alternancia de comportamientos conservativos y no conservativos de la A_T y el C_T a lo largo del gradiente latitudinal del PD y de la PAN, se observó una disminución gradual en ambas variables con el aumento de la altura superficial del mar (Freeman et al., 2019), con poco cambio absoluto en la SSM. Este patrón, reconocible a gran escala, puede distinguirse más allá de la variabilidad regional y temporal y probablemente está asociado con la surgencia de aguas profundas al sur del FP (Tynan et al., 2016; Rintoul, 2018).

4.4.2. Desviaciones de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto modelados en diferentes masas de agua

Luego de aplicar el modelo de mezcla para evaluar la variabilidad causada por la distribución termohalina, algunas masas de agua mostraron desviaciones significativas respecto a los valores esperados. Se encontraron valores de A_T más bajos de lo esperado en dos masas de agua dentro de la Zona Subantártica y la Zona del Frente Polar (mSASW y SASW), y en el margen costero de la Zona Norte de la Península Antártica (DSW). En el primer caso, la desviación negativa puede estar relacionada con una intensa biocalcificación estacional impulsada por la dominancia regional de cocolitofóridos (Wolf-Gladrow et al., 2007). En línea con esta idea, observamos que en la Zona Subantártica, los valores más negativos de ΔA_T coincidieron con los valores más altos de ΩAr y ΩCa. Por el contrario, la desviación negativa de A_T en el margen costero de la Zona Norte de la Península Antártica probablemente se deba a la proximidad a la tierra y a la influencia más directa del aporte de agua dulce proveniente del deshielo y la precipitación, como se señaló en estudios previos (Hauri et al., 2015; Carhuapoma et al., 2024).

Los residuos de C_T obtenidos del modelo de mezcla mostraron un patrón latitudinal, con

anomalías negativas en las masas de agua del norte (mSASW, SASW y AASW) y anomalías positivas en las masas de agua del sur (mCDW y DSW). Los valores de C_T más bajos de lo esperado durante los períodos de verano y principios de otoño austral generalmente ocurren bajo condiciones de intensa productividad biológica (Carrillo y Karl, 1999; Carrillo et al., 2004; Hauri et al., 2015). Investigaciones previas sugieren que la reducción de C_T impulsada biológicamente puede verse aumentada por la presencia de diazótrofos (Metzl et al., 2022), cuya abundancia tiende a aumentar hacia la costa de América del Sur (Letelier y Karl, 1989). En contraste, las anomalías positivas en las dos masas de agua más al sur probablemente fueron causadas por la mezcla vertical debida a la surgencia (Carrillo et al., 2004), consistente con las intensas emisiones de CO_2 desde el mar hacia la atmósfera reportadas para esta región (p. ej., Arbilla et al., 2024).

Más allá de las discrepancias regionales, la dilución/evaporación y/o formación/derretimiento de hielo marino se mantuvieron como los procesos físico-biogeoquímicos predominantes que impulsaron la dinámica de la A_T y el C_T dentro del PD durante los períodos de verano y principios de otoño austral, según los procesos físico-biogeoquímicos hipotéticos que afectan la A_T y el C_T (Zeebe y Wolf-Gladrow, 2001). La dominancia de estos procesos surge de las características geográficas del área, donde la formación y el derretimiento de hielo marino son factores clave que modulan el sistema de carbonatos a través de la concentración y dilución del agua de mar (Carhuapoma et al., 2024). Sin embargo, los datos evidencian una falta de correspondencia con las pendientes de mezcla esperadas, lo que sugiere que múltiples procesos pueden estar actuando simultáneamente.

4.4.3. Diferencias regionales en el sistema de carbonatos

Nuestras observaciones revelaron que la respuesta del sistema de carbonatos varía regionalmente, con el mayor riesgo de subsaturación del $CaCO_3$ registrado en la Zona Norte

de la Península Antártica. La tasa actual de cambio ambiental en la Zona Norte de la Península Antártica, caracterizada por el calentamiento, la disminución de la salinidad y la acidificación, combinada con la continua surgencia de carbono sedimentario a las capas superficiales, una mayor disminución de la salinidad estacional y una intensa actividad biológica, introducen una incertidumbre significativa en el equilibrio de carbonatos. Además, la inversión estacional de la emisión de CO_2 durante los meses fríos a la absorción de CO_2 durante los meses cálidos (Monteiro et al., 2020; Arbilla et al., 2024) intensifica las oscilaciones en el sistema de carbonatos dentro de esta región.

Una TSM relativa más baja facilita aún más la disolución de $CaCO_3$, lo que conduce a una reducción en ΩAr y ΩCa. De hecho, la Zona Norte de la Península Antártica exhibió los valores más bajos de ΩAr y ΩCa dentro del área de estudio durante el período analizado, indicando una mayor probabilidad de alcanzar umbrales de saturación de carbonato sensibles a los organismos calcificadores. Estudios experimentales de sensibilidad llevados a cabo en un sistema de surgencia costera revelaron que un aumento en la surgencia conduce a un menor estado de saturación de ΩAr (Bianucci y Denman, 2012). Aunque no observamos $CaCO_3$ en un estado de subsaturación durante el período cálido, se espera que sea más bajo durante los meses fríos cuando el C_T permanezca subutilizado por el fitoplancton (Hauri et al., 2015). Las proyecciones indican además un riesgo severo de subsaturación de ΩAr y ΩCa para finales de este siglo en el margen antártico del PD (Nissen et al., 2024). En contraste, se registró una sobresaturación de carbonato mineral en la Zona Subantártica, asociada con una fuerte absorción de CO_2 (Arbilla et al., 2024) y una SSM relativamente baja. En consecuencia, el factor de Revelle, que mide la respuesta del océano al aumento de CO_2 en la atmósfera y su capacidad para amortiguarlo (Revelle y Suess, 1957), aumentó de norte a sur, indicando una menor eficiencia en la absorción de CO_2 en la PAN. Esta región también experimentó los valores más bajos de pH. Aquí, la acidez del agua de mar sigue siendo

susceptible a cambios debido a la influencia del aporte de agua de deshielo, que reduce la capacidad de amortiguación de esta área en comparación con otras regiones oceánicas (Nissen et al., 2024).

El sector oceánico de las aguas subantárticas y antárticas es reconocido por ser particularmente susceptible a la acidificación oceánica debido a la mayor solubilidad del CO_2 en aguas frías y a la surgencia de aguas profundas ricas en carbono y con bajo pH (Orr et al., 2005). Dada su estabilidad química en diversas escalas de tiempo, incluso cambios sutiles en la A_T pueden servir como indicadores de acidificación oceánica, lo que la convierte en una herramienta valiosa para prever cambios en la saturación de $CaCO_3$ y atribuir estos cambios a factores específicos (Middelburg et al., 2020). Nuestros resultados destacan la vulnerabilidad de la PAN, que experimenta una amplia variabilidad de la SSM impulsada por la formación y el derretimiento de hielo marino. Esta variabilidad contribuye significativamente al estado corrosivo del ambiente, representando un mayor riesgo para el mantenimiento de estructuras calcáreas. Además, los datos se registraron hace dos décadas, cuando los niveles de CO_2 atmosférico eran significativamente más bajos (Dlugokencky y Tans, 2024), sugiriendo que el escenario actual podría presentar un desafío aún mayor para la biota marina vulnerable a la acidificación.

4.5. Conclusiones

Este estudio reveló que los procesos físicos y biogeoquímicos determinan la distribución del sistema de carbonatos en el PD y la PAN en verano y principios de otoño austral, destacando una variabilidad regional significativa en las respuestas de la química de carbonatos. La variabilidad regional en la A_T y el C_T en el PD y la PAN mostró comportamientos tanto conservativos como no conservativos, influenciados por la posición de los frentes marinos, particularmente el FP, que separa regiones con diferentes proporciones de nutrientes, y la

proximidad a la tierra. En las regiones costeras (Zona Subantártica y Zona Norte de la Península Antártica), la SSM y las influencias terrestres fueron los principales determinantes, con valores más bajos de la A_T y el C_T en la costa de América del Sur (Zona Subantártica), relacionados con la dilución del agua de mar, mientras que valores más altos en la costa antártica (Zona Norte de la Península Antártica) se asociaron con la surgencia de aguas profundas ricas en carbono y nutrientes. En las regiones oceánicas (Zona del Frente Polar y Zona Antártica), el fosfato y factores regionales como la alta energía cinética de remolinos jugaron un papel más prominente.

La evaluación de las desviaciones en la A_T y el C_T observadas en comparación con los valores estimados por el modelo de mezcla reveló valores de A_T más bajos de lo esperado por solo mezcla de masas de agua al norte del FP (Zona Subantártica y Zona del Frente Polar) y en el margen costero antártico del PD (Zona Norte de la Península Antártica), atribuibles a la biocalcificación y al aporte de agua dulce, respectivamente. Las anomalías de C_T mostraron un patrón latitudinal, con anomalías negativas en el norte y anomalías positivas en el sur, relacionadas con una intensa productividad biológica y surgencia, respectivamente. En general, los procesos de dilución/evaporación y de formación/derretimiento de hielo marino gobernaron en gran medida la dinámica de la A_T y el C_T durante los períodos de verano y principios de otoño austral en el PD y en la PAN, reflejando las características geográficas del área.

Las propiedades del sistema de carbonatos variaron regionalmente, con la mayor variabilidad observada en la costa antártica (Zona Norte de la Península Antártica). Aquí, la dilución, la acidificación y la intensa actividad biológica causan una incertidumbre significativa en la química de carbonatos. La Zona Norte de la Península Antártica presentó los valores más bajos de ΩAr y ΩCa, sugiriendo una mayor probabilidad de superar los umbrales de saturación de carbonato críticos para los organismos calcificadores. Aunque no se observó

$CaCO_3$ en un estado de subsaturación durante los períodos de verano austral y principios del otoño, la variabilidad de la SSM y el deshielo en la PAN subrayan la vulnerabilidad de la región a la acidificación oceánica, con implicaciones para las estructuras calcáreas.

Capítulo 5: Conclusiones generales y vistas a futuro

En la presente tesis se ha abordado el análisis de la variabilidad espacial y temporal de los FCO_2, así como la variabilidad espacial del sistema de carbonatos, en el PD y el norte de la Península Antártica, identificando los principales factores físicos, biogeoquímicos y climáticos que regulan los procesos de emisión y absorción de CO_2 en la región. Los resultados obtenidos en los distintos capítulos destacan la importancia de las interacciones entre los frentes marinos, los procesos estacionales y las señales climáticas en la dinámica del carbono oceánico. Los primeros dos objetivos específicos de esta tesis fueron estimar los FCO_2 en la región del PD utilizando datos de la base de datos SOCAT y determinar si esta región es potencialmente una fuente o sumidero neto de CO_2. Además, se buscó identificar patrones espacio-temporales y los posibles forzantes físicos y biogeoquímicos. Se observó que en promedio la región actúa como una fuente débil de CO_2 hacia la atmósfera como resultado de la intensa emisión en el margen austral del PD (R4, al sur del FSCCA) que compensa la absorción de CO_2 en el resto de las regiones (R1-R3), destacando la contribución desproporcionada de R4 a la modulación de los FCO_2 en el PD. Esta región presentó además una inversión en los FCO_2 durante el ciclo anual, con una significativa disminución de la emisión de CO_2 durante la primavera y el verano, asociada con la asimilación biológica de carbono que se intensifica durante la temporada productiva. A su vez, la variabilidad de la pCO_2^{mar} estuvo dominada por los EnoT, lo que refuerza la influencia de los procesos físicos y biogeoquímicos en la dinámica del CO_2 en el PD. En los márgenes costeros productivos, la dinámica anual de la pCO_2^{mar} estuvo dominada por las variaciones estacionales del fitoplancton. En la región al norte del FSA (R1), la alta actividad biológica estuvo impulsada por el aporte de nutrientes desde el continente, mientras que en la región más austral (R4), esta actividad fue estimulada por la surgencia de aguas profundas ricas en carbono y nutrientes. En cambio, en las regiones oceánicas y oligotróficas (R2 y R3), dominaron

procesos como los remolinos de alta energía, que también influyeron en R1 favoreciendo una intensificación de la captura durante las temporada productiva.

En el Capítulo 3 se abordó el tercer objetivo específico, centrado en resolver la variabilidad interanual de los FCO_2, evaluando su relación interactiva de las señales climáticas como SAM y ENSO, y los procesos físicos y biogeoquímicos que modulan dicha variabilidad. El SAM fue un modulador clave en la dinámica de los FCO_2, con fases positivas asociadas a la intensificación de la surgencia al sur del FP que generan condiciones propicias para la asimilación biológica del CO_2. Si bien el índice ENSO no produjo una respuesta individualizada en los FCO_2, su efecto se hizo evidente cuando su fase positiva coincidió con fases positivas del SAM. En estas condiciones, se maximiza la captura de CO_2, específicamente en R4. El efecto parece ser el resultado de la acción aditiva de ambos índices en la intensificación de vientos que favorecen la surgencia y por ende la captación biológica de CO_2, contrarrestando la emisión que ocurre por la surgencia de C_T (Fig. 5.1). Ello sugiere una tendencia hacia la intensificación de la absorción de CO_2 en la región, debido al sostenimiento de anomalías positivas del SAM. Esta tendencia se suma a la tendencia observada hacia la intensificación del sumidero de CO_2 en el PD, la cual registra una tasa de -0,1 (mmol m^{-2} d^{-1}) $año^{-1}$ para el período 1999-2019, que equivale a un aumento de la captura de 0,01 Pg C $año^{-1}$. Por lo tanto, podemos concluir que la variabilidad temporal de los FCO_2 se encuentra correlacionada con las fases del SAM y que la variabilidad regional se vincula con procesos físicos y biogeoquímicos, subrayando la importancia de las teleconexiones atmosféricas y oceánicas a gran escala.

Por último, en el Capítulo 4, se analizó un conjunto de datos inéditos del sistema de carbonatos (A_T y C_T) colectados durante las campañas ARGAU, que si bien fueron muestreados hace 2 décadas, los correspondientes a la región del PD y el norte de la Península Antártica nunca habían sido publicados. Los resultados obtenidos en este trabajo servirán

como una referencia clave para futuras investigaciones en la región. Se analizó el patrón espacial de los mismos, y se identificaron áreas de vulnerabilidad a la acidificación oceánica en el PD. En particular, las zonas costeras, como R4, mostraron un mayor riesgo de subsaturación del carbonato de calcio, así como una mayor influencia de la dilución y actividad biológica en el sistema de carbonatos, lo que implica una mayor incertidumbre en su balance químico (Fig. 5.1). Los valores más bajos de saturación de ΩAr y ΩCa registrados en R4, sugieren un riesgo creciente de que los organismos calcificadores superen los umbrales críticos en un escenario de creciente acidificación oceánica. Es importante destacar que los resultados obtenidos se basan en datos recolectados durante febrero, marzo y abril de dos años consecutivos, por lo que resta resolver la variabilidad estacional del sistema de carbonatos para establecer su rango real de variabilidad.

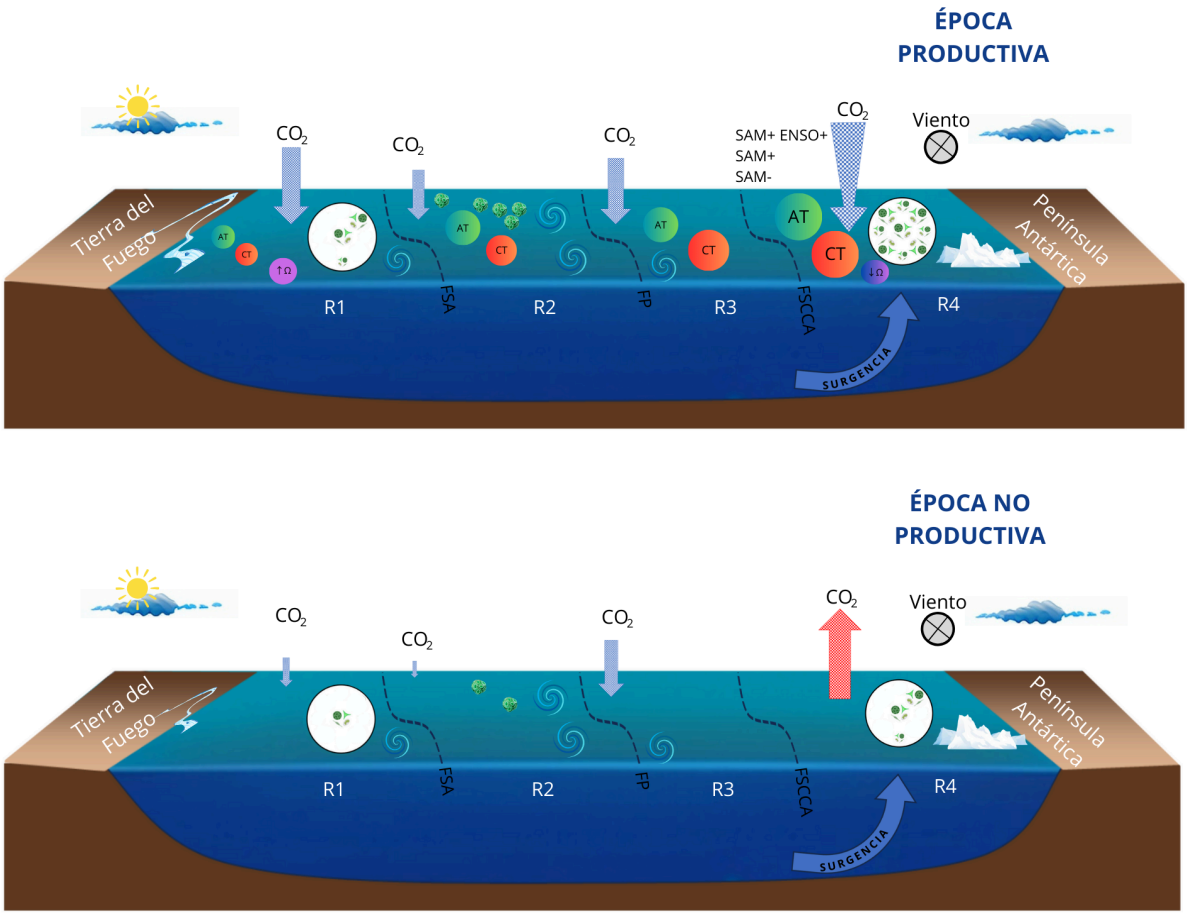

Figura 5.1. Esquema representativo de los principales procesos que modulan el sistema de carbonatos en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica para la época productiva (panel superior) y no productiva (panel inferior). La alcalinidad total (A_T), el carbono inorgánico disuelto (C_T) y el estado de saturación del carbonato de calcio (Ω) se indican en círculos. En el caso de A_T y C_T aumentan de tamaño a medida que aumenta su concentración. Mientras que ↑Ω y ↓Ω indican niveles relativos de saturación del carbonato de calcio en condiciones más favorables y más corrosivas, respectivamente. Las flechas representan los flujos de CO_2 entre el mar y la atmósfera o entre aguas profundas y superficiales; la abundancia de fitoplancton se describe dentro de los círculos blancos mientras que los cocolitofóridos se presentan en símbolos verdes en la Zona del Frente Polar (R2); la energía cinética asociada a remolinos de mesoescala es representada por espirales azules. SAM+: fase positiva del Modo Anular del Sur (SAM), SAM-: fase negativa del SAM y SAM+ ENSO+:

combinación de SAM+ con la fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur. R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y Zona Norte de la Península Antártica.

