

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Instituto de Oceanografia – IO

Programa de Pós-Graduação em Oceanologia

**O papel da pluma do rio Amazonas na
variabilidade do sistema carbonato no oeste
do oceano Atlântico Tropical**

MATHEUS SACRAMENTO BATISTA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Oceanologia, como
parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Mestre.

Orientadora: *Profa. Dra.* Eunice da Costa Machado

Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil

Coorientador: *Prof. Dr.* Rodrigo Kerr

Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil

Rio Grande, RS, Brasil

Outubro de 2023

O papel da pluma do rio Amazonas na variabilidade do sistema carbonato no oeste do oceano Atlântico Tropical

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, como
parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre

por

MATHEUS SACRAMENTO BATISTA

Rio Grande, RS, Brasil

Outubro de 2023

© A cópia parcial e a citação de trechos desta dissertação são permitidas sobre a condição de que qualquer pessoa que a consulte reconheça os direitos autorais do autor. Nenhuma informação derivada direta ou indiretamente desta obra deve ser publicada sem o consentimento prévio e por escrito do auto

Ficha Catalográfica

B333p Batista, Matheus Sacramento.

O papel da pluma do rio Amazonas na variabilidade do sistema carbonato no oeste do oceano Atlântico Tropical / Matheus Sacramento Batista. – 2023.
97 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Rio Grande/RS, 2023.

Orientadora: Dra. Eunice da Costa Machado.

Coorientador: Dr. Rodrigo Kerr.

1. Biogeoquímica 2. Ciclo do carbono 3. Sistema carbonato
4. Diluição 5. Origem do CO² I. Machado, Eunice da Costa II. Kerr, Rodrigo III. Título.

CDU 551.46(26)

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
IO – INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOLOGIA
E-mail: ccpofgg@furg.br – home-page: www.ppgg.furg.br

ATA ESPECIAL DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – 05/2023

Às nove horas do dia três de outubro do ano dois mil e vinte e três, por Video Conferência sala: <https://conferenciaweb.mp.br/conference/rooms/eunice-da-costa-machado-eunice/in>, e presencial: Auditório João Rocha – IO/FURG, reuniu-se a Comissão Examinadora da Dissertação de MESTRADO intitulada "O PAPEL DA PLUMA DO RIO AMAZONAS NA VARIABILIDADE DO SISTEMA CARBONATO NO OESTE DO OCEANO ATLÂNTICO TROPICAL", do Acad. Matheus Sacramento Batista. A Comissão Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. Eunice da Costa Machado – Orientadora – (IO/FURG), Prof. Dr. Rodrigo Kerr Pereira Duarte – (Coorientador - IO/FURG), Profa. Dra. Mônica Wallner-Kersanach – (IO/FURG), Profa. Dra. Leticia Cotrim da Cunha – (UERJ) e Dra. Andréa da Consolação de O. Carvalho (UFC). Dando início à reunião, a Coordenadora do PPGO, Profa. Dra. Grasiela Lopes Leães Pinho, agradeceu a presença de todos e fez a apresentação da Comissão Examinadora. Logo após esclareceu que o Candidato teria um tempo de 45 a 60 min para explanação do tema, e cada membro da Comissão Examinadora, um tempo máximo de 30 min para perguntas. A seguir, passou à palavra ao Candidato que apresentou o tema e respondeu às perguntas formuladas. Após ampla explanação, a Comissão Examinadora reuniu-se em reservado para discussão do conceito a ser atribuído ao Candidato. Foi estabelecido que as sugestões de todos os membros da Comissão Examinadora, que seguem em pareceres em anexo, foram aceitas pelo Orientadora/Candidato para incorporação na versão final da Dissertação. Finalmente, a Comissão Examinadora considerou o candidato APROVADO, por unanimidade. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ATA que após lida e aprovada, será assinada pela Comissão Examinadora, pelo Candidato e pela Coordenadora, do Programa de Pós-Graduação em Oceanologia.

Documento assinado digitalmente
 EUNICE DA COSTA MACHADO
Data: 11/10/2023 14:21:08-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Eunice da Costa Machado
Orientadora

Documento assinado digitalmente
 RODRIGO KERR DUARTE PEREIRA
Data: 12/10/2023 08:55-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Kerr Duarte Pereira

Documento assinado digitalmente
 LETICIA COTRIM DA CUNHA
Data: 13/10/2023 16:26:20-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Leticia Cotrim da Cunha

Documento assinado digitalmente
 GRASIELA LOPES LEAES PINHO
Data: 11/10/2023 10:44:21-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Grasiela Lopes Leães Pinho
Coordenadora PPGO

Documento assinado digitalmente
 MONICA WALLNER KERSANACH
Data: 12/10/2023 22:53:15-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa Dra. Monica Wallner-Kernach

Documento assinado digitalmente
 ANDREA DA CONSOLACAO DE OLIVEIRA CARVALHO
Data: 11/10/2023 14:32:41-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dra. Andréa da Consolação de O. Carvalho

Documento assinado digitalmente
 MATHEUS SACRAMENTO BATISTA
Data: 13/10/2023 18:51:05-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Acad. Matheus Sacramento Batista

Índice

Agradecimentos	VI
Lista de Figuras da Dissertação	VIII
Lista de Tabelas da Dissertação	XI
Lista de Acrônimos e Abreviações	XII
Resumo	XIV
Abstract	XV
Capítulo I: Introdução	16
1.1 Parâmetros do sistema carbonato na água do mar.....	20
1.2 Características oceanográficas do Oceano Atlântico Tropical Oeste.....	22
1.3 Objetivos.....	27
1.3.1 <i>Objetivo Geral</i>	27
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	27
Capítulo II: Dados e Métodos	28
2.1 Banco de dados	29
2.1.1 <i>Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT)</i>	29
2.1.2 <i>Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP)</i>	29
2.2 Estimativas de TA na região de estudo	30
2.3 Estimativas dos demais parâmetros do sistema carbonato	31
2.4 Cálculo de anomalias espaciais dos parâmetros do sistema carbonato.....	32
2.5 Cálculo dos controladores da <i>f</i> CO ₂	34
2.6 A origem do [CO ₂] na ARP.....	37

2.7 Distribuições espaciais de propriedades e testes estatísticos.....	40
Capítulo III: O papel da ARP na mudança do sistema carbonato no WTA.....	42
3. 1 Introduction	43
3. 2 Material and Methods	47
3. 2. 1 <i>Data set and carbonate system properties</i>	47
3. 2. 2 <i>Spatial drivers of fCO₂ changes in the WTA</i>	51
3. 2. 3 <i>[CO₂] inputs and generated in the ARP</i>	53
3. 3 Results	56
3. 3. 1 <i>Spatial and seasonal variability of hydrographic and carbonate system properties</i>	56
3. 3. 2 <i>Seasonal and spatial changes in fCO₂ drivers</i>	63
3. 3. 3 <i>Drivers of seasonal changes in TA and DIC in the Amazon River plume waters</i>	66
3. 3. 4 <i>River-borne, ocean-borne, and ARP-generated CO₂</i>	67
3. 4 Discussion	69
3. 5 Conclusions.....	78
Apendice I	80
Capítulo IV: Síntese dos Resultados e Conclusões	83
Agradecimentos Gerais	87
Capítulo V: Referências Bibliográficas	88

Agradecimentos

Eu poderia citar uma série de nomes, os quais contribuíram para essa dissertação e para que eu chegasse até aqui. Eu tive muita sorte de ter tido pessoas incríveis ao meu lado durante esses anos e gostaria de agradecer a cada um que, de alguma forma, contribuíram para minha jornada.

Aos meus pais, Maria Martins e Luis Machado, por estarem comigo desde o início da minha trajetória acadêmica, por me inspirarem coragem para correr atrás dos meus sonhos e por todo o apoio que sempre me deram. Sou eternamente grato e espero um dia conseguir compensar tudo que fizeram por mim. Agradeço também ao meu irmão Lucas Batista, que é o ser mais iluminado que existe no mundo.

À minha orientadora, professora Eunice, por ter me recebido como seu orientando. Obrigado pela confiança no meu trabalho, pela disponibilidade, discussões, ensinamentos e pelos sábios conselhos sempre que a procurei para conversar.

Ao professor Rodrigo, por ter aceitado fazer parte desse trabalho como meu coorientador, pela excelente orientação, por todos os ensinamentos, pelas suas críticas construtivas, as discussões e reflexões que foram fundamentais ao longo de todo o percurso.

A Thiago por todo o amor, carinho e paciência, por todas as incansáveis vezes que esteve comigo, que foi meu suporte e me ajudou nos momentos mais difíceis.

Aos meus avós, Adelina, Benedito, Madalena e Milton. A minha dinda Clelia Martins, que desde criança sempre incentivou meus estudos e sempre me deu apoio. A todas as minhas tias e meus tios e aos meus primos que também fazem parte da minha trajetória.

Aos meus amigos Jhonata, Magali, Celeste, Luana e Railson que estão presentes na minha vida desde o ensino médio, por todo o apoio e pelos momentos de boas risadas e diversão.

Aos meus amigos que construí ao longo da minha graduação na UFPA, por todos os momentos bons que tivemos.

À professora Sury, por todos os ensinamentos que me deu durante a minha graduação e que foram essenciais durante o meu mestrado, por ter me mostrado o que é fazer ciência e pesquisa.

A todo pessoal do Laboratório Hidroquímica, onde conheci pessoas incríveis, pelas conversas, pelos cafés e boas risadas.

A todo pessoal do Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima, especialmente ao CARBON Team, pelos incentivos, pelas sugestões, pelas profundas discussões sobre os mais diversos assuntos.

E a todos que fizeram parte dessa jornada comigo, meus mais sinceros agradecimentos!

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema representando as principais reações químicas que ocorrem quando o dióxido de carbono (CO_2) gasoso (g) é dissolvido na água do mar, tornando-se CO_2 aquoso (aq). O CO_2 pode ser absorvido na água por dois mecanismos diferentes conhecidos como: bomba biológica e bomba física ou de solubilidade. A bomba biológica ocorre devido ao afundamento de carbono orgânico produzido por meio da fotossíntese favorecida pela diferença de pressão parcial desse gás na água e favorecendo a entrada de CO_2 junto com a exportação de carbono orgânico para o fundo dos oceanos. A precipitação biogênica de carbonato de cálcio (CaCO_3) também é um processo importante e caracteriza a bomba contrária de carbonato [Zeebe, 2012]. Esse processo é muito importante para os organismos que utilizam o CaCO_3 para a construção de carapaças calcárias e o resultado final da formação de CaCO_3 é a liberação de CO_2 para o meio. Já a bomba física ocorre quando o CO_2 é absorvido pela superfície da água por difusão e transportado para o oceano profundo..... 17

Figura 2: (a) Oceano Atlântico Tropical Oeste e as principais correntes superficiais, que caracterizam a dinâmica oceânica nesta região (ver Johns et al. [2021] e referências nele contidas): Corrente Norte Equatorial (NEC); Corrente Norte do Brasil (NBC) e Contracorrente Norte Equatorial (NECC) entre 5° a 10°N , originadas da retroflexão NBC, que liberam os anéis NBC. Os símbolos sobre a foz do Rio Amazonas (a) representam o extenso sistema recifal desta região [Moura et al. 2016]. (b) Climatologia anual da salinidade da superfície do mar para o período 1993-2019, com isohalinas iguais a 35 (linha preta tracejada) e 34 (linha rosa tracejada), representando a pluma do Rio Amazonas (ARP). (c) Climatologia anual da temperatura da superfície do mar para o mesmo período na região. Fonte [Monteiro et al. 2022]..... 23

Figura 3: Cobertura espacial dos dados do SOCAT (símbolos em azul) e GLODAP (símbolos em vermelho) no oceano Atlântico Tropical oeste (WTA). Os dados sobre o WTA são compostos por uma série temporal de 1991 a 2019, incluindo os períodos seco (outubro-março) e chuvoso (abril-setembro) da região. A densidade de dados ($n = 143395$ para todo o período) para as estações foi a seguinte: 59,4% durante o período seco e 40,6% durante o período chuvoso..... 30

Figura 4: Regressão entre a TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) estimado a partir da abordagem LIAR para o banco de dados SOCAT ($n=142942$) e a TA do GLODAP versão 2020 ($n= 453$). A barra de cores indica a diferença entre GLODAP vs. LIAR, com RMSE = $6,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 31

Figura 5: Representação esquemática de alguns processos biogeoquímicos que afetam a TA e DIC, adaptado de Humphreys et al. [2018]. Vetores na região de fontes de CO_2 (sombreamento vermelho), incluindo processo como calcificação, fluxos de CO_2 ar-mar, remineralização e fixação de N_2 aumentam o CO_2 , enquanto sumidouros de CO_2 (sombreamento azul) incluindo processos de produção primária, dissolução de CaCO_3 , fluxos de CO_2 mar-ar e denitrificação diminuem o CO_2 e vetores em laranja incluindo processos de evaporação e diluição.....36

Figura 6: Diagrama esquemático mostrando as concentrações de DIC durante a mistura estuarina. No eixo x, SSS dos membros das extremidades do rio e oceano. No eixo y, DIC dos membros das extremidades do rio e oceano. A linha contínua em azul indica a reta de mistura conservativa, se apenas a mistura conservativa entre as águas do rio e do oceano explicassem as concentrações de DIC. A linha tracejada em preto indica a distribuição *in situ* dos dados, valores acima da mistura conservativa indica uma produção de DIC e valores abaixo indicam consumo de DIC pela mistura conservativa. Adaptado de Jiang et al. [2008].....38

Figure 7: Distribuição anual e sazonal (período chuvoso e seco) dos parâmetros da superfície do mar, na pluma do rio Amazonas (ARP, $n = 21119$) na cor verde, e sob nenhum domínio ARP (Non-plume, $n=102641$) na cor azul, de 1991 a 2019. (a) Temperatura (SST), (b) salinidade (SSS), (c) alcalinidade total (TA), (d) carbono inorgânico dissolvido (DIC), (e) pH, (f) fugacidade de CO_2 ($f\text{CO}_2$), (g) Ω calcita (ΩCa), (h) Ω aragonita (ΩAr), (i) fator Revelle, (j) bicarbonato (HCO_3^-), (k) carbonato (CO_3^{2-}), (l) dióxido de carbono (CO_2), e (m) clorofila-a (Chl-a). A linha

preta sólida indica a mediana e a linha preta tracejada a média. Os pontos em preto indicam o intervalo interquartil entre os percentis 5 e 95.....41

Figure 8: Surface currents in the Western Tropical Atlantic Ocean (WTA): North Equatorial Current (NEC); North Brazil Current (NBC) and North Equatorial Countercurrent (NECC) between 5° to 10°N, originating from the NBC retroflexion, which release the NBC rings. The isohaline from the climatology annual average (1991 to 2019) of 35 (dashed line) delimits the Amazon River Plume (ARP) domain. The orange shadow over the mouth of the Amazon River represents the extensive system of coral reefs.....45

Figure 9: Spatial distribution of surface Distribution of Chlorophyll-a (mg m^{-3}) in the Western Tropical Atlantic for (a) the annual average, (b) the wet season (Apr-Sep) and (c) the dry season (Oct-Mar) from 1993 to 2019.....49

Figure 10: Sea surface distribution of (a-c) temperature (SST), (d-f) salinity (SSS), (g-i) total alkalinity (TA) and (j-l) dissolved inorganic carbon (DIC) in the western Tropical Atlantic (WTA) considering the (left column) annual, (middle column) wet season (Apr-Sep) and (right column) dry season (Oct-Mar) averages from 1991 to 2019. The black dashed isoline in all panels corresponds to SSS equal to 35, which was used to delimit the Amazon River Plume (ARP) domain. The data density used to build these climatologies is shown in the Supplementary Material. The values inserted in all panels correspond to the averaged parameter $\pm$ standard deviation in the WTA (entire area), ARP and non-plume domains.....59

Figure 11: Sea surface distribution of (a-c) the CO_2 fugacity ($f\text{CO}_2$), (d-f) potential hydrogen (pH), (g-i) Ω Calcite (ΩCa) and (j-l) Ω Aragonite (ΩAr) in the Western Tropical Atlantic (WTA) considering the (left column) annual, (middle column) wet season (Apr-Sep) and (right column) dry season (Oct-Mar) average from 1991 to 2019. The black dashed isoline in all panels corresponds to surface salinity equal to 35, which was used to delimit the Amazon River Plume (ARP) domain. The data density used to build these climatologies is shown in the Supplementary Material. The values inserted in all panels correspond to the averaged parameter $\pm$ standard deviation at the WTA (entire area), ARP and non-plume domains.....60

Figure 12: Sea surface distribution of (a-c) bicarbonate [HCO_3^-], (d-f) carbonate [CO_3^{2-}], (g-i) carbon dioxide [CO_2] and (j-l) Revelle Factor in the Western Tropical Atlantic (WTA) considering the (left column) annual, (middle column) wet season (Apr-Sep) and (right column) dry season (Oct-Mar) average from 1991 to 2019. The black dashed isoline in all panels corresponds to surface salinity equal to 35, which was used to delimit the Amazon River Plume (ARP) domain. The data density used to build these scenarios is shown in the Supplementary Material. The values inserted in all panels correspond to the averaged parameter $\pm$ standard deviation at the WTA (entire area), ARP and non-plume domains.....62

Figure 13: Effects of seasonal and spatial variation of Sea Surface (a-c) Total Alkalinity (TA), (d-f) Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and (g-h) the residue related to other processes that can affect the spatial and seasonal change of $f\text{CO}_2$ and that were not captured by the calculated parameters, for the annual average, wet and dry season. The spatial variation of each parameter is calculated as the difference between the average $p\text{CO}_2$ anomaly for the entire region at each point of the cruise. The unit of all drivers is the same as $f\text{CO}_2$ (μatm), and their magnitudes represent their influence on changes in $f\text{CO}_2$, positive values indicate that an increase in the parameter led to an increase in $f\text{CO}_2$ and vice versa.....63

Figure 14: Effects of seasonal and spatial variation of sea surface salinity-normalized total alkalinity (nTA) and dissolved inorganic carbon (nDIC), as well as temperature (SST) and salinity (SSS) on the spatial $f\text{CO}_2$ anomaly ($\Delta f\text{CO}_2$). The spatial variation of each parameter is calculated as the spatial anomalies of the variables. The unit of all drivers is the same as $f\text{CO}_2$ (μatm), and their magnitudes represent their influence on $f\text{CO}_2$ anomaly, positive values indicate that an increase in the parameter led to an increase in $f\text{CO}_2$ and vice versa. The only exception to this is TA because an increase in TA leads to a decrease in $f\text{CO}_2$ and vice versa. The map with the TA and DIC non normalized by SSS and the residue related to other processes that can affect the spatial and seasonal change of $f\text{CO}_2$ anomaly and that were not captured by the calculated parameters is presented in the Supplementary Material.....65

Figure 15: (a) Dispersion diagram of total alkalinity (TA) and total dissolved inorganic carbon (DIC) for the Amazon River Plume waters. In (b) the annual (nTA) and (nDIC) normalized by average SSS for the ARP waters, following Friis et al. [2003], (c) the diagram for the wet season and (d) dry season. The arrows represent the TA:DIC ratio (nTA:nDIC) that characterizes the physic-biogeochemical processes that affect these parameters based on Zeebe & Wolf-Gladrow,[2001], Wanninkhof et al. [2015], Middelburg et al. [2020] and Yao et al. [2020] and the colourbar indicates chlorophyll-a concentrations. Such TA:DIC diagram are as follows: 2:1 for calcification/dissolution, 6:5 for dilution/evaporation, -0.14:1 for photosynthesis/respiration, whereas only DIC is altered in release/uptake and only TA is altered in nitrification processes.....67

Figure 16: (a) Interannual (1993 to 2019) and (b) seasonal variability surface water CO₂ concentration ([CO₂]_{ocean}; blue bars and [CO₂]_{ARP}; green bars) into the ARP waters. When [CO₂]_{ARP} is positive, it indicates that the CO₂ is higher than expected by the conservative mixing and it is produced in ARP waters. When [CO₂]_{ARP} is negative, it indicates that the CO₂ is lower than expected by the conservative mixing, and the CO₂ is being consumed in the ARP. The orange line represents the monthly discharge (m³ s⁻¹) of the Amazon River.....68

Figure 17: Conceptual schemes of the processes controlling the variability of the carbonate system in the WTA. In (a) wet season, the high input of nutrient-enriched freshwater from the Amazon River dilutes the carbonate system parameters in the ARP and supports phytoplankton growth. In the non-plume region, carbonate system variability is driven by surface currents such as the NBC further south with warmer, saline waters increasing fCO₂. Further north, the NEC, with colder, more saline waters, lowers fCO₂ and raises pH. In (b) dry season, the ARP area decreases, the NBC retroflexion spreads the waters of the Amazon River eastwards, forming the North Equatorial Countercurrent (NECC). Calcification and dissolution are accentuated towards the ARP, which together with photosynthesis increases carbonate [CO₃²⁻] concentrations, enhancing the precipitation of calcite and aragonite. Furthermore, in the non-plume region, there is an increase in pH, TA and DIC, inversely to a decrease in fCO₂.....77

Figure III-S1: Spatial distribution anomaly of (a-c) sea surface temperature (SST), (d-f) salinity (SSS), (g-i) Total Alkalinity (TA) and (j-l) Dissolved Inorganic carbon (DIC) in the Western Tropical Atlantic for the annual average, the wet season (Apr-Sep) and the dry season (Oct-Mar) from 1991 to 2019. The blue isoline corresponds to surface salinity equal to 35, which we use as thresholds to define the waters of the ARP. The anomaly of each parameter was calculated as the difference between the annual average of the WTA and the value for each point.....80

Figure III-S2: Spatial distribution anomaly of (a-c) CO₂ fugacity (fCO₂), (d-f) Hydrogen potential (pH), (g-i) Ω Aragonite (ΩAr) and (j-l) Ω Calcite (ΩCa) in the Western Tropical Atlantic for the annual average, the wet season (Apr-Sep) and the dry season (Oct-Mar) from 1991 to 2019. The blue isoline corresponds to surface salinity equal to 35, which we use as thresholds to define the waters of the ARP. The anomaly of each parameter was calculated as the difference between the annual average of the WTA and the value for each point.....81

Figure III-S3: Spatial distribution anomaly of (a-c) sea surface bicarbonate [HCO₃⁻], (d-f) carbonate [CO₃²⁻], (g-i) carbon dioxide [CO₂] and (j-l) Revelle Factor in the Western Tropical Atlantic for the annual average, the wet season (Apr-Sep) and the dry season (Oct-Mar) from 1991 to 2019. The blue isoline corresponds to surface salinity equal to 35, which we use as thresholds to define the waters of the ARP. The anomaly of each parameter was calculated as the difference between the annual average of the WTA and the value for each point.....82

Lista de Tabelas

Table 1: Annual and seasonal (wet and dry) average $\pm$ standard deviation of sea surface parameters (n= 143395) over the western Tropical Atlantic Ocean (WTA), Amazon River plume (ARP) and under no ARP domain (non-plume) from 1991 to 2019. The percentage values (%) correspond to the changes that the ARP waters exerts in the parameters over the WTA. Temperature (SST), salinity (SSS), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), hydrogen ionic potential (pH), the CO₂ fugacity (fCO₂), Ω calcite (Ω_{Ca}), Ω aragonite (Ω_{Ar}), chlorophyll-a (chl-a), bicarbonate (HCO₃⁻), carbonate (CO₃²⁻), carbon dioxide (CO₂) and Revelle Factor..... 57

Lista de Acrônimos e Abreviações

A

ARP/PRA – Pluma do rio Amazonas
(*Amazon River Plume*)

C

CO₂ – Dióxido de carbono

CO₃²⁻ – Íon carbonato

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

Chl-a – Clorofila a

D

DIC/CT – Carbono Inorgânico
Dissolvido (*Dissolved Inorganic Carbon*)

E

ENSO – El Niño - Oscilação Sul

F

FCO₂ – Fluxos de CO₂ na interface mar-ar

fCO₂ – Fugacidade de CO₂ na superfície do mar

G

GLODAP – Projeto Global de Análise de Dados Oceânicos (*Global Ocean Data Analysis Project*)

H

HCO₃⁻ – Íon bicarbonato

I

ITCZ/ZCIT – Zona de Convergência Intertropical (*Intertropical Convergence Zone*)

L

LIAR – Regressão de Alcalinidade Interpolada Localmente (*Locally Interpolated Alkalinity Regression*)

N

nTA/nAT – Alcalinidade Total normalizada pela salinidade

nDIC/nCT – Carbono Inorgânico Dissolvido normalizado pela salinidade

NBC – Corrente Norte do Brasil (*North Brazil Current*)

NEC – Corrente Norte Equatorial (*North Equatorial Current*)

NECC – Contra-Corrente Norte Equatorial (*North Equatorial counter-current*)

P

pCO₂ – Pressão parcial do CO₂

R

RMSE – Erro Quadrático Médio (*Root Mean Square Error*)

S

SOCAT – Atlas para CO₂ na Superfície do oceano (*Surface Ocean CO₂ Atlas*)

SSS/SSM – Salinidade superficial do mar (*Sea Surface Salinity*)

SST/TSM – Temperatura superficial do mar (*Sea Surface Temperature*)

T

TA/AT – Alcalinidade total (*Total Alkalinity*)

W

WTA/OATO – Oceano Atlântico Tropical oeste (*western Tropical Atlantic Ocean*)

#

Ω_{Ar} – Estado de saturação da aragonita

Ω_{Ca} – Estado de saturação da calcita

Resumo

A pluma do rio Amazonas (ARP) é impulsionada pela descarga de água doce do rio Amazonas no oeste do oceano Atlântico Tropical (WTA) e apresenta uma complexa biogeoquímica em relação ao sistema carbonato. Diversos estudos realizaram medições instantâneas na região da ARP, tanto espaciais quanto temporais, dos fluxos de CO_2 entre o oceano e a atmosfera. No entanto, o impacto das águas da ARP nas propriedades químicas do sistema carbonato no WTA permanece em grande parte desconhecido. Aqui, mostramos que as águas da ARP desempenham um papel significativo na distribuição espacial e sazonal dos parâmetros do sistema carbonato no WTA. Essas águas contribuem para redução da fugacidade de CO_2 , da alcalinidade total e do carbono inorgânico dissolvido em aproximadamente 10% no WTA. As alterações no sistema carbonato na ARP são causadas por uma combinação de processos físicos associados à mistura entre a água do mar com as águas fluviais e processos biológicos, como a fotossíntese. Os processos integrados permitem quantificar diversos processos biogeoquímicos que também autoregulam o sistema carbonato da região, incluindo a dissolução e calcificação de CaCO_3 e a fixação do N_2 e nitrificação. Além disso, verificamos que a diluição pela água do mar explica 50% da redução do CO_2 que é consumido nas águas da ARP, enquanto os 50% restantes são explicados pela fotossíntese. Os resultados desta dissertação detalham o impacto que as águas da ARP possuem na distribuição dos parâmetros do sistema carbonato em uma importante região do oceano global.

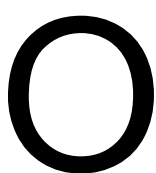
Palavras-chave: Biogeoquímica; Ciclo do carbono; Sistema carbonato; Diluição; origem do CO_2

Abstract

The Amazon River Plume (ARP) is driven by freshwater discharge from the Amazon River in the western Tropical Atlantic Ocean (WTA) and presents a complex biogeochemistry in relation to the carbonate system. Several studies have carried out instantaneous measurements in the ARP region, both spatially and temporally, of CO₂ fluxes between the ocean and the atmosphere. However, the impact of ARP waters on the chemical properties of the carbonate system in the WTA remains largely unknown. Here, we show that ARP waters play a significant role in the spatial and seasonal distribution of carbonate system parameters in the WTA. These waters contribute to reducing CO₂ fugacity, total alkalinity and dissolved inorganic carbon by approximately 10% in the WTA. Changes in the carbonate system in the ARP are caused by a combination of physical processes associated with the mixing of seawater with river waters and biological processes, such as photosynthesis. The integrated processes allow the quantification of several biogeochemical processes that also self-regulate the region's carbonate system, including the dissolution and calcification of CaCO₃ and the fixation of N₂ and nitrification. Furthermore, we found that dilution by seawater explains 50% of the reduction in CO₂ that is consumed in ARP waters, while the remaining 50% is explained by photosynthesis. The results of this dissertation detail the impact that ARP waters have on the distribution of carbonate system parameters in an important region of the global ocean.

