

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Instituto de Oceanografia

Programa de Pós-Graduação em Oceanologia

**PROCESSOS CONTROLADORES
DOS FLUXOS DE O₂ E CO₂
ENTRE O OCEANO E A
ATMOSFERA NA PATAGÔNIA
ARGENTINA**

LUÍSA DE MORAES GARCIA

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

Orientador: *Prof. Dr.* Rodrigo Kerr Duarte Pereira

Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil.

Coorientadora: *Dra.* Iole B. M. Orselli

Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil

Rio Grande, RS, Brasil

Junho 2024

PROCESSOS CONTROLADORES DOS FLUXOS DE O₂ E CO₂ ENTRE O OCEANO E A ATMOSFERA NA PATAGÔNIA ARGENTINA

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

por

LUÍSA DE MORAES GARCIA

Rio Grande, RS, Brasil

Junho 2024

© A cópia parcial e a citação de trechos desta tese 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 autor.

Garcia, Luísa

Processos controladores dos fluxos de O₂ e CO₂ entre o oceano e a atmosfera na Patagônia Argentina/Luísa de Moraes Garcia. – Rio Grande: FURG, 2024.

Número de páginas p.169

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande. Mestrado em Oceanologia. Área de Concentração: Oceanografia Química; Biogeoquímica

1. Oceano Atlântico Sudoeste. 2. Fluxos líquidos de CO₂. 3. Fluxos líquidos de O₂ 4. Biogeoquímica 5. Ciclo do Carbono



ATA ESPECIAL DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – 07/2024

Às quatorze horas do dia onze de junho do ano dois mil e vinte e quatro, por videoconferência através da sala: <https://conferenciaweb.rnp.br/sala/rodrigo-rodrigo-kerr-duarte-pereira>, reuniu-se a Comissão Examinadora da Dissertação de **MESTRADO** intitulada “**Processos controladores dos fluxos de O₂ E CO₂ entre o oceano e a atmosfera na Patagônia Argentina**”, da Acad. **Luísa de Moraes Garcia**. A Comissão Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Rodrigo Kerr Duarte Pereira – Orientador (FURG), Profa. Dra. Iole Beatriz M. Orselli – Coorientadora (FURG), Prof. Dr. Andréa da Consolação de Oliveira Carvalho (UFC), Prof. Dr. Thiago Monteiro da Silva (FURG) e Prof. Dr. José Henrique Muelbert (FURG). Dando início à reunião, a Coordenadora do PPGO, Profa. Dra. Grasiela L. L. Pinho, agradeceu a presença de todos e fez a apresentação da Comissão Examinadora. Logo após esclareceu que a candidata teria um tempo de 45 a 60 minutos para explanação do tema, e cada membro da Comissão Examinadora, um tempo máximo de 30 minutos para perguntas. A seguir, passou à palavra à candidata, que apresentou o tema e respondeu às perguntas formuladas pela banca. Após ampla explanação, a Comissão Examinadora reuniu-se em reservado para discussão do conceito a ser atribuído à candidata. Foi estabelecido que as sugestões de todos os membros da Comissão Examinadora, que seguem em pareceres em anexo, foram aceitas pelo Orientador/Candidato para incorporação na versão final da Dissertação. Finalmente, a Comissão Examinadora considerou a candidata **APROVADA**, por unanimidade. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ATA, pela Coordenadora do PPGO, que após lida e aprovada, será assinada pela Comissão Examinadora, pela Candidata e pela Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Oceanologia.



Documento assinado digitalmente

RODRIGO KERR DUARTE PEREIRA
Data: 11/06/2024 17:25:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Kerr Duarte Pereira
Orientador



Documento assinado digitalmente

IOLE BEATRIZ MARQUES ORSELLI
Data: 12/06/2024 11:13:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Iole Beatriz M. Orselli



Documento assinado digitalmente

ANDREA DA CONSOLACAO DE OLIVEIRA CARVAL
Data: 11/06/2024 17:55:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Andréa da Consolação de o. Carvalho



Documento assinado digitalmente

THIAGO MONTEIRO DA SILVA
Data: 11/06/2024 19:36:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thiago M. da Silva