El esquema de la Figura 5.1 destaca la intensa actividad fitoplanctónica en verano, como el principal controlador de la reducción de CO_2, lo que conduce a un debilitamiento de la emisión de CO_2 en la región más austral (R4). Esta alta productividad y el incremento en la A_T y el C_T ocurre debido a las altas concentraciones de nutrientes producto de la surgencia que se intensifica en respuesta al aumento de la velocidad de los vientos del oeste, maximizando la absorción de CO_2 cuando las fases positivas del SAM y ENSO coinciden. Sin embargo, la media anual climatológica (1999-2019) revela que R4 se comporta como una fuente de CO_2 desde el océano hacia la atmósfera, debido a un aumento del C_T estimulado por la surgencia de aguas profundas, fenómeno que modula los FCO_2 durante la época no productiva. Las regiones restantes se comportan como sumidero tanto en época productiva, durante la cual la asimilación fotosintética intensifica la captura, como en época no productiva. La intensa energía de remolinos promueve la absorción de CO_2 en las regiones contiguas al FP (R2 y R3), sin embargo, la menor capacidad de sumidero en R2 podría deberse a la mayor presencia de floraciones activas de cocolitofóridos, asociados al aporte de C_T. Durante la época productiva, para la cual se dispone de datos observacionales, el C_T y la A_T presentan un gradiente en aumento norte-sur, lo cual pone de manifiesto la absorción de CO_2 en las regiones donde hay menos concentración de C_T. En el caso de la región norte del PD (R1), la baja concentración de A_T puede atribuirse al efecto de dilución del agua de mar causado por el alto escurrimiento continental y la precipitación neta. En contraste, la alta concentración de C_T y A_T en R4 estaría asociada al aporte de aguas profundas ricas en C_T y nutrientes que estimulan la actividad fitoplanctónica, que a través de su metabolismo modifica

la A_T.

En conjunto, los resultados de esta tesis subrayan la complejidad de la dinámica del sistema de CO_2 en el PD y el norte de la Península Antártica, que está regulada por una interacción de procesos locales como la surgencia de aguas ricas en nutrientes, remolinos de alta energía, el aporte continental y de deshielo, la temperatura y las señales climáticas. Particularmente, se destaca el papel clave de la región más austral en la modulación del balance de carbono, dado que la trayectoria anual de los FCO_2 en esta región determina la condición de fuente o sumidero de todo el PD. Se observó que su impacto depende en gran medida de los procesos estacionales que se asocian a la surgencia de aguas profundas, ya que su ocurrencia durante la temporada productiva implica una captura neta, la cual se revierte a la emisión de CO_2 en periodos no productivos cuando la asimilación biológica no alcanza a contrarrestar la desgasificación de C_T. Estos hallazgos subrayan la importancia de considerar la dinámica local y estacional en modelos de predicción y en futuras investigaciones sobre la variabilidad biogeoquímica del PD.

Esta tesis no aborda la variabilidad de alta frecuencia del sistema de carbonatos (p. ej., en escalas horarias o diarias). Sin embargo, resolver esta dinámica es clave para comprender las fluctuaciones a escalas mayores, ya que pequeños cambios en las condiciones ambientales o eventos episódicos, como tormentas, pueden invertir o intensificar el signo de los FCO_2. Además, es fundamental evaluar en qué medida esta variabilidad de alta frecuencia contribuye al rango natural de fluctuaciones del sistema de carbonatos, dado su impacto en la productividad y resiliencia de los ecosistemas marinos frente a la acidificación y otros factores de estrés ambiental. Sostener un sistema de observación del sistema de carbonatos en esta región es esencial para establecer una línea de base y cuantificar con precisión la tendencia local hacia la acidificación. Estas líneas de investigación son cruciales para mejorar las predicciones sobre el ciclo del carbono en el sector océanico de las aguas subantárticas y

antárticas y permitir comparaciones más precisas con otras regiones a nivel global.

En resumen, esta tesis contribuye al avance del conocimiento sobre la dinámica del sistema de CO_2 en el PD, proporcionando una visión integral de los factores físicos, biogeoquímicos y climáticos que influyen en la variabilidad de la química del carbono oceánico en esta región clave del Atlántico y Pacífico Sur.

Referencias

Acha, E. M., Mianzan, H. W., Guerrero, R. A., Favero, M., Bava, J. (2004). Marine fronts in the continental shelves of austral South America: Physical and ecological processes, *Jorunal of Marine Systems*, 44, 83–105. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2003.09.005

Álvarez, M., Ríos, A. F., 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 Part II: Topical Studies in Oceanography,* 49(4), 643–662. https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00116-3

Ambrose, D., Lawrenson, I. (1972). The vapour pressure of water. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 4(5), 755–761. https://doi.org/10.1016/0021-9614(72)90049-3

Antonov J. I., Levitus S., Boyer T. P. (2002). Steric sea level variations during 1957-1994: Importance of salinity. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107(12): 1-8. https://doi.org/10.1029/2001JC000964

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C., Kahl, L. C. (2024). CO_2 Sink and Source Zones Delimited by Marine Fronts in the Drake Passage. *Progress in Oceanography*, 213, 103246. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2024.103246

Arrigo, K. R., Thomas, D. (2004). Large scale importance of sea ice biology in the Southern Ocean. *Antarctic Science*, 16, 471-486. https://doi.org/10.1017/S0954102004002263

Arrigo, K. R., van Dijken, G. L., Bushinsky, S. (2008). Primary production in the Southern Ocean, 1997-2006. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 113(C8). https://doi.org/10.1029/2007JC004551

Artana, C., Provost, C., Lellouche, J.-M., Rio, M.-H., Ferrari, R., Sennéchael, N. (2019). The Malvinas Current at the confluence with the Brazil Current: Inferences from 25 years of Mercator Ocean reanalysis. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124, 7178–7200. https://doi.org/10.1029/2019JC015289

Artana, C., Provost, C., Poli, L., Ferrari, R., Lellouche, J.-M. (2021). Revisiting the Malvinas Current upper circulation and water masses using a high-resolution ocean reanalysis. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126, e2021JC017271 https://doi.org/10.1029/2021JC017271

Atkinson, A., Siegel, V., Pakhomov, E., Rothery, P. (2004). Long-term decline in krill stock and increase in salps within the Southern Ocean. *Nature*, 432(7013), 100. https://doi.org/10.1038/nature02996

Auger M., Morrow R., Kestenare E., Sallée J. B., Cowley R. (2021). Southern Ocean in-situ temperature trends over 25 years emerge from interannual variability. *Nature Communications,* 12(1): 1-9. https://doi.org/10.1038/s41467-020-20781-1

Balch, W. M., Drapeau, D. T., Bowler, B. C., Lyczsowski, E., Booth, E. S., Alley, D. (2011). The contribution of coccolithophores to the optical and inorganic carbon budgets during the Southern Ocean Gas Exchange Experiment: new evidence in support of the "Great Calcite Belt" hypothesis. *Journal of Geophysical Research: Oceans,* 116(C4), C00F06. http://dx.doi.org/10.1029/2011JC006941

Balch, W. M., Bates, N. R., Lam, P. J., Twining, B. S., Rosengard, S. Z., Bowler B. C., Drapeau, D. T., Garley, R., Lubelczyk1, L. C., Mitchell, C., Rauschenberg, S. (2016). Factors regulating the Great Calcite Belt in the Southern Ocean and its biogeochemical significance. *Global Biogeochemical Cycles,* 30, 1124–1144. https://doi.org/10.1002/2016GB005414

Balwada, D., Smith, K. S., Abernathey, R. (2018). Submesoscale vertical velocities enhance tracer subduction in an idealized Antarctic Circumpolar Current. *Geophysical Research Letters,* 45(18), 9790–9802. https://doi.org/10.1029/2018GL079244

Bakker, D. C. E., Hoppema, M., Schroder, M., Geibert, W., de Baar, H. J. W. (2008). A rapid transition from ice covered CO_2-rich waters to a biologically mediated CO_2 sink in the eastern Weddell Gyre. *Biogeosciences,* 5, 1373-1386. https://doi.org/10.5194/bg-5-1373-2008

Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Landa, C. S., Metzl, N., O'Brien, K. M., Olsen, A., Smith, K., Cosca, C., Harasawa, S., Jones, S. D., Nakaoka, S., Nojiri, Y., Schuster, U., Steinhoff, T., Sweeney, C., Takahashi, T., Tilbrook, B., Wada, C., Wanninkhof, R., Alin, S. R., Balestrini, C. F., Barbero, L., Bates, N. R., Bianchi, A. A., Bonou, F., Boutin, J., Bozec, Y., Burger, E. F., Cai, W.-J., Castle, R. D., Chen, L., Chierici, M., Currie, K., Evans, W., Featherstone, C., Feely, R. A., Fransson, A., Goyet, C., Greenwood, N., Gregor, L., Hankin, S., Hardman-Mountford, N. J., Harlay, J., Hauck, J., Hoppema, M., Humphreys, M. P., Hunt, C. W., Huss, B., Ibánhez, J. S. P., Johannessen, T., Keeling, R., Kitidis, V., Körtzinger, A., Kozyr, A., Krasakopoulou, E., Kuwata, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lo Monaco, C., Manke, A., Mathis, J. T., Merlivat, L., Millero, F. J., Monteiro, P. M. S., Munro, D. R., Murata, A., Newberger, T., Omar, A. M., Ono, T., Paterson, K., Pearce, D., Pierrot, D., Robbins, L. L., Saito, S., Salisbury, J., Schlitzer, R., Schneider, B., Schweitzer, R., Sieger, R., Skjelvan, I., Sullivan, K. F., Sutherland, S. C., Sutton, A. J., Tadokoro, K., Telszewski, M., Tuma, M., van Heuven, S. M. A. C., Vandemark, D., Ward, B., Watson, A. J., Xu, S. (2016). A multi-decade record of high-quality fCO_2 data in version 3 of the Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT). *Earth System Science Data,* 8, 383–413, https://doi.org/10.5194/essd-8-383-2016

Barré, N., Provost, C., Renault, A., Sennéchael, N. (2011). Mesoscale activity in Drake Passage during the cruise survey ANT-XXIII/3: A satellite perspective. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography,* 58(25), 2533–2554. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.01.003

Belkin, I. M., Gordon, A. L. (1996). Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania. *Journal of Geophysical Research: Oceans,* 101, 3675–3696. https://doi.org/10.1029/95JC02750

Berghoff, C. F., Balestrini, C. F., Osiroff, A. P., Kahl, L. C., Bianchi, A. A. (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., Bianucci, L., Piola, A. R., Pino, D. R., Schloss, I., Poisson, A., Balestrini, C. F. (2005), Vertical stratification and air-sea CO2 fluxes in the Patagonian shelf. *Journal of Geophysical Research*, 110, C07003. https://doi.org/10.1029/2004JC002488

Bianucci, L., Denman, K. L. (2012), Carbon and oxygen cycles: Sensitivity to changes in environmental forcing in a coastal upwelling system. *Journal of Geophysical Research*, 117, G01020. https://doi.org/10.1029/2011JG001849

Björk, M. M., Fransson, A., Torstensson, A., Chierici, M. (2014). Ocean acidification state in western Antarctic surface waters: controls and interannual variability. *Biogeosciences,* 11, 57–73. http://dx.doi.org/10.5194/bg-11-57-2014

Blomquist, B. W., Brumer, S. E., Fairall, C. W., Huebert, B. J., Zappa, C. J., Brooks, I. M., Yang, M., Bariteau, L., Prytherch, J., Hare, J. E., Czerski, H., Matei, A., Pascal, R. W. (2017). Wind speed and sea state dependencies of air‐sea gas transfer: Results from the high wind speed gas exchange study (HiWinGS). *Journal of Geophysical Research: Oceans,* 122(10), 8034–8062. https://doi.org/10.1002/2017JC013181

Bracegirdle, T.J., Krinner, G., Tonelli, M., Haumann, F. A., Naughten, K. A., Rackow, T., Roach, L. A., Wainer, I. (2020). Twenty first century changes in Antarctic and Southern Ocean surface climate in CMIP6. *Atmospheric Science Letters*, 21, e984. https://doi.org/10.1002/asl.984

Brady, R. X., Maltrud, M. E., Wolfram, P. J., Drake, H. F., Lovenduski, N. S. (2021). The influence of ocean topography on the upwelling of carbon in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL095088. https://doi.org/10.1029/2021GL095088

Brown, M. S., Munro, D.R., Feehan, C. J., Sweeney, C., Ducklow, H. W., Schofield, O. M. (2019). Enhanced oceanic CO2 uptake along the rapidly changing West Antarctic Peninsula. *Nature Climate Change*, 9, 678–683. https://doi.org/10.1038/s41558-019-0552-3

Brzezinski, M. A., Jones, J. L., Demarest, M. S. (2005). Control of silica production by iron and silicic acid during the Southern Ocean Iron Experiment (SOFeX). *Limnology and Oceanography*, 50(3), 810–824. https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.3.0810

Borges, A. V., Tilbrook, B., Metzl, N., Lenton, A., Delille, B. (2008). Inter-annual variability of the carbon dioxide oceanic sink south of Tasmania. *Biogeosciences*, 5, 141–155. https://doi.org/10.5194/bg-5-141-2008

Boutin, J., Merlivat, L., HÉnocq, C., Martin, N., Sallée, J. B. (2008). Air-sea CO_2 flux variability in frontal regions of the Southern Ocean from CARbon Interface OCean Atmosphere drifters. *Limnology and Oceanography*, 53, https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2062

Boyd, P. W., Claustre, H., Levy, M., Siegel, D. A., Weber, T. (2019). Multi-faceted particle pumps drive carbon sequestration in the ocean. *Nature,* 568, 327–335. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1098-2

Cai, W., Cowan, T. (2007). Trends in Southern Hemisphere Circulation in IPCC AR4 Models over 1950–99: Ozone Depletion versus Greenhouse Forcing. *Journal of Climate*, 20, 681–693. https://doi.org/10.1175/JCLI4028.1

Carhuapoma, W., Graco, M., Vásquez, L., Ledesma, J., Gutiérrez, D., Tapia, P., Medina, K., Loarte, E., León, H. (2024). Flujos de CO2 en el estrecho de Bransfield y alrededor de la isla Elefante durante el verano austral 2018. *Boletín Instituto Del Mar Del Perú*, 39(2), e410. https://doi.org/10.53554/boletin.v39i2.410

Carrillo, C. J., Karl, D. M. (1999). Dissolved inorganic carbon pool dynamics in northern Gerlache Strait, Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, 104(C7), 15873–15884, https://doi.org/10.1029/1999JC900110

Carrillo, C. J., Smith, R. C., Karl, D. M. (2004). Processes regulating oxygen and carbon dioxide in surface waters west of the Antarctic Peninsula. *Marine Chemistry*, 84 (3–4), 161–179. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.07.004

Chaigneau, A., Pizarro, O. (2005). Surface circulation and fronts of the South Pacific Ocean, east of 120° W. *Geophysical Research Letters*, 32 (8), https://doi.org/10.1029/2004gl022070

Chapman, C. C., Lea, M-A., Meyer, A., Sallée, J-B., Hindell, M. (2020). Defining Southern Ocean fronts and their influence on biological and physical processes in a changing climate. *Nature Climate Change*, 10, 209–219. https://doi.org/10.1038/s41558-020-0705-4

Charrad, M., Ghazzali, N., Boiteau, V., Niknafs, A. (2014). NbClust: an R package for determining the relevant number of clusters in a data set. *Journal of Statistical Software*, 61 (6), 1–36. https://doi.org/10.18637/jss.v061.i06

Chau, T.‐T.‐T., Chevallier, F.,, Gehlen, M. (2024). Global analysis of surfaceocean CO_2 fugacity and air‐sea fluxes with low latency. Geophysical ResearchLetters, 51, e2023GL106670. https://doi.org/10.1029/2023GL106670

Costa, R. R., Mendes, C. R. B., Tavano, V. M., Dotto, T. S., Kerr, R., Monteiro, T., Odebrecht, O., Secchi, E. R. (2020). Dynamics of an intense diatom bloom in the Northern Antarctic Peninsula, February 2016. *Limnology and Oceanography*, 65(9), 2056-2075. https://doi.org/10.1002/lno.11437

Costa, R. R., Mendes, C. R. B., Ferreira, A. Tavano, V. M., Dotto, T. S., Secchi, E. R. (2021). Large diatom bloom off the Antarctic Peninsula during cool conditions associated with the 2015/2016 El Niño. *Communications Earth, Environment*, 2, 252. https://doi.org/10.1038/s43247-021-00322-4

Couto, N., Martinson, D.G., Kohut, J., Schofield, O. (2017). Distribution of upper circumpolar deep water on the warming continental shelf of the West Antarctic peninsula. J. Geophys. Res.: Oceans 122, 5306–5315. https://doi.org/10.1002/2017JC012840

Currie, K. I., Reid, M. R., Hunter, K. A. (2011). Interannual variability of carbon dioxide drawdown by subantarctic surface water near New Zealand. *Biogeochemistry*, 104, 23–34. https://doi.org/10.1007/s10533-009-9355-3

Das, C., Kunchala, R. K., Chandra, N., Chmura, L., Nęcki, J., Patra,P. K. (2022). Meridional propagation of carbon dioxide (CO2) growth rate and flux anomalies from the tropics due to ENSO. *Geophysical Research Letters*, 49, e2022GL100105. https://doi.org/10.1029/2022GL100105

Demidov, A. B., Gagarin, V. I., Grigoriev, A. V. (2010). Seasonal variability of the surface chlorophyll “a” in the Drake Passage. *Oceanology*, 50, 327–341. https://doi.org/10.1134/S0001437010030045

Demidov, A. B., Mosharov, S. A., Gagarin, V. I., Romanova, N. D. (2011). Spatial variability of the primary production and chlorophyll a concentration in the drake passage in the austral spring. *Oceanology*, 51(2), 281–294. https://doi.org/10.1134/S0001437011020056

DeVries, T., Holzer, M., Primeau, F. (2017). Recent increase in oceanic carbon uptake driven by weaker upper-ocean overturning. *Nature*, 542, 215–218. https://doi.org/10.1038/nature21068

Dickson, A. G., Millero, F. J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research I: Oceanographic Research Papers*, 34, 1733– 1743. https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90021-5

Dickson, A. G., Goyet, C. (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2 (No. ORNL/CDIAC-74). Oak Ridge National Laboratory. https://doi.org/10.2172/10107773

Dickson, A. G., Sabine, C. L., Christian, J. R. (2007). Guide to best practices for ocean CO2 measurements. *PICES Special Publication*, 3. Technical Report. https://doi.org/10.25607/OBP-1342

Dlugokencky, E., Tans, P. (2024). Trends in atmospheric carbon dioxide, National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL). http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html (último acceso: 18 de julio de 2023).

Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., Kleypas, J. A. (2009). Ocean acidification: the other CO2 problem. *Annual Review of Marine Science*, 1, 169–192. https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834

Doney, S. C., Busch, D. S., Cooley, S. R., Kroeker, K. J. (2020). The Impacts of Ocean Acidification on Marine Ecosystems and Reliant Human Communities. *Annual Review of Environmental Resources*, 45, 83–112. https://doi.org/10.1146/annurev-environ-012320-083019

Dong, Y., Bakker, D. C. E., Bell, T. G., Yang, M., Landschützer, P., Hauck, J., Rödenbeck, C., Kitidis, V., Bushinsky, S. M., Liss, P. S. (2024). Direct observational evidence of strong CO2 uptake in the Southern Ocean. *Science Advances*, 10, eadn5781. https://doi.org/10.1126/sciadv.adn5781

Dove, L. A., Balwada, D., Thompson, A. F., Gray, A. R. (2022). Enhanced ventilation in energetic regions of the Antarctic Circumpolar Current. *Geophysical Research Letters*, 49, e2021GL097574. https://doi.org/10.1029/2021GL097574

Dove, L. A., Viglione, G. A., Thompson, A. F., Flexas, M. M., Cason, T. R., Sprintall, J. (2023). Controls on wintertime ventilation in southern Drake Passage. *Geophysical Research Letters*, 50, e2022GL102550. https://doi.org/10.1029/2022GL102550

Durack P. J., Wijffels S. E. (2010). Fifty-Year trends in global ocean salinities and their relationship to broad-scale warming. *Journal of Climate*, 23(16): 4342-4362. https://doi.org/10.1175/2010JCLI3377.1

Erickson, Z. K., Thompson, A. F., Cassar, N., Sprintall, J., Mazloffm M. R. (2016). An advective mechanism for deep chlorophyll maxima for-mation in southern Drake Passage. *Geophysical Research Letters*, 43, 10,846–10,855. https://doi.org/10.1002/2016GL070565

Fay, A. R., McKinley, G. A., Lovenduski, N. S. (2014). Southern Ocean carbon trends: Sensitivity to methods. *Geophysical Research Letters*, 41, 6833–6840. https://doi.org/10.1002/2014GL061324

Fay, A. R., Lovenduski, N. S., McKinley, G. A., Munro, D. R., Sweeney, C., Gray, A. R., Landschützer, P., Stephens, B., Takahashi, T., Williams, N. (2018). Utilizing the Drake Passage Time-series to understand variability and change in subpolar Southern Ocean pCO_2. *Biogeosciences Discuss*. https://doi.org/10.5194/bg-15-3841-2018

Fay, A. R., Munro, D. R., McKinley, G. A., Pierrot, D., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Wanninkhof, R. (2024). Updated climatological mean ΔfCO_2 and net sea–air CO_2 flux over the global open ocean regions, Earth System Science Data, 16, 2123–2139, https://doi.org/10.5194/essd-16-2123-2024

Feely, R. A., Boutin, J., Cosca, C. E., Dandonneau, Y., Etcheto, J., Inoue, H., Ishii, M., Le Quéré, C., Mackey, D. J.,McPhaden, M., Metzl, N., Poisson, A., Wanninkhof, R. (2002). Seasonal and interannual variability of CO2 in the equatorial Pacific. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49, 2443–2469. https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00044-9

Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V. J., Millero, F. J. (2004). Impact of anthropogenic CO2 on the CaCO3 system in the oceans. *Science*, 305 (5682), 362–366. http://dx.doi.org/10.1126/science.1097329

Feely, R. A., Doney, S. C., Cooley, S. R. (2009). Ocean Acidification: Present Conditions and Future Changes in a High-CO2 World. *Oceanography*, 22, 36-47.

Feely, R. A., Takahashi, T., Wanninkhof, R., McPhaden, M. J., Cosca, C. E., Sutherland, S. C., Carr, M.-E. (2006). Decadal variability of the air-sea CO2 fluxes in the equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 111, C08S90. https://doi.org/10.1029/2005JC003129

Ferderer, A., Schulz, K. G., Riebesell, U., Baker, K. G., Chase, Z., Bach, L. T. (2024). Investigating the effect of silicate- and calcium-based ocean alkalinity enhancement on diatom silicification. *Biogeosciences*, 21, 2777–2794, https://doi.org/10.5194/bg-21-2777-2024

Ferrari, R., Provost, C., Renault, A., Sennéchael, N., Barré, N., Park, Y-H., Lee, J. H. (2012). Circulation in Drake Passage revisited using new current time-series and satellite altimetry. Part I: The Yaghan Basin. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117, C12024. https://doi.org/10.1029/2012JC008264

Ferrari, R., Provost, C., Renault, A., Sennéchael, N., Barré, N., Park, Y-H., Lee, J. H. (2013). Circulation in Drake Passage revisited using new current time-series and satellite altimetry. Part II: The Ona Basin. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118, 147–165. https://doi.org/10.1029/2012JC008193

Ferreira, A., Brito, A.C., Mendes, C.R.B., Brotas, V., Costa, R.R., Guerreiro, C.V., Sá, C., Jackson, T., 2022. OC4-SO: A New Chlorophyll-a Algorithm for the Western Antarctic Peninsula Using Multi-Sensor Satellite Data. *Remote Sensing*. 14(5), 1052. https://doi.org/10.3390/rs14051052

Figuerola, B., Hancock, A. M., Bax, N., Cummings, V. J., Downey, R., Griffiths, H. J., Smith, J., Stark, J. S. (2021). A Review and Meta-Analysis of Potential Impacts of Ocean Acidification on Marine Calcifiers From the Southern Ocean. *Frontiers in Marine Science*, 8, 584445. https://doi.org/10.3389/fmars.2021.584445

Ford, D. J., Blannin, J., Watts, J., Watson,A. J., Landschützer, P., Jersild, A., Shutler, J. D. (2024). A comprehensive analysis of air‐sea CO2 flux uncertainties constructed from surface ocean data products. *Global Biogeochemical Cycles*, 38, e2024GB008188. https://doi.org/10.1029/2024GB008188

Freeman, N. M., Lovenduski, N. S., Munro, D. R., Krumhardt, K. M., Lindsay, K., Long, M. C., Maclennan, M. (2018). The variable and changing Southern Ocean Silicate Front: Insights from the CESM Large Ensemble. *Global Biogeochemical Cycles*, 32, 752–768. https://doi.org/10.1029/2017GB005816

Freeman, N. M., Munro, D. R., Sprintall, J., Mazloff, M. R., Purkey, S. G., Rosso, I., DeRanek C. A., Sweeney C. (2019). The observed seasonal cycle of macronutrients in Drake Passage: Relationship to fronts and utility as a model metric. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124, 4763–4783. https://doi.org/10.1029/2019JC015052

Frenger, I., Munnich, M., Gruber, N., Knutti, R. (2015). Southern Ocean eddy phenomenology. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120, 7413–7449. https://doi.org/10.1002/2015JC011047

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., Landschützer, P., Le Quéré, C., Luijkx, I. T., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Anthoni, P., Barbero, L., Bates, N. R., Becker, M., Bellouin, N., Decharme, B., Bopp, L., Brasika, I. B. M., Cadule, P., Chamberlain, M. A., Chandra, N., Chau, T.-T.-T., Chevallier, F., Chini, L. P., Cronin, M., Dou, X., Enyo, K., Evans, W., Falk, S., Feely, R. A., Feng, L., Ford, D. J., Gasser, T., Ghattas, J., Gkritzalis, T., Grassi, G., Gregor, L., Gruber, N., Gürses, Ö., Harris, I., Hefner, M., Heinke, J., Houghton, R. A., Hurtt, G. C., Iida, Y., Ilyina, T., Jacobson, A. R., Jain, A., Jarníková, T., Jersild, A., Jiang, F., Jin, Z., Joos, F., Kato, E., Keeling, R. F., Kennedy, D., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J. I., Körtzinger, A., Lan, X., Lefèvre, N., Li, H., Liu, J., Liu, Z., Ma, L., Marland, G., Mayot, N., McGuire, P. C., McKinley, G. A., Meyer, G., Morgan, E. J., Munro, D. R., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., O'Brien, K. M., Olsen, A., Omar, A. M., Ono, T., Paulsen, M., Pierrot, D., Pocock, K., Poulter, B., Powis, C. M., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Rosan, T. M., Schwinger, J., Séférian, R., Smallman, T. L., Smith, S. M., Sospedra-Alfonso, R., Sun, Q., Sutton, A. J., Sweeney, C., Takao, S., Tans, P. P., Tian, H., Tilbrook, B., Tsujino, H., Tubiello, F., van der Werf, G. R., van Ooijen, E., Wanninkhof, R., Watanabe, M., Wimart-Rousseau, C., Yang, D., Yang, X., Yuan, W., Yue, X., Zaehle, S., Zeng, J., Zheng, B. (2023). Global Carbon Budget 2023. *Earth Syst. Sci. Data*, 15, 5301–5369. https://doi.org/10.5194/essd-15-5301-2023

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., Landschützer, P., Le Quéré, C., Li, H., Luijkx, I. T., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Arneth, A., Arora, V., Bates, N. R., Becker, M., Bellouin, N., Berghoff, C. F., Bittig, H. C., Bopp, L., Cadule, P., Campbell, K., Chamberlain, M. A., Chandra, N., Chevallier, F., Chini, L. P., Colligan, T., Decayeux, J., Djeutchouang, L. M., Dou, X., Duran Rojas, C., Enyo, K., Evans, W., Fay, A. R., Feely, R. A., Ford, D. J., Foster, A., Gasser, T., Gehlen, M., Gkritzalis, T.,

Grassi, G., Gregor, L., Gruber, N., Gürses, Ö., Harris, I., Hefner, M., Heinke, J., Hurtt, G. C., Iida, Y., Ilyina, T., Jacobson, A. R., Jain, A. K., Jarníková, T., Jersild, A., Jiang, F., Jin, Z., Kato, E., Keeling, R. F., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J. I., Lan, X., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Liu, Z., Liu, J., Ma, L., Maksyutov, S., Marland, G., Mayot, N., McGuire, P. C., Metzl, N., Monacci, N. M., Morgan, E. J., Nakaoka, S.-I., Neill, C., Niwa, Y., Nützel, T., Olivier, L., Ono, T., Palmer, P. I., Pierrot, D., Qin, Z., Resplandy, L., Roobaert, A., Rosan, T. M., Rödenbeck, C., Schwinger, J., Smallman, T. L., Smith, S. M., Sospedra-Alfonso, R., Steinhoff, T., Sun, Q., Sutton, A. J., Séférian, R., Takao, S., Tatebe, H., Tian, H., Tilbrook, B., Torres, O., Tourigny, E., Tsujino, H., Tubiello, F., van der Werf, G., Wanninkhof, R., Wang, X., Yang, D., Yang, X., Yu, Z., Yuan, W., Yue, X., Zaehle, S., Zeng, N., Zeng, J. (2025). Global Carbon Budget 2024, Earth Syst. Sci. Data, 17, 965–1039, https://doi.org/10.5194/essd-17-965-2025.

Frölicher, T. L., Sarmiento, J. L., Paynter, D. J., Dunne, J. P., Krasting, J. P., Winton, M. (2015). Dominance of the Southern Ocean in anthropogenic carbon and heat uptake in CMIP5 models. *Journal of Climate*, 28, 862–886. https://doi.org/10.1175/JCLI-D-14-00117.1

Garzón-Cardona, J. E., Martínez, A. M., Barrera, F., Pfaff, F., Koch, B. P., Freije, R., Gómez, E., Lara, R. (2016). The Pacific-Atlantic connection: biogeochemical signals in the southern end of the Argentine shelf. J. Mar. Syst. 163, 95–101. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2016.07.008

Garzón-Cardona, J. E., Martínez, A. M., Koch, B. P., Krock, B., Palma, E. D., Kong, X., Lara, R., 2023. Sources and distribution of dissolved organic matter and inorganic nitrogen in waters of the southern Patagonian shelf and northern Drake Passage (51–56°S, 64–69°W). *Journal of Marine Systems*, 241, 103893. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2023.103893

Guerrero, R. A., Baldoni, A., Benavides, H., 1999. Oceanographic conditions at the southern end of the argentine continental slope. *INIDEP Documentos Científicos*, 5:7-22.

Gille, S. T. (2002). Warming of the Southern Ocean since the 1950s. *Science*, 295(5558), 1275–1277. https://doi.org/10.1126/science.1065863

Gille, S. T. (2008). Decadal-scale temperature trends in the Southern Hemisphere ocean. Journal of Climate, 21(18), 4749–4765. https://doi.org/10.1175/2008JCLI2131.1

Gillett, N. P., Thompson, D. W. J. (2003). Simulation of recent Southern Hemisphere climate change. *Science*, 302, 273–275. https://doi.org/10.1126/science.1087440

Grace, J. B. (2006). Structural Equation Modeling and Natural Systems. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511617799

Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, 77, 661–671. https://doi.org/10.1039/an9527700661

Gregor, L., Kok, S., Monteiro, P. M. S., 2018. Interannual drivers of the seasonal cycle of CO2 in the Southern Ocean. *Biogeosciences*, 15, 2361–2378, https://doi.org/10.5194/bg-15-2361-2018

Gruber, N., Landschützer, P., Lovenduski, N. S., 2019. The variable Southern Ocean carbon sink. *Annual Review of Marine Science*, 11, 159–186. https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121916-063407

Gruber, N., Bakker, D. C. E., DeVries, T., Gregor, L., Hauck, J., Landschüter, P., McKinley G. A., Müller J. D. (2023). Trends and variability in the ocean carbon sink. *Nature Reviews Earth & Environment*. https://doi.org/10.1038/s43017-022-00381-x

Halfter, S., Cavan, E. L., Butterworth, P., Swadling, K. M., Boyd, P. W. (2021). "Sinking dead" - How zooplankton carcasses contribute to particulate organic carbon flux in the subantarctic Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*. https://doi.org/10.1002/lno.11971

Hannachi, A., Jolliffe, I. T., Stephenson, D. B. (2007). Empirical orthogonal functions and related techniques in atmospheric science: A review. International journal of climatology, 27(9), 1119-1152.

Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep-Sea Research*, 20,461-478. https://doi.org/10.1016/0011-7471(73)90100-9

Hartmann, J., West, A. J., Renforth, P., Köhler, P., De La Rocha, C. L., Wolf-Gladrow, D. A., Dürr, H. H., Scheffran, J. (2013). Enhanced chemical weathering as a geoengineering strategy to reduce atmospheric carbon dioxide, supply nutrients, and mitigate ocean acidification. *Reviews of Geophysics*, 51, 113–149. https://doi.org/10.1002/rog.20004

Hauck, J., Gregor, L., Nissen, C., Patara, L., Hague, M., Mongwe, P., Bushinsky, S., Doney, S. C., Gruber, N., Le Quéré, C., Manizza, M., Mazloff, M., Monteiro, P. M. S., Terhaar, J. (2023). The Southern Ocean carbon cycle 1985–2018: Mean, seasonal cycle, trends, and storage. *Global Biogeochemical Cycles*, 37, e2023GB007848. https://doi.org/10.1029/2023GB007848

Hauri, C., Doney, S. C., Takahashi, T., Erickson, M., Jiang, G., Ducklow, H. W. (2015). Two decades of inorganic carbon dynamics along the West Antarctic Peninsula. *Biogeosciences*, 12:6761–6779. https://doi.org/10.5194/bg-12-6761-2015

Heinze, C., Maier-Reimer, E., Winn, K. (1991). Glacial pCO2 reduction by the world ocean: experiments with the Hamburg carbon cycle model. *Paleoceanography*, 6:395–430.

Henley, S. F., Schofield, O. M., Hendry, K. R., Schloss, I. R., Steinberg, D. K., Moffat, C., Peck, L. S. (2019). Variability and change in the West Antarctic peninsula marine system: research priorities and opportunities. Prog. Oceanogr. 173, 208–237. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2019.03.003.