Key words: Biogeochemistry; Carbon cycle; Carbonate system; Dilution; CO₂-borne

Capítulo I: Introdução



oceano e a atmosfera são importantes reservatórios de diversos compostos químicos com relevância para os ciclos biogeoquímicos como o dióxido de carbono (CO_2), que é um gás essencial no ciclo global do carbono e um dos principais gases de efeito de estufa [Friedlingstein *et al.* 2022]. Uma vez no oceano, o CO_2 reage com a água do mar e se dissocia em um conjunto de compostos denominado carbono inorgânico dissolvido [Williams & Follows, 2011], que é constituído por CO_2 , ácido carbônico (H_2CO_3), e pelos íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) [Millero, 2007]. O sistema carbonato marinho (Figura 1) é constituído por quatro principais parâmetros, sendo eles: potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade total (TA, do inglês *total alkalinity*), carbono inorgânico dissolvido (DIC, do inglês *dissolved inorganic carbon*) e a fugacidade do CO_2 ($f\text{CO}_2$), que é a pressão parcial do CO_2 corrigida pelo comportamento não ideal desse gás [Millero, 2013]. A composição completa do sistema carbonato marinho pode ser estabelecida por meio do conhecimento da salinidade e temperatura, incluindo as constantes de equilíbrio termodinâmica, junto com outros dois parâmetros do sistema carbonato [Hoppe *et al.* 2012; Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001].

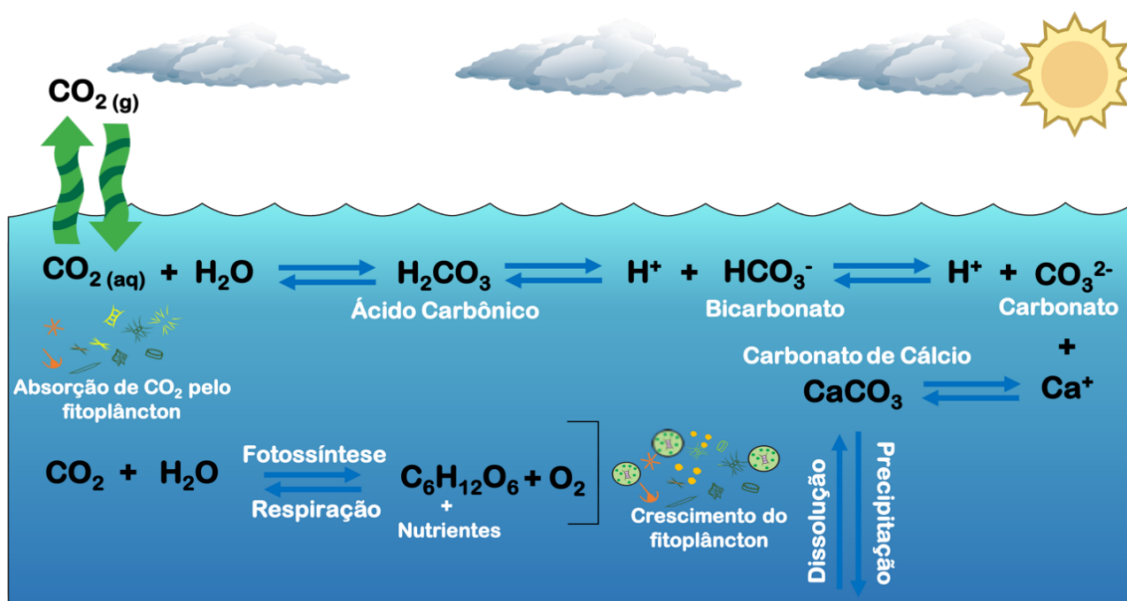


Figura 1. Esquema representando as principais reações químicas que ocorrem quando o dióxido de carbono (CO_2) gasoso (g) é dissolvido na água do mar, tornando-se CO_2 aquoso (aq). O CO_2 pode ser absorvido na água por dois mecanismos diferentes conhecidos como: bomba biológica e bomba física ou de solubilidade. A bomba biológica ocorre devido ao afundamento de carbono orgânico produzido por meio da fotossíntese favorecida pela diferença de pressão parcial desse gás na água e favorecendo a entrada de CO_2 junto com a exportação de carbono orgânico para o fundo dos oceanos. A precipitação biogênica de carbonato de cálcio (CaCO_3) também é um processo importante e caracteriza a bomba contrária de carbonato [Zeebe, 2012]. Esse processo é muito importante para os organismos que utilizam o CaCO_3 para a construção de carapaças calcárias e o resultado final da formação de CaCO_3 é a liberação de CO_2 para o meio. Já a bomba física ocorre quando o CO_2 é absorvido pela superfície da água por difusão e transportado para o oceano profundo.

O oceano global desempenha um papel essencial na regulação do CO_2 atmosférico, pois cerca de 25% das emissões de CO_2 para a atmosfera são absorvidas pelo oceano anualmente [Friedlingstein *et al.* 2022]. A absorção de CO_2 pelo oceano tem causado reduções do pH e da concentração de íons carbonato na água do mar e, conseqüentemente, dos estados de saturação de espécies de carbonato de cálcio – calcita (Ω_{Ca}) e aragonita (Ω_{Ar}) – nas últimas décadas [Zeebe, 2012; Bates *et al.* 2012; Jiang *et al.* 2019; Lauvset, *et al.* 2020]. Isso porque os parâmetros do sistema de carbonato estão relacionados através

de várias relações termodinâmicas e refletem a direção e a taxa de processos biogeoquímicos.

A combinação de diversos processos químicos, físicos e biológicos altera as concentrações de CO₂ e o funcionamento do sistema carbonato em regiões costeiras. O transporte de águas fluviais ricas em matéria orgânica, a atividade heterotrófica e a ressurgência de águas profundas ricas em CO₂ podem levar ao aumento da *f*CO₂ na superfície do mar [Takahashi *et al.* 2014; Roobaert *et al.* 2019]. Por outro lado, a intensa produtividade primária, por meio da fotossíntese [Takahashi *et al.* 2014; Louchard *et al.* 2021], pode diminuir a *f*CO₂ na superfície do mar e, o aumento da solubilidade em baixas temperaturas e/ou baixa salinidade [Williams & Follows 2011; Millero 2013] pode intensificar a absorção de CO₂ atmosférico nessas regiões. Assim, em média, as regiões das altas latitudes atuam como sumidouros e as regiões tropicais como fontes de CO₂ para a atmosfera [Friedlingstein *et al.* 2022; Takahashi *et al.* 2009], principalmente devido às regiões tropicais apresentarem temperaturas superficiais mais elevadas. O oceano Atlântico Tropical é a segunda maior fonte de CO₂ do oceano para a atmosfera, depois apenas do oceano Pacífico Tropical [Landschützer *et al.* 2014; Takahashi *et al.* 2009], principalmente devido à ressurgência equatorial e às altas temperaturas [Takahashi *et al.* 2009].

Embora o oceano Atlântico Tropical seja a segunda maior fonte de CO₂ do oceano para a atmosfera [Takahashi *et al.* 2009; Landschützer *et al.* 2014], no oeste do oceano Atlântico Tropical (WTA) existem regiões oceânicas com comportamentos contrastantes em relação às trocas de CO₂ entre oceano e a atmosfera [Monteiro *et al.* 2022]. Isso se deve, principalmente, ao complexo sistema de correntes oceânicas superficiais e à influência da descarga de água

doce do rio Amazonas. De fato, estima-se que a entrada de água doce do rio Amazonas, rica em nutrientes, seja responsável por 60% a quase 90% da absorção de CO₂ no WTA [Louchard *et al.* 2021; Monteiro *et al.* 2022].

O aporte de água doce por rios, a advecção lateral, as correntes superficiais e as variações sazonais de temperatura alteram as distribuições de TA, DIC, *f*CO₂, pH, ΩCa e ΩAr da superfície do mar em regiões costeiras [e.g., Borges & Gypens 2010; Feely *et al.* 2010; Wang *et al.* 2013]. Por exemplo, as águas fluviais geralmente têm pH mais baixo e sua mistura com as águas oceânicas reduz a capacidade das águas em regiões costeiras de resistir a mudanças na adição de CO₂ [Salisbury *et al.* 2008]. No entanto, o alto aporte de nutrientes pelas águas fluviais pode aumentar a produtividade primária, promovendo a fotossíntese e assim removendo o CO₂ da superfície do mar [Louchard *et al.* 2021], podendo levar a um aumento de pH, ΩCa e ΩAr [Tynan *et al.* 2016]. Além disso, o efeito das correntes superficiais na distribuição espacial do sistema carbonato ainda é um desafio nos estudos biogeoquímicos, pois espera-se que tais correntes alterem a TA e o DIC em certa medida [Bruto *et al.* 2017; Liutti *et al.* 2021], devido às mudanças em processos sensíveis à temperatura, como as reações químicas e as trocas de CO₂ entre o oceano e a atmosfera [Liutti *et al.* 2021].

A fotossíntese tem um papel fundamental na diminuição de *f*CO₂ na superfície do mar [Takahashi *et al.* 2014], principalmente em regiões costeiras [Roobaert *et al.* 2019]. Além do aporte de nutrientes, a entrada de água doce reduz a salinidade superficial e aumenta a estabilidade da camada superior do oceano, tornando o ambiente favorável para o crescimento do fitoplâncton, que é um forte indicador de produtividade primária [Stukel *et al.* 2014; Louchard *et al.*

2021]. Além disso, o efeito da diluição da água do mar com a água doce do rio também contribui para mudanças de TA, DIC e $f\text{CO}_2$ [Cooley *et al.* 2007; Takahashi *et al.* 2014; Roobaert *et al.* 2019], embora esse efeito ainda seja pouco compreendido em relação aos parâmetros do sistema carbonato.

1.1 Parâmetros do sistema carbonato na água do mar

A TA da água do mar pode ser definida como o número total de moles de íon hidrogênio equivalentes ao excesso de receptores de prótons em 1 kg de água do mar [Dickson 1981; Broecker & Peng, 1982; Middelburg *et al.* 2020]. Assim, a alcalinidade do carbonato ($\text{CA} = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$) normalmente representa >95% da alcalinidade total no oceano [Dickson 1990]. Contudo, outros sistemas ácido-base podem ser incluídos na expressão de TA. Para este fim, todas as espécies químicas na solução devem ser classificadas como doadoras ou receptoras de prótons em relação ao nível zero de prótons para cada sistema ácido-base (Equação 1).

$$\begin{aligned} \text{TA} = & \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \\ & \text{NH}_3 + \text{HS}^- + 2\text{S}^{2-} - \text{H}^+ - \text{HF} - \text{HSO}_4^- - \text{H}_3\text{PO}_4 \end{aligned} \quad 1$$

O DIC é definido como a soma das formas de carbono inorgânico dissolvido (Equação 2), ou seja, é definido pelo conteúdo de carbono na água do mar na forma de HCO_3^- , CO_3^{2-} e CO_2 não ionizado (Figura 1), seja na forma de CO_2 ou H_2CO_3 [Dickson *et al.* 2007].

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad 2$$

A $f\text{CO}_2$ é a pressão parcial do CO_2 corrigida pelo comportamento não ideal desse gás [Millero, 2013]. É o produto da fração molar do CO_2 e da pressão total da amostra, ou seja, é a medida do grau de saturação da amostra de água com o CO_2 gasoso [Dickson *et al.* 2007]. As variações da $f\text{CO}_2$ na água do mar estão relacionadas com diferentes processos de trocas gasosas com a atmosfera, atividade biológica, circulação de massas de água e efeitos termodinâmicos.

Por fim, o pH pode ser descrito pela Equação 3:

$$pH = -\log [H^+] \quad 3$$

onde o pH é definido como a concentração do íon hidrogênio na água. O pH é expresso em uma escala logarítmica e varia entre 0 (ácido forte) a 14 (base forte), enquanto 7 na escala indica neutralidade. As três abordagens mais utilizadas para definir escalas de pH para uso em água do mar são: a escala de pH NBS, que é definida por uma série de soluções tampão, baseados em critérios eletroquímicos aceitos internacionalmente. A escala livre, que pode ser definida como uma medida da quantidade relativa de hidrogênio livre e íons hidroxila na água. A escala total, que é definida em uma escala de (H^+) total sendo $pH = -\log^{10} ([H^+] + [HSO_4^-])$ é a mais utilizada nos estudos oceanográficos. [Dickson *et al.* 1984].

Os parâmetros do sistema de carbonato estão relacionados através de várias relações termodinâmicas e refletem a direção e a taxa de processos biogeoquímicos. Assim, qualquer mudança em um único parâmetro leva a um novo estado de equilíbrio e, portanto, a mudanças na química e nas propriedades ácido-base da água [Dickson *et al.* 2010].

1.2 Características oceanográficas no oeste do oceano Atlântico

Tropical

O WTA é uma das regiões globais onde o cenário biogeoquímico é complexo e regulado por oscilações do sistema de correntes de contorno oeste e pela intensidade da pluma do rio Amazonas (ARP). Na porção norte (Figura 2), a Corrente Norte Equatorial (NEC) é conduzida para oeste no hemisfério norte e é uma das principais correntes superficiais que carregam águas relativamente frias e salinas para o WTA, com relativamente baixa variabilidade ao longo do ano [Johns *et al.* 2021; Yuan *et al.* 2021]. Na porção sul (Figura 2), a Corrente Norte do Brasil (NBC) é uma intensa corrente de contorno oeste que atravessa o equador e transporta águas mais quentes que a NEC para o noroeste do oceano Atlântico Tropical [Rodrigues *et al.* 2007; Silva *et al.* 2009].

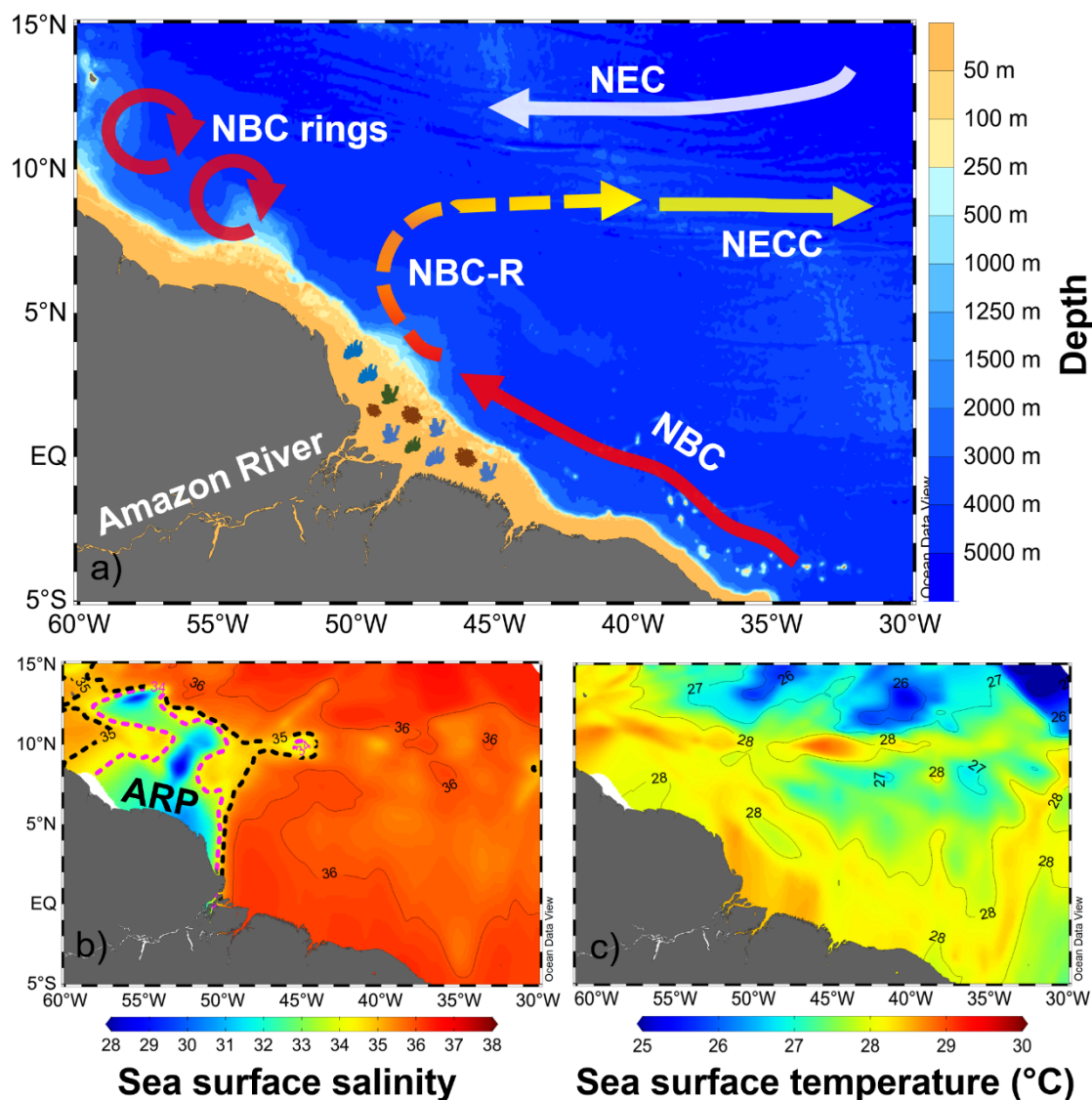


Figura 2. (a) Oceano Atlântico Tropical Oeste e as principais correntes superficiais, que caracterizam a dinâmica oceânica nesta região (ver Johns et al. [2021] e referências nele contidas): Corrente Norte Equatorial (NEC); Corrente Norte do Brasil (NBC) e Contracorrente Norte Equatorial (NECC) entre 5° a 10°N, originadas da retroflexão NBC, que liberam os anéis NBC. Os símbolos sobre a foz do Rio Amazonas (a) representam o extenso sistema recifal desta região [Moura et al. 2016]. (b) Climatologia anual da salinidade da superfície do mar para o período 1993-2019, com isohalinas iguais a 35 (linha preta tracejada) e 34 (linha rosa tracejada), representando a pluma do Rio Amazonas (ARP). (c) Climatologia anual da temperatura da superfície do mar para o mesmo período na região. Fonte [Monteiro et al. 2022].

Ao atingir a ARP entre 5° a 10°N (Figura 2), a NBC sofre retroflexão, principalmente de julho a outubro, e transporta as águas tanto da ARP quanto do NBC para a porção mais a leste do WTA, caracterizando a Contra-corrente Norte Equatorial (NECC) [Fonseca et al. 2004; Garzoli et al. 2004]. Ao longo do

ano, a retroflexão da NBC libera vórtices isolados, de núcleo quente, que podem atingir mais de 450 km de diâmetro total [Johns *et al.* 1998; Richardson *et al.* 1994; Fratantoni *et al.* 1995; Bueno *et al.* 2022]. A NECC é bem desenvolvida no verão boreal, quando atinge sua velocidade máxima [Richardson & Reverdin, 1987], e restrita nos primeiros meses do ano [Garzoli & Katz, 1983].

Além do complexo sistema de correntes, o WTA é significativamente influenciado pela presença da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ, do inglês *Intertropical Convergence Zone*) associada a altas precipitações. A intensa precipitação impulsionada pela ITCZ também influencia a dinâmica oceânica e atmosférica no WTA. A ITCZ varia sazonalmente, atingindo sua posição mais ao norte (próxima a 10°N) de junho a agosto e sua posição mais ao sul (próxima a 4°S) de março a maio [Fonseca *et al.* 2004; Utida *et al.* 2019], contribuindo para a regulação sazonal da salinidade superficial.

A ARP, impulsionada pela descarga do rio Amazonas [Korosov *et al.* 2015], constitui outra característica importante que adiciona complexidade à dinâmica biogeoquímica no WTA (Figura 2). O rio Amazonas tem a maior descarga de água doce para o oceano global [Dai & Trenberth, 2002]. Anualmente, a bacia amazônica transporta $6,6 \times 10^3 \text{ km}^3$ de água doce para o oceano Atlântico Tropical [Salisbury *et al.* 2011; Korosov *et al.* 2015], contribuindo com aproximadamente 20% do aporte fluvial total para o oceano global [Dai & Trenberth 2002], o que exerce influência na biogeoquímica do WTA [Bonou *et al.* 2016; Louchard *et al.* 2021; Louchard *et al.* 2023]. Conforme as águas do rio Amazonas deságuam no WTA, a ARP se espalha por uma área que pode ultrapassar 10^6 km^2 , cobrindo uma vasta porção do Atlântico Tropical, em um estrato superficial com profundidades de até 30-35 m, estendendo-se até

aproximadamente 30°W e 15°N [Coles *et al.* 2013]. A descarga máxima na foz do rio Amazonas ocorre em março [Liang *et al.* 2020] e há uma defasagem de cerca de 3 meses até que essas águas se espalhem pelo WTA [e.g., Coles *et al.* 2013; Hellweger & Gordon 2002; Korosov *et al.* 2015].

Além disso, o transporte de água doce do rio Amazonas para o oceano Atlântico Tropical desenvolve uma extensa área de intensa produção primária, levando a uma subsaturação do CO₂ da superfície do mar [Körtzinger, 2013; Louchard *et al.* 2021]. Portanto, a região sob influência do ARP atua como um sumidouro de CO₂ atmosférico globalmente relevante [Cooley *et al.* 2007; Lefèvre *et al.* 2010; Ibánhez *et al.* 2015; Monteiro *et al.* 2022]. Isso ocorre porque a água doce do rio Amazonas fornece altas concentrações de nutrientes para a região [Del Vecchio & Subramaniam, 2004; Gomes *et al.* 2018], proporcionando um ambiente altamente favorável para o crescimento do fitoplâncton [Goes *et al.* 2014; Gomes *et al.* 2018; Louchard *et al.* 2021].

No entanto, o rio Amazonas também transporta grande quantidade de material particulado em suspensão, aumentando a turbidez das águas oceânicas adjacentes [Gouveia *et al.* 2019; Louchard *et al.* 2021], o que pode dificultar o processo de fotossíntese [Gouveia *et al.* 2019]. Além disso, a remineralização da matéria orgânica lixiviada ao longo da bacia de drenagem aumenta as concentrações de DIC [Abril *et al.* 2014; Araujo *et al.* 2017], contribuindo para o aumento dos níveis de *f*CO₂. Apesar de tais processos atenuarem a absorção de CO₂ atmosférico [Abril *et al.* 2014; Araujo *et al.* 2017; Louchard *et al.* 2021], diversos estudos apontam a ARP como um sumidouro de CO₂ de importância global [Cooley *et al.* 2007; Ibánhez *et al.* 2015, 2016; Lefèvre *et al.* 2010].

Diversos estudos têm realizado medições instantâneas na região da ARP, tanto espaciais quanto temporais, dos fluxos de CO_2 entre o oceano e a atmosfera [Körtzinger, 2013; Ibanhez *et al.* 2015; Mu *et al.* 2021]. No entanto, o impacto das águas da ARP nas propriedades químicas do sistema carbonato no WTA permanece em grande parte desconhecido. Embora alguns estudos tenham investigado a variabilidade de TA e DIC em águas da ARP e WTA [Ternon *et al.* 2000; Cooley *et al.* 2007; Bonou *et al.* 2016], informações sobre os outros parâmetros do sistema carbonato como pH, Ω_{Ca} , Ω_{Ar} , HCO_3^- e CO_3^{2-} , são escassas. Isso é particularmente importante, uma vez que as águas da ARP desempenham um papel principal na absorção de CO_2 nessa região [Louchard *et al.* 2021; Monteiro *et al.* 2022] e sustentam um extenso recife de coral na foz do rio Amazonas, que por sua vez podem afetar as trocas de CO_2 entre o ar-mar devido ao processo de precipitação de CaCO_3 [Moura *et al.* 2016; Cotovicz *et al.* 2020]. Dada a importância crucial da ARP e sua conexão com os ecossistemas ao longo da WTA, este trabalho se propôs a investigar a variabilidade espacial e sazonal das propriedades do sistema carbonato (ou seja, TA, DIC e suas espécies de carbono, $f\text{CO}_2$, pH, Ω_{Ar} e Ω_{Ca}) a partir de uma climatologia de 28 anos (1991-2019).

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

Investigar o papel da pluma do rio Amazonas na variabilidade espacial dos parâmetros do sistema carbonato no oeste do oceano Atlântico Tropical.

1.3.2 Objetivos específicos

- (i) Investigar o impacto das águas da ARP sobre a distribuição espacial dos parâmetros do sistema carbonato no WTA.
- (ii) Determinar os principais processos envolvidos na variabilidade espacial e sazonal do sistema carbonato na ARP.
- (iii) Determinar a origem do CO₂ na ARP e identificar os principais processos associados à sua origem.

Capítulo II: Dados e Métodos

Neste trabalho foram utilizados dados hidrográficos e biogeoquímicos previamente coletados e processados de diferentes bancos de dados, que serão detalhados ao longo deste capítulo. Os principais bancos de dados utilizados foram o Atlas para CO₂ na Superfície do Oceano (SOCAT, do inglês *Surface Ocean CO₂ Atlas*; <https://socat.info>) [Bakker *et al.* 2016] e o Projeto Global de Análise de Dados Oceânicos (GLODAP, do inglês *Global Ocean Data Analysis Project*; <https://glodap.info>) [Olsen *et al.* 2020]. Uma série temporal de 1991 a 2019 foi construída a partir de ambos os bancos de dados, cuja maior parte (>99%) foi proveniente do SOCAT (Figura 3), para investigar o papel da ARP na variabilidade do sistema carbonato no WTA,

2. 1 Banco de dados

2.1.1 *Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT)*

Os dados superficiais (até 5 m de profundidade) de temperatura (SST), salinidade (SSS) e fugacidade do CO₂ ($f\text{CO}_2$) foram obtidos do banco de dados SOCAT (Figura 3). O SOCAT é um compilado de dados da $f\text{CO}_2$ na superfície do mar para o oceano global e mares costeiros, com um rigoroso controle de qualidade e atualizações regulares [Bakker *et al.* 2016]. Foram usados dados de $f\text{CO}_2$ ($n = 142942$) com incertezas $< 2 \mu\text{atm}$ (71% do total) e $< 5 \mu\text{atm}$ (29% do total). Os dados de $f\text{CO}_2$ extraídos do SOCAT foram medidos diretamente através do equilibrador ar-água e analisadores de infravermelho para quantificação de CO₂ [Bakker *et al.* 2016].

2. 1. 2 *Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP)*

Foram utilizados dados superficiais de TA e DIC do GLODAP ($n = 453$) (Figura 3). O GLODAP inclui medições de perfis verticais de diferentes variáveis hidrográficas e biogeoquímicas, com ênfase no carbono inorgânico da água do mar [Olsen *et al.* 2020]. Assim como o SOCATv2021, o GLODAP versão 2020 tem um rigoroso controle de qualidade dos dados e disponibiliza apenas dados considerados de boa qualidade, de acordo com seus critérios de qualidade, incluindo especialmente avaliações sistemáticas de viés. Foram utilizados os dados de SST, SSS, TA e DIC com precisões de $\pm 0,002 \text{ }^\circ\text{C}$, $\pm 0,003$, $\pm 4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $\pm 4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente.