Documento assinado digitalmente

JOSE HENRIQUE MUELBERT
Data: 12/06/2024 10:44:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Henrique Muelbert



Documento assinado digitalmente

LUIZA DE MORAES GARCIA
Data: 12/06/2024 11:51:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Acad. Luísa de M. Garcia



Documento assinado digitalmente

GRASIELA LOPES LEAES PINHO
Data: 21/05/2024 16:48:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a Grasiela L. L. Pinho
Coordenadora do
PPGO

“[...] O mar é uma vastidão que desafia e encanta. Cada dia é uma nova tela, uma nova cor, uma nova textura. A beleza do oceano é uma arte ininterrupta que só os que têm coragem de navegar podem realmente apreciar.”

100 Dias Entre o Céu e o Mar, Amyr Klink

Índice

Agradecimentos	ix
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Acrônimos e Abreviações	xxii
Resumo	xxiv
Abstract.....	xxvi
Prefácio	xxviii
Capítulo I: Introdução	32
1.1 O papel das plataformas continentais no ciclo do O ₂ e do CO ₂	40
1.2 O papel dos processos biológicos na dinâmica do O ₂ e do CO ₂	45
1.3 Objetivos.....	48
Capítulo II: Área de Estudo.....	49
2.1 Circulação oceânica	50
2.2. As frentes oceanográficas e florações fitoplanctônicas	51
2.3 A dinâmica do CO ₂	54
Capítulo III: Material e Métodos.....	57
3.1 Caracterização da comunidade fitoplanctônica.....	63
3.1.1 Análise microscópica do fitoplâncton	63
3.1.2 Análise de pigmentos fitoplanctônicos	64

Capítulo IV: Dinâmica do O₂ e do CO₂ na plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia Argentina	79
4.1 Introduction	81
4.2 Patagonian shelf features	85
4.3 Data and Methods	87
4.3.1 Oceanographic environment and sampling	87
4.3.2 Phytoplankton community composition.....	91
4.3.2.1 Microscopic analysis.....	91
4.3.2.2 Analysis of phytoplankton pigments	92
4.3.3 CO₂ fugacity modeling	94
4.3.4 Sea-air CO₂ net fluxes	95
4.3.5 Sea-air O₂ net fluxes	96
4.3.6 Controls on FO₂ and fCO₂: thermal and nonthermal effects	97
4.3.7 Statistical analysis and dispersal properties diagrams for data analysis.....	100
4.4 Results	101
4.4.1 Sea-air O₂ exchange parameterizations.....	101
4.4.2 Assessment of the sea surface fCO₂ and NfCO₂ algorithms.....	104
4.4.3 Variability of thermohaline properties, phytoplankton biomass, and oxygen and carbon sea-air fluxes.....	107
4.4.4 Dominant phytoplankton groups versus sea-air O₂ and CO₂ fluxes	111

4.4.5 The thermal and nonthermal FO_2 and $f\text{CO}_2$	113
4.5 Discussion	116
4.5.1 How much O_2 is the Patagonian continental shelf releasing into the atmosphere?	117
4.5.2 The performances of the sea surface $f\text{CO}_2$ algorithm	121
4.5.3 Physical versus Biological Processes: what is driving the CO_2 and O_2 fluxes in the Patagonian continental shelf?	122
4.6 Concluding remarks	130
4.7 Acknowledgments	134
4.8 References.....	134
Capítulo V: Síntese da Discussão e Conclusões	135
Capítulo VI: Referências Bibliográficas.....	139
APÊNDICE I.....	163

Agradecimentos

Esta dissertação representa o crescimento pessoal e profissional que experimentei ao longo destes últimos dois anos. Eu sou imensamente grata à todos que contribuíram para que eu chegasse aqui com mais conhecimento, experiência, disciplina, milhas náuticas navegadas, confiança e um olhar cada vez mais curioso e encantado pela oceanografia:

Ao meu orientador, Rodrigo, que me inspirou e motivou a seguir a especialização em biogeoquímica marinha, e que me acompanhou durante boa parte da graduação até o mestrado, meu muito obrigada pela disponibilidade, paciência, pelas inúmeras oportunidades e por todos os ensinamentos. Agradeço também à minha coorientadora, Iole, por todo o apoio, conselhos, pelas conversas, e pelos valiosos ensinamentos. Agradeço a ambos pela confiança depositada em mim e no meu trabalho, bem como por todo o apoio direcionado à minha formação acadêmica. Vocês dois me inspiraram e continuarão me inspirando ao longo da minha carreira acadêmica e profissional. Admiro muito vocês.