Henley, S. F., Cavan, E. L., Fawcett, S. E., Kerr, R., Monteiro, T., Sherrell, R. M., Bowie, A. R., Boyd, P. W., Barnes, D. K. A., Schloss, I. R., Marshall, T., Flynn, R., Smith, S. (2020). Changing Biogeochemistry of the Southern Ocean and Its Ecosystem Implications. *Frontiers in Marine Science*, 7, 581. https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00581

Hendon, H. H., Thompson, D. W. J., Wheeler, M. C. (2007). Australian rainfall and surface temperature variations associated with the Southern Hemisphere annular mode. *Journal of Climate*, 20, 2452–2467. https://doi.org/10.1175/JCLI4134.1

Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Biavati, G., Horányi, A., Muñoz Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Rozum, I., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Dee, D., Thépaut, J-N. (2023). ERA5 hourly data on single levels from 1940 to present. *Copernicus Climate Change*

Service (C3S) Climate Data Store (CDS). https://doi.org/10.24381/cds.adbb2d47 (Último acceso 16 de abril de 2024)

Hinrichs, C., Köhler, P., Völker, C., Hauck, J. (2023). Alkalinity biases in CMIP6 Earth system models and implications for simulated CO2 drawdown via artificial alkalinity enhancement. *Biogeosciences*, 20: 3717–3735. https://doi.org/10.5194/bg-20-3717-2023

Holm-Hansen, O., Amos, A. F., Silva, N., Villafañe, V., Helbing, E. W. (1994). *In situ* evidence for a nutrient limitation of phytoplankton growt in pelagic Antartic waters. *Antarctic Science*, 6(3):315-324.

Hopkinson, B. M., Mitchell, B. G., Reynolds, R. A., Wang, H., Selph, K. E., Measures, C. I., Hewes, C. D., Holm-Hansen, O., Barbeau, K. A. (2007). Iron limitation across chlorophyll gradients in the southern Drake Passage: Phytoplankton responses to iron addition and photosynthetic indicators of iron stress. *Limnology and Oceanography*, 52(6), 2540–2554. https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.6.2540

Huang, Y., Fassbender, A., Bushinsky, S. (2023). Biogenic carbon pool production maintains the Southern Ocean carbon sink. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 120 (18) e2217909120, https://doi.org/10.1073/pnas.2217909120

Ito, R. G., Tavano, V. M., Mendes, C. R. B., Garcia, C. A. E. (2018). Sea-air CO_2 fluxes and pCO_2 variability in the Northern Antarctic Peninsula during 3 summer periods (2008–2010). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 149, 84–98. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.09.004

Jabaud-Jan, A., Metzl, N., Brunet, C., Poisson, A., Schauer, B. (2004). Interannual variability of the carbon dioxide system in the southern Indian Ocean (20°S–60°S): The impact of a warm anomaly in austral summer 1998. *Global Biogeochemical Cycles*, 18. https://doi.org/10.1029/2002GB002017

Jacox, M. G., Hazen, E. L., Zaba, K. D., Rudnick, D. L., Edwards, C. A., Moore, A. M., Bograd, S. J. (2016). Impacts of the 2015–2016 El Niño on the California current system: early assessment and comparison to past events. *Geophysical Research Letters*, 43, 7072–7080. https://doi.org/10.1002/2016GL069716

Jähne, B., Heinz, G., Dietrich, W. (1987). Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. Journal of Geophysical Research: Oceans, 92 (C10), 10767–10776 https://doi.org/10.1029/JC092iC10p10767

Jersild, A., Ito, T. (2020). Physical and biological controls of the Drake Passage pCO_2 variability. *Global Biogeochemical Cycles*, 34, e2020GB006644. https://doi.org/10.1029/2020GB006644

Jones, E. M., Hoppema, M., Strass, V., Hauck, J., Salt, L., Ossebaar, S., Klaas, C.,van Heuven, S. M. A. C, Wolf-Gladrow, D., Stöven, T., de Baar, H. J. W. (2017). Mesoscale features create hotspots of carbon uptake in the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 138, 39-51. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2015.10.006

Kahl, L. C., Bianchi, A. A., Osiroff, A. P., Pino, D. R., Piola, A. R. (2017). Distribution of sea-air CO_2 fluxes in the Patagonian Sea: seasonal, biological and thermal effects. *Continental Shelf Research*, 143, 18–28. https://doi.org/10.1016/j.csr.2017.05.011

Kawaguchi, S., Ishida, A., King, R., Raymond, B., Waller, N., Constable, A., Nicol, S.,Wakita, M., Ishimatsu, A. (2013). Risk maps for Antarctic krill under projected Southern Ocean acidification. *Nature Climate Change*, 3, 843–847. https://doi.org/10.1038/nclimate1937

Keppler, L., Landschützer, P. (2019). Regional Wind Variability Modulates the Southern Ocean Carbon Sink. *Scientific Reports*, 9, 7384, https://doi.org/10.1038/s41598-019-43826-y

Kerr, R., Mata, M., Mendes, C., Secchi, E. (2018). Northern Antarctic Peninsula: a marine climate hotspot of rapid changes on ecosystems and ocean dynamics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 149, 4-9. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2018.05.006

Kerr, R., Monteiro, T., Batista, M. S., Damini, B. Y. (2025). Physical-biological processes regulating summer sea-air CO2 exchanges along the Drake Passage and northern Antarctic Peninsula. *Marine Chemistry*, 269, 104497. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2025.104497

Kerr, R., Orselli, I., Lencina-Avila, J. M., Tatsch Eidt, R., Mendes, C., Cotrim da Cunha, L., Goyet, C., Mata, M., Tavano, V. M. (2017). Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (*February 2015): I. Sea-Air CO2 fluxes. Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*, 149, https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.02.008

Khoo, K. H., Ramette, R. W., Culberson, C. H., Bates, R. G. (1977). Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40 °C: standard potentials at salinities from 20 to 45‰. *Analytical Chemistry*, 49(1), 29-34.

King, J., Anchukaitis, K. J., Allen, K., Vance, K., Hessl, A. (2023). Trends and variability in the Southern Annular Mode over the Common Era. *Nature Communications*, 14, 2324. https://doi.org/10.1038/s41467-023-37643-1

Kim, Y. S., Orsi, A. H. (2014). On the Variability of Antarctic Circumpolar Current Fronts Inferred from 1992–2011 Altimetry. *Journal of Physical Oceanography*, 44(12), 3054-3071.

Klunder, M. B., Laan, P., Baar, H. J., Neven, I. A., Middag, R., Ooijen, J. C. (2014). Dissolved Fe across the Weddell Sea and Drake Passage: impact of DFe on nutrients uptake in the Weddell Sea. *Biogeosciences Discussions*, 10, 7433-7489. https://doi.org/10.5194/bg-11-651-2014

Koenig, Z., Provost, C., Park, Y. H., Ferrari, R., Sennéchael, N. (2016). Anatomy of the Antarctic Circumpolar Current volume transports through Drake Passage. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121, 2572– 2595. https://doi.org/10.1002/2015JC011436

Körtzinger, A., Send, U., Lampitt, R. S., Hartman, S., Wallace, D. W. R., Karstensen. J., Villagarcia, M. G., Llinás, O., DeGrandpre, M. D. (2008). The seasonal pCO_2 cycle at 49°N/16.5°W in the northeastern Atlantic Ocean and what it tells us about biological productivity. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. https://doi.org/10.1029/2007jc004347

Lamy, F., Arz, H. W., Kilian, R., Lange, C. B., Lembke-Jene, L., Wengler, M., Kaiser, J., Baeza-Urrea, O., Hall, I. R., Harada, N., Tiedemann, R. (2015). Glacial reduction and millennial-scale variations in Drake Passage throughflow. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(44), 13496-13501. https://doi.org/10.1073/pnas.1509203112

Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D. C. E., Schuster, U., Nakaoka, S., Payne, M. R., Zeng, J. (2013). A neural network-based estimate of the seasonal to inter-annual variability of the Atlantic Ocean carbon sink. *Biogeosciences*, 10, 7793–7815. https://doi.org/10.5194/bg-10-7793-2013

Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D. C. E., Schuster U. (2014). Recent variability of the global ocean carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles*, 28, 9, 927–949. https://doi.org/10.1002/2014GB004853

Landschützer, P., Gruber, N., Haumann, F. A., Rodenbeck, C., Bakker, D. C., van Heuven, S., Hoppema, M., Metzl, N., Sweeney, C., Takahashi, T. (2015). The reinvigoration of the Southern Ocean carbon sink. *Science*, 349(6253), 1221–1224. https://doi.org/10.1126/science.aab2620

Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D. C. E. (2016). Decadal variations and trends of the global ocean carbon sink, *Global Biogeochemical Cycles*, 30, 1396–1417. https://doi.org/10.1002/2015GB005359

Leblanc, K., Hare, C. E., Boyd, P. W., Bruland, K. W., Sohst, B., Pickmere, S., Lohan, M. C., Buck, K., Ellwood, M., Hutchins, D. A. (2005). Fe and Zn effects on the Si cycle and diatom community structure in two contrasting high and low-silicate HNLC areas. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(10), 1842–1864. https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.06.005

Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C., Park, G.-H., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Key, R. M. (2006). Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Geophysical Research Letters*, 33 (19), L19605. http://dx.doi.org/10.1029/2006GL027207

Lee, C. -H., Lee, K., Ko, Y. H., Lee, J.-S. (2021). Contribution of marine phytoplankton and bacteria to alkalinity: An uncharacterized component. *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL093738. https://doi.org/10.1029/2021GL093738

Legge, O. J., Bakker, D. C., Johnson, M. T., Meredith, M. P., Venables, H. J., Brown, P. J., Lee, G. A. (2015). The seasonal cycle of ocean‐atmosphere CO2 flux in Ryder Bay, West Antarctic Peninsula. Geophysical Research Letters. 42, 2934–2942. http://dx.doi.org/10.1002/2015GL063796

Lenton, A., Matear, R. J. (2007). Role of the Southern Annular Mode (SAM) in Southern Ocean CO2 uptake. *Global Biogeochemical Cycles*, 21, GB2016. https://doi.org/10.1029/2006GB002714

Lenton, A., Codron, F., Bopp, L., Metzl, N., Cadule, P., Tagliabue, A., Le Sommer, J. (2009). Stratospheric ozone depletion reduces ocean carbon uptake and enhances ocean acidification. *Geophysical Research Letters*, 36, L12606. https://doi.org/10.1029/2009GL038227

Lenton, A., Metzl, N., Takahashi, T., Kuchinke, M., Matear, R. J., Roy, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Tilbrook, B. (2012). The observed evolution of oceanic pCO2 and its drivers over the last two decades. *Global Biogeochemical Cycles*, 26, GB2021, https://doi.org/10.1029/2011GB004095

Lenton, A., Tilbrook, B., Law, R. M., Bakker, D., Doney, S. C., Gruber, N., Ishii, M., Hoppema, M., Lovenduski, N. S., Matear, R. J., McNeil, B. I., Metzl, N., Mikaloff Fletcher, S. E., Monteiro, P. M. S., Rödenbeck, C., Sweeney, C., Takahashi, T. (2013). Sea-air CO_2 fluxes in the Southern Ocean for the period 1990–2009. *Biogeosciences*, 10(6), 4037–4054. https://doi.org/10.5194/bg-10-4037-2013

Le Quéré, C., Rödenbeck, C., Buitenhuis, E. T., Conway, T. J., Langenfelds, R., Gomez, A., Labuschagne, C., Ramonet, M., Nakazawa, T., Metzl, N., Gillett, N., Heimann, M. (2007). Saturation of the Southern Ocean CO_2 Sink Due to Recent Climate Change. *Science*, 316, 1735–1738. https://doi.org/10.1126/science.1136188

Le Quéré, C., Takahashi, T., Buitenhuis, E. T., Rödenbeck, C., Sutherland, S. C. (2010). Impact of climate change and variability on the global oceanic sink of CO_2. *Global Biogeochemical Cycles*, 24, GB4007. https://doi.org/10.1029/2009GB003599

Leseurre, C., Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Mignon, C., Benito, L. (2022). Summer trends and drivers of sea surface fCO2 and pH changes observed in the southern Indian Ocean over the last two decades (1998–2019). *Biogeosciences*, 19, 2599–2625. https://doi.org/10.5194/bg-19-2599-2022

Letelier, R. M., Karl, D. M. (1989). Phycoerythrin-containing cyanobacteria in the surface waters of the Drake Passage during February 1987. *Antarctic Journal of the U.S.*, 24, 185–188.

Lewis, E., Wallace, D., Allison, L. J. (1998). Program Developed for CO2 System Calculations. Carbon Dioxide Information Analysis Center. https://doi.org/10.15485/1464255

Lin, X., Zhao, H., Liu, Y., Han, G., Zhang, H., Liao, X. (2023). Ocean Eddies in the Drake Passage: Decoding Their Three-Dimensional Structure and Evolution. *Remote Sensing*, 15, 2462. https://doi.org/10.3390/rs15092462

Liu, M., Tanhua, T. (2021). Water masses in the Atlantic Ocean: characteristics and distributions. *Ocean Science*, 17, 463-486. https://doi.org/10.5194/os-17-463-2021

Liu J., Curry J. A. (2010). Accelerated warming of the Southern Ocean and its impacts on the hydrological cycle and sea ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(34), 14987-14992. https://doi.org/10.1073/pnas.1003336107

Lizotte, M. P. (2001). The Contributions of Sea Ice Algae to Antarctic Marine Primary Production. *American Zoologist*, 41(1), 57–73. https://doi.org/10.1093/icb/41.1.57

Llort, J., Langlais, C., Matear, R., Moreau, S., Lenton, A., Strutton, P. G. (2018). Evaluating Southern Ocean Carbon Eddy-Pump From Biogeochemical-Argo Floats. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123, 971– 984. https://doi.org/10.1002/2017JC012861

Lovenduski, N., Gruber, N. (2005). Impact of the Southern Annular Mode on Southern Ocean circulation and biology. *Geophysical Research Letters*, 32, L11603. https://doi.org/10.1029/2005GL022727

Lovenduski, N. S., Gruber, N., Doney, S. C., Lima, I. D. (2007). Enhanced CO_2 outgassing in the Southern Ocean from a positive phase of the Southern Annular Mode. *Global Biogeochemical Cycles*, 21, GB2026. https://doi.org/10.1029/2006GB002900

Lovenduski, N. S., Gruber, N., Doney, S. C. (2008). Toward a mechanistic understanding of the decadal trends in the Southern Ocean carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB3016. https://doi.org/10.1029/2007GB003139

Lovenduski, N. S., Fay, A. R., McKinley, G. A. (2015). Observing multidecadal trends in Southern Ocean CO2 uptake: What can we learn from an ocean model? *Global Biogeochemical Cycles*, 29, 416–426. https://doi.org/10.1002/2014GB004933

Lovenduski, N. S., Long, M. C., Gent, P. R., Lindsay, K. (2013). Multi-decadal trends in the advection and mixing of natural carbon in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 40, 139– 142. https://doi.org/10.1029/2012GL054483

Mackay, N., Watson, A. (2021). Winter air-sea CO_2 fluxes constructed from summer observations of the polar Southern Ocean suggest weak outgassing. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126, e2020JC016600. https://doi.org/10.1029/2020JC016600

Mallat, S.G. (1999). *A Wavelet Tour of Signal Processing*. Academic Press.

Marshall, J., Speer, K. (2012). Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nature Geoscience*, 5(3), 171–180. https://doi.org/10.1038/ngeo1391

Marshall, G. J. (2003). Trends in the Southern Annular Mode from observations and reanalyses. *Journal of Climate*, 16, 4134-4143. https://doi.org/10.1175/1520-0442(2003)016<4134:TITSAM>2.0.CO;2

Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater. S. E. (1990). Iron in Antarctic waters. *Nature*, 345,156-158. https://doi.org/10.1038/345156a0

Majkut, J. D., Carter, B. R., Frölicher, T. L., Dufour, C. O., Rodgers, K. B., Sarmiento, J. L. (2014). An observing system simulation for Southern Ocean carbon dioxide uptake. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 372, 2019, 20130046. https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0046

Mayot N., Le Quéré, C., Rödenbeck, C., Bernardello, R., Bopp, L., Djeutchouang, L. M., Gehlen, M., Gregor, L., Gruber, N., Hauck, J., Iida, Y., Ilyina, T., Keeling, R. F., Landschützer, P., Manning, A. C., Patara, L., Resplandy, L., Schwinger, J., Séférian, R., Watson, A. J., Wright, R. M., Zeng, J. (2023). Climate-driven variability of the Southern Ocean CO2 sink. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 381, 20220055. https://doi.org/10.1098/rsta.2022.0055

McCormack, S. A., Melbourne-Thomas, J., Trebilco, R., Blanchard, J. L., Raymond, B., Constable, A. (2021). Decades of dietary data demonstrate regional food web structures in the Southern Ocean. *Ecology and Evolution*, 11, 227–241. https://doi.org/10.1002/ece3.7017

McKinley, G. A., Fay, A. R., Lovenduski, N. S., Pilcher, D. J. (2017). Natural variability and anthropogenic trends in the ocean carbon sink. *Annual Review of Marine Science*, 9(1), 125–150. https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010816-060529

McKinley, G. A., Rödenbeck, C., Gloor, M., Houweling, S., Heimann, M. (2004). Pacific dominance to global air-sea CO2 flux variability: a novel atmospheric inversion agrees with ocean models. *Geophysical Research Letters*, 31, GL22308. https://doi.org/10.1029/2004GL021069

Mcneil B. I., Matear R. J. (2008). Southern Ocean acidification: A tipping point at 450-ppm atmospheric CO_2. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(48), 18860-18864. https://doi.org/10.1073/pnas.0806318105

Mehrbach C., Culberson, C. H., Hawley, J. E., Pytkowicz, R. M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. Limnology and Oceanography, 18, 897-907.

Metzl, N., 2009, Decadal increase of oceanic carbon dioxide in Southern Indian Ocean surface waters (1991–2007), Deep Sea Res. Part II, 56 (8–10), 607–619, doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.007.

Metzl, N., Lo Monaco, C., Leseurre, C., Ridame, C., Fin, J., Mignon, C., Gehlen, M., Chau, T. T. T., 2022. The impact of the South-East Madagascar Bloom on the oceanic CO2 sink. Biogeosciences 19, 1451–1468. https://doi.org/10.5194/bg-19-1451-2022.