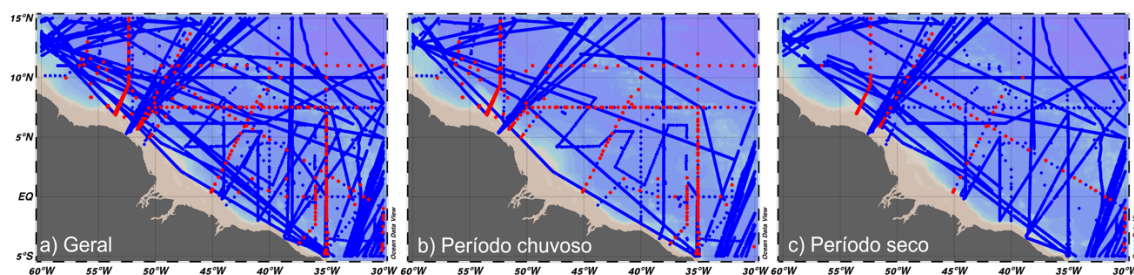


Figura 3. Cobertura espacial dos dados do SOCAT (símbolos em azul) e GLODAP (símbolos em vermelho) no oceano Atlântico Tropical oeste (WTA). Os dados sobre o WTA são compostos por uma série temporal de 1991 a 2019, incluindo os períodos seco (outubro-março) e chuvoso (abril-setembro) da região. A densidade de dados ($n = 143395$ para todo o período) para as estações foi a seguinte: 59,4% durante o período seco e 40,6% durante o período chuvoso.

2.2 Estimativas de TA na região de estudo

Uma vez que o SOCAT dispõe apenas de dados de SST, SSS e $f\text{CO}_2$, a TA foi estimada a partir da combinação da SSS com a SST no WTA. A forte relação entre a TA e a salinidade é bem estabelecida, especialmente em ambientes com variações significativas de SSS [Lee *et al.* 2006; Carter *et al.* 2018], como a região de estudo. A alta variabilidade de SSS é causada pelo aporte de água doce, que no WTA é resultado do aporte de água doce pelo rio Amazonas.

A TA foi estimada com base na abordagem de regressão de alcalinidade interpolada localmente (LIAR, do inglês *locally interpolated alkalinity regression*) de Carter *et al.* [2018] para a série temporal do SOCAT de 1991-2019, usando a SSS e a SST como variáveis de entrada ($n = 142942$). O LIAR é um conjunto de regressões lineares capazes de estimar a TA a partir de diferentes conjuntos de parâmetros de entrada, considerando a profundidade e as coordenadas das medições. Espera-se que a incerteza global nas estimativas de TA usando SSS e SST como variáveis de entrada seja de $4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ [Carter *et al.* 2018]. Os resultados das aproximações foram avaliados por comparação com os dados de TA *in situ* disponíveis no GLODAP 2020 [Olsen *et al.* 2020] na região de estudo

(Figura 4), com um corte para correções de viés em torno de $\pm 4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$. A raiz do erro quadrático médio (RMSE) da aproximação LIAR foi de $6,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($r^2 = 0,99$, $n = 453$, $p < 0,0001$), o que corresponde a $< 0,3\%$ da magnitude da TA para a região.

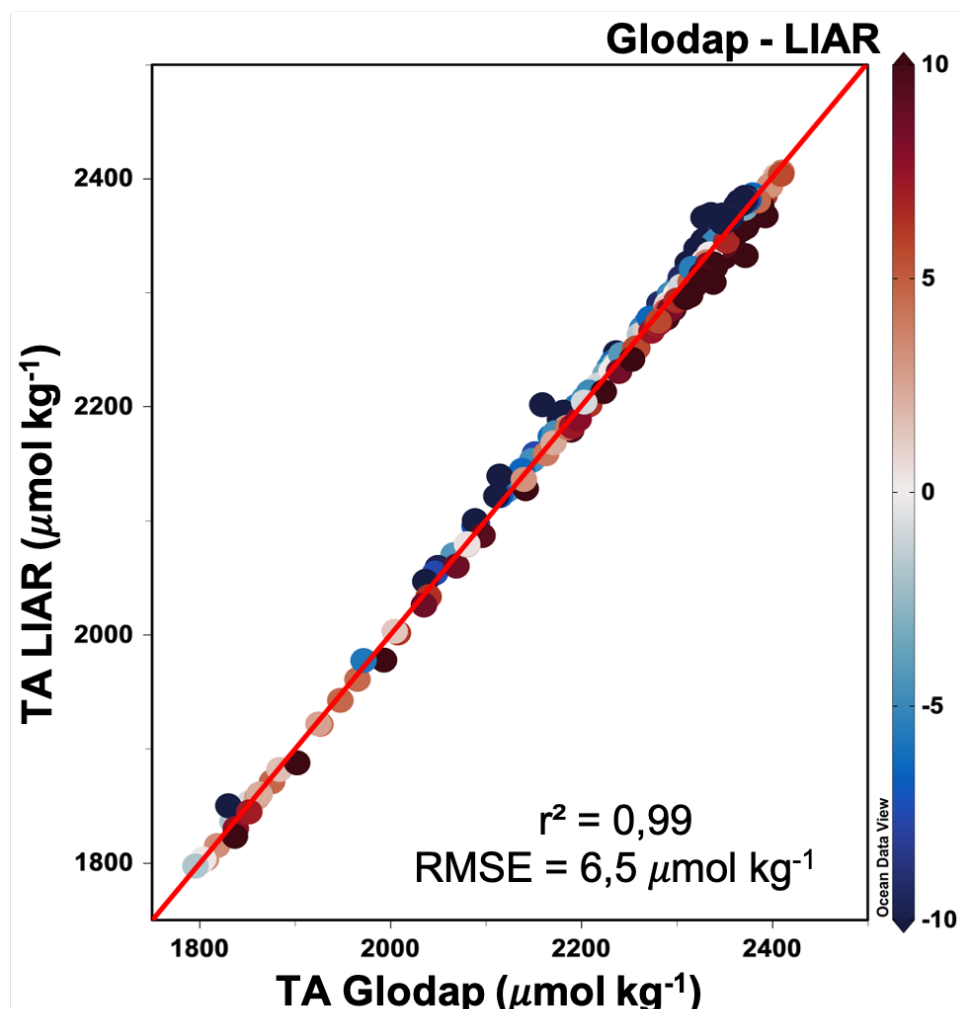


Figura 4. Regressão entre a TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) estimado a partir da abordagem LIAR para o banco de dados SOCAT ($n=142942$) e a TA do GLODAP versão 2020 ($n= 453$). A barra de cores indica a diferença entre GLODAP vs. LIAR, com RMSE = $6,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

2.3 Estimativas dos demais parâmetros do sistema carbonato

Apenas dois parâmetros do sistema carbonato são necessários para estimar todos os outros através das equações de equilíbrio do sistema carbonato marinho [Millero, 2007]. Então, foram usados os dados de TA estimada pelo LIAR e $f\text{CO}_2$ do SOCAT para calcular as propriedades do sistema carbonato: DIC, pH,

ΩCa , ΩAr , íon bicarbonato [HCO_3^-], íon carbonato [CO_3^{2-}] e dióxido de carbono [CO_2] com o CO_2Sys versão 2.1 [Pierrot & Wallace 2006], empregando a constante de dissociação HSO_4^- de Dickson [1990] e a relação borato-salinidade total proposta por Uppström [1974]. Este programa determina esses parâmetros a partir da relação de equilíbrio termodinâmico entre as espécies de carbonato usando constantes de dissociação. As constantes de dissociação do ácido carbônico utilizadas neste estudo foram as estabelecidas por Millero *et al.* [2006]. Essas constantes são bem conhecidas por seu desempenho preciso e têm sido extensivamente aplicadas em estudos realizados no WTA [por exemplo, Bonou *et al.* 2016; Araujo *et al.* 2018; Monteiro *et al.* 2022].

2.4 Cálculo de anomalias espaciais dos parâmetros do sistema carbonato

Delimitamos três sub-regiões dentro do WTA para equilibrar as diferenças na distribuição dos dados. A primeira sub-região corresponde às águas sobre o domínio da ARP com SSS inferior a 35, enquanto a segunda sub-região representa as águas fora do domínio da ARP (doravante denominada por sub-região não-pluma) com SSS superior a 35. A sub-região não-pluma foi então dividida em duas sub-regiões (NEC e NBC) com base na diferença climatológica de $f\text{CO}_2$ entre o oceano e a atmosfera ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{mar-ar}}$), conforme proposto por Monteiro *et al.* [2022]. Ou seja, a sub-região NEC foi definida como $\Delta f\text{CO}_2^{\text{mar-ar}} < 0$ e a sub-região NBC como $\Delta f\text{CO}_2^{\text{mar-ar}} > 0$. Essa abordagem foi necessária para equilibrar a diferença na densidade de dados entre os domínios ARP ($n = 21119$) e não-pluma ($n = 102641$). Assim, as sub-regiões apresentaram as seguintes densidades de dados: ARP ($n = 21119$), NEC ($n = 55169$), NBC ($n = 47472$).

As anomalias espaciais das propriedades hidrográficas e do sistema carbonato foram calculadas para cada dado *in situ* em relação à média climatológica do WTA ($anomalia_X = X_{in situ} - \overline{X_{WTA}}$) (Figuras S3,S4,S5), onde X significa as propriedades hidrográficas (SST, SSS) ou biogeoquímicas (TA, DIC, fCO_2 , pH, ΩCa , ΩAr , $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ e $[CO_2]$) aqui avaliadas. Com base nisso, foi estimado o percentual de mudança para cada propriedade das águas da ARP a partir dos valores de suas anomalias em relação à média do WTA ($\overline{X_{WTA}} = (\overline{X_{ARP}} + \overline{X_{NEC}} + \overline{X_{NBC}})/3$). Assim, a média do WTA representa 100% de cada propriedade e o percentual de alteração na ARP foi calculado a partir das anomalias espaciais.

Os períodos sazonais foram definidos como chuvoso (abril-setembro) e seco (outubro-março) seguindo Bonou *et al.* [2016] e Monteiro *et al.* [2022], que inclui os meses em que as águas do rio Amazonas se espalham por uma área maior ao longo da WTA na estação chuvosa e compreende os meses em que a ITCZ atua na WTA mais ao sul e ao norte [Utida *et al.* 2019]. Há uma defasagem de até 3 meses desde a maior descarga de água doce do rio Amazonas até o extremo noroeste e a propagação leste que a pluma de água doce pode alcançar [por exemplo, Hellweger & Gordon, 2002; Coles *et al.* 2013; Korosov *et al.* 2015]. Portanto, incluímos tanto o período de descarga máxima de água doce (maio-junho) na foz do rio Amazonas [Liang *et al.* 2020], quanto os meses em que suas águas atingem o ponto mais a leste do WTA (agosto-setembro) [Varona *et al.* 2019; Lefèvre *et al.* 2020].

2.5 Cálculo dos controladores da $f\text{CO}_2$

Os controladores da $f\text{CO}_2$ foram calculados com base na decomposição da $f\text{CO}_2$ nos principais parâmetros que a influenciam. Este método consiste em converter as alterações nos parâmetros analisados em unidades de $f\text{CO}_2$ (i.e., μatm). Isso é possível porque a proporção da alteração na $f\text{CO}_2$ em função das mudanças em determinados parâmetros já é bem conhecida. Por exemplo, a $f\text{CO}_2$ tem uma dependência logarítmica com a SST, de modo que um aquecimento de 1°C aumenta a $f\text{CO}_2$ no mar em aproximadamente $13 \mu\text{atm}$ [Sarmiento & Gruber 2006]. Dessa forma, os controladores espaciais das anomalias de $f\text{CO}_2$ ($\Delta f\text{CO}_2$) no WTA foram estimados modificando a abordagem descrita em Takahashi *et al.* [2014], seguindo a Equação 4:

$$\Delta f\text{CO}_2 = \frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{DIC}} \Delta \text{DIC} + \frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{TA}} \Delta \text{TA} + \frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{SST}} \Delta \text{SST} + \frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{SSS}} \Delta \text{SSS} \quad (4)$$

onde ΔDIC , ΔTA , ΔSST e ΔSSS representam as anomalias espaciais das variáveis (conforme descrito anteriormente). A influência combinada dos controladores espaciais é consistente com o $\Delta f\text{CO}_2$ calculado, com um erro médio de $1,9 \pm 1,6 \mu\text{atm}$ para o WTA. As derivadas parciais foram calculadas usando as Equações 5, 6 e 7 (ver detalhes em [Sarmiento & Gruber 2006]) e o termo de temperatura usando a Equação 8 [Takahashi *et al.* 2014].

$$\frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{DIC}} = \frac{f\text{CO}_2}{\text{DIC}} \times \text{Fator Revelle} \quad (5)$$

$$\frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{TA}} = \frac{f\text{CO}_2}{\text{TA}} \times \text{Fator Alcalinidade} \quad (6)$$

$$\frac{\partial fCO_2}{\partial SSS} \approx 0.026 \times fCO_2 \quad (7)$$

$$\frac{\partial fCO_2}{\partial SST} \Delta SST \approx 2 \times fCO_2 \times \left(e^{0.0423 \times \frac{\Delta SST}{2}} - 1 \right) \quad (8)$$

Aqui, usamos os fatores médios de Revelle (Equação 9) e Alcalinidade (Equação 10) iguais a 10 e –9, respectivamente, conforme definido usando a aproximação de alcalinidade de carbonato estabelecida por Sarmiento & Gruber [2006]:

$$\text{Fator } Revell e = \frac{3TA \cdot DIC - 2DIC^2}{(2DIC - TA)(TA - DIC)} \quad (9)$$

$$\text{Fator } Acalinidade = - \frac{TA^2}{(2DIC - TA)(TA - DIC)} \quad (10)$$

Removemos o efeito da diluição na TA e no DIC normalizando a TA (nTA) e o DIC (nDIC) pela SSS média de acordo com Friis et al. [2003]. Para isso, usamos os valores de referências para SSS = 0, como TA = 333 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ e DIC = 274 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, que foram obtidos a partir da regressão linear entre SSS vs TA (TA = 55,90 ($\pm 0,048$) x SSS + 333,60) e SSS vs DIC (DIC = 47,0 ($\pm 0,064$) x SSS + 274,31). Esse valor de referência de TA para SSS = 0 está próximo aos valores de 321, 293, 265 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, encontrados por Cai et al. [2010], Cooley & Yager [2006] e Lefèvre et al. [2017], respectivamente. O último também identificou um valor de referência de DIC para SSS = 0 de 368 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ em abril de 2013.

A dispersão de TA e DIC e a razão entre esses parâmetros pode ser usada para identificar os processos físicos e biogeoquímicos que os influenciam,

porque cada processo altera TA e DIC a uma certa razão [Zeebe & Wolf-Gladrow 2001; Humphreys et al. 2018]. As razões TA:DIC para os processos identificados são as seguintes: 2:1 para calcificação:dissolução, 6:5 para diluição:evaporação, $-0,21:1$ para fotossíntese:respiração, $-1:0$ para denitrificação:nitrificação/fixação de N_2 e $0:1$ para liberação/absorção de CO_2 (Figura 5).

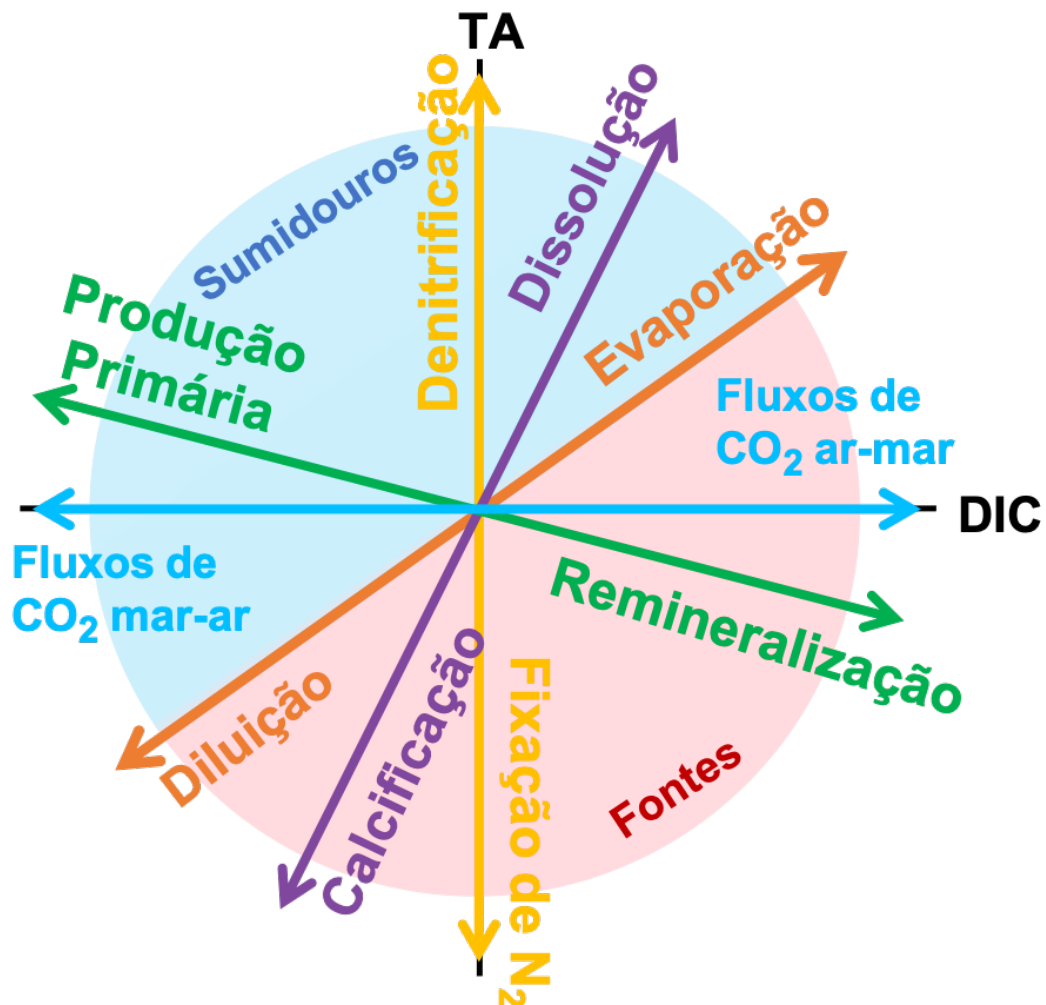


Figura 5. Representação esquemática de alguns processos biogeoquímicos que afetam a TA e DIC, adaptado de Humphreys et al. [2018]. Vetores na região de fontes de CO_2 (sombreamento vermelho), incluindo processo como calcificação, fluxos de CO_2 ar-mar, remineralização e fixação de N_2 aumentam o CO_2 , enquanto sumidouros de CO_2 (sombreamento azul) incluindo processos de produção primária, dissolução de $CaCO_3$, fluxos de CO_2 mar-ar e denitrificação diminuem o CO_2 e vetores em laranja incluindo processos de evaporação e diluição.

2.6 A origem do [CO₂] na ARP

A partir da abordagem descrita em Jiang *et al.* [2008] e modificada por Yao *et al.* [2020] foram determinadas as mudanças de DIC causadas pela mistura rio-oceano e o [CO₂] carregado em águas ARP (Figura 6). O termo DIC_{r+o}^{mix} (Equação 11) foi usado para estimar a mistura devido a entrada de água do rio Amazonas e água do oceano e DIC_{ocean}^{mix} (Equação 12) para estimar a mistura oceânica *in situ* (i):

$$DIC_{r+o}^{mix} = \frac{(Sal_{ocean}-Sal_i) \times DIC_{river} + (Sal_i - Sal_{river}) \times DIC_{ocean}}{(Sal_{ocean} - Sal_{river})} \quad (11)$$

$$DIC_{ocean}^{mix} = \frac{Sal_i}{Sal_{ocean}} \times DIC_o \quad (12)$$

onde DIC_{river} , Sal_{river} , DIC_{ocean} e Sal_{ocean} são os valores de referência de DIC e SSS do rio e oceano, respectivamente, e Sal_i é a SSS *in situ*. Como não houve amostragem contínua durante os períodos de estudo na foz do rio Amazonas ou em um ponto fixo no oceano, usamos valores médios de DIC_{river} , Sal_{river} , DIC_{ocean} e S_{ocean} para representar as condições mais puras do rio Amazonas e das águas oceânicas, respectivamente. Os valores de referência de DIC e SSS para o rio e o oceano usados aqui foram $Sal_{river} = 0$, $DIC_{river} = 274 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $Sal_{ocean} = 35$ e $DIC_{ocean} = 2066 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Portanto, o DIC produzido ou consumido devido a processos biogeoquímicos nas águas ARP (DIC_{ARP}) pode ser calculado a partir da equação 13:

$$DIC_{ARP} = DIC_i - DIC_{r+o}^{mix}, \quad (13)$$

onde DIC_i é DIC *in situ* e DIC^{mix}_{r+o} é DIC devido à mistura de rio e oceano calculada a partir da Equação 11. Seguimos a mesma abordagem para TA, onde TA^{mix}_{r+o} , TA^{mix}_o e TA_{ARP} podem ser estimados simplesmente substituindo DIC por TA. Os valores de referência para TA também foram definidos TA_{river} e TA_{ocean} médios, de $333 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2410 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente.

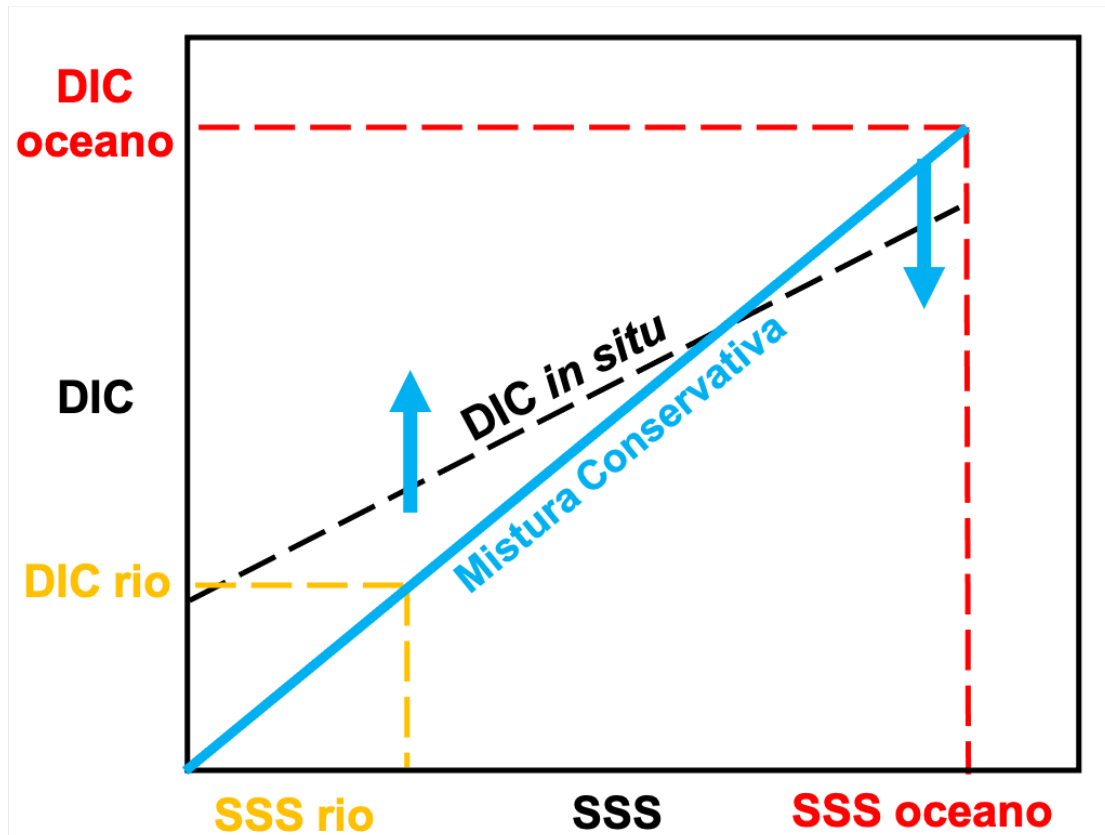


Figura 6. Diagrama esquemático mostrando as concentrações de DIC durante a mistura estuarina. No eixo x, SSS dos membros das extremidades do rio e oceano. No eixo y, DIC dos membros das extremidades do rio e oceano. A linha contínua em azul indica a reta de mistura conservativa, se apenas a mistura conservativa entre as águas do rio e do oceano explicassem as concentrações de DIC. A linha tracejada em preto indica a distribuição *in situ* dos dados, valores acima da mistura conservativa indica uma produção de DIC e valores abaixo indicam consumo de DIC pela mistura conservativa. Adaptado de Jiang et al. [2008].

Finalmente, o $[CO_2]$ de origem fluvial, oceânico e gerado na ARP foram calculados por meio do CO₂Sys versão 2.1 [Pierrot & Wallace, 2006] usando DIC^{mix}_{r+o} , DIC^{mix}_o , TA^{mix}_{r+o} , TA^{mix}_o , SSS e SST como parâmetros de entrada. Foram usados $[CO_2]_o$, $[CO_2]_r$ e $[CO_2]_{ARP}$ para representar o $[CO_2]$ transportado

pelo oceano, pelo rio (Equação 14) e gerado na ARP (Equação 15), respectivamente. O CO₂ aquoso não se mistura de forma conservativa, então [CO₂] oceano é a concentração aquosa de CO₂ do membro final do oceano, calculada por DIC^{mix}_o e TA^{mix}_o. O [CO₂]_r é a diferença entre [CO₂] devido à mistura rio-oceano e [CO₂]_o [Jiang *et al.* 2008].

$$[CO_2]_r = [CO_2]_{r+o}^{mix} - [CO_2]_o \quad (14)$$

$$[CO_2]_{ARP} = [CO_2]_i - [CO_2]_{r+o}^{mix} \quad (15)$$

onde [CO₂]^{mix}_{r+o} é a [CO₂] se a mistura conservativa ocorreu entre os membros finais do rio e do oceano, calculado usando DIC^{mix}_{r+o} e TA^{mix}_{r+o}; [CO₂]_o é a concentração aquosa de CO₂ transportado pelo oceano; e [CO₂]_i é a concentração aquosa de CO₂ *in situ*. Quando o [CO₂]_{ARP} é positivo, indica que o [CO₂]_i é maior do que o esperado pela mistura conservativa e é produzido nas águas da ARP. Quando o [CO₂]_{ARP} é negativo, indica que o [CO₂]_i está abaixo do esperado pela mistura conservativa e outros processos estão consumindo o CO₂ no ARP. Como o [CO₂] aquoso está sujeito a mudanças na temperatura da água, o [CO₂] estimado foi normalizado para a temperatura média de 28,6°C para eliminar o efeito térmico [Jiang *et al.* 2008]. Um teste de sensibilidade foi realizado para avaliar os resultados encontrados, variando as extremidades do rio (SSS = 2 ou 5, DIC = 528 ou 1080 μmol kg⁻¹, e TA = 667 ou 1332 μmol kg⁻¹) e as extremidades do oceano (SSS = 36 ou 37, DIC = 2125 ou 2172 μmol kg⁻¹ e TA = 2478 ou 2533 μmol kg⁻¹). O maior RMSE para o [CO₂] estimado variando

os valores dos membros finais foi de $0,06 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Isso é menor que a incerteza em $[\text{CO}_2]$ esperada para a incerteza de 2 e 5 μatm em $f\text{CO}_2$.

2.7 Distribuições espaciais de propriedades e testes estatísticos

Todos os mapas de distribuição espacial para os parâmetros SST, SSS e do sistema carbonato foram interpolados usando a grade média ponderada, usando a função no *Ocean Data View* [Schlitzer, 2018] para construir as climatologias mostradas nas figuras. Foi usado um valor de escala de comprimento de 20 ‰ para os eixos X e Y para garantir a preservação ideal da estrutura e suavidade dos dados. A média e todos os outros cálculos realizados neste estudo foram baseados apenas em dados observados e não em dados interpolados. O mapa foi construído com dados interpolados para fornecer uma visualização fácil dos resultados.

Além disso, todos os parâmetros foram submetidos ao teste de Kolmogorov-Smirnov para avaliar a distribuição normal das variáveis (Figura 7). Quando os parâmetros apresentaram uma distribuição normal, foi usado o teste *t de Student* para avaliar a diferença entre os períodos sazonais e entre o ARP e o domínio não pluma. Quando a distribuição não apresentou normalidade, foi usado o teste não paramétrico de Mann-Whitney para avaliar essas diferenças.

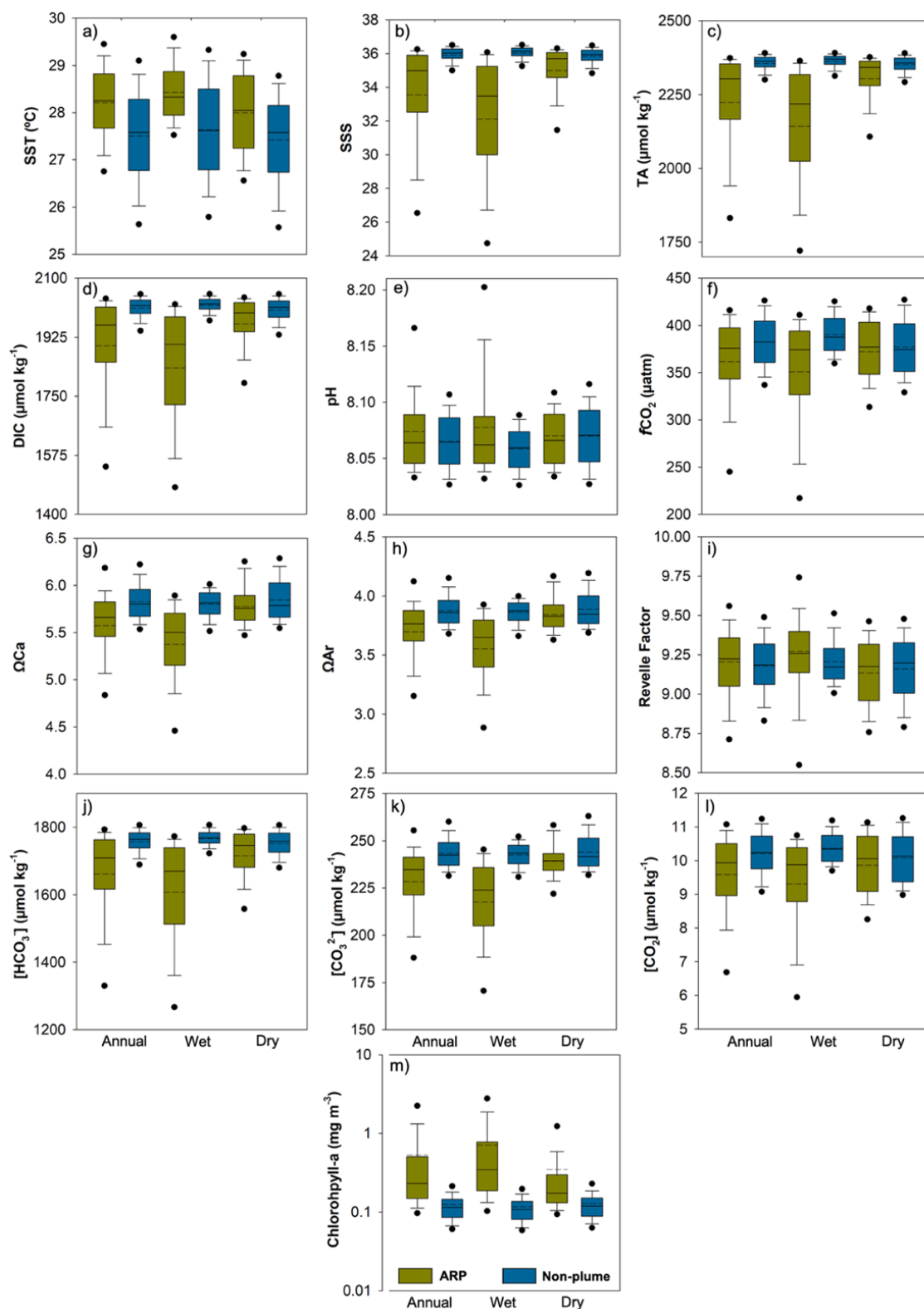


Figura 7. Distribuição anual e sazonal (período chuvoso e seco) dos parâmetros da superfície do mar, na pluma do rio Amazonas (ARP, $n = 21119$) na cor verde, e sob nenhum domínio ARP (Non-plume, $n=102641$) na cor azul, de 1991 a 2019. (a) Temperatura (SST), (b) salinidade (SSS), (c) alcalinidade total (TA), (d) carbono inorgânico dissolvido (DIC), (e) pH, (f) fugacidade de CO_2 ($f\text{CO}_2$), (g) Ω calcita (ΩCa), (h) Ω aragonita (ΩAr), (i) fator Revelle, (j) bicarbonato (HCO_3^-), (k) carbonato (CO_3^{2-}), (l) dióxido de carbono (CO_2), e (m) clorofila-a (Chl-a). A linha preta sólida indica a mediana e a linha preta tracejada a média. Os pontos em preto indicam o intervalo interquartil entre os percentis 5 e 95.

Capítulo III: O papel da ARP na variabilidade do sistema carbonato no WTA

Neste estudo investigamos o impacto da ARP no sistema carbonato no WTA e os principais processos associados. As águas da ARP desempenham um papel significativo na distribuição espacial e sazonal dos parâmetros do sistema carbonático no WTA. A mistura entre tais águas resulta na diminuição da fugacidade de CO_2 , da alcalinidade total e do carbono inorgânico dissolvido em aproximadamente 10% no WTA, desencadeando outros processos biogeoquímicos que também autoregulam o sistema carbonato da região, incluindo a dissolução e calcificação do carbonato de cálcio e a fixação do N_2 e nitrificação.. Além disso, descobrimos que as águas da ARP são influenciadas por entradas de CO_2 de origem oceânica, enquanto o CO_2 gerado pela ARP é consumido dentro da pluma por processos distintos da mistura conservativa entre a água do mar e a água do rio Amazonas. As alterações no sistema carbonato são causadas por uma combinação de processos físicos, associados à mistura entre águas marinhas e fluviais, e biológicos, relacionados principalmente com o aumento da fotossíntese na ARP. Este estudo foi submetido à revista *Global Biogeochemical Cycles* e está em revisão pelos pares.

Amazon River plume strength on changing the carbonate chemistry in the western Tropical Atlantic

Matheus Batista, Eunice Machado, Thiago Monteiro, Nathalie Lefèvre and
Rodrigo Kerr

3.1 Introduction

The global ocean plays an essential role in regulating atmospheric CO₂, as approximately 25% of CO₂ emissions in the atmosphere are absorbed by the ocean [[Friedlingstein *et al.* 2022](#)]. The CO₂ uptake by the ocean has caused decreases in seawater hydrogen ionic potential (pH), concentration of carbonate ions and, consequently, saturation states of calcium carbonate species – calcite (Ω_{Ca}) and aragonite (Ω_{Ar}) – in the last decades [[Zeebe. 2012](#); [Bates *et al.* 2012](#); [Jiang *et al.* 2019](#)]. Although the tropical Atlantic Ocean is the second largest source of CO₂ from the ocean to the atmosphere [[Takahashi *et al.* 2009](#); [Landschützer *et al.* 2014](#)], in the Western Tropical Atlantic (WTA) there are ocean regions with contrasting behaviors in air-sea CO₂ exchanges [[Monteiro *et al.* 2022](#)]. This is mainly due to the complex sea surface currents system and the influence of the freshwater discharge from the Amazon River. In fact, the nutrients-rich freshwater input from the Amazon River is estimated to drive 60% to almost 90% of the CO₂ uptake in the WTA [[Monteiro *et al.* 2022](#); [Louchard *et al.* 2021](#)].

River inputs, lateral advection, surface currents, and seasonal temperature variations affect the distributions of sea surface total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), the fugacity of CO₂ (fCO_2), pH, Ω_{Ca} and Ω_{Ar} in coastal regions [e.g., [Borges & Gypens 2010](#); [Feely *et al.* 2010](#); [Wang *et al.* 2013](#)]. Rivers

generally transport more acidified waters with lower TA and DIC, reducing the ability of these waters to resist changes in CO₂ addition [Salisbury *et al.* 2008]. Nevertheless, nutrients-rich inputs can enhance the primary productivity associated with photosynthesis, removing CO₂ from the sea surface [Louchard *et al.* 2021]. The subsequent CO₂ uptake from the atmosphere combined with enhanced primary production, supported by nutrient-rich input, can lead to a pH, ΩCa, and ΩAr increase [Tynan *et al.* 2016]. Moreover, the effect of sea surface currents on the spatial distributions of carbonate chemistry is still a challenge to be addressed, since such currents are expected to control TA and DIC to some extent [Bruto *et al.* 2017; Liutti *et al.* 2021], resulting in changes on processes sensitive to temperature, such as chemical balance and water-air gas exchanges [Liutti *et al.* 2021].

The WTA is one of the global regions where the complex biogeochemistry setting is regulated by oscillations of the western boundary current system and the intensity of the Amazon River plume (ARP) (Figure 8). Further north, the North Equatorial Current (NEC) flows westward in the northern hemisphere and presents relatively homogeneous sea surface temperature (SST) and salinity (SSS), with low variability throughout the year [Johns *et al.* 2021]. Further south, the North Brazil Current (NBC) carries warmer waters than the NEC into the northwestern Tropical Atlantic [Rodrigues *et al.* 2007; Silva *et al.* 2009]. When it reaches the ARP between 5° to 10°N, the NBC retroflects (Figure 8), mainly from July to October, and transports the waters from both the ARP and the NBC to the eastern portion of the WTA, characterizing the North Equatorial Countercurrent (NECC) [Fonseca *et al.* 2004; Garzoli *et al.* 2004]. The NECC is well developed in the boreal summer, when it reaches its maximum velocity [Richardson &

Reverdin, 1987], and restricted in the first months of the year [Garzoli & Katz, 1983]. The intense precipitation driven by the position of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) also influences ocean dynamics in the WTA. The ITCZ varies seasonally, reaching its most northerly position (close to 10°N) from June to August and its most southerly position (close to 4°S) from March to May [Fonseca *et al.* 2004; Utida *et al.* 2019], contributing to the seasonal regulation of SSS.

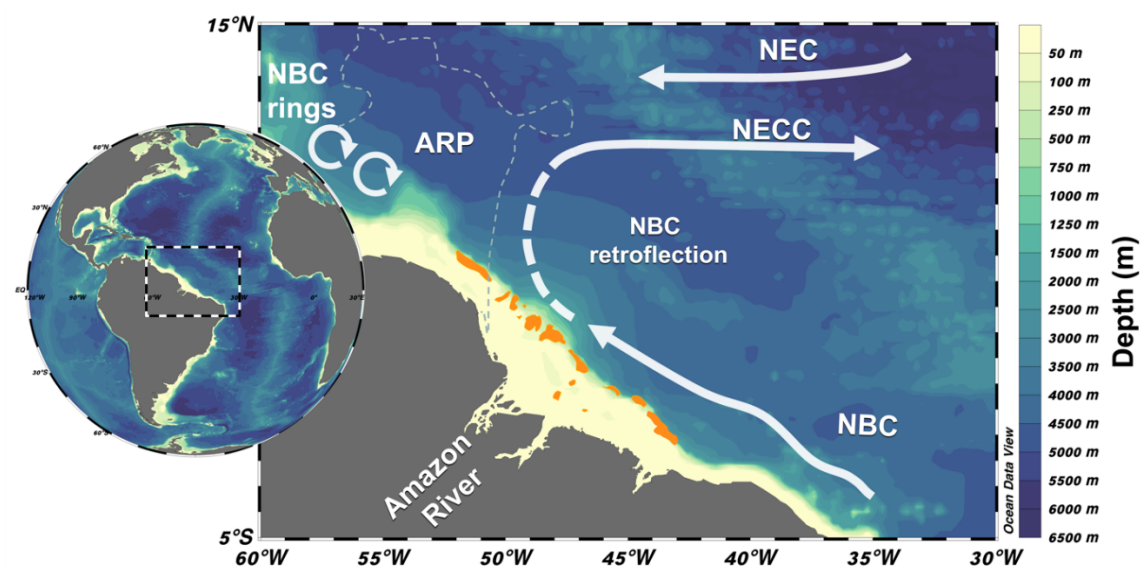


Figure 8. Surface currents in the Western Tropical Atlantic Ocean (WTA): North Equatorial Current (NEC); North Brazil Current (NBC) and North Equatorial Countercurrent (NECC) between 5° to 10°N, originating from the NBC retroflection, which release the NBC rings. The isohaline from the climatology annual average (1991 to 2019) of 35 (dashed line) delimits the Amazon River Plume (ARP) domain. The orange shadow over the mouth of the Amazon River represents the extensive system of coral reefs.

The ARP, driven by the Amazon River discharge [Korosov *et al.* 2015], is another important feature that adds complexity to the biogeochemistry dynamics in the WTA (Figure 8). The Amazon River has the largest freshwater discharge to the global ocean [Dai & Trenberth, 2002]. The Amazon basin annually transports $6.6 \times 10^3 \text{ km}^3$ of freshwater to the tropical Atlantic Ocean [Salisbury *et al.* 2011; Korosov *et al.* 2015], which contributes approximately 20% of river water to the

global ocean [Dai & Trenberth 2002], and affects the biogeochemistry in the WTA [Bonou *et al.* 2016; Louchard *et al.* 2021; Louchard *et al.* 2023]. As the waters of the Amazon River run into the WTA, the ARP spreads over an area that can exceed 10^6 km², covering a vast portion of the Tropical Atlantic, with depths of down to 30-35 m, and reaching up to 30°W and 15°N [Coles *et al.* 2013]. Furthermore, the advection of freshwater from the Amazon River to the Tropical Atlantic develops an extensive area of enhanced primary production, leading to an undersaturation of sea surface CO₂ [Körtzinger, 2013; Louchard *et al.* 2021]. Therefore, the region under the influence of the ARP acts as a globally relevant atmospheric CO₂ sink [Cooley *et al.* 2007; Lefèvre *et al.* 2010; Ibánhez *et al.* 2015; Monteiro *et al.* 2022]. This is because the freshwater from the Amazon River supplies high concentrations of nutrients to the region [Del Vecchio & Subramaniam, 2004; Gomes *et al.* 2018], providing a highly favorable environment for the phytoplankton growth [Goes *et al.* 2014; Gomes *et al.* 2018; Louchard *et al.* 2021].

Several studies have performed spatial and temporal snapshots measurements of sea-air CO₂ fluxes [Körtzinger, 2013; Bruto *et al.* 2017; Mu *et al.* 2021], but the impact of the ARP waters on the carbonate chemistry properties in the WTA has rarely been constrained. Indeed, some studies have investigated TA and DIC variability over ARP and WTA waters [Ternon *et al.* 2000; Cooley *et al.* 2007; Bonou *et al.* 2016], but little is known about other parameters of the carbonate system such as pH, Ω_{Ca} , Ω_{Ar} , bicarbonate and carbonate ions. The study of Ibánhez *et al.* [2016] removed the rainfall contribution to the Amazon plume and assess the role of the Amazon plume in the WTA CO₂ fluxes estimate. They found that the CO₂ fluxes of the tropical Atlantic could be overestimated by

10% without taking into account the CO₂ sink associated with the Amazon plume. Moreover, the actual role of ARP waters on the carbon chemistry properties in WTA has also not been constrained. This is particularly important, as ARP waters are the main drivers of CO₂ uptake in this region [Ibáñez *et al.* 2016; Louchard *et al.* 2021; Monteiro *et al.* 2022] and supports an extensive coral reef at the Amazon River mouth [Moura *et al.* 2016]. Furthermore, due to the lack of studies and data on the carbonate system, the impact of acidification in this region is unknown. Considering the importance of ARP and its connection to environments along the WTA, we investigated a 28-year climatology (1991-2019) of the spatial variability of carbonate system properties (i.e., TA, DIC and their carbon species, *f*CO₂, pH, ΩAr and ΩCa). We used hydrographic and biogeochemical data available in Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT) and Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP) databases. The results presented here will contribute to a deeper understanding of the main drivers influencing the spatial variability of carbonate chemistry in the WTA, and to a better knowledge of the biogeochemical implications in a biological-sensitive area.

3. 2 Material and Methods

3. 2.1 Data set and carbonate system properties

We used the dataset provided by SOCAT version 2020 [Bakker *et al.* 2016] to gather a temporal series from 1991 to 2019 of the sea surface (down to a depth of 5 m) *f*CO₂, SST, and SSS in the WTA. The SOCAT is a synthesis activity for surface ocean *f*CO₂ observations managed by the international marine carbon research community. The SOCAT data set is publicly available, quality controlled with regular updates, and can be discoverable and citable. We used SOCAT *f*CO₂

data ($n = 142942$) with uncertainties $< 2 \mu\text{atm}$ (71% of total) and $< 5 \mu\text{atm}$ (29% of total). CO_2 fugacity data extracted from SOCAT were directly measured through air-water equilibrator and infrared analysers for CO_2 quantification [Bakker *et al.* 2016].

Since SOCAT only provides SST, SSS, and $f\text{CO}_2$ data, we estimated sea surface TA based on the locally interpolated alkalinity regression (LIAR) approach of Carter *et al.* [2018], using SST and SSS as input variables. LIAR is a set of linear regressions capable of estimating TA from different sets of input parameters, considering the depth and measurement coordinates. The global uncertainty in TA estimates using SST and SSS as input variable is expected to be $4.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ [Carter *et al.* 2018]. The results of the approximations were assessed through comparison with *in situ* TA data available in GLODAP 2020 [Olsen *et al.* 2020] in the study region, with a cutoff for bias corrections around $\pm 4.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$. The root mean square error (RMSE) of the LIAR approximation was $6.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($r^2 = 0.99$, $n = 453$, $p < 0.0001$), which corresponds to $< 0.3\%$ of the magnitude of TA for the region.

We used the estimated TA and $f\text{CO}_2$ from SOCAT to calculate the carbonate system properties DIC, pH, ΩCa , ΩAr , bicarbonate ion $[\text{HCO}_3^-]$, carbonate ion $[\text{CO}_3^{2-}]$ and carbon dioxide $[\text{CO}_2]$ with CO2Sys version 2.1 [Pierrot & Wallace, 2006], using the HSO_4^- dissociation constant of Dickson [1990] and the total borate-salinity relationship proposed by Uppström [1974]. This program determines those parameters from the thermodynamic equilibrium relation among the carbonate species using carbonate dissociation. The carbonic acid dissociation constants used in this study were those established by Millero *et al.* (2006). These constants are well-regarded for their accurate performance and

have been extensively applied in studies conducted in the WTA [e.g. [Bonou et al. 2016](#); [Araujo et al. 2018](#); [Monteiro et al. 2022](#)].

Sea surface chlorophyll-a (chl-a) concentrations with a spatial resolution of 4 km and a monthly temporal resolution for the period 1997-2019 ([Figure 9](#)) were obtained for the WTA from the Ocean-Colour Climate Change Initiative project of the European Space Agency (ESA; <https://oceancolor.gsfc.nasa.gov>). This dataset was created by band shifting and bias-corrected observations from SeaWiFS, MODIS, VIIRS, and OLCI sensors to match the MERIS observations, merging these data into a unique dataset. As the dataset is available in two projections (sinusoidal and geographic), only the geographic projection data was used for the analysis. The datasets are sensitive to cloud cover, but during our period of interest, they generally do not have many gaps, except in the months with the highest rainfall (from March to May) in the region.

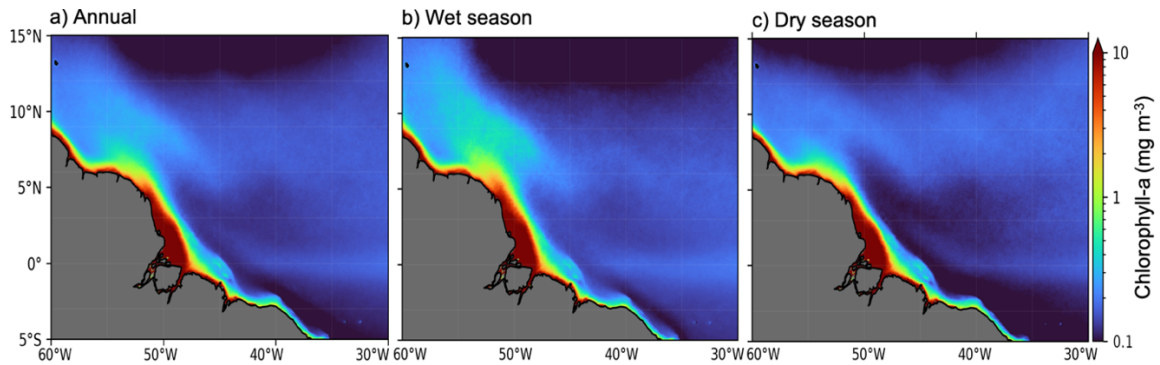


Figure 9. Spatial distribution of surface Distribution of Chlorophyll-a (mg m^{-3}) in the Western Tropical Atlantic for (a) the annual average, (b) the wet season (Apr-Sep) and (c) the dry season (Oct-Mar) from 1993 to 2019.

Finally, we delineated two sub-regions within the WTA to account for the differences in data distribution. The first sub-region corresponds to waters over the ARP domain with a SSS less than 35, while the second sub-region represents waters without the ARP domain (hereafter referred to as non-plume) with SSS

greater than 35. The non-plume domain region was further divided into two sub-regions (NEC and NBC) based on the climatological $f\text{CO}_2$ difference between the ocean and atmosphere ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{sea-air}}$), as proposed by Monteiro *et al.* [2022]. Such sub-regions were defined as NEC ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{sea-air}} < 0$) and NBC ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{sea-air}} > 0$). This approach was necessary to balance the difference in data density between the ARP ($n = 21119$) and non-plume ($n = 102641$) domains. Thus, the sub-regions had the following data densities: ARP ($n = 21119$), NEC ($n = 55169$), NBC ($n = 47472$).

The spatial anomalies of the physical and carbonate system properties (Figure III-S1,S3,S3) were calculated for each data point in relation to the WTA climatology average ($\text{anomaly}_X = X_{in\ situ} - \overline{X_{WTA}}$), where X means the physical (SST, SSS) or the biogeochemical (TA, DIC, pH, ΩCa , ΩAr , $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $[\text{CO}_2]$) properties evaluated here. Based on this, the percentage of change was estimated in the ARP waters from the values of its anomalies for each property in relation to the WTA average ($\overline{X_{WTA}} = (\overline{X_{ARP}} + \overline{X_{NEC}} + \overline{X_{NBC}})/3$). Seasonal periods were defined as wet (April-September) and dry (October-March) following Bonou *et al.* [2016] and Monteiro *et al.* [2022], which includes the months when the waters from the Amazon River spread over a larger area along the WTA in the wet season and comprises the months when the ITCZ acts on the WTA further south and north [Utida *et al.* 2018]. There is a lag of up to 3 months from the highest freshwater discharge from the Amazon River to the far northwest and eastward spread that the freshwater plume can reach [e.g., Hellweger & Gordon, 2002; Coles *et al.* 2013; Korosov *et al.* 2015]. Therefore, we include both the period of maximum freshwater discharge (May-June) at the mouth of the Amazon

River [Liang *et al.* 2020] and the months when its waters reach the easternmost point of the WTA (August-September) [Varona *et al.* 2019; Lefèvre *et al.* 2020].

The spatial distribution maps for the SST, SSS and carbonate system parameters were interpolated using the weighted average grid Ocean Data View function [Schlitzer, 2018] to construct the climatologies shown in the figures. We use a length scale value of 20 ‰ for the X and Y axes to ensure optimal preservation of data structure and smoothness. Mean and all other calculations performed in this study were based only on observed data and not on interpolated data. We've interpolated the map to provide an easy-to-read preview of the results.

3.2.2. Spatial drivers of fCO_2 changes in the WTA

The spatial drivers of fCO_2 anomalies (ΔfCO_2) were estimated by modifying the approach described in Takahashi *et al.* [2014] for the WTA spatial anomalies, following Equation 1:

$$\Delta fCO_2 = \frac{\partial fCO_2}{\partial DIC} \Delta DIC + \frac{\partial fCO_2}{\partial TA} \Delta TA + \frac{\partial fCO_2}{\partial SST} \Delta SST + \frac{\partial fCO_2}{\partial SSS} \Delta SSS, \quad (1)$$

where ΔDIC , ΔTA , ΔSST , and ΔSSS represent the spatial anomalies of the variables (as previously described). The combined influence of the spatial drivers is consistent with the calculated ΔfCO_2 , with an average error of 1.9 ± 1.6 μatm for the WTA (Figure 13) Partial derivatives were calculated using Equations 2-4 [see details in Sarmiento & Gruber, 2006] and the SST using Equation 5 [Takahashi *et al.* 2014].

$$\frac{\partial fCO_2}{\partial DIC} = \frac{fCO_2}{DIC} \times \text{Revelle Factor} \quad (2)$$

$$\frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{TA}} = \frac{f\text{CO}_2}{\text{TA}} \times \text{Alkalinity Factor} \quad (3)$$

$$\frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{SSS}} \approx 0.026 \times f\text{CO}_2 \quad (4)$$

$$\frac{\partial f\text{CO}_2}{\partial \text{SST}} \Delta \text{SST} \approx 2 \times f\text{CO}_2 \times \left(e^{0.0423 \times \frac{\Delta \text{SST}}{2}} - 1 \right) \quad (5)$$

Here, we used the average Revelle (Equation 6) and Alkalinity (Equation 7) factors of 10 and -9 , respectively, as defined using the carbonate alkalinity approximation following Sarmiento & Gruber [2006]:

$$\text{Revelle Factor} = \frac{3\text{TA} \times \text{DIC} - 2\text{DIC}^2}{(2\text{DIC} - \text{TA})(\text{TA} - \text{DIC})} \quad (6)$$

$$\text{Alkalinity Factor} = - \frac{\text{TA}^2}{(2\text{DIC} - \text{TA})(\text{TA} - \text{DIC})} \quad (7)$$

We removed the dilution effect on TA and DIC by normalizing TA (nTA) and DIC (nDIC) by mean SSS (Table 1) according to Friis *et al.* [2003]. For this, we used endmembers for SSS = 0, such as TA = 333 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ and DIC = 274 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, which were obtained from the the linear regression between SSS vs TA (TA = 55.90 x SSS + 333.60, with a deviation of ± 0.048) and SSS vs DIC (DIC = 47.0 x SSS + 274.31, with a deviation of ± 0.064). The TA value obtained for the endmember (SSS=0) was close to those of 321, 293, 265 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ found by Cai *et al.* [2010], Cooley & Yager [2006], and Lefèvre *et al.* [2017],

respectively. The later also identified a DIC value of $368 \mu\text{mol kg}^{-1}$ at SSS = 0 in April 2013.