Middelburg, J. J., Soetaert, K., Hagens, M. (2020). Ocean alkalinity, buffering and biogeochemical processes. *Reviews of Geophysics*, 58, e2019RG000681. https://doi.org/10.1029/2019RG000681

Mikaloff Fletcher, S. E., Gruber, N., Jacobson, A. R., Gloor, M., Doney, S. C., Dutkiewicz, S., Gerber, M., Follows, M., Joos, F., Lindsay, K., Menemenlis, D., Mouchet, A., Müller, S. A., Sarmiento J. L. (2007). Inverse estimates of the oceanic sources and sinks of natural CO_2 and the implied oceanic carbon transport. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(1). https://doi.org/10.1029/2006gb002751

Millero, F. J. (2007). The marine inorganic carbon cycle. *Chemical Reviews*, 107(2), 308–341. https://doi.org/10.1021/cr0503557

Millero, F. J., Lee, K., Roche, M. (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, 60, 111–130. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00084-4

Millero, F., Leung, W. (1976). Thermodynamics of seawater at one atmosphere. *American Journal of Science*, 276(9), 1035–1045. https://doi.org/10.2475/AJS.276.9.1035

Mitchell, B. G., Brody, E. A., Holm–Hansen, O., McClain, C., Bishop, J. (1991). Light limitation of phytoplankton biomass and macronutrient utilization in the Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*, 36, 1662–1677. https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.8.1662

Monteiro, T., Kerr, R., Machado, E. d. (2020). Seasonal variability of net sea-air CO_2 fluxes in a coastal region of the northern Antarctic Peninsula. *Scientific Reports*, 10, 14875. https://doi.org/10.1038/s41598-020-71814-0

Moore, J. K., Abbott, M. R. (2000). Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105(C12), 28,709–28,722. https://doi.org/10.1029/1999JC000043

Moy, A. D., Howard, W. R., Bray, S. G., Trull, T. W. (2009). Reduced calcification in modern Southern Ocean planktonic foraminifera. *Nature Geoscience*, 2, 276–280. https://doi.org/10.1038/ngeo460

Munro, D. R., Lovenduski, N. S., Takahashi, T., Stephens, B. B., Newberger, T., Sweeney, C. (2015a). Recent evidence for a strengthening CO_2 sink in the Southern Ocean from carbonate system measurements in the Drake Passage (2002–2015). *Geophysical Research Letters*, 42, 7623–7630. https://doi.org/10.1002/2015GL065194

Munro, D. R., Lovenduski, N. S., Stephens, B. B., Newberger, T., Arrigo, K. R., Takahashi, T., Quay, P. D., Sprintall, J., Freeman, N. M., Sweeney, C. (2015b). Estimates of net community production in the Southern Ocean determined from time series observations (2002–2011) of nutrients, dissolved inorganic carbon, and surface ocean pCO_2 in Drake Passage. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, (0). https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.12.014

Nicholson, S. A., Whitt, D. B., Fer, I., du Plessiset, M. D., Lebéhot, A. D., Swart, S., Sutton, A. J., Monteiro, P. M. S. (2022). Storms drive outgassing of CO2 in the subpolar Southern Ocean. *Nature Communications*, 13, 158. https://doi.org/10.1038/s41467-021-27780-w

Nissen, C., Lovenduski, N. S., Brooks, C. M., Mario Hoppema, M., Timmermann, R., Hauck, J. (2024). Severe 21st-century ocean acidification in Antarctic Marine Protected Areas. *Nature Communications*, 15, 259. https://doi.org/10.1038/s41467-023-44438-x

Omand, M. M., D'Asaro, E. A., Lee, C. M., Perry, M. J., Briggs, N., Cetinic, I., Mahadevan, A. (2015). Eddy-driven subduction exports particulate organic carbon from the spring bloom. *Science*, 348, 222–225. https://doi.org/10.1126/science.1260062

Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G. K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M. F., Yamanaka, Y., Yool, A. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437 (7059), 681–686. https://doi.org/10.1038/nature04095

Orsi, A. H., Whitworth, T., Nowlin, W. D. (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research*, I, 42, 641-673. https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W

Padin, X. A., Vázquez-Rodríguez, M., Castañol, M., Velo, A., Alonso-Pérez, F., Gago, J., Gilcoto, M., Álvarez, M., Pardo, P. C., Paz, M. de la, Ríos, A. F., Pérez, F. F. (2010). Sea-air CO2 fluxes in the Atlantic as measured during boreal spring and autumn. *Biogeosciences*, 7, 1587-1606. http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-1587-2010

Paparazzo, F. E., Alder, V. A., Schloss, I. R., Bianchi, A. A., Esteves, J. L. (2016). Spatial and temporal trends in the distribution of macronutrients in surface waters of the drake passage. *Ecología Austral*, 26(1), 27–39.

Patel, R. S., Llort, J., Strutton, P. G., Phillips, H. E., Moreau, S., Conde Pardo, P., Lenton, A. (2020). The biogeochemical structure of Southern Ocean mesoscale eddies. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125, e2020JC016115. https://doi.org/10.1029/2020JC016115

Pednekar, S. M. (2015). Trends and Interannual Variability of Satellite-Based Wind and Sea Surface Temperature over the Southern Ocean in the Recent Decade. *International Journal of Geosciences*, 6, 145-158. http://dx.doi.org/10.4236/ijg.2015.62009

Pérez, F. F., Ríos, A. F., Castro, C. G., Fraga, F. (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), 219–233. https://doi.org/10.1016/S0924-7963(97)00108-5

Pérez, F. F., Becker, M., Goris, N., Gehlen, M., López‐Mozos, M., Tjiputra, J., Olsen, A., Müller, J. D., Huertas, I. E., Chau, T. T. T., Cainzos, V., Velo, A., Hauck, J., Gruber, N., Wanninkhof, R. (2024). An assessment of CO_2 storage and sea‐air fluxes for the Atlantic Ocean and Mediterranean Sea between 1985 and 2018. *Global Biogeochemical Cycles*, 38, e2023GB007862. https://doi.org/10.1029/2023GB007862

Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, D. W. R. (2006). MS Excel program developed for CO2 system calculations, ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. https://doi.org/10.15485/1464255

Pierrot, D., Neill, C., Sullivan, K., Castle, R., Wanninkhof, R., Lüger, H., Johannessen, T., Olsen, A., Feely, R. A., Cosca, C. E. (2009). Recommendations for autonomous underway pCO_2 measuring systems and data-reduction routines. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56 (8–10), 512–522. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.005

Planchat, A., Kwiatkowski, L., Bopp, L., Torres, O., Christian, J. R., Butenschön, M., Lovato, T., Séférian, R., Chamberlain, M. A., Aumont, O., Watanabe, M., Yamamoto, A., Yool, A., Ilyina, T., Tsujino, H., Krumhardt, K. M., Schwinger, J., Tjiputra, J., Dunne, J. P., Stock, C. (2023). The representation of alkalinity and the carbonate pump from CMIP5 to CMIP6 Earth system models and implications for the carbon cycle. *Biogeosciences*, 20, 1195–1257, https://doi.org/10.5194/bg-20-1195-2023

Pollard, R. T., Lucas, M. I., Read, J. F. (2002). Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49, 3289–3305. https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00084-X

Preisendorfer, R. W. (1988). *Principal component analysis in meteorology and oceanography*. Elsevier.

Prend, C. J., Hunt, J. M., Mazloff, M. R., Gille, S. T., Talley, L. D. (2022). Controls on the boundary between thermally and non-thermally driven pCO2 regimes in the South Pacific. *Geophysical Research Letters*, 49, e2021GL095797. https://doi.org/10.1029/2021GL095797

Prezelin, B. B., Hofmann, E., Mengelt, C., Klinck, J. M. (2000). The Linkage Between Upper Circumpolar Deep Water (UCDW) and Phytoplankton Assemblages on the West Antarctic Peninsula Continental Shelf. *Journal of Marine Research*, 58, 165–202.

R Core Team (2021). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. http://www.R-project.org/

Reynolds, R. W., Smith, T. M. Liu, C. Chelton, D. B. Casey, K. S., Schlax, M. G. (2007). Daily High-Resolution-Blended Analyses for Sea Surface Temperature. J. Climate, 20, 5473–5496. https://doi.org/10.1175/2007JCLI1824.1

Revelle, R., 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*, 9(1), 18–27. https://doi.org/10.3402/tellusa.v9i1.9075

Rigual-Hernández, A. S., Sánchez-Santos, J. M., Eriksen, R., Moy, A. D., Sierro, F. J., Flores, J. A., Abrantes, F., Bostock, H., Nodder, S. D., González-Lanchas, A. (2020). Limited variability in the phytoplankton Emiliania huxleyi since the pre-industrial era in the Subantarctic Southern Ocean. *Anthropocene*, 31, 100254. https://doi.org/10.1016/j.ancene.2020.100254

Rintoul, S. R. (2018). The global influence of localized dynamics in the Southern Ocean. *Nature*, 558, 209–218. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0182-3

Ritter, R., Landschützer, P., Gruber, N., Fay, A. R., Iida, Y., Jones, S., Nakaoka, S., Park, G.-H., Peylin, P., Rödenbeck, C., Rodgers, K. B., Shutler, J. D., Zeng, J. (2017). Observation-Based Trends of the Southern Ocean Carbon Sink. *Geophysical Research Letters*, 44, 12,339-12,348. https://doi.org/10.1002/2017GL074837

Rodrigues, C. C. F., Santini, M. F., Lima, L. S., Sutil, U. A., Carvalho, J. T., Cabrera, M. J., Rosa, E. B., Burns, J. W., Pezzi, L. P. (2023). Ocean-atmosphere turbulent CO2 fluxes at Drake Passage and Bransfield Strait. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 95, e20220652. https://doi.org/10.1590/0001-3765202320220652

Ruiz Barlett, E., Tosonotto, G., Piola, A., Sierra, M., Mata, M. (2018). On the temporal variability of intermediate and deep waters in the Western Basin of the Bransfield Strait. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 149, 31–46. https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2017.12.010

Rustogi, P., Landschützer, P., Brune, S., Baehr, J. (2023). The impact of seasonality on the annual air-sea carbon flux and its interannual variability. *npj Climate and Atmospheric Science*, 6, 66. https://doi.org/10.1038/s41612-023-00378-3

Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Douglas, W. R., Wallace, W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T-H., Kozyr, A., Ono, T., Rios, A. (2004). The Oceanic Sink for Anthropogenic CO_2. *Science*, 305(5682), 367–371. https://doi.org/10.1126/science.1097403

Sallée, J., Speer, K., Rintoul, S., Wijffels, S. (2010). Southern Ocean Thermocline Ventilation. J. Phys. Oceanogr., 40, 509–529, https://doi.org/10.1175/2009JPO4291.1

Salter, I., Schiebel, R., Ziveri, P., Movellan, A., Lampitt, R., Wolffet, G. A. (2014). Carbonate counter pump stimulated by natural iron fertilization in the Polar Frontal Zone. *Nature Geoscience*, 7, 885–889 (2014). https://doi.org/10.1038/ngeo2285

Sathyendranath, S., Jackson, T., Brockmann, C., Brotas, V., Calton, B., Chuprin, A., Clements, O., Cipollini, P., Danne, O., Dingle, J., Donlon, C., Grant, M., Groom, S., Krasemann, H., Lavender, S., Mazeran, C., Mélin, F., Müller, D., Steinmetz, F., Valente, A., Zühlke, M., Feldman, G., Franz, B., Frouin, R., Werdell, J., Platt, T. (2021). ESA Ocean Colour Climate Change Initiative (Ocean_Colour_cci): Version 5.0 Data. *NERC EDS Centre for Environmental Data Analysis*. https://doi.org/10.5285/1dbe7a109c0244aaad713e078fd3059a

Schlitzer, R. (2023). *Ocean Data View*. https://odv.awi.de

Schuster, U., McKinley, G. A., Bates, N., Chevallier, F., Doney, S. C., Fay, A. R., González-Dávila, M., Gruber, N., Jones, S., Krijnen, J., Landschützer, P., Lefèvre, N., Manizza, M., Mathis, J., Metzl, N., Olsen, A., Rios, A. F., Rödenbeck, C., Santana-Casiano, J. M., Takahashi, T., Wanninkhof, R., Watson, A. J. (2013). An assessment of the Atlantic and Arctic sea–air CO2 fluxes, 1990–2009. *Biogeosciences*, 10(1), 607–627. https://doi.org/10.5194/bg-10-607-2013

Sen Gupta, A., England, M. H. (2006). Coupled Ocean–Atmosphere–Ice Response to Variations in the Southern Annular Mode. *Journal of Climate*, 19, 4457–4486, https://doi.org/10.1175/JCLI3843.1

Sigman, D. M., Hain, M. P. (2012). The Biological Productivity of the Ocean: Section 4. *Nature Education Knowledge*, 3(10), 19.

Smith, R. C., Martinson, D. G., Stammerjohn, S. E., Iannuzzi, R. A., Ireson, K. (2008). Bellingshausen and western Antarctic Peninsula region: Pigment biomass and sea-ice spatial/temporal distributions and interannual variabilty. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(18-19), 1949–1963. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.04.027

Song, H., Marshall, J.,Munro, D. R., Dutkiewicz, S., Sweeney, C., McGillicuddy, D. J., Hausmann, U. (2016). Mesoscale modulation of air-sea CO_2 flux in Drake Passage. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121. https://doi.org/10.1002/2016JC011714

Steele, J. H., Thorpe, S. A., Turekian, K. K. (2010). *Ocean Currents: A derivative of the encyclopedia of ocean sciences*. Academic Press.

Strickland, J. D. H., Parsons, T. R. (1972). *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Fisheries Research Board of Canada, Otawa.

Sutton A. J., Battisti R., Carter B., Evans W., Newton J., Alin S., Bates, N. R., Cai, W.-J., Currie, K., Feely, R. A., Sabine, C., Tanhua, T., Tilbrook, B., Wanninkhof, R. (2022). Advancing best practices for assessing trends of ocean acidification time series. *Frontiers in Marine Science*, 9. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1045667

Swart, N. C., Fyfe, J. C. (2013). The influence of recent Antarctic ice sheet retreat on simulated sea ice area trends. Geophysical Research Letters, 40, 4328–4332. https://doi.org/10.1002/grl.50820

Swart, N. C., Gille, S. T., Fyfe, J. C., Gillett, N. P. (2018). Recent Southern Ocean warming and freshening driven by greenhouse gas emissions and ozone depletion. *Nature Geoscience*, 11(11), 836-841. https://doi.org/10.1038/s41561-018-0226-1

Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J., Chipman, D. W., Sutherland, S.C. (1993). Seasonal variation of CO_2 and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. Glob. Biogeochem. Cycles 7, 843–878.

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Sabine, C., Olafsson, J., Nojiri, Y. (2002). Global sea-air CO_2 flux based on climatological surface ocean pCO_2 and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49, 1601–1622. https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D. C. E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T. S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C. S., Delille, B., Bates, N. R., de Baar, H. J. W. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO_2, and net sea-air CO_2 flux over the global oceans. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(8), 554–577. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009

Takahashi, T., Sweeney, C., Hales, B., Chipman, D. W., Newberger, T., Goddard, J. G., Iannuzzi, R. A., Sutherland, S. C. (2012). The changing carbon cycle in the Southern Ocean. *Oceanography*, 25(3),26–37. https://doi.org/10.5670/oceanog.2012.71

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., Newberger, T., Sweeney, C., Munro, D. R. (2014). Climatological distributions of pH, pCO_2, total CO_2, alkalinity, and $CaCO_3$ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry*, 164, 95–125. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.004

Technicon, 1977. *Silicate in water and seawater*. Technicon Industrial Method. 186-72/W.

Thompson, D. W. J., Solomon, S. (2002). Interpretation of recent Southern Hemisphere climate change. *Science*, 296(5569), 895–899. https://doi.org/10.1126/science.1069270

Thompson, D. W. J., Wallace, J. M. (2000). Annular modes in the extratropical circulation. Part I: Month‐to‐month variability. *Journal of Climate*, 13(5), 1000–1016. https://doi.org/10.1175/1520-0442(2000)013<1000:AMITEC>2.0.CO;2

Tomczak, M. (1981). A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Progress in Oceanography*, 10(3), 147–171. https://doi.org/10.1016/0079-6611(81)90010-0

Tozawa, M., Nomura, D., Nakaoka, S., Kiuchi, M., Yamazaki, K., Hirano, D., Aoki, S., Sasaki, H., Murase, H. (2022). Seasonal variations and drivers of surface ocean pCO_2 in the seasonal ice zone of the eastern Indian sector, Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 127, e2021JC017953. https://doi.org/10.1029/2021JC017953

Tynan, E., Clarke, J. S., Humphreys, M. P., Ribas-Ribas, M., Esposito, M., Rérolle, V. M., Achterberg, E. P. (2016). Physical and biogeochemical controls on the variability in surface pH and calcium carbonate saturation states in the Atlantic sectors of the Arctic and Southern Oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 127, 7–27. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2016.01.001

Uchida, T., Balwada, D., Abernathey, R. P., McKinley, G. A., Smith, S. K., Lévy, M. (2020). Vertical eddy iron fluxes support primary production in the open Southern Ocean. *Nature Communications*, 11(1), 1125. https://doi.org/10.1038/s41467-020-14955-0

Uppstrom, L.R. (1974). Boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 21, 161–162. https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6

Varela, M., Fernandez, E., Serret, P. (2002). Size-fractionated phytoplankton biomass and primary production in the Gerlache and south Bransfield Straits (Antarctic Peninsula) in Austral summer 1995–1996. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49 (4), 749–768. https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00122-9

Vera, C. S., Osman, M. (2018). Activity of the southern annular mode during 2015–2016 El Niño event and its impact on southern hemisphere climate anomalies. *International Journal of Climatology*, 38, e1288–e1295. https://doi.org/10.1002/joc.5419

Volkov, D. L., Fu, L. L., Lee, T. (2010). Mechanisms of the meridional heat transport in the Southern Ocean. *Ocean Dynamics*., 60, 791–801. https://doi.org/10.1007/s10236-010-0288-0

Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97, 7373–7382. https://doi.org/10.1029/92JC00188

Wanninkhof, R., Park, G.-H., Takahashi, T., Sweeney, C., Feely, R., Nojiri, Y., Gruber, N., Doney, S. C., McKinley, G. A., Lenton, A., Le Quéré, C., Heinze, C., Schwinger, J., Graven, H., Khatiwala, S. (2013). Global ocean carbon uptake: magnitude, variability and trends. Biogeosciences 10, 1983–2000. https://doi.org/10.5194/bg-10-1983-2013

Wanninkhof, R. (2014). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 12: 351–362. https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351