3. 2. 3 $[\text{CO}_2]$ inputs and generated in the ARP

We followed the approach described in Jiang *et al.* [2008] and modified by Yao *et al.* [2020] to determine the DIC changes caused by river-ocean mixing and the $[\text{CO}_2]$ borne in ARP waters. The $\text{DIC}_{r+o}^{\text{mix}}$ term (Equation 8) was used to estimate water input from the Amazon River and $\text{DIC}_o^{\text{mix}}$ (Equation 9) to estimate ocean mixing *in situ* (i):

$$\text{DIC}_{r+o}^{\text{mix}} = \frac{(\text{Sal}_o - \text{Sal}_i) \times \text{DIC}_r + (\text{Sal}_i - \text{Sal}_r) \times \text{DIC}_o}{(\text{Sal}_o - \text{Sal}_r)} \quad (8)$$

$$\text{DIC}_o^{\text{mix}} = \frac{\text{Sal}_i}{\text{Sal}_o} \times \text{DIC}_o \quad (9)$$

$\text{DIC}_{\text{river}}$, $\text{Sal}_{\text{river}}$, DIC_o and Sal_o are the endmembers of DIC and SSS of the river and ocean, respectively, and Sal_i is the *in situ* SSS. Since there was no continuous sampling during the study periods at the Amazon River mouth or at a fixed point in the ocean, we used average values of DIC_r , S_r , DIC_o and S_o to represent the purest conditions of the Amazon River and the ocean waters, respectively. The values of DIC and SSS of the river and ocean endmembers used here were $S_r = 0$, $\text{DIC}_r = 274 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $S_o = 35$ and $\text{DIC}_o = 2066 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Therefore, the DIC produced or consumed due to biogeochemical processes within the ARP waters (DIC_{ARP}) can be calculated as:

$$DIC_{ARP} = DIC_i - DIC_{r+o}^{mix}, \quad (10)$$

where DIC_i is *in situ* DIC and DIC_{r+o}^{mix} is DIC due to the mixing of river and ocean calculated from Equation 8. We followed the same approach for TA, where TA_{r+o}^{mix} , TA_o^{mix} and TA_{ARP} can be estimated simply by replacing DIC with TA. For the final endmembers of the TA, averages were also defined. TA_r and TA_o were $333 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2410 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively.

Finally, the ARP-generated $[\text{CO}_2]$, riverine-borne $[\text{CO}_2]$ and ocean-borne $[\text{CO}_2]$ were calculated using the CO2Sys version 2.1 [Pierrot & Wallace, 2006] using DIC_{r+o}^{mix} , DIC_o^{mix} , TA_{r+o}^{mix} , TA_o^{mix} , SSS, and SST as input parameters. We used $[\text{CO}_2]_o$, $[\text{CO}_2]_r$ and $[\text{CO}_2]_{ARP}$ to represent the $[\text{CO}_2]$ transported by the ocean, by the river (Equation 11) and generated in the ARP (Equation 12), respectively. Aqueous CO_2 does not mix conservatively, so $[\text{CO}_2]$ ocean is the aqueous CO_2 concentration of the ocean endmember, calculated by, DIC_o^{mix} and TA_o^{mix} . The $[\text{CO}_2]_r$ is the difference between $[\text{CO}_2]$ due to mixing and $[\text{CO}_2]_o$ [Jiang et al., 2008].

$$[\text{CO}_2]_r = [\text{CO}_2]_{r+o}^{mix} - [\text{CO}_2]_o \quad (11)$$

$$[\text{CO}_2]_{ARP} = [\text{CO}_2]_i - [\text{CO}_2]_{r+o}^{mix} \quad (12)$$

where $[\text{CO}_2]_{\text{r+o}}^{\text{mix}}$ is $[\text{CO}_2]$ if conservative mixing occurred between river and ocean endmembers, calculated using $\text{DIC}_{\text{r+o}}^{\text{mix}}$ and $\text{TA}_{\text{r+o}}^{\text{mix}}$; $[\text{CO}_2]_{\text{o}}$ is the aqueous CO_2 concentration of the ocean-borne $[\text{CO}_2]$; and $[\text{CO}_2]_{\text{i}}$ is the aqueous concentration of CO_2 *in situ*. When $[\text{CO}_2]_{\text{ARP}}$ is positive, it indicates that the $[\text{CO}_2]_{\text{i}}$ is higher than expected by the conservative mixing and it is produced in ARP waters. When $[\text{CO}_2]_{\text{ARP}}$ is negative, it indicates that the $[\text{CO}_2]_{\text{i}}$ is lower than expected by the conservative mixing and other processes are consuming the CO_2 in the ARP. As aqueous $[\text{CO}_2]$ were subject to water temperature changes, the $[\text{CO}_2]_{\text{o}}$ were normalized to the average temperature of 28.6°C to eliminate the thermal effect [Jiang *et al.* 2008]. A sensitivity test was performed to assess the results found varying the river endmembers (SSS = 2 or 5, DIC = 528 or 1080 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, and TA = 667 or 1332 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) and the ocean endmembers (SSS = 36 or 37, DIC = 2125 or 2172 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, and TA = 2478 or 2533 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). The highest RMSE for estimated $[\text{CO}_2]$ varying the endmembers values was 0.06 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. This is less than the uncertainty in $[\text{CO}_2]$ expected for the 2 and 5 μatm uncertainty in $f\text{CO}_2$.

All parameters were subjected to Kolmogorov–Smirnov test to assess the normal distribution of variables. When the distribution of the parameters was normal, we used Student's t-test to evaluate the statistical difference between the seasonal periods and between the ARP and non-plume domain. When the distribution was non-normal, we used the non-parametric Mann-Whitney test to evaluate those differences.

3. 3 Results

3.3.1 *Spatial and seasonal variability of hydrographic and carbonate system properties*

The spatial climatological distribution and average from 1991 to 2019 are presented for each variable throughout the year and during the wet and dry seasons (Table 1). All properties were significantly different ($p < 0.001$) between ARP and non-plume domains during all seasonal periods (Figure 7). Throughout the year SST was 1.0 °C higher in the ARP waters than in the non-plume area (Figure 10a), mainly northwards, where the annual average was 27.1 ± 1.3 °C. However, the highest annual SST of 27.9 ± 0.7 °C was found southwards of the non-plume. The annual average of SSS was 4.6 lowest in the ARP waters than the non-plume domain throughout the year (Figure 10d). SSS decreases by up to 5.4 less in the ARP waters when compared to the non-plume domain during the wet season (Figure 10e). This difference decreases to 2.6 during the dry season. The input of ARP waters into the study area contributes to decreasing the SSS in the WTA by 3.0 units, which corresponds to 9% of the annual average for the entire region. The greatest influence of the ARP waters in the WTA follows the maximum discharge of the Amazon River and is mainly evidenced in the wet season, when these waters reduce the SSS in the WTA by 3.7 units (11%). Nevertheless, during dry season, SSS decreases to 1.4 units (4%) over the WTA because the displacement of the ARP waters.

Table 1. Annual and seasonal (wet and dry) average $\pm$ standard deviation of sea surface parameters (n= 143395) over the western Tropical Atlantic Ocean (WTA), Amazon River plume (ARP) and under no ARP domain (non-plume) from 1991 to 2019. The percentage values (%) correspond to the changes that the ARP waters exerts in the parameters over the WTA. Temperature (SST), salinity (SSS), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), hydrogen ionic potential (pH), the CO₂ fugacity (fCO₂), Ω calcite (Ω Ca), Ω aragonite (Ω Ar), chlorophyll-a (chl-a), bicarbonate (HCO₃⁻), carbonate (CO₃²⁻), carbon dioxide (CO₂) and Revelle Factor.

Parameters	Domain %ARP changes	Annual	Wet season	Dry season
SST	WTA	27.90 $\pm$ 0.85	27.95 $\pm$ 0.85	27.75 $\pm$ 0.82
	ARP	28.60 $\pm$ 0.65	28.52 $\pm$ 0.65	28.32 $\pm$ 0.69
	non-plume	27.55 $\pm$ 0.95	27.67 $\pm$ 0.95	27.46 $\pm$ 0.89
	%ARP changes	+2.5%	+2.2%	+3.2%
SSS	WTA	35.93 $\pm$ 1.90	36.03 $\pm$ 2.60	35.87 $\pm$ 1.80
	ARP	31.31 $\pm$ 3.53	30.60 $\pm$ 3.83	32.96 $\pm$ 1.86
	non-plume	35.93 $\pm$ 0.30	36.03 $\pm$ 2.60	35.87 $\pm$ 1.00
	%ARP changes	-8.9%	-11.1%	-4.1%
TA	WTA	2269 $\pm$ 90.7	2260 $\pm$ 91.6	2298 $\pm$ 61.2
	ARP	2097 $\pm$ 196.8	2057 $\pm$ 213.1	2190 $\pm$ 103.7
	non-plume	2356 $\pm$ 37.6	2361 $\pm$ 30.9	2352 $\pm$ 40.0
	%ARP changes	-7.6%	-9.4%	-3.5%
DIC	WTA	1938 $\pm$ 80.6	1933 $\pm$ 81.5	1958 $\pm$ 57.6
	ARP	1790 $\pm$ 169.2	1761 $\pm$ 184.4	1857 $\pm$ 7.6
	Non-Plume	2012 $\pm$ 36.3	2019 $\pm$ 30.0	2008 $\pm$ 37.6
	%ARP changes	-7.7%%	-9.2%%	-4.1%
pH	WTA	8.07 $\pm$ 0.03	8.07 $\pm$ 0.03	8.08 $\pm$ 0.03
	ARP	8.09 $\pm$ 0.06	8.09 $\pm$ 0.06	8.09 $\pm$ 0.04
	non-plume	8.06 $\pm$ 0.02	8.06 $\pm$ 0.01	8.07 $\pm$ 0.02
	%ARP changes	+3.7%	+3.3%	+4.7%
fCO ₂	WTA	367 $\pm$ 31.67	371 $\pm$ 31.5	366 $\pm$ 26.5
	ARP	333 $\pm$ 57.30	331 $\pm$ 62.3	337 $\pm$ 42.9
	non-plume	385 $\pm$ 18.85	391 $\pm$ 16.1	381 $\pm$ 18.3
	%ARP changes	-9.4%	-9.8%	-8.2%
Ω Ca	WTA	5.66 $\pm$ 0.30	5.60 $\pm$ 0.29	5.79 $\pm$ 0.21
	ARP	5.37 $\pm$ 0.56	5.21 $\pm$ 0.58	5.74 $\pm$ 0.26
	non-plume	5.81 $\pm$ 0.1	5.79 $\pm$ 0.14	5.82 $\pm$ 0.18
	%ARP changes	-4.9%	-7.9%	-1.4%
Ω Ar	WTA	3.76 $\pm$ 0.21	3.72 $\pm$ 0.20	3.85 $\pm$ 0.14
	ARP	3.55 $\pm$ 0.39	3.44 $\pm$ 0.41	3.81 $\pm$ 0.18
	non-plume	3.87 $\pm$ 0.12	3.86 $\pm$ 0.10	3.87 $\pm$ 0.13
	%ARP changes	-7.5%	-11.8%	-2.1%

Chl-a	WTA	0.35 ± 0.41	0.42 ± 0.47	0.19 ± 0.12
	ARP	0.75 ± 0.94	0.92 ± 1.04	0.32 ± 0.28
	non-plume	0.35 ± 0.41	0.42 ± 0.47	0.19 ± 0.12
	%ARP changes	+108.6%	+116.7%	+52.7%
[HCO ₃ ²⁻]	WTA	1695 ± 74.2	1692 ± 74.7	1709 ± 55.7
	ARP	1565 ± 150.0	1544 ± 164.0	1616 ± 192.7
	non-plume	1759 ± 36.3	1766 ± 30.0	1755 ± 37.1
	%ARP changes	-7.6%	-8.9%	-4.6%
[CO ₃ ²⁻]	WTA	233 ± 13.3	230.9 ± 12.9	239 ± 10.6
	ARP	215 ± 25.9	208.2 ± 26.7	233 ± 11.8
	non-plume	242 ± 7.11	242.2 ± 6.00	242 ± 10.0
	%ARP changes	-7.7%	-11.0%	-4.4%
[CO ₂]	WTA	9.79 ± 0.82	9.87 ± 0.81	9.75 ± 0.69
	ARP	8.84 ± 1.44	8.84 ± 1.57	8.86 ± 1.07
	non-plume	10.26 ± 0.51	10.39 ± 0.42	10.19 ± 0.50
	%ARP changes	-9.6%	-9.6%	-9.5%
Revelle Factor	WTA	9.20 ± 0.31	9.24 ± 0.40	9.12 ± 0.21
	ARP	9.20 ± 0.57	9.30 ± 0.64	8.98 ± 0.26
	non-plume	9.19 ± 0.18	9.25 ± 0.17	9.18 ± 0.18
	%ARP changes	-0.6%	+0.5%	-2.7%

TA and DIC was 259 and 222 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively, lower in the ARP waters than in the non-plume domain throughout the year (Figure 10g,j). This difference was higher during the wet season, when TA was 304 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ and DIC was 258 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ lower in the ARP than in the non-plume domain. During the dry season, TA was 162 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ and DIC was 151 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ lower in the ARP waters than in the non-plume domain. The greatest influence of ARP on the distributions of TA and DIC over WTA was recorded in the wet season, when the ARP waters decreases TA by 212 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (9.4%) and DIC by 177 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (9.2%). During the dry season, the influence of ARP is weaker, contributing to the decrease WTA averages in TA by 79 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (3.5%) and DIC by 80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (4.1%)

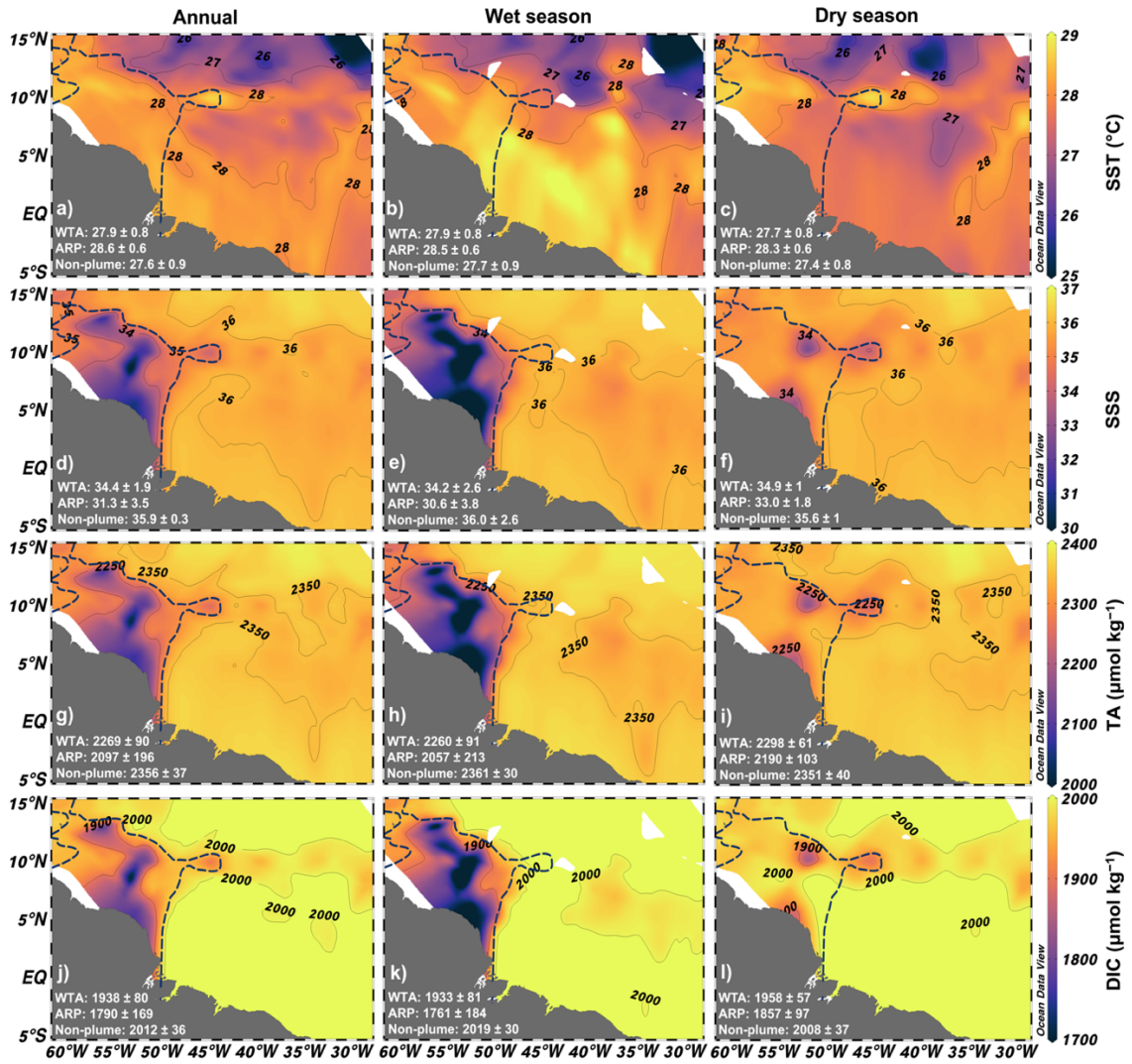


Figure 10. Sea surface distribution of (a-c) temperature (SST), (d-f) salinity (SSS), (g-i) total alkalinity (TA) and (j-l) dissolved inorganic carbon (DIC) in the western Tropical Atlantic (WTA) considering the (left column) annual, (middle column) wet season (Apr-Sep) and (right column) dry season (Oct-Mar) averages from 1991 to 2019. The black dashed isoline in all panels corresponds to SSS equal to 35, which was used to delimit the Amazon River Plume (ARP) domain. The data density used to build these climatologies is shown in the Supplementary Material. The values inserted in all panels correspond to the averaged parameter ± standard deviation in the WTA (entire area), ARP and non-plume domains.

The $f\text{CO}_2$ showed high spatial variability throughout the year in the WTA (Figure 11a). The $f\text{CO}_2$ was 52 μatm lower in the ARP waters than in the non-plume domain (Figure 11a). The $f\text{CO}_2$ difference between ARP and non-plume was 60 μatm in the wet season (Figure 11b) and 44 μatm during the dry period (Figure 11c). The ARP waters contributed to a $f\text{CO}_2$ drawdown in the WTA by 34

μatm , which corresponds to a 9.4% reduction in the annual average of $f\text{CO}_2$. This is most evident during the wet season, when ARP waters decreases $f\text{CO}_2$ in the WTA by 36 μatm (9.8%). In the dry season, ARP waters contribute to a 30 μatm (8.2%) decrease in $f\text{CO}_2$ in the WTA.

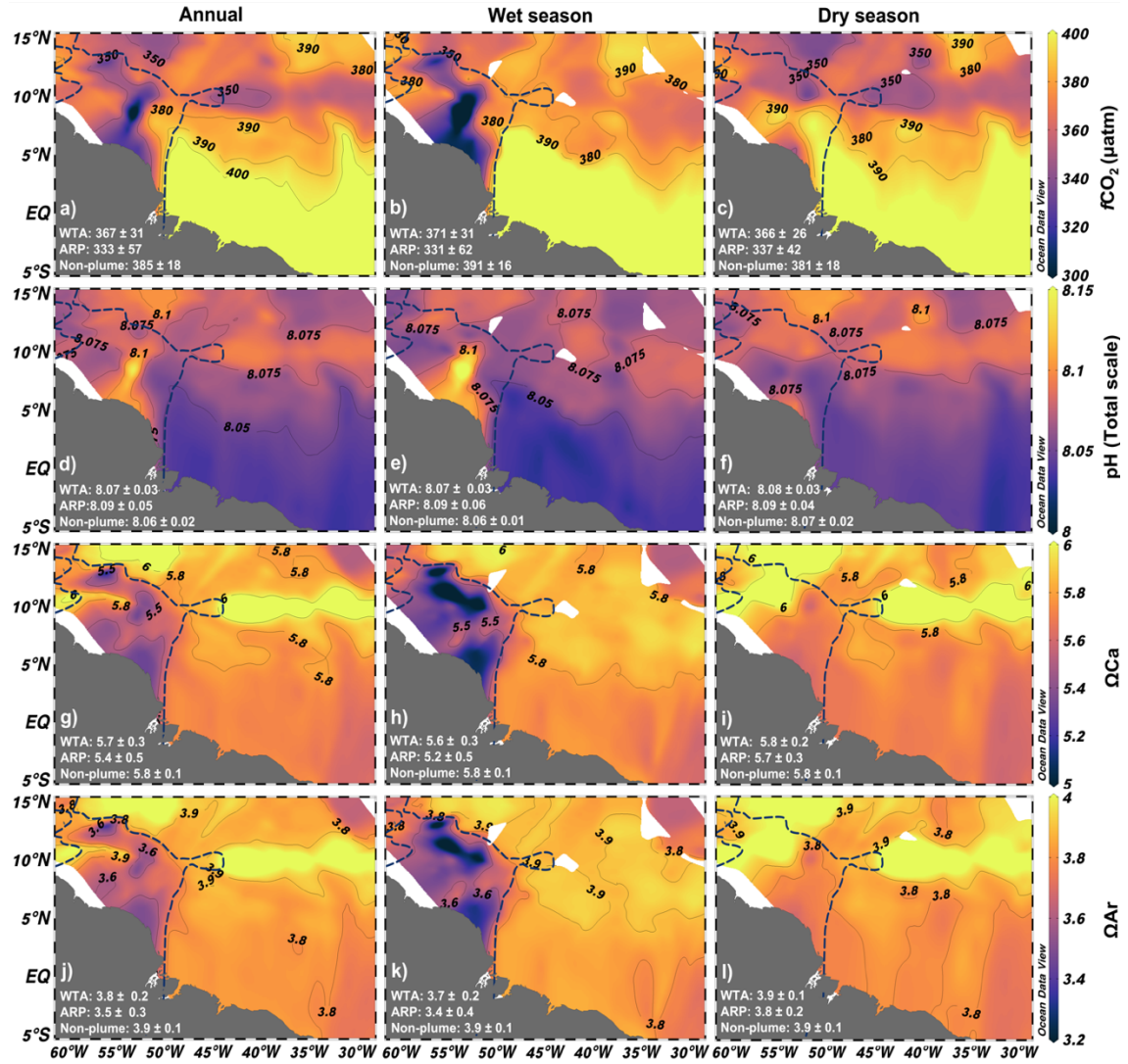


Figure 11. Sea surface distribution of (a-c) the CO_2 fugacity ($f\text{CO}_2$), (d-f) potential hydrogen (pH), (g-i) $\Omega\text{Calcite}$ (ΩCa) and (j-l) $\Omega\text{Aragonite}$ (ΩAr) in the Western Tropical Atlantic (WTA) considering the (left column) annual, (middle column) wet season (Apr-Sep) and (right column) dry season (Oct-Mar) average from 1991 to 2019. The black dashed isoline in all panels corresponds to surface salinity equal to 35, which was used to delimit the Amazon River Plume (ARP) domain. The data density used to build these climatologies is shown in the Supplementary Material. The values inserted in all panels correspond to the averaged parameter $\pm$ standard deviation at the WTA (entire area), ARP and non-plume domains.

The spatial distribution of pH was relatively homogeneous throughout the year and along seasonal periods (Figure 11d). The pH was 0.02 higher in the ARP waters than in the non-plume domain throughout the year. The pH was 0.03 higher in ARP waters than non-plume domain during the wet season (Figure 11e) and 0.02 higher during the dry season (Figure 11f). The entire WTA region is supersaturated on the Ω_{Ca} and Ω_{Ar} (Figure 11g,j). The ARP waters decreases the Ω_{Ca} and Ω_{Ar} in the WTA during the wet and dry season. However, the highest percentage of decrease was for Ω_{Ar} , mainly during the wet season, when the ARP contributes to an 11% decrease of Ω_{Ar} over the WTA (Figure 11k).

The annual average of $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ and $[CO_2]$ was 193, 26 and 1.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively, lower in the ARP waters than in the non-plume domain (Figure 12a,d,g). Such differences were higher during the wet season, when $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ and $[CO_2]$ were 222, 33 and 1.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively, lower in the ARP waters than in the non-plume domain (Figure 12b,h). Interestingly, $[CO_3^{2-}]$ was the main DIC species impacted by the ARP waters, mainly in the wet season, when the ARP contributes with 11% $[CO_3^{2-}]$ drawdown in the WTA, in the same magnitude as that of the SSS (Figure 10e).

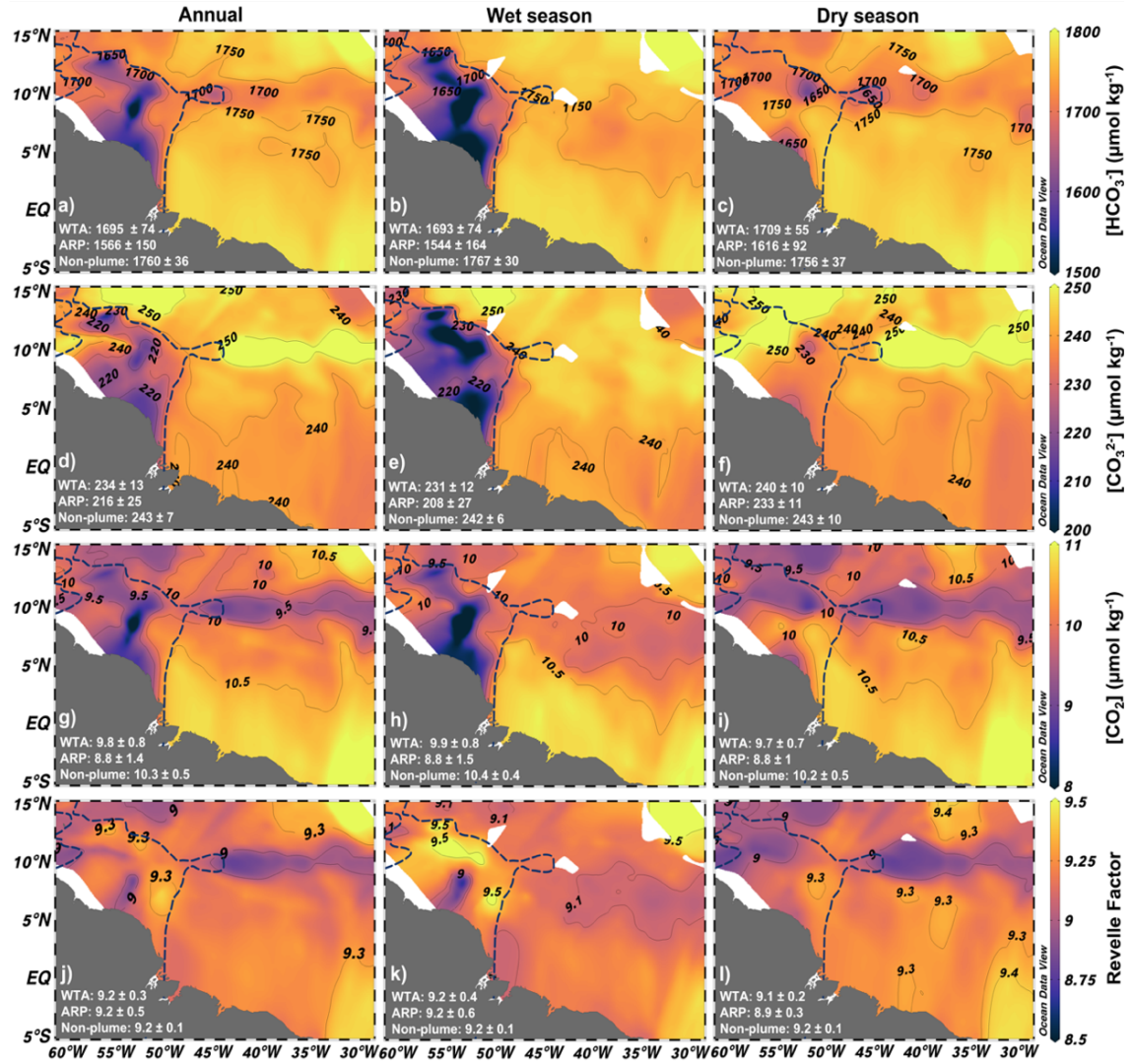


Figure 12. Sea surface distribution of (a-c) bicarbonate [HCO_3^-], (d-f) carbonate [CO_3^{2-}], (g-i) carbon dioxide [CO_2] and (j-l) Revelle Factor in the Western Tropical Atlantic (WTA) considering the (left column) annual, (middle column) wet season (Apr-Sep) and (right column) dry season (Oct-Mar) average from 1991 to 2019. The black dashed isoline in all panels corresponds to surface salinity equal to 35, which was used to delimit the Amazon River Plume (ARP) domain. The data density used to build these scenarios is shown in the Supplementary Material. The values inserted in all panels correspond to the averaged parameter $\pm$ standard deviation at the WTA (entire area), ARP and non-plume domains.

The spatial distribution of Revelle Factor was relatively homogeneous. There was a slight decrease in Revelle Factor from the wet season (9.3 ± 0.6) to the dry season (9.0 ± 0.2) in the ARP waters. Although the average Revelle Factor did not change between the dry and wet seasons in the non-plume domain, there was a significant decrease around 10°N during the dry season (Figure 12l).

3.3.2 Seasonal and spatial changes in $f\text{CO}_2$ drivers

TA and DIC were the main drivers of spatial variability in $f\text{CO}_2$ anomalies in the WTA (Figure 13) across the seasons, followed by SSS, which was an important driver in the ARP waters (Figure 14d-f). Both TA and DIC had the same magnitude but opposite signs, almost neutralizing the effect of each other on $f\text{CO}_2$ anomalies (Figure 13).

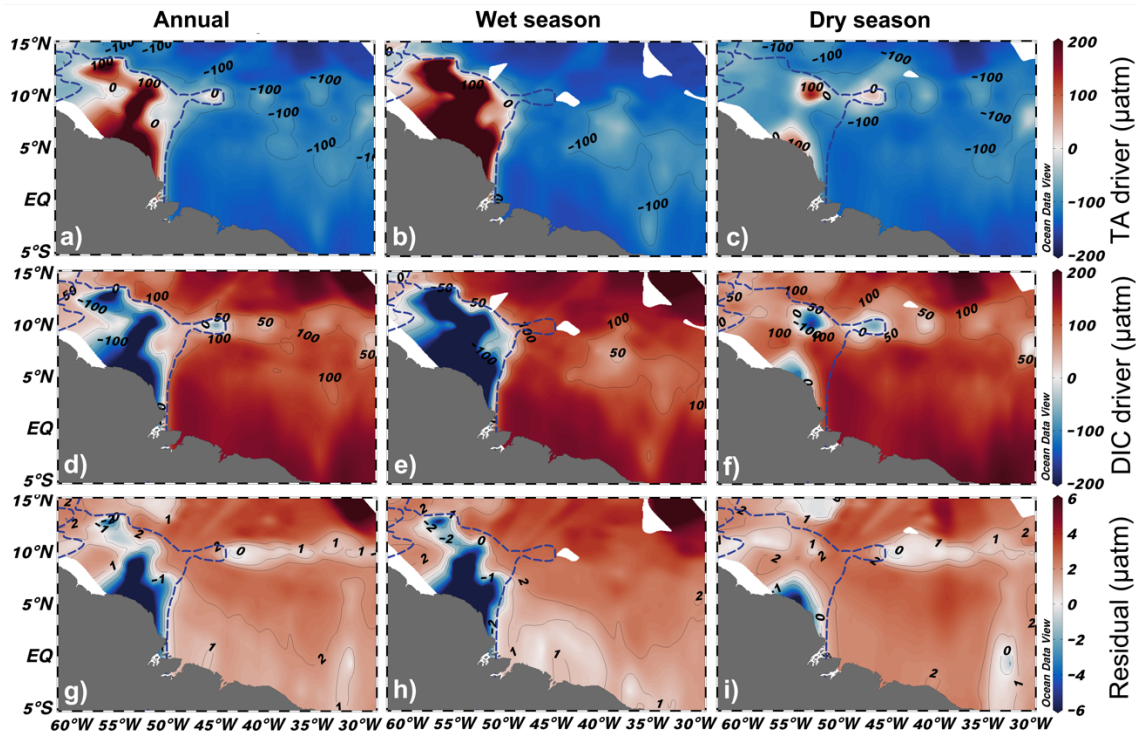


Figure 13. Effects of seasonal and spatial variation of Sea Surface (a-c) Total Alkalinity (TA), (d-f) Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and (g-h) the residue related to other processes that can affect the spatial and seasonal change of $f\text{CO}_2$ and that were not captured by the calculated parameters, for the annual average, wet and dry season. The spatial variation of each parameter is calculated as the difference between the average $p\text{CO}_2$ anomaly for the entire region at each point of the cruise. The unit of all drivers is the same as $f\text{CO}_2$ (μatm), and their magnitudes represent their influence on changes in $f\text{CO}_2$, positive values indicate that an increase in the parameter led to an increase in $f\text{CO}_2$ and vice versa.

However, nTA (Figure 14g-i) and nDIC (Figure 14j-l) reveal that nDIC seems to be the main driver to reduction of $f\text{CO}_2$ anomalies in the ARP waters, mainly during the wet season (Figure 14k). In the non-plume domain, the increase

in $f\text{CO}_2$ anomaly was associated with the increase in nDIC over the seasonal periods. However, the $f\text{CO}_2$ anomaly is marked by a decrease in the region around 10°N in both seasons, but this is more evident during the dry season. The decrease in $f\text{CO}_2$ anomaly around 10° is mostly associated with the decrease in nDIC. SSS appears as a secondary driver decreasing $f\text{CO}_2$ in the ARP and increasing $f\text{CO}_2$ in the non-plume domain, mostly during the wet season. SST was a weak driver of $f\text{CO}_2$ spatial anomalies, although we observed a slight increase in $f\text{CO}_2$ anomaly caused by an increase in SST in the ARP and a decrease in $f\text{CO}_2$ anomaly caused by a decrease in SST north of 10°N (Figure 14a-c). The total residual of the $f\text{CO}_2$ drivers averaged $2.2 \pm 1.3 \mu\text{atm}$ for the entire WTA (Figure 3).

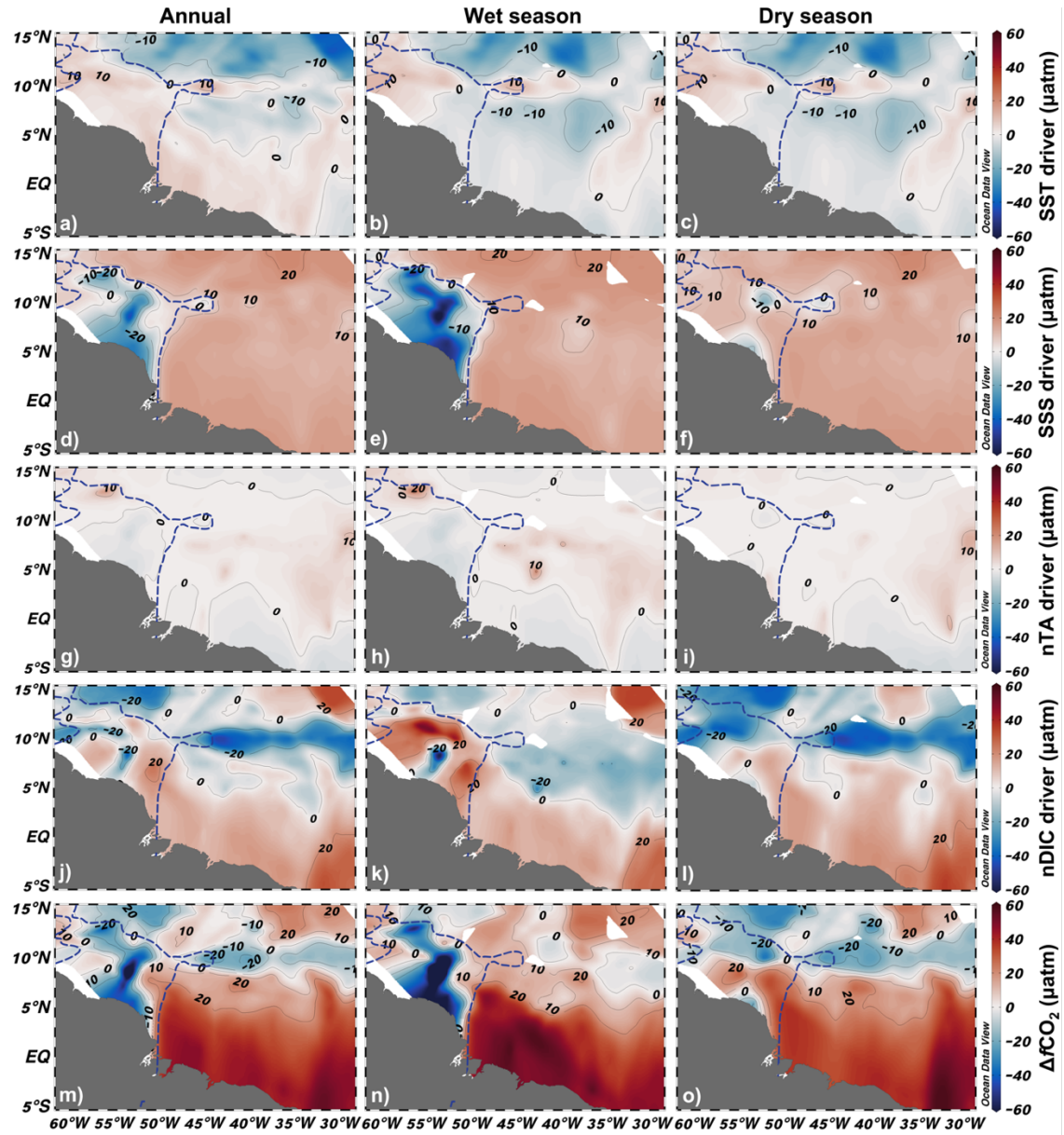


Figure 14. Effects of seasonal and spatial variation of sea surface salinity-normalized total alkalinity (nTA) and dissolved inorganic carbon (nDIC), as well as temperature (SST) and salinity (SSS) on the spatial $f\text{CO}_2$ anomaly ($\Delta f\text{CO}_2$). The spatial variation of each parameter is calculated as the spatial anomalies of the variables. The unit of all drivers is the same as $f\text{CO}_2$ (μatm), and their magnitudes represent their influence on $f\text{CO}_2$ anomaly, positive values indicate that an increase in the parameter led to an increase in $f\text{CO}_2$ and vice versa. The only exception to this is TA because an increase in TA leads to a decrease in $f\text{CO}_2$ and vice versa. The map with the TA and DIC non normalized by SSS and the residue related to other processes that can affect the spatial and seasonal change of $f\text{CO}_2$ anomaly and that were not captured by the calculated parameters is presented in the Supplementary Material.

3.3.3 Drivers of seasonal changes in TA and DIC in the Amazon River plume waters

The TA:DIC ratio for the ARP region indicates that the dilution/evaporation and dissolution/calcification were the main drivers counterbalancing the changes of TA and DIC in the ARP waters (Figure 15a). The distribution of nTA:nDIC (Figure 15b) indicated that other processes occurring at the sea surface are also changing the carbonate chemistry in the study area. During the wet season, calcification/dissolution processes were associated with low chl-a values and photosynthesis/respiration was associated with high chl-a values (Figure 15c) closest to the mouth of the Amazon River (around 6°N). Furthermore, CO₂ release/uptake processes also seem to control nTA and nDIC changes. Moreover, other biogeochemical processes such as nitrification and N₂ fixation may affect mainly nTA during the wet season in the most northwestern portion of ARP (around 12°N). In the dry season, these processes alternate mainly between dissolution/calcification, with greater influence on low values of chl-a (Figure 15d), but also photosynthesis/respiration in waters with higher concentrations of chl-a.

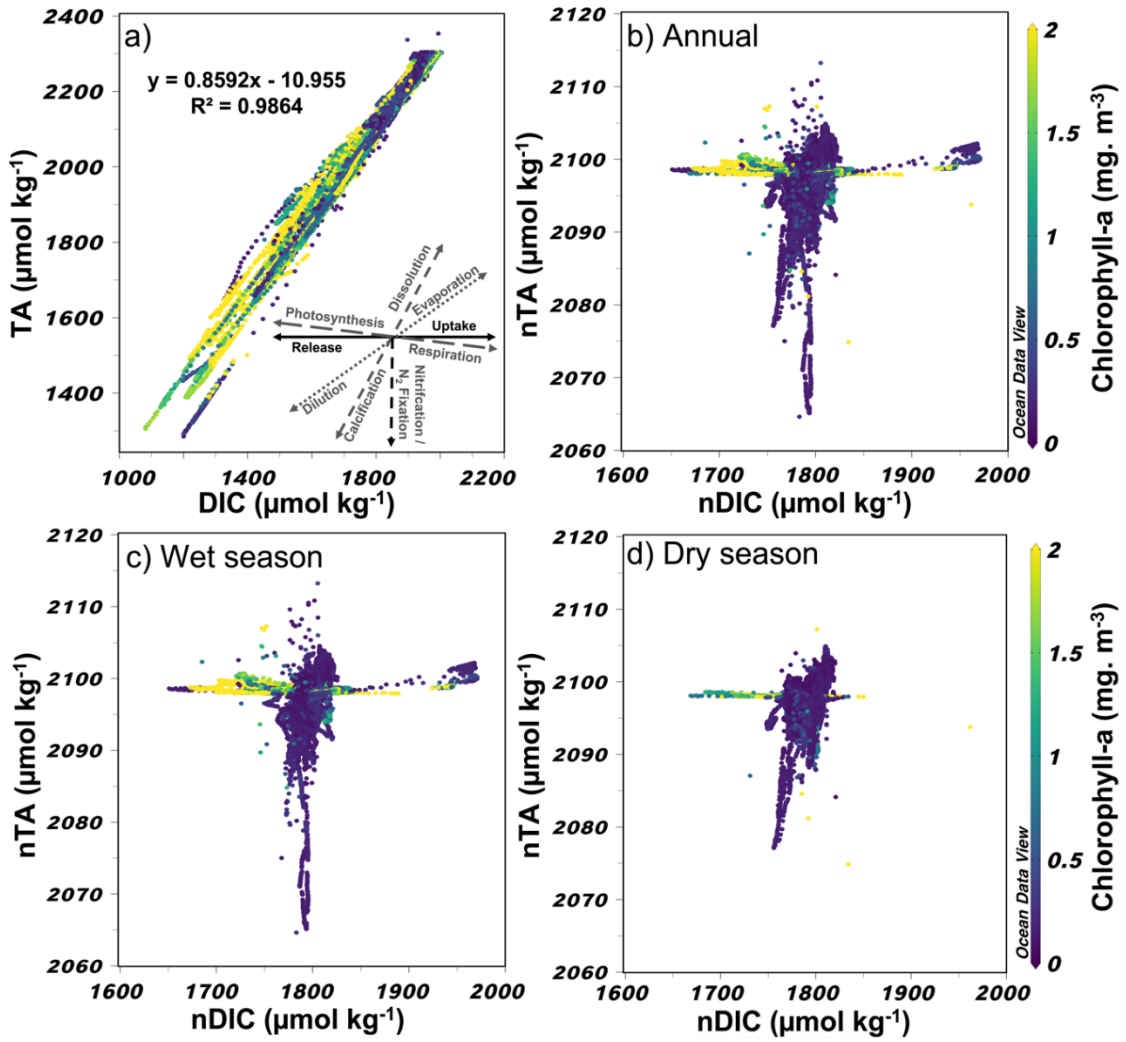


Figure 15. (a) Dispersion diagram of total alkalinity (TA) and total dissolved inorganic carbon (DIC) for the Amazon River Plume waters. In (b) the annual (nTA) and (nDIC) normalized by average SSS for the ARP waters, following Friis *et al.* [2003], (c) the diagram for the wet season and (d) dry season. The arrows represent the TA:DIC ratio (nTA:nDIC) that characterizes the physico-biogeochemical processes that affect these parameters based on Zeebe & Wolf-Gladrow, [2001], Wanninkhof *et al.* [2015], Middelburg *et al.* [2020] and Yao *et al.* [2020] and the colourbar indicates chlorophyll-a concentrations. Such TA:DIC diagram are as follows: 2:1 for calcification/dissolution, 6:5 for dilution/evaporation, $-0.14:1$ for photosynthesis/respiration, whereas only DIC is altered in release/uptake and only TA is altered in nitrification processes.

3.3.4 River-borne, ocean-borne, and ARP-generated CO_2

The seasonal and interannual variability of $[\text{CO}_2]$ in the ARP waters are dominated by ocean-borne $[\text{CO}_2]$ inputs with an annual average of $9.54 \pm 0.82 \mu\text{mol kg}^{-1}$, while the ARP-generated $[\text{CO}_2]$ is mostly consumed with an annual average of $-0.46 \pm 0.57 \mu\text{mol kg}^{-1}$ during the analysed period (Figure 16a). No

significant river-borne $[\text{CO}_2]$ inputs were observed over the years (annual average of $0.01 \pm 0.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$) and throughout the wet ($0.022 \pm 0.005 \mu\text{mol kg}^{-1}$) and dry season ($0.013 \pm 0.007 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

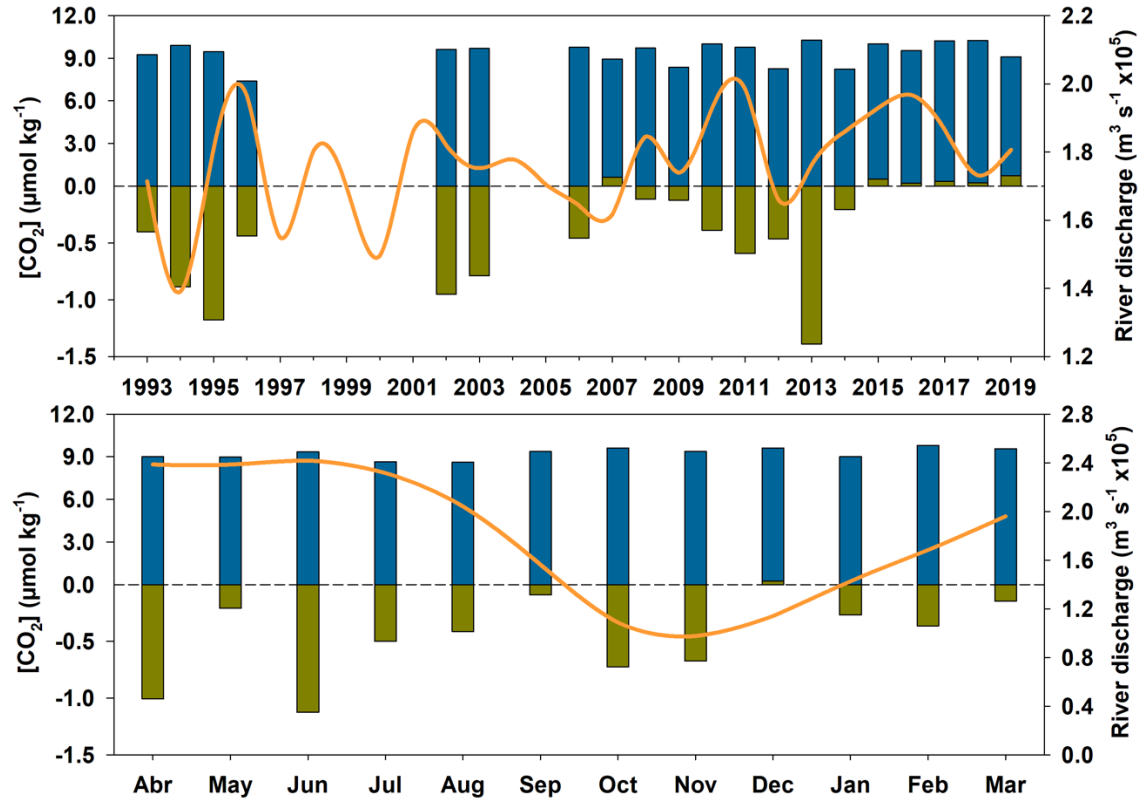


Figure 16. (a) Interannual (1993 to 2019) and (b) seasonal variability surface water CO_2 concentration ($[\text{CO}_2]_{\text{ocean}}$; blue bars and $[\text{CO}_2]_{\text{ARP}}$; green bars) into the ARP waters. When $[\text{CO}_2]_{\text{ARP}}$ is positive, it indicates that the CO_2 is higher than expected by the conservative mixing and it is produced in ARP waters. When $[\text{CO}_2]_{\text{ARP}}$ is negative, it indicates that the CO_2 is lower than expected by the conservative mixing, and the CO_2 is being consumed in the ARP. The orange line represents the monthly discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) of the Amazon River.

The average ocean-borne $[\text{CO}_2]$ and ARP-generated $[\text{CO}_2]$ was significantly ($p < 0.001$) different between the wet and dry seasons. The lowest average ocean-borne $[\text{CO}_2]$ of $9.10 \pm 0.43 \mu\text{mol kg}^{-1}$ was found during the wet season, when the highest ARP-generated $[\text{CO}_2]$ decrease of $-0.52 \pm 0.19 \mu\text{mol kg}^{-1}$ was recorded. Conversely, the highest input of ocean-borne $[\text{CO}_2]$, with an average of $9.60 \pm 0.55 \mu\text{mol kg}^{-1}$, was observed during the dry season and follows the decrease of the Amazon River discharge (Figure 16b), when the

lowest ARP-generated $[\text{CO}_2]$ consumption of $-0.34 \pm 0.73 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ was recorded. The $[\text{CO}_2]$ was mainly consumed in the ARP until 2014 with an average of $-0.66 \pm 0.52 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$. However, the ARP-generated $[\text{CO}_2]$ is predominantly produced within ARP waters from 2015 onwards, with an average of $0.17 \pm 0.20 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$.

3.4 Discussion

The patterns of $f\text{CO}_2$ [Bonou *et al.* 2016; Bruto *et al.* 2017] and sea-air CO_2 exchanges [Mu *et al.* 2021; Monteiro *et al.* 2022] in the WTA have been extensively investigated, but the impact of the ARP on the variability of the carbonate system is poorly understood. Our study illustrates the role of ARP on the climatological spatial distribution of carbonate system parameters in the WTA from 1991 to 2019. The SSS gradient plays a crucial and first order role in determining the spatial distributions of the carbonate system properties over seasonal time scales [Bonou *et al.* 2016]. The freshwater from the Amazon River dilutes the seawater of the WTA to form the ARP [Varona *et al.* 2019; Gouveia *et al.* 2019] during all seasonal periods (Figure. 10d-f). This gradient is strongest during the wet season, when the Amazon River reaches its maximum discharge (June), and this causes the ARP to spread over the maximum extension area during this season [Gouveia *et al.* 2019; Liang *et al.* 2020]. The high Amazon River discharge, combined with intense precipitation in the region during the wet season, causes a reduction in SSS in the WTA by up to 3.7 units, which corresponds to 11% of the average SSS. Hence, the dilution process has a cascade impact on the distribution of CO_2 parameters in the region, mainly on TA, DIC and their carbon species.

The nutrient-rich freshwater from the Amazon River reaching the ARP enhances phytoplankton growth, which further affects the distribution of TA and mainly DIC. This process act combined with calcification/dissolution, as indicated in the TA vs. DIC diagram ([Figure 15b](#)). Such processes are particularly important during the wet season, when the displacement of the ARP causes the reduction of about 10% in TA and DIC over the WTA. Conversely, TA and DIC variations in the non-plume domain seem to reflect more localized short-term changes caused mainly by physical processes associated with surface currents in the region [[Bruto et al. 2017](#); [Monteiro et al. 2022](#)]. However, the lowest TA and DIC recorded in the region around 10°N suggests the influence of the ARP waters, mainly in the dry season, when the NBC retroflects, carrying waters from both the NBC and the ARP eastwards, forming the NECC [[Fonseca et al. 2004](#); [Garzoli et al. 2004](#)].

During the wet season, the $f\text{CO}_2$ decreases considerably in the ARP waters with decreasing SSS [[Bonou et al. 2016](#); [Louchard et al. 2021](#); [Mu et al. 2021](#); [Monteiro et al. 2022](#)]. This $f\text{CO}_2$ drawdown is also driven by the increased CO_2 consumption during phytoplankton growth, due to nutrient-rich waters from the Amazon River [[Smith & Demaster, 1996](#); [da Cunha & Buitenhuis, 2013](#); [Louchard et al. 2021](#)]. This was confirmed observing the pH increases during the wet season ([Figure 11e](#)) and DIC decreases ([Figure 10k](#)), enlightening the influence of biological processes such as photosynthesis and calcification ([Figure 15c](#)). Indeed, the decrease in DIC is primarily due to CO_2 drawdown by phytoplankton growth [[Körtzinger, 2003](#); [Bonou et al. 2016](#); [Lefèvre et al. 2017](#); [Louchard et al. 2021](#)] in ARP waters during the wet season and around 10°N in the non-plume domain in the dry season. During the dry season, $f\text{CO}_2$ increases

in the ARP with increasing SSS, due to the decrease in freshwater from the Amazon River and the intensification of NBC influence [Johns *et al.* 1998; Salisbury *et al.* 2011]. In the non-plume domain, the $f\text{CO}_2$ is modulated by the surface currents present in the region and by the coupled physical and biological processes [Monteiro *et al.* 2022]. To the north, the colder waters from the NEC decreases $f\text{CO}_2$, while further south, the warmer and more saline waters from the NBC increases $f\text{CO}_2$ during both dry and wet seasons.

The production or consumption of $[\text{CO}_2]$ is an indicator of biogeochemical processes that play a crucial role in the transport and transformation of $[\text{CO}_2]$ in high dynamics zones [Yao *et al.* 2020]. Most of the $[\text{CO}_2]$ inputs in the ARP is sourced from the ocean waters (Figure 16a). However, the high inputs of nutrient-rich waters, which support the photosynthesis, enhance $[\text{CO}_2]$ consumption within the ARP during all seasonal periods and throughout years. Interestingly, the average ARP-generated $[\text{CO}_2]$ of $-0.46 \pm 0.57 \mu\text{mol kg}^{-1}$ that is consumed within the ARP is equivalent to about 50% decrease of sea surface $f\text{CO}_2$ (34.5 μatm) expected by the ARP in the WTA (Figure 11a), indicating that the dilution by conservative mixing explains the half of the $f\text{CO}_2$ decrease by the ARP waters. The remaining 50% of $f\text{CO}_2$ decrease by ARP waters is driven by photosynthesis, as most studies have suggested [Bonou *et al.* 2016; Körtzinger, 2003; Lefèvre *et al.* 2017; Louchard *et al.* 2021; Monteiro *et al.* 2022], although the percentage of each of these drivers (dilution and photosynthesis) still need to be better constrained. This is particularly important considering the occurrence of meso- and submesoscales processes within the ARP domain changing the mixture processes [Olivier *et al.* 2022] (e.g., shrink/expansion of the ARP boundary, eddies, meanders and filaments, frontal system displacement or enhanced etc.).

These results are a strong indicator that dilution and photosynthesis are likely to be equally important for the 10% reduction in $f\text{CO}_2$ observed in the WTA, while the feedback effects of physical processes can also alter the biological ones (e.g., phytoplankton succession and group predominance).

From 2015 onwards, the ARP-generated $[\text{CO}_2]$ in the ARP waters has been produced rather than consumed ([Figure 16a](#)). Although it is not clear what caused such change, it may be associated with the amplification of the hydrological cycle and consequent increase in freshwater discharge from the Amazon River [[Liang et al. 2020](#)] or with the increase of $f\text{CO}_2$ in the surrounding waters [[Monteiro et al. 2022](#)]. Indeed, enhanced riverine freshwater input can alter the marine ecosystem in the ARP waters [[Liang et al. 2020](#)], including increased CO_2 from remineralized organic matter from the riverine water [[Bonou et al. 2016](#); [Mu et al. 2023](#)]. However, there is no evidence of significant $f\text{CO}_2$ increase in ARP waters, as has been observed in surrounding waters over the WTA [[Monteiro et al. 2022](#)]. This could be a sign of high resilience of the ARP waters to $f\text{CO}_2$ increase or likely because the ARP time series is shorter and with more gaps than in the non-plume domain, making it difficult to observe a clear increasing trend in $f\text{CO}_2$. In fact, the increasing $f\text{CO}_2$ in the non-plume waters should impact the dynamics of the carbonate system in the ARP and intensify the influence of the ARP waters on the WTA. For example, when we remove the trend of increasing $f\text{CO}_2$ over the WTA through linear regression, the ARP waters decrease the $f\text{CO}_2$ of the WTA by up to 8% during the wet season, as opposed to 10% when the trend is maintained. This means that the increasing $f\text{CO}_2$ over the last 28 years has likely increased by around 2% the impact of ARP waters on $f\text{CO}_2$ in the WTA.