Wanninkhof, R., Barbero, L., Byrne, R., Cai, W-.J., Huang, W-.J., Zhang, J-.Z., Baringer, M., Langdon, C. (2015). Ocean acidification along the Gulf Coast and East Coast of the USA. Cont. Shelf Res. 98, 54-71. http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2015.02.008

Watts, D. R., Tracey, K. L., Donohue, K. A., Chereskin, T. K. (2016). Estimates of eddy heat flux crossing the Antarctic Circumpolar Current from observations in Drake Passage. *Journal of Physical Oceanography*, 46(7), 2103-2122. https://doi.org/10.1175/JPO-D-16-0029.1

Weiss, R. F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, 203–215. https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2

Williams, R. G., Follows, M. J. (2011). Ocean dynamics and the carbon cycle: principles and mechanisms. p. 416. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Williams, N. L., Juranek, L. W., Feely, R. A., Russell, J. L., Johnson, K. S., Hales, B. (2018). Assessment of the carbonate chemistry seasonal cycles in the Southern Ocean from persistent observational platforms. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123, 4833–4852. https://doi.org/10.1029/2017JC012917

Williams, R. G., Ceppi, P., Roussenov V., Katavouta A., Meijers A. J. S. (2023). The role of the Southern Ocean in the global climate response to carbon emissions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 381, 2022006. https://doi.org/10.1098/rsta.2022.0062

Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., Dickson, A. G. (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106, 287–300. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006

Wolf-Gladrow, D. A., Klaas, C. (2024). Total alkalinity change: The perspective of phytoplankton stoichiometry. *Limnology and Oceanography*, 69, 1900-1904. https://doi.org/10.1002/lno.12597

Wood, S.N. (2017). *Generalized Additive Models: An Introduction with R*, Second Edition (2nd ed.). Chapman and Hall/CRC. https://doi.org/10.1201/9781315370279

Woodson, B., Litvin, S. (2015). Ocean fronts drive marine fishery production and biogeochemical cycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(6), 1710-1715 https://doi.org/10.1073/pnas.1417143112

Wright, S. W., van den Enden, R. L., Pearce, I., Davidson, A. T., Scott, F. J., Westwood, K. J. (2010). Phytoplankton community structure and stocks in the Southern Ocean (30–80E) determined by CHEMTAX analysis of HPLC pigment signatures. *Deep-Sea Research Part II*, 57, 758–778. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2009.06.015

Wu, Z., Huang, N. E., Long, S. R., Peng, C.-K. (2007). On the trend, detrending, and variability of nonlinear and nonstationary time series. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(38), 14889–14894. https://doi.org/10.1073/pnas.0701020104

Wu, Y., Hain, M. P., Humphreys, M. P., Hartman, S., Tyrrell, T. (2019). What drives the latitudinal gradient in open-ocean surface dissolved inorganic carbon concentration? *Biogeosciences*, 16, 2661–2681. https://doi.org/10.5194/bg-16-2661-2019

Xu, S., Chen, L., Chen, H., Li, J., Lin, W., Qi, D. (2016). Sea–air CO2 fluxes in the Southern Ocean for the late spring and early summer in 2009. *Remote Sensing of Environment*, 175, 158–166. https://doi.org/10.1016/j.rse.2015.12.049

Xue, L., Cai, W.-J., Takahashi, T., Gao, L., Wanninkhof, R., Wei, M., Li, K., Feng, L., Yu, W. (2018). Climatic modulation of surface acidification rates through summertime wind forcing in the Southern Ocean. *Nature Communications*, 9, 3240. https://doi.org/10.1038/s41467-018-05443-7

Yang, G., Atkinson, A., Pakhomov, E. A., Hill, S. L., Racault, M. F. (2022). Massive circumpolar biomass of Southern Ocean zooplankton: Implications for food web structure, carbon export, and marine spatial planning. *Limnology and Oceanography*, 67, 2516-2530. https://doi.org/10.1002/lno.12219

Yun, J., Jeong, S., Gruber, N., Gregor, L., Ho, C-H., Piao, S., Ciais, P., Schimel, D., Kwon, E. Y. (2022). Enhanced seasonal amplitude of atmospheric CO_2 by the changing Southern Ocean carbon sink. Science Advances, 8(41), eabq0220. https://doi.org/10.1126/sciadv.abq0220

Zeebe, R. E., Wolf-Gladrow, D. (2001). CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. *Elsevier Oceanography Series*, 65, 118–134.

Zuur, A., Ieno, E. N., Smith, G. M. (2007). *Analyzing Ecological Data*. Springer, New York, 672 pp.

Anexo A

Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake

En este Anexo se presenta el material suplementario referido al Capítulo 2.

Detección de Frentes Dinámicos con Altimetría Satelital

Dado que los frentes marinos desempeñan un papel fundamental en la distribución de fuentes y sumideros de carbono en muchas regiones oceánicas (Woodson y Litvin, 2015), se estimó la posición climatológica mensual de los frentes más relevantes dentro del Pasaje de Drake (FSA, FP y FSCCA), utilizando datos de altimetría satelital. Se empleó la Topografía Dinámica Absoluta (TDA) debido a que integra toda la columna de agua, es decir, está influenciada no sólo por procesos superficiales sino también por procesos subsuperficiales (Chapman et al., 2020). La detección de frentes se basó en el siguiente procedimiento: en primer lugar, se calculó la función de densidad de probabilidad (FDP) de la TDA diaria en un polígono con un área fija (ancho de 5º x longitud de 12,5º) que se desplaza hacia el este cada 3º desde 73º O hasta 53º O (Fig. A.1). Las áreas de TDA homogéneas se ven en la FDP como picos (Fig. A.2). Por ejemplo, cuando hay tres masas de agua, la FDP muestra una distribución de triple pico. Una depresión entre los picos corresponde a valores de TDA en el frente. A mayor distancia entre los picos, mayor es el gradiente de TDA a través del frente. En segundo lugar, se calculó la magnitud diaria del gradiente horizontal de TDA (|grad(TDA)|) dentro del polígono en movimiento y se seleccionó los valores asociados con la distribución de la FDP. Esto significa que un valor máximo relativo de (|grad(TDA)|) corresponde a un valor mínimo relativo de la FDP en una TDA dada (Fig. A.2). En tercer lugar, se evaluó la variabilidad espacial de los frentes a escala anual mediante el análisis de la climatología de la FDP y |grad(TDA)| (Fig. A.2). Finalmente, se identificaron los valores de TDA asociados con la FDP mínima que representan al FSA, FP y FSCCA. Para optimizar la

búsqueda de los valores de TDA asociados con los tres frentes, se utilizaron valores de referencia previamente descritos por Kim y Orsi (2014) (en adelante denominados como $TDA_{K\&O}$). Además, para garantizar que el valor de TDA asociado con la FDP mínima en cada polígono corresponda al mismo frente, se establecieron las siguientes condiciones:

i) Identificación del frente: partiendo del polígono inicial (P1; Fig. A.1), el valor de TDA seleccionado asociado con el mínimo de FDP es el más cercano al valor de $TDA_{K\&O}$ ($|TDA - TDA_{K\&O}| < 0.2$ m). Si no se cumple esta condición, se selecciona el valor de TDA asociado con los máximos de |grad(TDA)| que tenga una diferencia mínima con el valor de $TDA_{K\&O}$. Si ninguna de estas dos condiciones se cumple, el valor de TDA seleccionado es el más cercano al valor medio de $TDA_{K\&O}$ para cada frente.

ii) Seguimiento espacial: para garantizar el seguimiento longitudinal de un determinado frente de un polígono a otro, se seleccionaron los valores de TDA asociados con los mínimos de la FDP al valor de TDA de cada frente encontrado en el polígono anterior. Alternativamente, se selecciona el valor de TDA asociado con el máximo |grad(TDA)| que tenga una discrepancia mínima con el valor de TDA del polígono anterior. Si ambas condiciones fallan, se selecciona el valor de TDA más cercano al valor de $TDA_{K\&O}$ para cada frente en cada polígono.

Aplicando esta metodología, se obtuvieron las posiciones medias mensuales del FSA, FP y FSCCA. Las posiciones medias estacionales y anuales de los frentes se estimaron promediando los valores medios mensuales.

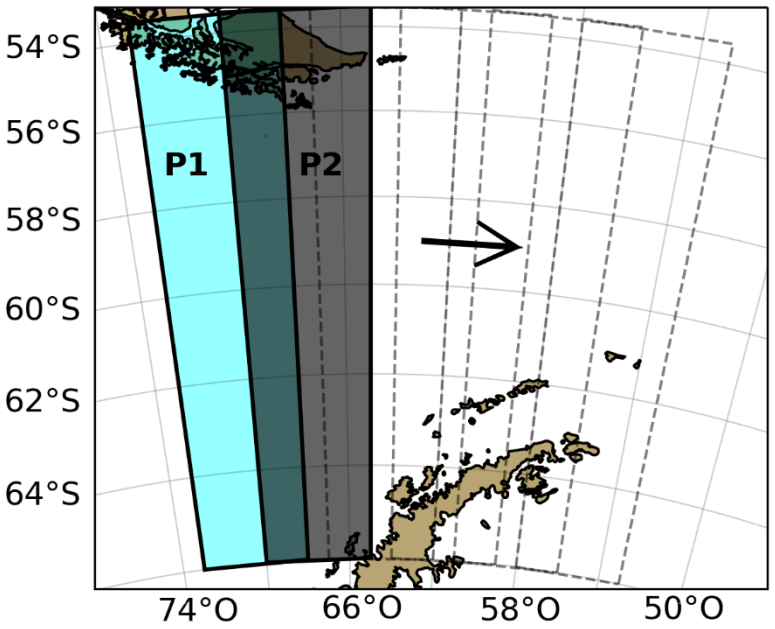

Figura A.1. Esquema de desplazamiento del polígono de área fija en la zona de estudio.

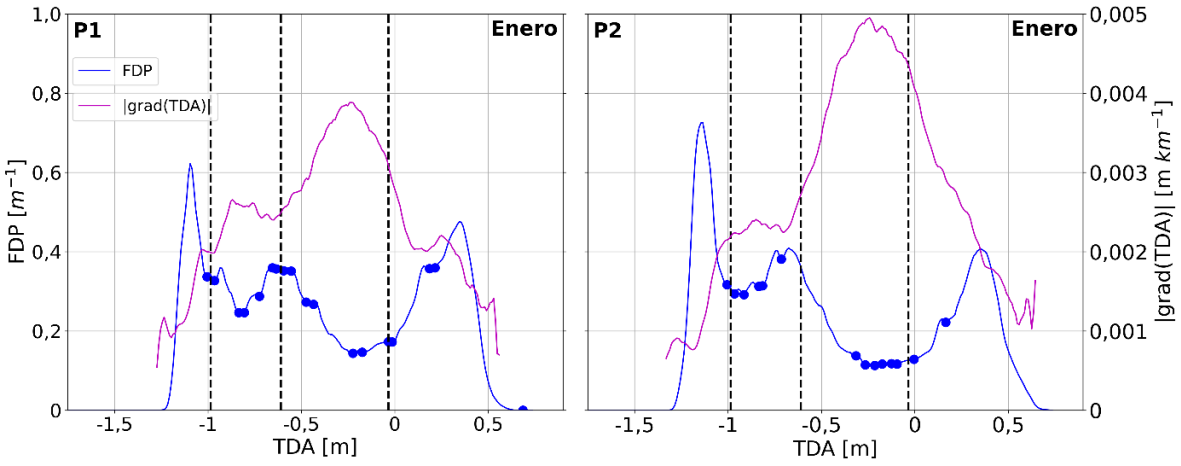

Figura A.2. Función de Densidad de Probabilidad (FDP) de la media climatologica de enero de la Topografía Dinámica Absoluta (TDA) y de la magnitud del gradiente horizontal de TDA (|grad(TDA)|) en P1 y P2. Las líneas punteadas indican los valores de TDA de -0,985, -0,610 y -0,035 m asociados con el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA), el Frente Polar (FP) y el Frente Subantártico (FSA), respectivamente, según Kim y Orsi (2014). Los puntos azules indican los mínimos relativos de la FDP.

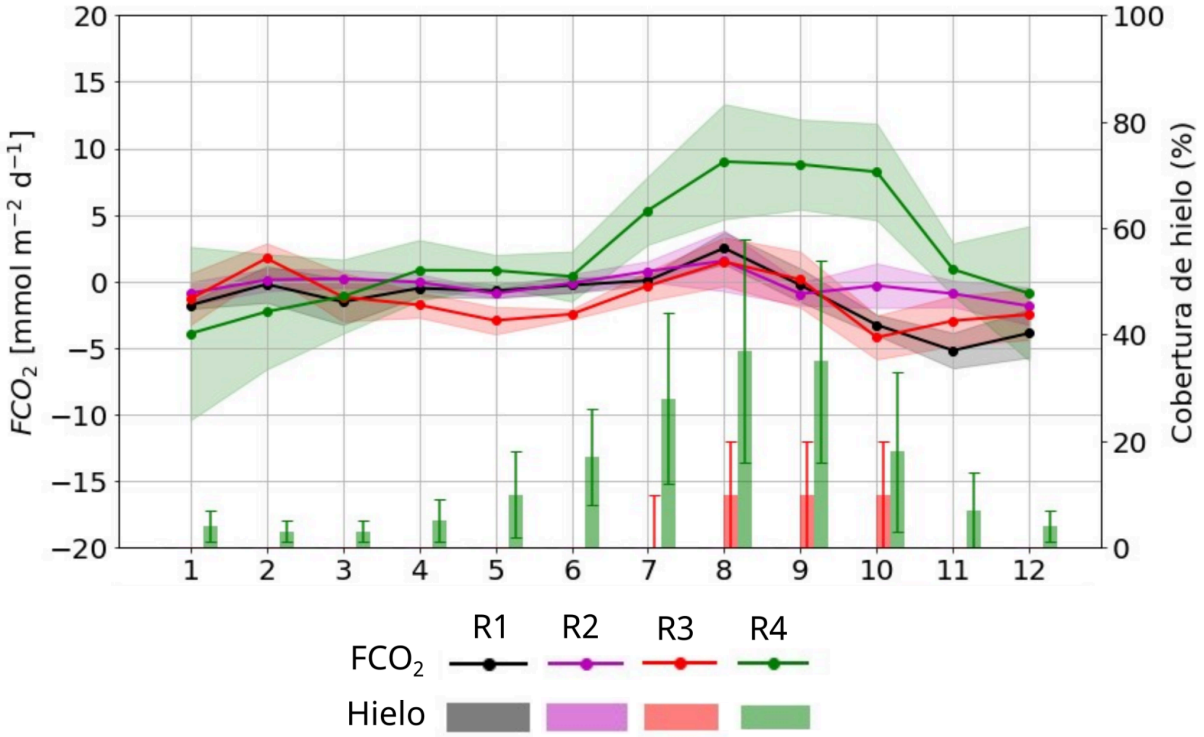

Figura A.3. Ciclo anual climatológico de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) y la cobertura de hielo para la Zona Subantártica (R1), Zona del Frente Polar (R2), Zona Antártica (R3) y Zona Austral (R4). Las áreas sombreadas y las barras de error representan una desviación estándar.

Tabla A.1. Valores medios estacionales de la Temperatura de la Superficie del Mar (SST, °C), flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2, mmol m^{-2} d^{-1}), diferencia entre las presiones parciales de CO_2 del mar y la atmósfera (ΔpCO_2, µatm), clorofila-a (Chl-a, mg m^{-3}), efectos térmicos (ET, µatm) y no térmicos (EnoT, µatm) en las cuatro regiones analizadas. Se utilizó ANOVA de dos vías y comparaciones múltiples mediante la prueba LSD para detectar diferencias entre las estaciones y las regiones (R1, R2, R3 y R4). La interacción entre los factores (región x estación) fue significativa (valor $p < 0,001$), es decir, el comportamiento de las variables en cada región varía según las estaciones del año. Por lo tanto, todas las medias (regiones por estación) se compararon de forma independiente. Las letras (entre paréntesis) se asignaron alfabéticamente de mayor a menor media. Dos medias que comparten una letra no difieren en un 5%.

	R1	**R2**	**R3**	**R4**
ΔpCO_2				
Verano	-8 ± 5 (bcd)	-2 ± 5 (bcd)	-3 ± 11 (bcd)	-26 ± 11 (de)
Otoño	-3 ± 1 (bcd)	-2 ± 3 (bcd)	-10 ± 2 (bcd)	6 ± 3 (b)
Invierno	0 ± 6 (bcd)	1 ± 5 (bc)	0 ± 7 (bc)	34 ± 4 (a)
Primavera	-25 ± 16 (e)	-6 ± 5 (bcd)	-14 ± 2 (cde)	9 ± 19 (b)
FCO_2				
Verano	-1,2 ± 0,8 (bcd)	-0,2 ± 0,6 (bc)	-0,3 ± 1,7 (bcd)	-2,5 ± 1,4 (cd)
Otoño	-0,5 ± 2,2 (bcd)	-0,4 ± 0,5 (bc)	-2,4 ± 0,6 (cd)	0,7 ± 0,3 (bc)
Invierno	0,8 ± 1,5 (bc)	0,5 ± 1,3 (bc)	0,4 ± 0,9 (bc)	7,7 ± 2,1 (a)
Primavera	-4,1 ± 1,0 (d)	-1,0 ± 0,8 (bcd)	-3,2 ± 0,9 (cd)	2,7 ± 4,8 (b)
TSM				
Verano	7,1 ± 0,3 (a)	4,6 ± 0,9 (cd)	2,3 ± 0,5 (fg)	0,9 ± 0,2 (hi)
Otoño	5,9 ± 0,6 (ab)	3,6 ± 0,6 (de)	0,9 ± 1,0 (gh)	-0,2 ± 0,4 (ijk)
Invierno	5,3 ± 0,3 (bc)	2,5 ± 0,8 (ef)	-1,1 ± 0,4 (kl)	-1,5 ± 0,4 (l)
Primavera	5,6 ± 0,6 (bc)	3,7 ± 0,5 (de)	0,1 ± 0,9 (hij)	-0,6 ± 0,7 (jkl)
Cla				
Verano	0,47 ± 0,13 (c)	0,18 ± 0,08 (j)	0,16 ± 0,06 (k)	0,52 ± 0,22 (b)
Otoño	0,56 ± 0,32 (d)	0,16 ± 0,06 (m)	0,16 ± 0,04 (i)	0,42 ± 0,30 (f)
Invierno	0,36 ± 0,11 (ef)	0,14 ± 0,02 (lm)	0,14 ± 0,02 (lm)	0,20 ± 0,06 (i)
Primavera	0,57 ± 0,16 (a)	0,32 ± 0,14 (g)	0,28 ± 0,10 (h)	0,38 ± 0,12 (e)

Continúa en la siguiente página

ET				
Verano	387 ± 19 (abc)	376 ± 26 (abcd)	389 ± 11 (a)	382 ± 19 (ab)
Otoño	362 ± 15 (cde)	370 ± 20 (cde)	384 ± 21 (abc)	377 ± 17 (bcd)
Invierno	349 ± 12 (ef)	357 ± 25 (ef)	341 ± 16 (f)	353 ± 7 (ef)
Primavera	357 ± 12 (def)	372 ± 15 (cde)	371 ± 25 (cde)	369 ± 11 (cde)
EnoT				
Verano	363 ± 22 (efg)	369 ± 34 (def)	350 ± 19 (fg)	310 ± 56 (g)
Otoño	378 ± 17 (cde)	373 ± 21 (cde)	352 ± 21 (efg)	371 ± 25 (def)
Invierno	395 ± 24 (bcd)	392 ± 26 (abc)	419 ± 32 (ab)	439 ± 23 (a)
Primavera	374 ± 32 (def)	368 ± 22 (bcd)	361 ± 23 (def)	384 ± 41 (bcd)

Anexo B

Variabilidad interanual de los Flujos netos de CO_2 mar-atmósfera en el Pasaje de Drake

En este Anexo se presenta el material suplementario referido al Capítulo 3.