Although the Amazon River was thought to be unsuitable for coral reef development, a significant area of the coral reef has been discovered at its mouth [Moura *et al.* 2016]. The high rate of carbonate sedimentation in the Amazon River mouth is one of the primary processes explaining the existence of these ecosystems in the region [Moura *et al.* 2016; Francini-Filho *et al.* 2018; Neumann-Leitão *et al.* 2018]. The effects of photosynthesis and dissolution/calcification are crucial for the balance of carbonates in seawater and for the maintenance of coral reefs in tropical regions [Albright *et al.* 2015]. The photosynthesis process removes $[\text{CO}_2]$ from the sea surface, increasing $[\text{CO}_3^{2-}]$, while calcification removes $[\text{CO}_3^{2-}]$ and releases $[\text{CO}_2]$ into the seawater [Gattuso & Buddemeier, 2000]. The $[\text{CO}_3^{2-}]$ increase (Figure 12d) was associated with a decrease in $[\text{CO}_2]$ (Figure 12g) at around 10°N , where the ARP waters significantly influence the NECC. The increase in ΩCa and ΩAr followed by an increase in $[\text{CO}_3^{2-}]$ suggest that processes such as photosynthesis and precipitation of carbonates are occurring. However, instead of the expected increase due to calcification [Gattuso & Buddemeier, 2000] the $[\text{CO}_2]$ decrease. This indicates that the $[\text{CO}_2]$ reduction by photosynthesis outweighs the $[\text{CO}_2]$ increase by CaCO_3 precipitation. Hence, our results suggest the coexistence of both calcification/dissolution and photosynthesis processes controlling the carbonate system in this region, but further studies are needed to decouple the process from each other.

The ability of seawater to resist changes in its acid-base properties in response to a disturbance in DIC caused by CO_2 uptake, or other processes, is crucial when considering the effects of ocean acidification [Egleston *et al.* 2010; Cai *et al.* 2020]. A lower Revelle Factor indicates greater buffer capacity and

lower sensitivity of seawater $f\text{CO}_2$ to changes in DIC. The least buffered waters were found in the ARP during the wet season (Figure 12I). In general, the Revelle Factor was lower in the ARP waters and higher in the non-plume domain, except for the region around 10°N (Figure 12J-I). In other words, the change in $f\text{CO}_2$, pH and ΩCa and ΩCa per unit increase in DIC is likely to be greater in non-plume domain than in ARP waters. A recent study showed an increasing trend of DIC in NBC waters and $f\text{CO}_2$ in the non-plume domain from 1991 to 2019, although no trends was found in ARP waters [Monteiro *et al.* 2022]. This can be explained by the relatively lower buffering factor of ARP waters, although in the wet season they can be highly sensitive to DIC changes (Figure 12I), likely due to the strong atmospheric CO_2 sink [Monteiro *et al.* 2022]. The spatial patterns of the Revelle Factor are similar to $[\text{CO}_2]$ and inversely correlated with $[\text{CO}_3^{2-}]$ and ΩCa and ΩAr , supporting the notion that $[\text{CO}_3^{2-}]$ concentration plays a critical role in the ability to resist acidification due to the addition of anthropogenic or respiratory CO_2 [Cai *et al.* 2020]. This effect is most pronounced at 10°N in non-plume domain, where an increase in $[\text{CO}_3^{2-}]$ occurs due to photosynthesis.

Several studies have shown that nitrogen is a primary productivity-limiting macronutrient in ARP waters [Weber *et al.* 2017; Gomes *et al.* 2018; Louchard *et al.* 2023]. The nitrogen limitation impacts biological processes associated with primary productivity, consequently affecting the carbonate system, especially pH, TA and DIC. Some studies already associate the reduction of nitrate in the ARP with a decrease in primary productivity, and therefore a decrease of CO_2 drawdown [Subramaniam *et al.* 2008]. On the other hand, the high input of macronutrients such as phosphate and silicate seem to be the main drivers for the significant increase in diatom-diazotrophic assemblages, a crucial association

of bacteria and diatoms in the region for atmospheric N_2 fixation, supporting primary production in the ARP waters during the wet season [Stukel *et al.* 2014; Weber *et al.* 2016; Louchard *et al.* 2021; Louchard *et al.* 2023]. Indeed, the TA drawdown (Figure 15b) suggests the effect of N_2 fixation and nitrification during the wet season mainly in the northwest portion of the ARP. This is also evidenced by the increase in pH both in the ARP and in the region around $10^\circ N$ because the pH increase has already been associated with N_2 fixation [Wolf-Gladrow *et al.* 2007]. Therefore, N_2 fixation and nitrification could be considered a relevant metabolic pathway in this system and further studies are needed to investigate both N_2 fixation and nitrification processes controlling the carbonate system in the WTA, as well as the effect of organic alkalinity from the Amazon River waters. Actually, organic alkalinity has been emerged as a global challenge in studies examining the carbonate system in coastal regions [Kerr *et al.* 2021; Woosley & Moon, 2023] and a shared limitation encountered in various studies conducted in the WTA [e.g., Bonou *et al.* 2016; Araujo *et al.* 2017; Lefèvre *et al.* 2017; Araujo *et al.* 2018; Mu *et al.* 2021; Monteiro *et al.* 2022].

The decrease in fCO_2 and DIC during the wet season over the WTA can also be partially explained by the influence of meteoceanographic processes such as the ITCZ. During the wet season ITCZ intensifies, favoring the intensification of trade winds and the increase in precipitation [Varona *et al.* 2019; Piñango *et al.* 2023; Ibánhez *et al.* 2022]. This change significantly affects the SSS and, consequently, the chemistry of the carbonate system in the region [Bonou *et al.* 2016; Ibánhez *et al.* 2022]. Additionally, the wet dust deposition driven by ITCZ seems to be the primary production fuel in the Tropical Atlantic Ocean, leading to an increase in chl-a [Piñango *et al.* 2023] and hence a

significant CO₂ drawdown [Ibáñez *et al.* 2022]. Indeed, during the wet season, when the ITCZ is intensified in the region, the SSS, *f*CO₂ and DIC decrease were associated with an increase in pH and chl-a (Figure 9), mainly in the ARP waters and under the NECC domain around 10 °N.

We demonstrated that the ARP waters plays a crucial role in the spatial distribution of the carbonate system in the WTA. In the wet season, this role is further enhanced due to freshwater dilution provided by Amazon River discharge and precipitation by the seasonal ITCZ migration (Figure 17a). Although the high inputs of particulate matter inhibit the photosynthesis in ARP due to increased water turbidity [Gouveia *et al.* 2019], the ARP seems to be a high favorable region for the phytoplankton growth due to the high input of nutrient-rich waters and N₂ fixation that support the primary productivity.

Additionally, the intense [CO₃²⁻] decrease during the calcification process contributes to the decrease in DIC and TA in ARP during this period. However, during the dry season, the ARP area decreases due to the lower Amazon River discharge and the intensification of NBC seems to have the greatest impact on the carbonate chemistry. The processes of dilution and photosynthesis are weakened in ARP and are restricted only to the ARP core (Figure 17b). Nevertheless, due to NBC intensification and subsequent retroflexion during this period, the waters from the ARP are transported to the eastern portion of the WTA, impacting most of SSS, pH and DIC in the non-plume domain.

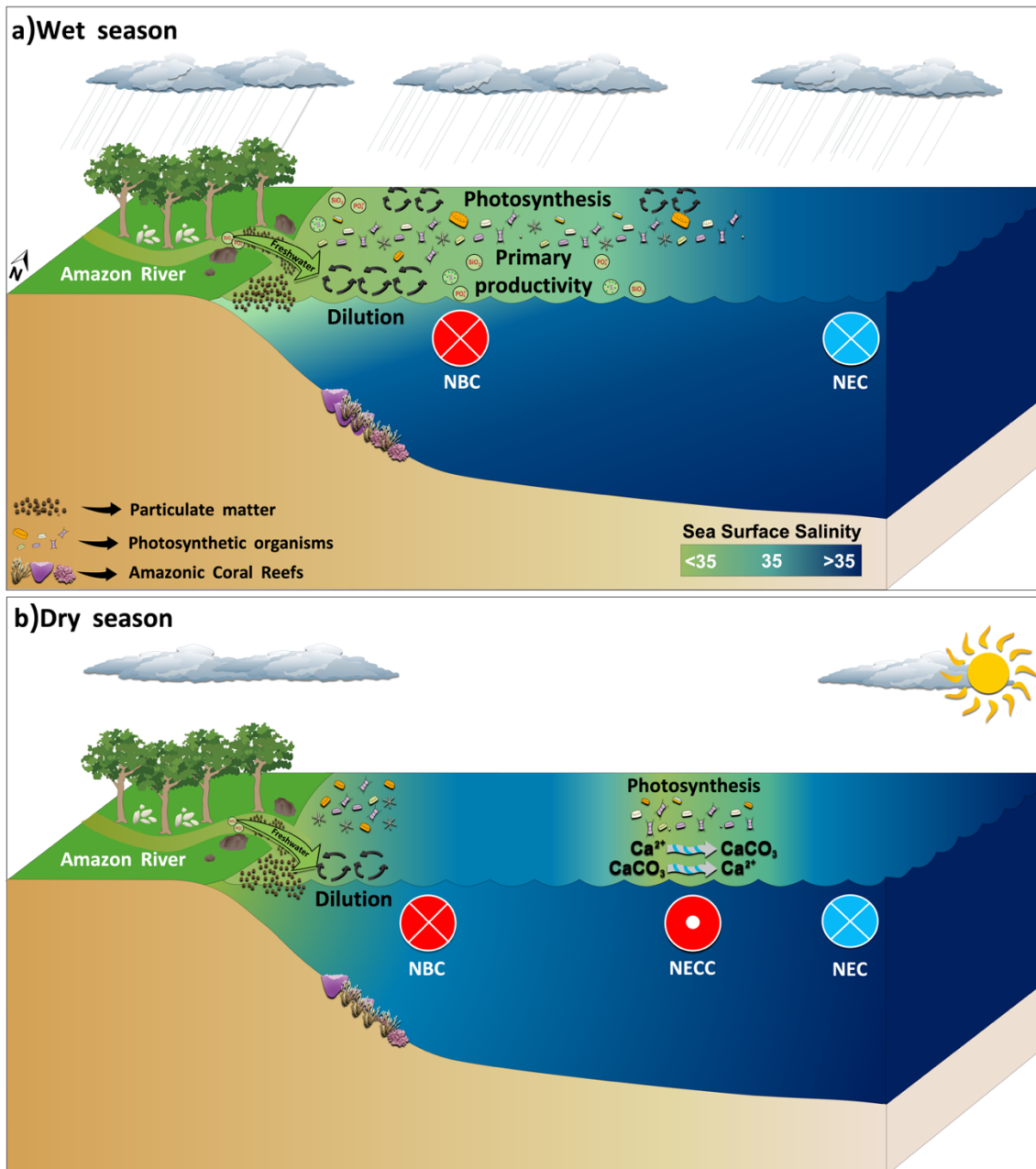


Figure 17. Conceptual schemes of the processes controlling the variability of the carbonate system in the WTA. In (a) wet season, the high input of nutrient-enriched freshwater from the Amazon River dilutes the carbonate system parameters in the ARP and supports phytoplankton growth. In the non-plume region, carbonate system variability is driven by surface currents such as the NBC further south with warmer, saline waters increasing $f\text{CO}_2$. Further north, the NEC, with colder, more saline waters, lowers $f\text{CO}_2$ and raises pH. In (b) dry season, the ARP area decreases, the NBC retroflection spreads the waters of the Amazon River eastwards, forming the North Equatorial Countercurrent (NECC). Calcification and dissolution are accentuated towards the ARP, which together with photosynthesis increases carbonate $[\text{CO}_3^{2-}]$ concentrations, enhancing the precipitation of calcite and aragonite. Furthermore, in the non-plume region, there is an increase in pH, TA and DIC, inversely to a decrease in $f\text{CO}_2$.

3.5 Conclusions

The ARP waters plays a crucial role in driving the spatial and seasonal changes of the carbonate system properties in the WTA. Such waters decrease $f\text{CO}_2$, TA and DIC by approximately 10% in the WTA in the wet season, triggering other biogeochemical processes. The changes on the carbonate system properties are caused by a combination of physical (associated to the mixing of riverine waters with seawater) and biological processes (mainly correlated to increased photosynthesis) that contribute to an enhanced primary productivity in the ARP waters. The coupled processes unlock the improvement of several biogeochemical processes that also regulate the carbonate system in the region, including CaCO_3 dissolution and mainly the calcification, considering the decrease of $[\text{CO}_3^{2-}]$ in the same magnitude of SSS, N_2 fixation and nitrification, and sea-air CO_2 exchanges. Most of the $[\text{CO}_2]$ inputs in the ARP is sourced from the ocean waters. However, the ARP-generated $[\text{CO}_2]$ that is consumed within the ARP is equivalent to about 50% decrease of sea surface $f\text{CO}_2$ ($34.5\mu\text{atm}$) expected by the ARP in the WTA, indicating that the dilution by conservative mixing explains the half of the $f\text{CO}_2$ decrease by the ARP waters. The remaining 50% of $f\text{CO}_2$ decrease by ARP waters is driven by photosynthesis. Additionally, the low Revelle Factor found in the ARP waters indicates that this region plays a critical role in the ability to resist acidification due to anthropogenic or respiratory CO_2 addition. These processes still require further investigation on shorter time and space scales to better characterize their influence on TA and DIC and, consequently, on $f\text{CO}_2$ and pH. Our results shed light on the impact of ARP waters on the distribution of the carbonate system in an important region of the

Tropical Atlantic. Furthermore, these findings reveal the importance of including this region in biogeochemical models and global climatologies.

APÊNDICE I

Este apêndice contém as seguintes figuras mencionadas no capítulo III: Fig. III-S1; Fig. III-S2; Fig. III-S3.

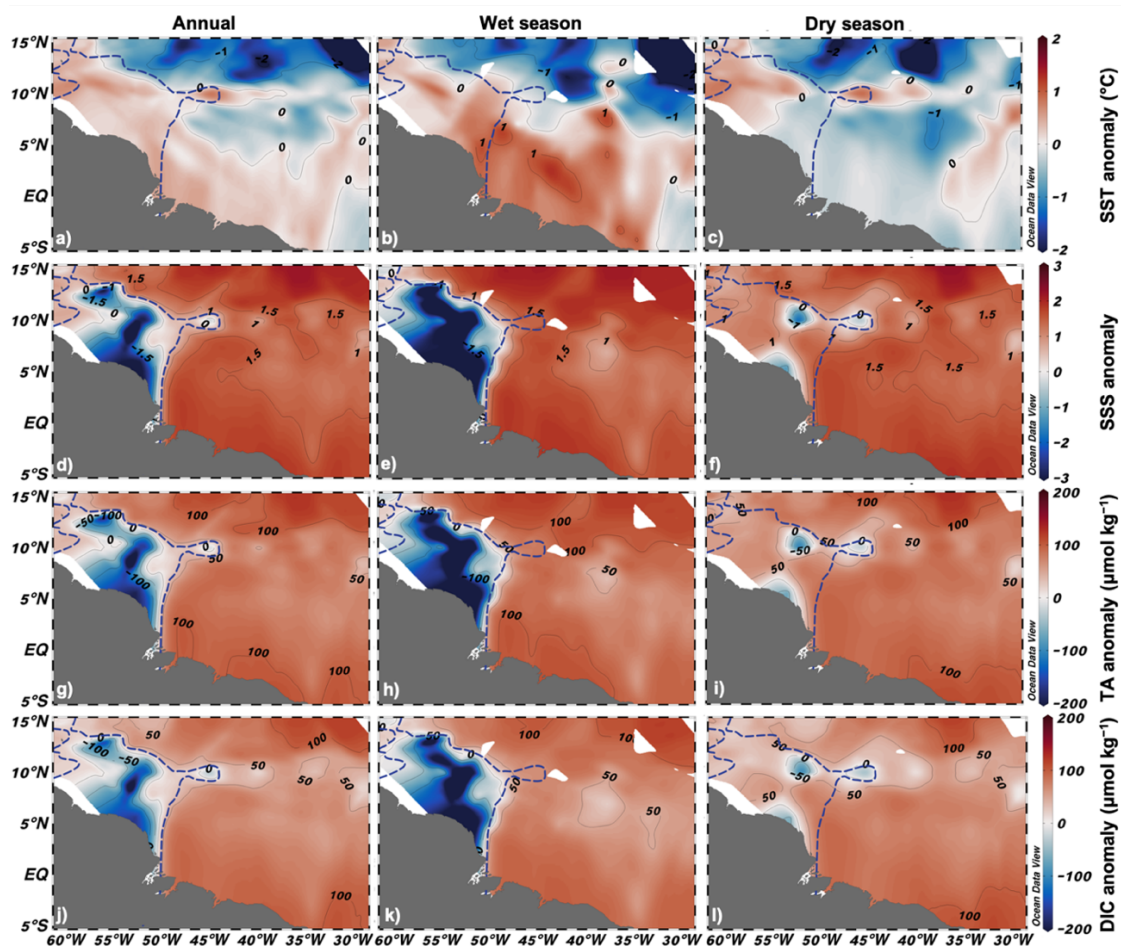


Figure III-S1. Spatial distribution anomaly of (a-c) sea surface temperature (SST), (d-f) salinity (SSS), (g-i) Total Alkalinity (TA) and (j-l) Dissolved Inorganic carbon (DIC) in the Western Tropical Atlantic for the annual average, the wet season (Apr-Sep) and the dry season (Oct-Mar) from 1991 to 2019. The blue isoline corresponds to surface salinity equal to 35, which we use as thresholds to define the waters of the ARP. The anomaly of each parameter was calculated as the difference between the annual average of the WTA and the value for each point.

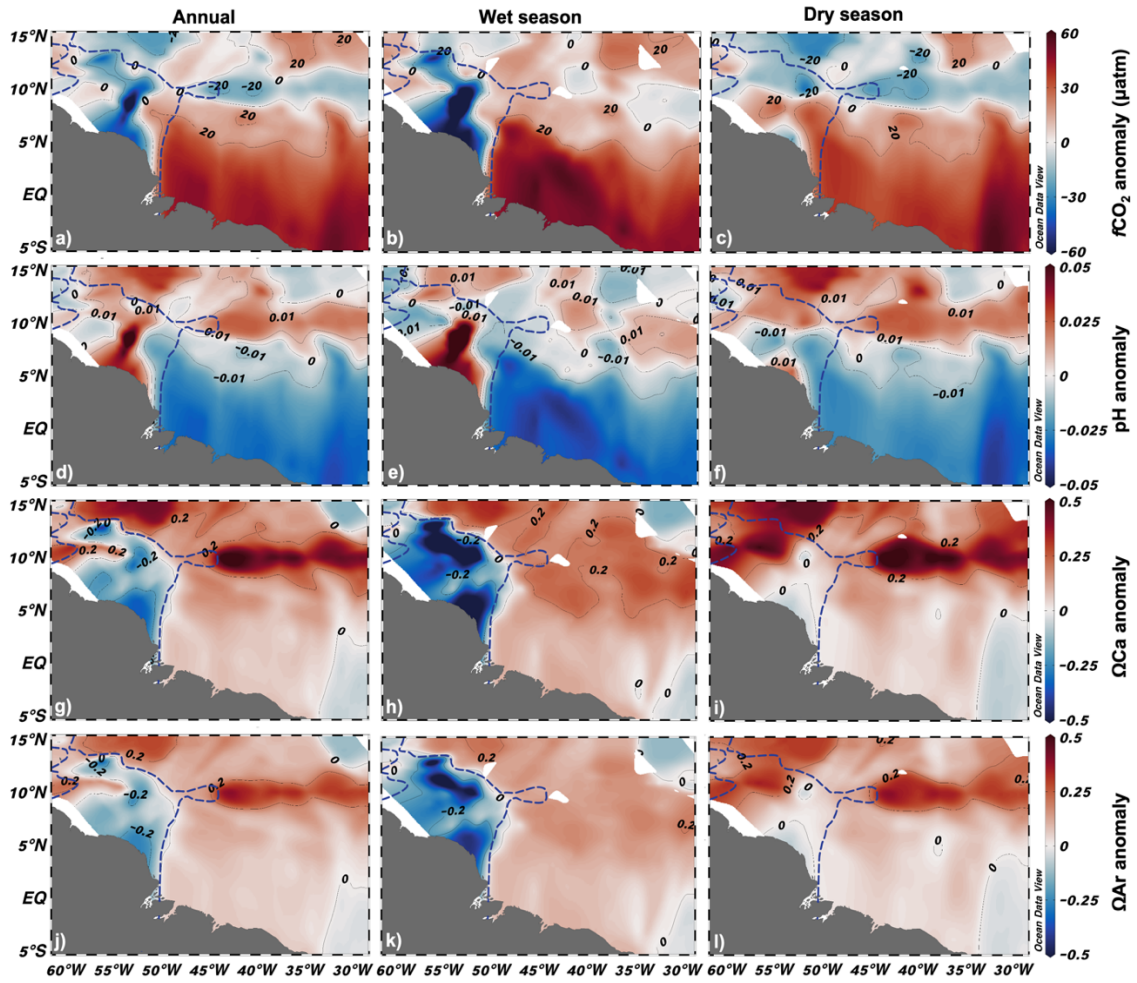


Figure III-S2. Spatial distribution anomaly of (a-c) CO_2 fugacity ($f\text{CO}_2$), (d-f) Hydrogen potential (pH), (g-i) Ω Aragonite (ΩAr) and (j-l) Ω Calcite (ΩCa) in the Western Tropical Atlantic for the annual average, the wet season (Apr-Sep) and the dry season (Oct-Mar) from 1991 to 2019. The blue isoline corresponds to surface salinity equal to 35, which we use as thresholds to define the waters of the ARP. The anomaly of each parameter was calculated as the difference between the annual average of the WTA and the value for each point.

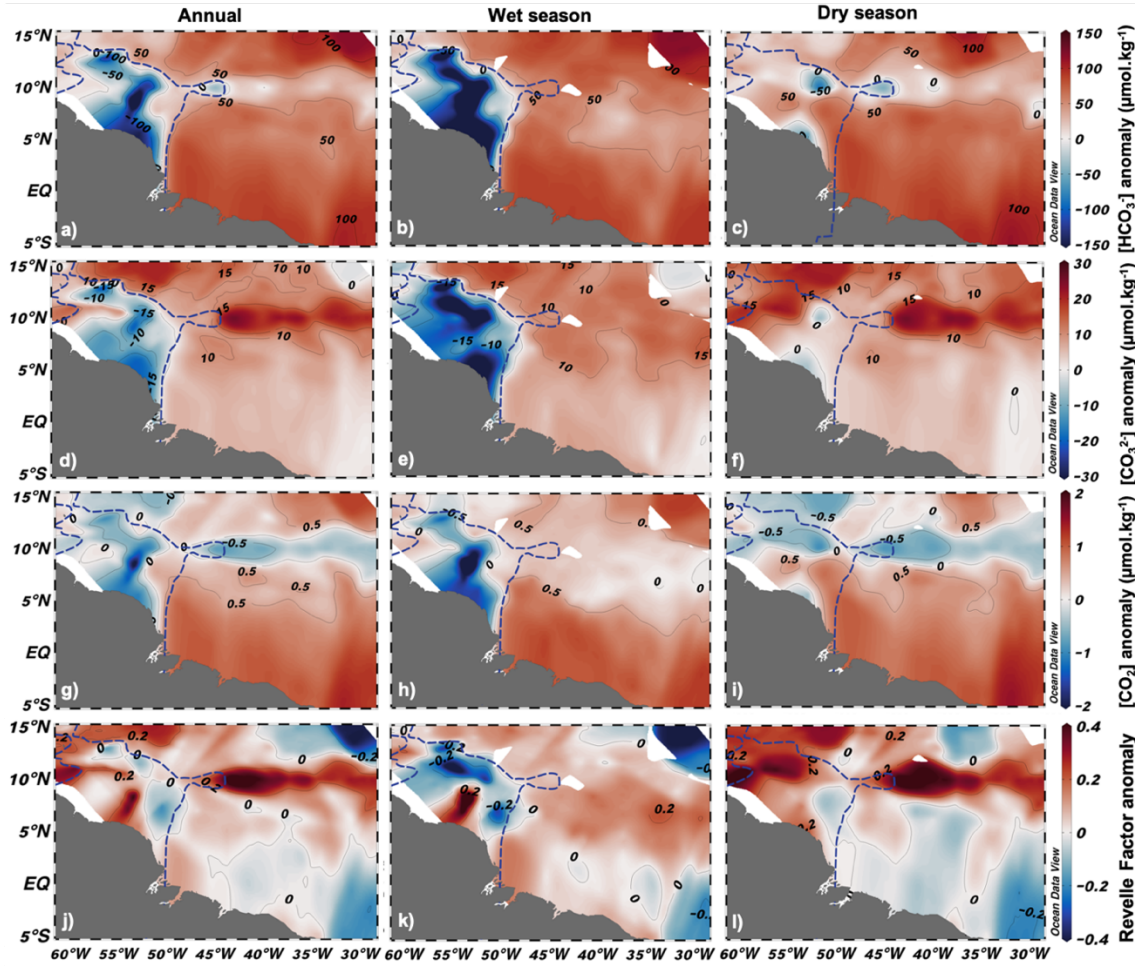


Figure III-S3. Spatial distribution anomaly of (a-c) sea surface bicarbonate [HCO_3^-], (d-f) carbonate [CO_3^{2-}], (g-i) carbon dioxide [CO_2] and (j-l) Revelle Factor in the Western Tropical Atlantic for the annual average, the wet season (Apr-Sep) and the dry season (Oct-Mar) from 1991 to 2019. The blue isoline corresponds to surface salinity equal to 35, which we use as thresholds to define the waters of the ARP. The anomaly of each parameter was calculated as the difference between the annual average of the WTA and the value for each point.

Capítulo IV: Síntese dos Resultados e Conclusões

Os padrões de $f\text{CO}_2$ e trocas de CO_2 na interface ar-mar no WTA foram extensivamente investigados por estudos anteriores, mas o impacto do ARP na variabilidade do sistema carbonato ainda permanecia pouco compreendido. Assim, esta dissertação avança no entendimento do papel da ARP na distribuição espacial climatológica dos parâmetros do sistema carbonato no WTA das últimas 3 décadas (1991 a 2019). A ARP é uma região chave e crucial na condução das mudanças espaciais e sazonais do sistema carbonato no WTA. As águas da ARP contribuem para a diminuição dos níveis dos parâmetros do sistema carbonato tais como a $f\text{CO}_2$, a TA, o DIC, os íons $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$, a $[\text{CO}_2]$, e os Ω_{Ar} e Ω_{Ca} em aproximadamente 10% no WTA. As alterações nas propriedades do sistema carbonato são causadas por uma combinação de processos físicos (associados à mistura de água do rio com água do mar) e biológicos (principalmente relacionados com o aumento da fotossíntese) que contribuem para uma maior produtividade primária nas águas ARP.

O gradiente da SSS desempenha um papel crucial e de primeira ordem na determinação das distribuições espaciais das propriedades do sistema carbonato ao longo de escalas de tempo sazonais. Esse gradiente é mais pronunciado durante o período chuvoso, quando a influência das águas do rio Amazonas é maior. Isso resulta em uma marcante redução de TA e DIC, associada à uma maior diminuição de $f\text{CO}_2$ na ARP. O decréscimo de TA ocorre devido à diluição da água do mar pelas águas da ARP, onde há intensa remineralização de matéria orgânica proveniente do rio Amazonas. Curiosamente, isso deveria levar a um aumento do DIC. Tanto a diminuição da TA quanto o aumento do DIC causariam um aumento da $f\text{CO}_2$. No entanto, é interessante notar que foi observada uma redução líquida de DIC e de $f\text{CO}_2$ na ARP durante o período chuvoso. Esses resultados indicam que a fotossíntese desempenha um papel fundamental na redução da $f\text{CO}_2$ nas águas da ARP. Em resumo, o gradiente da SSS, juntamente com os processos de diluição, remineralização e atividade fotossintética, atuam em conjunto para moldar as variações sazonais das propriedades do sistema carbonato na região.