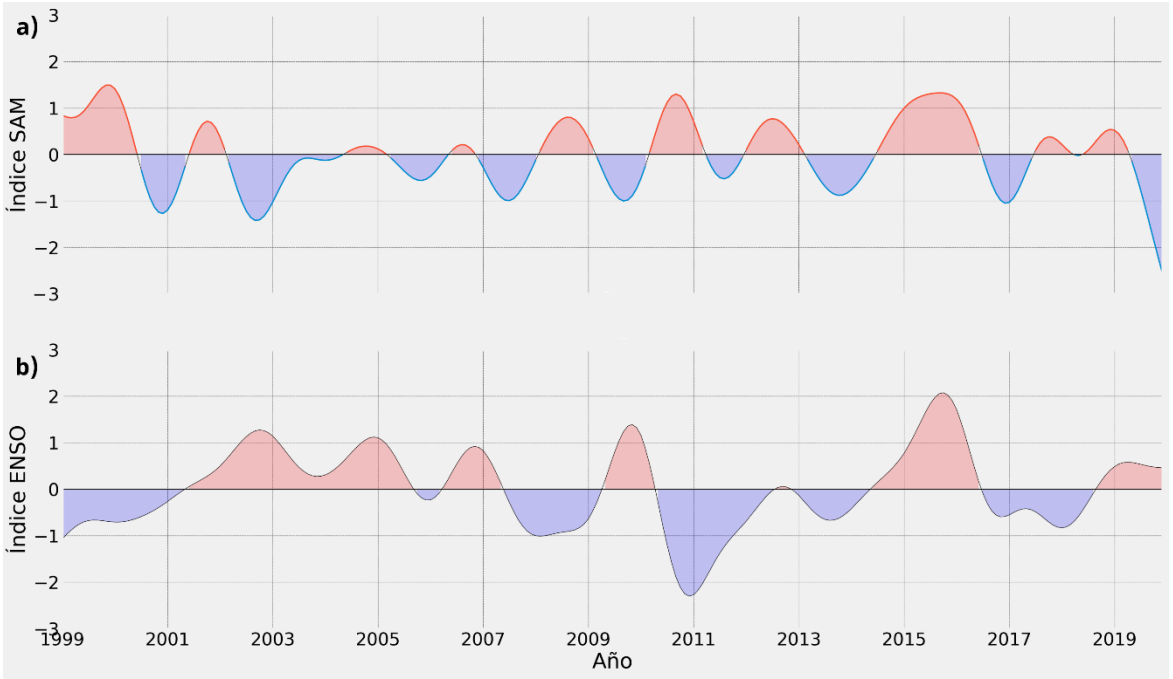

Figura B.1. Serie temporal filtrada de los índices a) Modo Anular del Sur (SAM) y b) El Niño-Oscilación del Sur (ENSO).

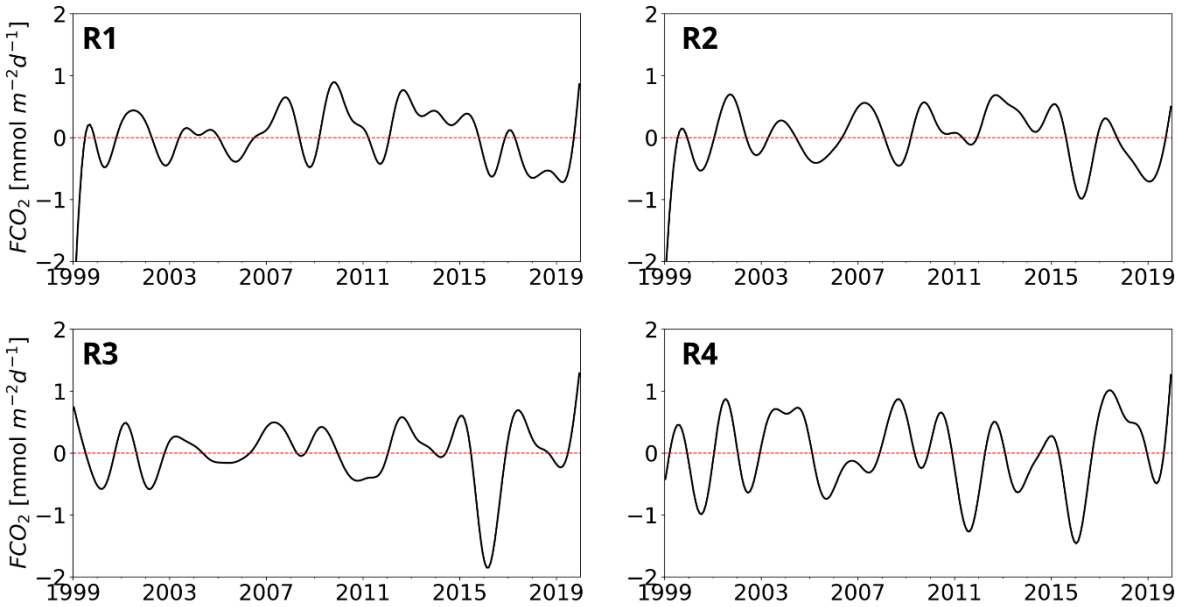

Figura B.2. Series temporales de las medias anuales de los flujos netos de CO_2 mar-atmósfera (FCO_2) por regiones (R1-R4).

Tabla B.1. Estimación de las Regresiones (ER) entre variables respuesta y las variables predictoras junto con sus valores de significancia obtenidos a partir de los Modelo de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés) en las distintas regiones del Pasaje de Drake (R1-R4). Los modelos fueron formulados según tres configuraciones del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés); a) incluyendo instancias de fase positiva del SAM (SAM+), b) incluyendo instancias de fase negativa del SAM (SAM-) y c) incluyendo instancias de fase positiva del SAM que coincidieran con fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés) (SAM+ y ENSO+). Cla: Clorofila-a, TSM: Temperatura Superficial del Mar, u: viento zonal y v: meridional.

a)

SAM+	**R1**		**R2**		**R3**		**R4**	
	ER	**valor p**	**ER**	**valor p**	**ER**	**valor p**	**ER**	**valor p**
PC1 FCO_2								
Cla	0,75	0,523	-9,23	**0,000**	-3,44	**0,000**	-2,28	**0,000**
TSM	0,17	0,151	0,52	**0,000**	0,17	**0,008**	0,39	**0,001**
u	0,09	0,280	-0,07	**0,046**	-0,06	**0,017**	-0,14	**0,000**
v	-0,27	**0,001**	-0,21	**0,000**	-0,06	0,087	0,01	0,889
PC2 FCO_2								
Cla	-0,85	0,520	-11,28	**0,000**	-11,59	**0,000**	-4,32	**0,000**
TSM	-0,25	0,062	0,29	**0,000**	0,74	**0,000**	0,94	**0,000**
u	-0,01	0,897	-0,09	**0,010**	0,07	**0,001**	-0,13	**0,000**
v	-0,37	**0,000**	-0,32	**0,000**	0,11	**0,000**	0,06	0,257
PC3 FCO_2								
Cla	-0,02	0,989	-11,11	**0,000**	-11,42	**0,000**	-6,35	**0,000**
TSM	-0,34	**0,015**	0,28	**0,000**	0,73	**0,000**	1,28	**0,000**
u	-0,03	0,759	-0,11	**0,002**	0,05	**0,031**	0,11	**0,020**
v	-0,28	**0,003**	-0,27	**0,000**	0,15	**0,000**	-0,28	**0,000**
Cla								
TSM	0,03	**0,000**	0,02	**0,000**	-0,02	**0,000**	0,04	**0,027**
u	-0,04	**0,000**	0,00	0,103	0,01	**0,000**	0,03	**0,000**
v	-0,03	**0,000**	-0,01	**0,004**	0,00	0,513	0,02	**0,015**
TSM								
SAM	-0,02	0,363	-0,06	**0,029**	-0,05	**0,034**	-0,02	0,220
u								
SAM	0,06	0,085	0,17	**0,003**	0,23	**0,001**	0,20	**0,001**
v								
SAM	0,00	0,919	0,00	0,980	0,00	0,929	-0,01	0,782

b)

SAM-	R1		R2		R3		R4	
	ER	valor p	ER	valor p	ER	valor p	ER	valor p
PC1 FCO_2								
Cla	0,64	0,566	-2,58	**0,024**	-2,85	**0,040**	-1,78	**0,001**
TSM	0,24	**0,051**	0,35	**0,004**	0,26	**0,002**	0,23	0,131
u	0,28	**0,000**	-0,10	**0,017**	-0,07	**0,017**	-0,20	**0,000**
v	-0,10	0,315	-0,15	**0,025**	-0,10	**0,026**	-0,14	**0,022**
PC2 FCO_2								
Cla	0,88	0,457	-3,12	**0,009**	-9,94	**0,000**	-2,33	**0,000**
TSM	-0,12	0,350	0,18	0,149	0,78	**0,000**	0,58	**0,001**
u	0,21	**0,012**	-0,10	**0,025**	0,00	0,922	-0,24	**0,000**
v	-0,19	0,063	-0,19	**0,005**	-0,01	0,839	-0,13	0,068
PC3 FCO_2								
Cla	1,90	0,119	-2,94	**0,017**	-9,02	**0,000**	-4,21	**0,000**
TSM	-0,19	0,157	0,20	0,118	0,77	**0,000**	1,13	**0,000**
u	0,24	**0,005**	-0,10	**0,024**	-0,03	0,320	-0,02	0,774
v	-0,08	0,427	-0,14	**0,052**	0,03	0,514	-0,43	**0,001**
Cla								
TSM	0,01	0,517	0,04	**0,000**	0,01	0,276	0,12	**0,000**
u	-0,03	**0,000**	0,00	0,288	0,01	**0,000**	0,02	**0,000**
v	-0,03	**0,000**	-0,01	0,339	0,00	0,196	0,03	**0,010**
TSM								
SAM	0,00	0,871	-0,01	0,763	-0,01	0,661	-0,02	0,249
u								
SAM	0,08	0,081	0,16	**0,025**	0,16	0,080	0,08	0,275
v								
SAM	-0,08	**0,031**	-0,08	0,101	-0,08	0,082	-0,07	**0,051**

c)

SAM+ ENSO+	R1 ER	R1 valor p	R2 ER	R2 valor p	R3 ER	R3 valor p	R4 ER	R4 valor p
PC1 FCO_2								
Cla	7,97	**0,000**	-8,12	**0,000**	-3,46	**0,001**	-2,90	**0,000**
TSM	0,21	0,130	0,47	**0,000**	0,34	**0,000**	0,64	**0,000**
u	0,42	**0,000**	-0,08	0,104	0,01	0,872	-0,10	**0,032**
v	-0,50	**0,000**	-0,36	**0,000**	-0,14	**0,021**	-0,13	0,148
PC2 FCO_2								
Cla	8,45	**0,000**	-8,75	**0,000**	-9,09	**0,000**	-4,41	**0,000**
TSM	0,00	0,999	0,25	**0,004**	0,76	**0,000**	1,20	**0,000**
u	0,63	**0,000**	-0,07	0,146	0,01	0,775	-0,17	**0,000**
v	-0,39	**0,000**	-0,41	**0,000**	-0,02	0,667	-0,14	0,115
PC3 FCO_2								
Cla	9,51	**0,000**	-8,86	**0,000**	-8,85	**0,000**	-6,46	**0,000**
TSM	-0,03	0,838	0,24	**0,009**	0,75	**0,000**	1,39	**0,000**
u	0,67	**0,000**	-0,09	0,061	-0,02	0,554	0,07	0,188
v	-0,29	**0,005**	-0,36	**0,000**	0,02	0,712	-0,62	**0,000**
Cla								
TSM	0,02	0,083	0,00	0,904	-0,01	0,298	0,02	0,527
u	-0,05	**0,000**	-0,01	**0,054**	0,02	**0,000**	0,04	**0,000**
v	-0,02	**0,026**	-0,01	0,104	0,02	**0,006**	0,02	0,199
TSM								
SAM	0,02	0,657	-0,05	0,318	-0,05	0,267	-0,01	0,637
u								
SAM	0,01	0,795	0,16	0,118	0,27	**0,032**	0,25	**0,015**
v								
SAM	0,04	0,353	0,06	0,323	0,06	0,312	0,02	0,651

Tabla B.2. Estimación de las Regresiones (ER) entre variables respuesta y las variables predictoras junto con sus valores de significancia obtenidos a partir de los Modelo de Ecuaciones Estructurales (SEM, por sus siglas en inglés) en el Pasaje de Drake. Los modelos fueron formulados según tres configuraciones del Modo Anular del Sur (SAM, por sus siglas en inglés): Incluyendo instancias de fase positiva del SAM (SAM+), incluyendo instancias de fase negativa del SAM (SAM-) e incluyendo instancias de fase positiva del SAM que coincidieran con fase positiva de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés) (SAM+ y ENSO+). Cla: Clorofila-a, TSM: Temperatura Superficial del Mar, u: viento zonal y v: meridional.

	SAM+		SAM-		SAM+ ENSO+	
	Estimate	**valor p**	**Estimate**	**valor p**	**Estimate**	**valor p**
PC1 FCO_2						
Cla	1,61	**0,000**	0,58	**0,001**	2,42	**0,000**
TSM	-0,82	**0,004**	-0,98	**0,002**	-1,80	**0,000**
u	0,44	**0,007**	0,10	0,534	0,04	0,862
v	0,25	0,099	0,45	**0,035**	-0,46	0,175
PC2 FCO_2						
Cla	-0,41	0,093	0,41	**0,000**	0,44	0,117
TSM	-4,12	**0,000**	-1,76	**0,000**	-1,57	**0,000**
u	-0,52	**0,004**	0,54	**0,000**	0,69	**0,000**
v	-0,84	**0,000**	-0,29	**0,017**	0,03	0,897
PC3 FCO_2						
Cla	0,44	**0,008**	0,18	0,374	0,01	0,984
TSM	-0,30	0,160	-0,78	**0,035**	0,26	0,290
u	-0,78	**0,000**	0,01	0,976	-0,46	**0,000**
v	1,01	**0,000**	0,53	**0,027**	1,52	**0,000**
Cla						
TSM	0,00	0,992	0,82	**0,000**	-0,20	0,104
u	0,13	**0,045**	-0,13	0,122	0,04	0,550
v	0,12	**0,054**	-0,12	0,240	0,42	**0,000**
TSM						
SAM	-0,22	**0,000**	0,00	0,942	-0,23	**0,003**
ENSO					-0,16	**0,001**
u						
SAM	0,53	**0,000**	0,63	**0,000**	0,64	**0,000**
ENSO					0,09	0,303
v						
SAM	0,11	0,286	-0,39	**0,000**	0,29	**0,005**
ENSO					0,24	**0,000**

Anexo C

Sistema de Carbonatos en el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica

En este Anexo se presenta el material suplementario referido al Capítulo 4.

Modelo de Mezcla

Definimos un conjunto de miembros finales basados en los resultados de la clasificación jerárquica de masas de agua superficial y la bibliografía (por ejemplo, Orsi et al., 1995; Acha et al., 2004; Damini et al., 2022; Wang et al., 2022), donde consideramos la masa de agua en su estado más puro (es decir, con la menor mezcla posible) para evaluar la variabilidad termohalina causada por la mezcla física. Según la metodología propuesta por Pérez et al. (1998), la contribución de las masas de agua (Mk,i) para cada muestra 'i' se puede calcular resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (1) a (3), donde 'k' representa cada componente final. Por ejemplo, en el caso del presente estudio en el Pasaje de Drake y la península Antártica norte, se consideran cinco masas de agua (mSASW, SASW, AASW, mCDW, DSW), por lo que k = 1, 2, 3, 4, 5. Sk y θk corresponden a los puntos seleccionados que caracterizan cada masa de agua.

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

$$S_i = M_{k,i}\, S_k \quad (2)$$

$$\theta_i = M_{k,i}\, \theta_k \quad (3)$$

Una vez obtenida la matriz Mk,i (para cada uno de los datos), la concentración esperada para una variable dada C se determina según la ecuación (4), donde Ck es el valor de la variable C en el punto seleccionado como característico de cada masa de agua.

$$C_i = M_{k,i}\, C_k \quad (4)$$

Tabla C.1. Propiedades de los *end-members* que representan masas de agua individuales dentro del Pasaje de Drake. Temperatura Superficial del Mar (TSM, ºC), Salinidad Superficial del Mar (SSM), concentraciones de alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) y carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}).