Por outro lado, as concentrações elevadas de nutrientes, combinadas com uma alta estabilidade nos primeiros metros associada à baixa SSS, propiciam condições favoráveis para o crescimento do fitoplâncton. Especialmente, as assembleias de diatomáceas diazotróficas se destacam, pois são altamente eficientes na fixação de N_2 atmosférico, desempenhando um papel crucial no suporte à produção primária nas águas da ARP, especialmente durante a estação chuvosa. De fato, a redução da $n\text{TA}$ sugere o efeito da fixação/nitrificação durante o período chuvoso, principalmente na porção

noroeste da ARP. Isso também é corroborado pelo aumento do pH, frequentemente associado à fixação de N_2 observado em outros estudos.

Além disso, elevados aportes de águas ricas em nutrientes, que sustentam a fotossíntese, amplificam a absorção de $[CO_2]$ no ARP durante todos os períodos sazonais e ao longo dos anos. Curiosamente, o $[CO_2]$ consumido dentro do ARP corresponde a uma redução aproximada de 50% na fCO_2 da superfície do mar ($34,5 \mu atm$) esperada pela ARP no WTA. Isso indica que a metade da diminuição da fCO_2 pelas águas da ARP é explicada por processos de diluição via mistura conservativa. Os 50% restantes do decréscimo na fCO_2 na ARP são impulsionados pela fotossíntese, como sugerido na maioria dos estudos, embora a variabilidade temporal na contribuição de cada um destes fatores (diluição e fotossíntese) necessite de maior refinamento. Esse cenário ganha maior relevância, especialmente considerando a ocorrência de processos de meso e submesoescalas no domínio da ARP, que podem alterar os processos de mistura. Estes resultados constituem um forte indicativo de que tanto a diluição quanto a fotossíntese desempenham papéis igualmente importantes na redução de 10% na fCO_2 observada no WTA. Além disso, é importante reconhecer que os efeitos de retroalimentação dos processos físicos também podem alterar a dinâmica biológica, incluindo a sucessão do fitoplâncton e os grupos dominantes.

Esses processos demandam uma investigação mais aprofundada em escalas de tempo e espaço mais reduzidas, a fim de caracterizar de maneira mais precisa sua influência sobre as variações de TA e DIC e, por conseguinte, sobre as flutuações de fCO_2 e pH. Nossos resultados lançam luz sobre o impacto das águas da ARP na distribuição do sistema carbonato em uma região de

grande relevância no Atlântico Tropical. Adicionalmente, estas descobertas sublinham a importância de incluir esta região em modelos biogeoquímicos e em análises climatológicas de abrangência global. A disponibilidade de dados em plataformas de acesso público, como o SOCAT e o GLODAP, exerce um papel essencial para na aprimoração da nossa compreensão dos processos oceanográficos em diversas regiões oceânicas. Com isso, poderemos aprofundar e avançar no entendimento dos processos biogeoquímicos sob uma perspectiva verdadeiramente interdisciplinar.

AGRADECIMENTOS GERAIS

This study contributes to the activities of the Brazilian Ocean Acidification Network (BrOA; www.broa.furg.br) and the CARBON Team (www.carbon-team.furg.br). M.B. received a MSc. grant no. 88887.655979/2021-00 from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES). R.K. received a researcher grant no. 309978/2021-1 from National Council for Scientific and Technological Development (CNPq). We acknowledge the resources provided by CAPES to support the Graduate Program in Oceanology and free access to many scientific journals through *Periódicos* CAPES. We appreciate the availability of high-quality data from the SOCAT (<https://www.socat.info/>) and GLODAP (<https://www.glodap.info/>). Special thanks to the scientists Dorothee Bakker, Wanninkhof, R.; Lefèvre, N.; Pierrot, D.; Ritschel, M.; González-Dávila, M.; Santana-Casiano, J. M.; Goyet, C.; Gutekunst, S.; Ríos, A. F.; Schuster, U.; Tanhua, T.; Wallace, D. and Diverrès, D., who have made the invaluable surface ocean $f\text{CO}_2$ measurements publicly available via the SOCAT dataset. R. Wanninkhof and Andrés Pinãngo provided valuable comments on the draft manuscript and help on analysing satellite chlorophyll data, respectively.

Capítulo V: Referências Bibliográficas

Abril G, Martinez J-M, Artigas LF, Moreira-Turcq P, Benedetti MF, Vidal L et al (2014) Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature* 505:395–398. <https://doi.org/10.1038/nature12797>

Albright, R., Benthuyssen, J., Cantin, N., Caldeira, K., & Anthony, K. (2015). Coral reef metabolism and carbon chemistry dynamics of a coral reef flat. *Geophysical Research Letters*, 42(10), 3980-3988. <https://doi.org/10.1002/2015GL063488>.

Araujo, M., Noriega, C., Hounsou-Gbo, G. A., Velede, D., Araujo, J., Bruto, L., et al. (2017). A synoptic assessment of the amazon river-ocean continuum during boreal autumn: From physics to plankton communities and carbon flux. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1358. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01358>.

Araujo, M., Noriega, C., Medeiros, C., Lefèvre, N., Ibánhez, J. S. P., Montes, M. F., et al. (2018). On the variability in the CO₂ system and waterproductivity in the western tropical Atlantic off North and Northeast Brazil. *Journal of Marine Systems*, 1, 62–77. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2018.09.008>.

Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Landa, C. S., Metzl, N., O'brien, K. M., Olsen, A., et al. (2016). A multi-decade record of high quality fCO₂ data in version 3 of the surface ocean CO₂ atlas (SOCAT). *Earth System Science Data*, 8(2), 383–413. <https://doi.org/10.5194/essd-8-383-2016>.

Bates, N. R., Best, M. H. P., Neely, K., Garley, R., Dickson, A. G., and Johnson, R. J. (2012) Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences*, 9, (7), 2509–2522. <https://doi.org/10.5194/bg-9-2509-2012>.

- Bonou, F. K., Noriega, C., Lefèvre, N., & Araujo, M. (2016). Distribution of CO₂ parameters in the western tropical Atlantic Ocean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 73, 47–60. <https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2015.12.001>.
- Borges, A. V., Gypensb, N. (2010). Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than ocean acidification. *Limnology and Oceanography*, 55 (1), 346-353. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.1.0346>.
- Broecker, W. S., & Peng, T. H. (1982). Tracers in the Sea (Vol. 690). Palisades, New York: Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Bruto, L., Araujo, M., Noriega, C., Veleda, D., & Lefèvre, N. (2017). Variability of CO₂ fugacity at the western edge of the tropical Atlantic Ocean from the 8°N to 38°W PIRATA buoy. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 78, 12017–12113. <https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2017.01.003>.
- Bueno, L. F., Costa, V. S., Mill, G. N., & Paiva, A. M. (2022). Volume and Heat Transports by North Brazil Current Rings. *Frontiers in Marine Science*, 9, 831098. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.831098>.
- Cai, W. J., Hu, X., Huang, W. J., Jiang, L. Q., Wang, Y., Peng, T. H., & Zhang, X. (2010). Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 115(C8). <https://doi.org/10.1029/2009JC005482>.
- Cai, W. J., Xu, Y. Y., Feely, R. A., Wanninkhof, R., Jönsson, B., Alin, S. R., ... & Gledhill, D. K. (2020). Controls on surface water carbonate chemistry along North American ocean margins. *Nature communications*, 11(1), 2691. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16530-z>.
- Carter, B. R., Feely, R. A., Williams, N. L., Dickson, A. G., Fong, M. B., & Takeshita, Y. (2018). Updated methods for global locally interpolated estimation of alkalinity, pH, and nitrate. *Limnology and Oceanography: Methods*, 16(2), 119–131. <https://doi.org/10.1002/lom3.10232>.
- Coles, V. J., Brooks, M. T., Hopkins, J., Stukel, M. R., Yager, P. L., & Hood, R. R. (2013). The pathways and properties of the Amazon River plume in the tropical North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(12), 6894–6913. <https://doi.org/10.1002/2013JC008981>.
- Cooley, S. R., Coles, V. J., Subramaniam, A., & Yager, P. L. (2007). Seasonal variations in the Amazon plume-related atmospheric carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(3), 1–15. <https://doi.org/10.1029/2006GB002831>.
- Cooley, S. R., & Yager, P. L. (2006). Physical and biological contributions to the western tropical North Atlantic Ocean carbon sink formed by the Amazon River plume. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(C8). <https://doi.org/10.1029/2005JC002954>.
- Cotovicz Jr, L. C., Chielle, R., & Marins, R. V. (2020). Air-sea CO₂ flux in an equatorial continental shelf dominated by coral reefs (Southwestern Atlantic

Ocean). Continental Shelf Research, 204, 104175.
<https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104175>.

Da Cunha, L. C., & Buitenhuis, E. T. (2013). Riverine influence on the tropical Atlantic Ocean biogeochemistry. *Biogeosciences*, 10(10), 6357–6373.
<https://doi.org/10.5194/bg-10-6357-2013>.

Dai, A., & Trenberth, K. E. (2002). Estimates of freshwater discharge from continents: Latitudinal and seasonal variations. *Journal of Hydrometeorology*, 3(6), 660–687.
[https://doi.org/10.1175/1525-7541\(2002\)003<0660:EOFDFC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1525-7541(2002)003<0660:EOFDFC>2.0.CO;2).

Del Vecchio, R., & Subramaniam, A. (2004). Influence of the Amazon River on the surface optical properties of the western tropical North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C11).
<https://doi.org/10.1029/2004JC002503>.

Dickson, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(6), 609-623.
[https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90121-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90121-7).

Dickson, A. G. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochimica et cosmochimica acta*, 48(11), 2299-2308.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90225-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90225-4).

Dickson, A. G. (1990). Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- - In synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 22(2), 113–127. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90074-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90074-Z).

Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007). Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. *North Pacific Marine Science Organization*.
<http://dx.doi.org/10.25607/OBP-1342>.

Dickson, A. G. (2010). The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*, 1, 17-40.

Egleston, E. S., Sabine, C. L., & Morel, F. M. (2010). Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1).
<https://doi.org/10.1029/2008GB003407>.

Feely, R. A., Alin, S. R., Newton, J., Sabine, C. L., Warner, M., Devol, A., Krembs, C., Maloy, C. (2010). The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 88(4), 442-449.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.05.004>.

Francini-Filho, R., Asp, N. E., Siegle, E., Hocevar, J., Lowyck, K., D'Avila, N., et al. (2018). Perspectives on the great amazon reef: Extension, biodiversity, and

threats. *Frontiers in Marine Science*, 5, 142. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00142>.

Fratantoni, D. M., Johns, W. E., & Townsend, T. L. (1995). Rings of the North Brazil Current: Their structure and behavior inferred from observations and a numerical simulation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C6), 10633-10654. <https://doi.org/10.1029/95JC00925>.

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., Le Quéré, C., et al. (2022). Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14, 4811–4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>.

Friis, K., Körtzinger, A., & Wallace, D. W. R. (2003). The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. *Geophysical Research Letters*, 30(2), 1085. <https://doi.org/10.1029/2002GL015898>.

Fonseca, C. A., Campos, E., Goni, G. J., & Johns, W. E. (2004). Investigation of the North Brazil current retroflexion and north equatorial counter-current variability. *Geophysical Research Letters*, 31(21), 1–5. <https://doi.org/10.1029/2004GL020054>.

Garzoli, S. L., & Katz, E. J. (1983). The forced annual reversal of the Atlantic North Equatorial Countercurrent. *Journal of Physical Oceanography*, 13(11), 2082-2090. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1983\)013<2082:TFAROT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1983)013<2082:TFAROT>2.0.CO;2).

Garzoli, S. L., Field, A., Johns, W. E., & Yao, Q. (2004). North Brazil current retroflexion and transports. *Journal of Geophysical Research*, 109(C1), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2003JC001775>.

Gattuso, J. P., & Buddemeier, R. W. (2000). Calcification and CO₂. *Nature*, 407(6802), 311-313. <https://doi.org/10.1038/35030280>.

Goes, J. I., do Rosario Gomes, H., Chekalyuk, A. M., Carpenter, E. J., Montoya, J. P., Coles, V. J., ... & Hafez, M. A. (2014). Influence of the Amazon River discharge on the biogeography of phytoplankton communities in the western tropical north Atlantic. *Progress in Oceanography*, 120, 29-40. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.07.010>.

Gomes, H. D. R., Xu, Q., Ishizaka, J., Carpenter, E. J., Yager, P. L., & Goes, J. I. (2018). The influence of riverine nutrients in niche partitioning of phytoplankton communities—a contrast between the Amazon River Plume and the ChangJiang (Yangtze) River diluted water of the East China Sea. *Frontiers in Marine Science*, 5, 343. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00343>.

Gouveia, N. A., Gherardi, D. F. M., & Aragão, L. E. O. C. (2019). The role of the Amazon River plume on the intensification of the hydrological cycle. *Geophysical Research Letters*, 46(21), 12221-12229. <https://doi.org/10.1029/2019GL084302>.

Hellweger, F., & Gordon, A. (2002). Tracing Amazon River water into the Caribbean Sea. *Journal of Marine Research*, 60(4), 537–549. <https://doi.org/10.1357/002224002762324202>.

- Hoppe, C. J. M., Langer, G., Rokitta, S. D., Wolf-Gladrow, D. A., & Rost, B. (2012). Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies. *Biogeosciences*, 9(7), 2401-2405. <https://doi.org/10.5194/bg-9-2401-2012>.
- Humphreys, M. P., Daniels, C. J., Wolf-Gladrow, D. A., Tyrrell, T., & Achterberg, E. P. (2018). On the influence of marine biogeochemical processes over CO₂ exchange between the atmosphere and ocean. *Marine Chemistry*, 199, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.12.006>.
- Ibáñez, J. S., Diverrès, D., Araujo, M., & Lefèvre, N. (2015). Seasonal and interannual variability of sea-air CO₂ fluxes in the tropical Atlantic affected by the Amazon River plume. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(10), 1640–1655. <https://doi.org/10.1002/2015GB005110>.
- Ibáñez, J. S. P., Araujo, M., & Lefèvre, N. (2016). The overlooked tropical oceanic CO₂ sink. *Geophysical research letters*, 43(8), 3804-3812. <https://doi.org/10.1002/2016GL068020>.
- Ibáñez, J. S. P., Montes, M. F., & Lefèvre, N. (2022). Evidence for enhanced primary production driving significant CO₂ drawdown associated with the Atlantic ITCZ. *Science of the Total Environment*, 838, 156592. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156592>.
- Jiang, L. Q., Cai, W. J., & Wang, Y. (2008). A comparative study of carbon dioxide degassing in river-and marine-dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*. 53(6), 2603–2615. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.6.2603>.
- Jiang, L. Q., Carter, B. R., Feely, R. A., Lauvset, S. K., & Olsen, A. (2019). Surface ocean pH and buffer capacity: Past, present and future. *Scientific Reports*, 9(1), 18624. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55039-4>.
- Johns, W. E., Lee, T., Beardsley, R. C., Candela, J., Limeburner, R., & Castro, B. M. (1998). Annual cycle and variability of the North Brazil current. *Journal of Physical Oceanography*, 28(1), 103–128. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1998\)028<0103:acavot>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1998)028<0103:acavot>2.0.co;2).
- Johns, W., & Speich, S. (2021). Tropical Atlantic Observing System (TAOS). Review report. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00696/80787/>.
- Kerr, D. E., Brown, P. J., Grey, A., & Kelleher, B. P. (2021). The influence of organic alkalinity on the carbonate system in coastal waters. *Marine Chemistry*, 237, 104050. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104050>.
- Korosov, A., Counillon, F., & Johannessen, J. A. (2015). Monitoring the spreading of the Amazon freshwater plume by MODIS, SMOS, Aquarius, and TOPAZ. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(1), 268–283. <https://doi.org/10.1002/2014JC010155>.
- Körtzinger, A. (2003). A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon River plume. *Geophysical Research Letters*, 30(24), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2003GL018841>.

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>.

Lauvset, S. K., Carter, B. R., Perez, F. F., Jiang, L.-Q., Feely, R. A., Velo, A., & Olsen, A. (2020). Processes driving global interior ocean pH distribution. *Global Biogeochemical Cycles*, 34, e2019GB006229. <https://doi.org/10.1029/2019GB006229>.

Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C., ... & 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). <https://doi.org/10.1029/2006GL027207>.

Lefèvre, N., Diverrès, D., & Francis, G. (2010). Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 62(5), 595–607. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x>.

Lefèvre, N., Flores Montes, M., Gaspar, F. L., Rocha, C., Jiang, S., De Araújo, M. C., & Ibáñez, J. S. P. (2017). Net heterotrophy in the Amazon continental shelf changes rapidly to a sink of CO₂ in the outer Amazon plume. *Frontiers in Marine Science*, 4, 278. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00278>.

Lefèvre, N., Tyaquicã, P., Veleda, D., Perruche, C., & Van Gennip, S. J. (2020). Amazon River propagation evidenced by a CO₂ decrease at 8°N, 38°W in September 2013. *Journal of Marine Systems*, 211, 103419. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2020.103419>.

Liang, Y. C., Lo, M. H., Lan, C. W., Seo, H., Ummenhofer, C. C., Yeager, S., et al. (2020). Amplified seasonal cycle in hydroclimate over the Amazon River basin and its plume region. *Nature Communications*, 11(1), 4390. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18187-0>.

Liutti, C. C., Kerr, R., Monteiro, T., Orselli, I. B. M., Ito, R. G., & Garcia, C. A. E. (2021). Sea surface CO₂ fugacity in the southwestern South Atlantic Ocean: An evaluation based on satellite-derived images. *Marine Chemistry*, 236, 104020. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104020>

Louchard, D., Gruber, N., & Münnich, M. (2021). The impact of the Amazon on the biological pump and the air-sea CO₂ balance of the western Tropical Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 35(6), e2020GB006818. <https://doi.org/10.1029/2020gb006818>.

Louchard, D., Münnich, M., & Gruber, N. (2023). On the Role of the Amazon River for N₂ Fixation in the Western Tropical Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 37(2). <https://doi.org/10.1029/2022GB007537>.

Middelburg, J. J., Soetaert, K., & Hagens, M. (2020). Ocean alkalinity, buffering and biogeochemical processes. *Reviews of Geophysics*, 58(3), e2019RG000681. <https://doi.org/10.1029/2019RG000681>.

- Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., & Pierrot, D. (2006). Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100(1–2), 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>.
- Millero, F. J. The marine inorganic carbon cycle. *Chem. Rev.* 107, 308–341 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0503557>
- Millero, F. J. The carbonate system. In: *Chemical Oceanography* (CRC Press 2013).
- Monteiro, T., Batista, M., Henley, S., Machado, E. d. C., Araujo, M., & Kerr, R. (2022). Contrasting sea-air CO₂ exchanges in the western Tropical Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 36,(8) e2022GB007385. <https://doi.org/10.1029/2022GB007385>.
- Moura, R. L., Amado-Filho, G. M., Moraes, F. C., Brasileiro, P. S., Salomon, P. S., Mahiques, M. M., et al. (2016). An extensive reef system at the Amazon River mouth. *Science Advances*, 2(4), e1501252. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501252>.
- Mu, L., Gomes, H. D. R., Burns, S. M., Goes, J. I., Coles, V. J., Rezende, C. E., et al. (2021). Temporal variability of air-sea CO₂ flux in the western tropical North Atlantic influenced by the Amazon River plume. *Global Biogeochemical Cycles*, 35, e2020GB006798. <https://doi.org/10.1029/2020GB006798>.
- Mu, L., Palter, J. B., & Wang, H. (2023). Considerations for hypothetical carbon dioxide removal via alkalinity addition in the Amazon River watershed. *EGUsphere*, 1-17. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2022-1505>.
- Neumann-Leitão, S., Melo, P. A. M. C., Schwamborn, R., Diaz, X. F. G., Figueiredo, L. G. P., Silva, A. P., et al. (2018). Zooplankton from a reef system under the influence of the Amazon River plume. *Frontiers in Microbiology*, 9, 355. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00355>.
- Olivier, L., Boutin, J., Reverdin, G., Lefèvre, N., Landschützer, P., Speich, S., ... & Wanninkhof, R. (2022). Wintertime process study of the North Brazil Current rings reveals the region as a larger sink for CO₂ than expected. *Biogeosciences*, 19(12), 2969-2988. <https://doi.org/10.5194/bg-19-2969-2022>.
- Olsen, A., Lange, N., Key, R. M., Tanhua, T., Bittig, H. C., Kozyr, A., et al. (2020). An updated version of the global interior ocean biogeochemical data product, GLODAPv2.2020. *Earth System Science Data*, 12(4), 3653–3678. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3653-2020>.
- Pierrot, D., E. Lewis, & Wallace, D. W. R. (2006). MS Excel program developed for CO₂ system calculations. In ORNL/CDIAC-105a. *Carbon dioxide information analysis center. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy*. <https://doi.org/10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS.XLS.CDIAC105a>.
- Piñango, A., Azar, E., Wallner-Kersanach, M., da Costa Machado, E., Martins, G., Peterle, T., ... & da Graça Baumgarten, M. (2023). Influence of the ITCZ and

OMZ on the isotopic composition of suspended particulate matter in the western tropical North Atlantic. *Journal of Marine Systems*, 237, 103803. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2022.103803>.

Richardson, P. L., & Reverdin, G. (1987). Seasonal cycle of velocity in the Atlantic North Equatorial countercurrent as measured by surface drifters, current meters, and ship drifts. *Journal of Geophysical Research*, 92(C4), 3691–3708. <https://doi.org/10.1029/JC092iC04p03691>.

Richardson, P. L., Hufford, G. E., Limeburner, R., & Brown, W. S. (1994). North Brazil current retroflection eddies. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 99(C3), 5081-5093. <https://doi.org/10.1029/93JC03486>.

Rodrigues, R. R., Rothstein, L. M., & Wimbush, M. (2007). Seasonal variability of the South Equatorial current bifurcation in the Atlantic Ocean: A numerical study. *Journal of Physical Oceanography*, 37(1), 16–37. <https://doi.org/10.1175/JPO2983.1>.

Roobaert, A., Laruelle, G. G., Landschützer, P., Gruber, N., Chou, L., & Regnier, P. (2019). The spatiotemporal dynamics of the sources and sinks of CO₂ in the global coastal ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 33(12), 1693-1714. <https://doi.org/10.1029/2019GB006239>.

Salisbury, J., Green, M., Hunt, C., & Campbell, J. (2008). Coastal acidification by rivers: a threat to shellfish?. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 89(50), 513-513. <https://doi.org/10.1029/2008EO500001>

Salisbury, J., Vandemark, D., Campbell, J., Hunt, C., Wisser, D., Reul, N., & Chapron, B. (2011). Spatial and temporal coherence between Amazon River discharge, salinity, and light absorption by colored organic carbon in western tropical Atlantic surface waters. *Journal of Geophysical Research*, 116(C7), C00H02. <https://doi.org/10.1029/2011JC006989>.

Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2006. Ocean biogeochemical dynamics, chapter 1. *Princeton university press*. <https://doi.org/10.1515/9781400849079>.

Schlitzer, R. (2018). Ocean Data View, v. 5.3.0. Retrieved from <https://odv.awi.de>.

Silva, M., Araujo, M., Servain, J., Penven, P., & Lentini, C. A. D. (2009). High-resolution regional ocean dynamics simulation in the southwestern tropical Atlantic. *Ocean Modelling*, 30(4), 256–269. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2009.07.002>.

Smith, W. O., Jr., & Demaster, D. J. (1996). Phytoplankton biomass and productivity in the Amazon River plume: Correlation with seasonal river discharge. *Continental Shelf Research*, 16(3), 291–319. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(95\)00007-N](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00007-N).

Stukel, M. R., Coles, V. J., Brooks, M. T., & Hood, R. R. (2014). Top-down, bottom-up and physical controls on diatom-diazotroph assemblage growth in the

Amazon River plume. *Biogeosciences*, 11(12), 3259-3278.
<https://doi.org/10.5194/bg-11-3259-2014>

Subramaniam, A., Yager, P. L., Carpenter, E. J., Mahaffey, C., Björkman, K., Cooley, S., ... & Capone, D. G. (2008). Amazon River enhances diazotrophy and carbon sequestration in the tropical North Atlantic Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(30), 10460-10465.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0710279105>.

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., Newberger, T., et al. (2014). Climatological distributions of pH, $p\text{CO}_2$, 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>.

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., et al. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean $p\text{CO}_2$, and net sea–air CO_2 flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(8–10), 554–577.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>.

Ternon, J. F., Oudot, C., Dessier, A., & Diverres, D. (2000). A seasonal tropical sink for atmospheric CO_2 in the Atlantic ocean: the role of the Amazon River discharge. *Marine Chemistry*, 68(3), 183-201. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00077-8).

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>.

Uppström, L. R. (1974). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 21(2), 161–162. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(74\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6).

Utida, G., Cruz, F. W., Etourneau, J., Bouloubassi, I., Schefuß, E., Vuille, M., et al. (2019). Tropical South Atlantic influence on Northeastern Brazil precipitation and ITCZ displacement during the past 2,300 years. *Scientific Reports*, 9(1), 1698. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38003-6>.

Varona, H. L., Veleda, D., Silva, M., Cintra, M., & Araujo, M. (2019). Amazon River plume influence on western tropical Atlantic dynamic variability. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 85, 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2018.10.002>.

Wang, Z. A., Wanninkhof, R., Cai, W. J., Byrne, R. H., Hu, X., Peng, T. H., & Huang, W. J. (2013). The marine inorganic carbon system along the Gulf of Mexico and Atlantic coasts of the United States: Insights from a transregional

coastal carbon study. *Limnology and Oceanography*, 58(1), 325-342. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.1.0325>.

Wanninkhof, R., Barbero, L., Byrne, R., Cai, W. J., Huang, W. J., Zhang, J. Z., ... & Langdon, C. (2015). Ocean acidification along the Gulf Coast and East Coast of the USA. *Continental Shelf Research*, 98, 54-71. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2015.02.008>.

Weber, S. C., Carpenter, E. J., Coles, V. J., Yager, P. L., Goes, J., & Montoya, J. P. (2017). Amazon River influence on nitrogen fixation and export production in the western tropical North Atlantic. *Limnology and Oceanography*, 62(2), 618-631. <https://doi.org/10.1002/lno.10448>.

Williams, R. G., & Follows, M. J. (2011). Ocean dynamics and the carbon cycle: Principles and mechanisms. *Cambridge University Press*.

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(1-2), 287-300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>.

Woosley, R. J., & Moon, J. Y. (2023). Re-evaluation of carbonic acid dissociation constants across conditions and the implications for ocean acidification. *Marine Chemistry*, 104247. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104247>.

Yao, H., McCutcheon, M. R., Staryk, C. J., & Hu, X. (2020). Hydrologic controls on CO₂ chemistry and flux in subtropical lagoonal estuaries of the northwestern Gulf of Mexico. *Limnology and Oceanography*, 65(6), 1380-1398. <https://doi.org/10.1002/lno.11394>.

Yuan, X., Wang, Q., Feng, J., & Hu, D. (2021). The North Equatorial Current/Undercurrent volume transport and its 40-day variability from a mooring array along 130° E. *Journal of Oceanology and Limnology*, 39(6), 2127-2143. <https://doi.org/10.1007/s00343-020-0289->.

Zeebe, R. E. (2012). History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. *Annual review of earth and planetary sciences*, 40, 141-165. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105521>

Zeebe, R. E., & Wolf-Gladrow, D. A. (2001). CO₂ in seawater: Equilibrium, kinetics, isotopes (Second pri). *Elsevier*. [https://doi.org/10.1016/s0924-7963\(02\)00179-3](https://doi.org/10.1016/s0924-7963(02)00179-3)