Masa de agua	TSM	SSM	A_T	C_T
mSASW	10,56	32,65	2200	1954
SASW	7,54	34,06	2273	2106
AASW	2,77	33,60	2266	2145
mCDW	1,94	34,21	2325	2184
DSW	-1,41	34,34	2331	2214

Tabla C.2. Resultados del modelo de regresión lineal de la alcalinidad total (A_T, µmol kg^{-1}) frente al carbono inorgánico disuelto (C_T, µmol kg^{-1}) para toda el área de estudio y regiones individuales. Los asteriscos indican los niveles de significancia (0 '***'; 0,001 '**'; 0,01 '*' 0,05 '.').

Región	A_T-C_T
R1 (n = 57)	$A_T = 0,57 \times C_T + 1057,8$ $R^2 = 0,84$ ***
R2 (n = 183)	$A_T = 0,41 \times C_T + 1400,5$ $R^2 = 0,27$ ***
R3 (n = 96)	$A_T = 0,25 \times C_T + 1741,9$ $R^2 = 0,11$ **
R4 (n = 111)	$A_T = 0,58 \times C_T + 1046,1$ $R^2 = 0,61$ ***
R5 (n = 1164)	$A_T = 0,37 \times C_T + 1503,4$ $R^2 = 0,40$ ***
Total (n = 1611)	$A_T = 0,46 \times C_T + 1299,9$ $R^2 = 0,77$ ***

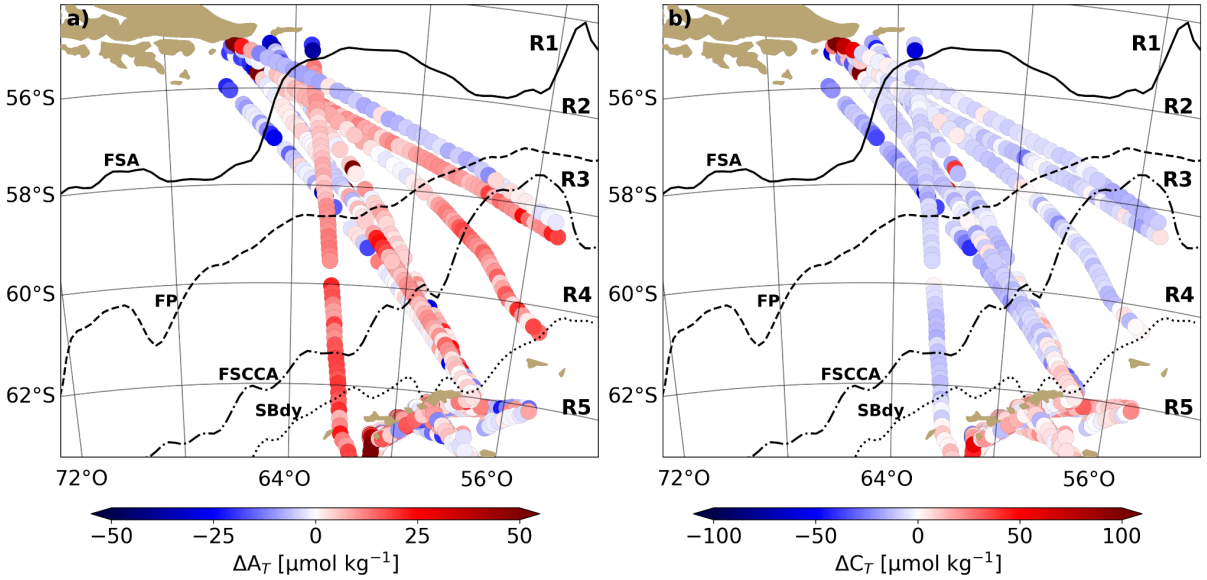

Figura C.1. Distribución espacial superficial de los residuos entre los valores observados y modelados de a) alcalinidad total (ΔA_T) y b) carbono inorgánico disuelto (ΔC_T) para el Pasaje de Drake y el norte de la Península Antártica. Las líneas negras continuas, punteadas y de guiones, de puntos y guiones, y punteadas indican el Frente Subantártico (FSA), el Frente Polar (FP), y el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (FSCCA) y el Frente del Límite Sur (SBdy), respectivamente. Las regiones delimitadas por frentes están designadas con números que aumentan de norte a sur como R1: Zona Subantártica, R2: Zona del Frente Polar, R3: Zona Antártica, R4: Zona Austral y R5: Zona Norte de la Península Antártica.

Anexo D

Trabajos publicados, en preparación, comunicaciones en reuniones y congresos, campañas oceanográficas, pasantías.

En este Anexo se presentan trabajos realizados durante la tesis de doctorado: dos artículos publicados en *Progress in Oceanography* y en *Journal of Marine Systems*. El primer trabajo presenta los resultados más importantes respecto a los FCO_2 obtenidos en esta tesis (Capítulo 2) mientras que el segundo presenta los resultados del sistema de carbonatos obtenidos de las campañas ARGAU (Capítulo 4). Tres informes técnicos de investigación por el INIDEP, de los cuáles dos de ellos son de asesoramiento y transferencia donde se describen las actividades de procesamiento y control de calidad de la información adquirida durante el período 2022-2023 (primer informe) y 2024 (segundo informe) en sectores de importancia oceanográfico-pesquera de la Plataforma Argentina y el posterior envío de datos a la base internacional SOCAT. El tercero es un informe de investigación, en el cual se estudió la variabilidad de los FCO_2 en la Plataforma Norpatagónica durante el verano 2024 en la campaña "Evaluación de abundancia de juveniles y desovantes de merluza en la zona de cría norpatagónica (VA-2024/02)" y del cual estoy liderando un manuscrito.

También se detallan las campañas oceanográficas en las cuales participé, principalmente en la toma de muestra y medición de variables del SC. A su vez, describo las pasantías realizadas durante el doctorado.

El trabajo de tesis aquí presentado ha dado lugar también a varias comunicaciones en formato póster y oral en reuniones nacionales e internacionales que se detallan en este Anexo.

1. Trabajos publicados en revistas indexadas

Arbilla, L. A., López-Abbate, M. C., Ruiz-Etcheverry, L. A., Gilabert, A. S., Kahl, L. C., Osiroff, A. P. (2025). Regionally distinct drivers of the carbonate system dynamics in the Drake Passage and northern Antarctic Peninsula. Journal of Marine Systems. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2025.104070

Kitch, G. D., Duke, P. J., Grabb, K. C., Simancas-Giraldo, S., Adekunbi, F. O., Addey, C. I., Arbilla, L. A., et al. (2025). Early Career Recommendations for the equitable growth of a marine carbon dioxide removal sector. Perspectives of Earth and Space Scientists, 6, e2024CN000246. https://doi.org/10.1029/2024CN000246

Gilabert, A. S.; López-Abbate, C.; Flombaum, P.; Unrein, F., Arbilla, L. A., et al. (2025). Planktonic drivers of carbon transformation during different stages of the spring bloom at the Patagonian Shelf-break front, Southwestern Atlantic Ocean. Biogeochemistry, 168, 10. https://doi.org/10.1007/s10533-024-01192-6

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C., Kahl, L. C (2024). CO2 Sink and Source Zones Delimited by Marine Fronts in the Drake Passage, en Progress in Oceanography. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2024.103246.

2. Trabajos enviados a revistas indexadas

Garzón-Cardona, J. E., Martínez, A. M., Alonso, C., Palma, E. D., Gónzalez, M. B., Barrera, F. M., Arbilla, L. A., Gilabert, A. S., Delgado, A. L., Koch, B. P., Krock, B., López-Abbate, M. C., Lara, R. J. Origin and transformation of dissolved organic matter under contrasting nutrient regimes in productive Northern Patagonian Continental Shelf (Southwestern Atlantic Ocean). Journal of Marine Systems, en revisión.

3. Trabajos en preparación

Se está preparando un manuscrito sobre la variabilidad interanual de los FCO_2 referido al Capítulo 3 de esta tesis. A su vez, estoy liderando un manuscrito sobre la variabilidad de los FCO_2 en la Plataforma Norpatagónica durante el verano 2024.

4. Trabajos publicados como informes

Berghoff C. F. y Arbilla L. A. (2025). Sistema de medición en continuo de la presión parcial del dióxido de carbono en la superficie oceánica del BIPO Víctor Angelescu: procesamiento de la información adquirida durante 2024 y aporte de datos a la base internacional SOCAT. Inf. Asesoramiento y Transferencia. INIDEP (003-2025), 06 pp.

Berghoff C. F., Arbilla L. A., del Valle D. A., Veccia M. H., Maenza R. A., Fernández Acuña J. M., Allega L., Segura V. (2024). Variabilidad espacial de los flujos de CO_2 mar-atmósfera en la Plataforma Norpatagónica durante el verano de 2024. Inf. Investigación. INIDEP (047-24), 25 pp.

Berghoff C. F., Veccia M. H. y Arbilla L. A. (2024). Sistema de medición en continuo de la presión parcial del dióxido de carbono en la superficie oceánica del BIPO Víctor Angelescu: procesamiento de la información adquirida durante 2022-2023 y aporte de datos a la base internacional SOCAT. Inf. Asesoramiento y Transferencia. INIDEP (023-24), 06 pp.

Campaña Oceanográfica RADPROF (IEO, La Coruña, España). Inf. De Campaña Oceanográfica. IP: Dra. Marta Álvarez. 45 pp.

Alberto R. Piola, Lisandro Arbilla, Michele Baqués, Fernando Becker, Christian Begler, Giuliana Berden, Marcela Charo, Fabio Colman, Paola Dávila, Harold A. Fenco, David Giannini, Raúl Guerrero, Wiebke Martens, Pedro Peña, Leila Ron, Daniel Santos, Axel Toledo, M. Milagro Urricariet (2022). Campaña Oceanográfica Austral 2022-03 “SAM-20”.

5. Envío de datos a bases de datos internacionales

Bakker, Dorothee C. E.; Alin, Simone R.; Aramaki, Takafumi; Barbero, Leticia; Bates, Nicholas; Gkritzalis, Thanos; Jones, Steve D.; Kozyr, Alex; Lauvset, Siv K.; Macovei, Vlad A.; Metzl, Nicolas; Munro, David R.; Nakaoka, Shin-ichiro; O'Brien, Kevin M.; Olsen, Are; Pierrot, Denis; Steinhoff, Tobias; Sullivan, Kevin F.; Sutton, Adrienne J.; Sweeney, Colm; Wada, Chisato; Wanninkhof, Rik; Akl, John; Arbilla, Lisandro A.; et al. (2025). Surface Ocean CO2 Atlas Database Version 2025 (SOCATv2025) (NCEI Accession 0304549). NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset. https://doi.org/10.25921/648f-fv35

Bakker, Dorothee C. E.; Alin, Simone R.; Bates, Nicholas; Becker, Meike; Gkritzalis, Thanos; Jones, Steve D.; Kozyr, Alex; Lauvset, Siv K.; Metzl, Nicolas; Nakaoka, Shin-ichiro; O'Brien, Kevin M.; Olsen, Are; Pierrot, Denis; Steinhoff, Tobias; Sutton, Adrienne J.; Takao, Shintaro; Tilbrook, Bronte; Wada, Chisato; Wanninkhof, Rik; Akl, John; Arbilla, Lisandro A.; et al. (2024). Surface Ocean CO_2 Atlas Database Version 2024 (SOCATv2024) (NCEI Accession 0293257). NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset. https://doi.org/10.25921/9wpn-th28

Berghoff, Carla F.; Arbilla, Lisandro A. (2024). Partial pressure of carbon dioxide, water temperature, salinity and other variables collected from surface underway observations during the R/V Víctor Angelescu cruises in the South Atlantic Ocean in 2023 (NCEI Accession 0286984). NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset. https://doi.org/10.25921/fvak-g381

6. Comunicaciones en reuniones y congresos

Gilabert, A. S., López-Abbate, M. C., Arbilla, L. A., Flombaum, P., Unrein, F., Garzón-Cardona, J. E., Martínez, A. M., Ibarbalz, F. M., Lara, R. J. Explorando el Potencial de Secuestro de Carbono en la Plataforma Patagónica a través de la Actividad del Plancton Microbiano. En las IV Jornadas Internacionales y VI Nacionales de Ambiente. Viedma, Argentina; entre el 6 y 8 de noviembre de 2024. Resumen extendido, 3 pp.

Gilabert, A. S., López-Abbate, M. C., Arbilla, L. A., Flombaum, P., Unrein, F., Garzón-Cardona, J. E., Martínez, A. M., Ibarbalz, F. M., Lara, R. J. Descubriendo la Vida Microscópica del Frente de Talud Patagónico: Fitoplancton, Bacterias y Virus. En las IV Jornadas Internacionales y VI Nacionales de Ambiente. Viedma, Argentina; entre el 6 y 8 de noviembre de 2024. Resumen extendido, 3 pp.

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C. Detection of Dynamic Fronts Using Satellite Altimetry. En Ocean Surface Topography Science Team (OSTMST). Puerto Rico, Estados Unidos; entre el 7 y 11 de noviembre de 2023. DOI: 10.24400/527896/a03-2023.3854.

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C., Kahl, L. C. CO_2 Fluxes in the Drake Passage: A Comprehensive Exploration. Ocean Acidification Week. Global Ocean Acidification Observing Network (GOA-ON); entre el 30 de octubre y el 3 de noviembre de 2023. Presentación oral.

López-Abbate, M. C., Arbilla, L. A., Gilabert, A. S., Delgado, A. L., Martínez, A. M., Garzón Cardona, J. E., Osiroff, A. P., Kahl, L. C., Piola, A. ENECO_2: An initiative to identify natural decarbonization pathways in Argentina. En “PICES 2023 Annual Meeting”. Seattle, Estados Unidos; entre el 23 y 28 de octubre de 2023.

Gilabert, A. S., Arbilla, L. A., López-Abbate, M. C., Delgado, A. L., Garzón-Cardona, J. E., Martínez A. M., Kahl, L. C., Osiroff, A. P., Piola, A. R. Interacción del sistema científico-tecnológico y áreas de gestión integrada del Estuario de Bahía Blanca para la implementación eficiente de herramientas de emisión negativa de CO_2. En el III Congreso Iberoamericano de Gestión Integrada de Áreas Litorales (GIAL) (Mar del Plata, Argentina). Resumen extendido.

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C., Kahl, L. C., Bianchi, A. A. CO_2 Sink and Source Zones Delimited by Marine Fronts in the Drake Passage. En el 5th International Symposium on the Ocean in a High CO2 World (Lima, Perú). Presentación oral.

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C., Kahl, L. C., Bianchi, A. A. Zonas de captura y emisión de CO_2 en el Pasaje de Drake. En las XI Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar (Comodoro Rivadavia, Argentina). Presentación oral.

Arbilla, L. A., Ruiz-Etcheverry, L. A., López-Abbate, M. C. Detección de frentes dinámicos con altimetría satelital. En las XI Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar (Comodoro Rivadavia, Argentina).

7. Campañas oceanográficas

Participación en las Campañas de Investigación Oceanográfica “RADCACN202306 - RADPROF2023 - RADCAN202307 - LANDERFLEET” incluidas en los proyectos RADCAN - RADPROF - LANDERFLEET a bordo del Buque Oceanográfico “Ramón Margalef” perteneciente al CSIC-IEO (España). Con un total de 21 días de navegación. Junio-Julio 2023.

Participación en la Campaña de Investigación Oceanográfica “Circulación Meridional del Atlántico Sur (SAMOC) 2022” a bordo del Buque Oceanográfico A.R.A. “AUSTRAL”. Con un total de 12 singladuras y 1685 millas navegadas. Diciembre 2022.

Participación en Campaña Costera en el Estuario de Bahía Blanca a bordo de la lancha Gringa X, bajo el marco del Proyecto Smart-Port Net-Zero Challenge del Consorcio del Puerto de Bahía Blanca. Mayo 2023.

Participación en Campaña Costera en el Estuario de Bahía Blanca a bordo de la lancha Buen Día Señor, bajo el marco del curso “Geomorfología y Dinámica de Estuarios” dictado por el Dr. Gerardo Perillo. Agosto 2019.

8. Pasantías

Pasantía de investigación nacional en el laboratorio “Producción Primaria y Toxicidad” del Programa Dinámica del Plancton Marino y Cambio Climático (DiPlaMCC) del Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (Mar del Plata, Argentina) con las Dras. Carla Berghoff y Lucía Epherra. El entrenamiento consistió en adquirir conocimientos teóricos y prácticos de la técnica de medición potenciométrica de alcalinidad total en celda abierta con la posterior medición de muestras recolectadas en el Mar Argentino. 03 - 09 de marzo de 2024.

Pasantía de investigación nacional en formato virtual (100 h) con la Dra. Carla Berghoff del Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero, Mar del Plata, Argentina. Entrenamiento en procesamiento y control de calidad de datos de CO2 y otras variables adquiridas por el sensor de pCO2 “GO-8050” utilizando el uso del programa pCO2_sys (versión 130). El procesamiento consistió en estimar la fugacidad del CO2 de la superficie del mar y de la atmósfera a partir de los datos de fracción molar de CO2. El control de calidad se

realizó siguiendo los procedimientos de Pierrot et al. (2009) y los datos se etiquetaron según las pautas del Experimento Mundial de Circulación Oceánica (World Ocean Circulation Experiment, WOCE, por sus siglas en inglés). 12 de diciembre 2023 - 12 de enero de 2024.

Estancia de investigación internacional en el Instituto Español de Oceanografía (IEO-CSIC), A Coruña, España. Entrenamiento en Oceanografía Química: muestreo, medición, procesamiento e interpretación de datos y elaboración de informes para variables esenciales del océano (oxígeno disuelto, pH, alcalinidad total, carbono inorgánico disuelto y nutrientes inorgánicos). Interacción a bordo con los equipos del IEO de oceanografía química, física y biológica. Preparación de campaña oceanográfica RADPROF2023 y posterior a la misma, entrenamiento adicional de un mes en el Laboratorio "INOCEN" para trabajar en procesamiento e interpretación de datos. Responsable: Dra. Marta Álvarez. 01 de junio - 15 de agosto de 2023.

Estancia de investigación internacional en el Centro de Investigaciones en Ecosistemas de la Patagonia (CIEP), Chile. Entrenamiento en la medición del sistema de carbonatos en muestras de agua de mar colectadas en el Océano Atlántico sudoccidental. Responsable: Dr. Rodrigo Torres. 24 de octubre - 4 de noviembre de 2022.