Aos pesquisadores e pesquisadoras Virginia M. Tavano, Rafael Mendes, Carlos A. Garcia, Rosane Ito e Catherine Goyet pelas cuidadosas revisões, comentários, reuniões, e pela coautoria no artigo, fruto desta dissertação.

Aos membros da banca, Andrea Consolação, José Muelbert e Thiago Monteiro por todas as valiosas contribuições para a melhora deste trabalho.

Aos tripulantes e às equipes científicas que participaram dos cruzeiros oceanográficos do GOAL/PATEX, cujos dados foram essenciais para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento por todo esforço amostral.

A todos os integrantes do CEOCEAN – professores, técnicos, pós-docs, mestrandos, doutorandos, alunos de graduação e funcionários– pelos ensinamentos, cafézinhos e conversas na copa, e pela boa convivência.

Ao grupo Carbon Team, pela dedicação de todos ao fortalecimento e evolução do grupo, e por ajudarem a manter o ânimo e a produtividade. É um privilégio poder receber e doar tantas experiências profissionais e pessoais com vocês.

A FURG e ao Programa de Pós-Graduação em Oceanologia.

A CAPES pelo fomento através da bolsa de mestrado.

À minha família: avós, pai, mãe, irmão, cunhadas, tios, primos, sogra e sogro por todo amor e carinho, por sempre me apoiarem e me incentivarem nas minhas escolhas e decisões, e, principalmente, por me encorajarem a seguir meus sonhos.

Ao meu maior parceiro, Brendon, por seu amor e companheirismo em, absolutamente, todos os momentos. Obrigada pelo apoio, incentivo, paciência, compreensão, pelas longas conversas e debates em torno desta dissertação... hahah, amo muito você!

Ao meu companheiro canino, Goha, que me lembra diariamente que a felicidade se encontra nos detalhes. Nos mínimos detalhes, e na simplicidade da vida.

A todos os meus amigos de trabalho, de embarques e da vida (Aninha, Camila, Eloyna, Jhulia, Joana, Lela, Nat, Sophia, Bruno, Thiago Britto, Thiago Monteiro, Matheus, Brenno, Andrés, Fabi, Luís, Maria Alice, Elis, Fabrício, Elisa, Luiza, Luana, Isabella Moraes, Isabella Duarte, Júlia e Thaís) por cada um, da sua maneira, ter tido um papel importante neste período! Por todos os conselhos,

abraços, ensinamentos, pelas risadas, e pela paciência, dentro e fora da universidade. Com vocês, a vida fica infinitamente mais divertida e boa de se viver. Obrigada mesmo.

Obrigada a você que está lendo.

Lista de Figuras

- Figura 1.** (a) Registro histórico da concentração de CO₂ na atmosfera desde 1700. (b) As medições a partir de 1958 correspondem à Curva de Keeling (registrada na estação fixa de Mauna Loa, Havaí), disponível e atualizada em tempo real em: <https://keelingcurve.ucsd.edu/>. 33
- Figura 2.** Registro de concentração atmosférica de CO₂ na estação Ushuaia, Argentina (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>). 33
- Figura 3.** Balanço Global do Carbono, de 2011 a 2023. Destacam-se como principais fontes de carbono para a atmosfera: a queima de combustíveis fósseis, a atividade industrial e as mudanças nos usos da terra. Por outro lado, o oceano e os corpos aquáticos no continente atuam absorvendo carbono atmosférico. Figura extraída e adaptada de Friedlingstein et al. [2023]. 35
- Figura 4.** Figura esquemática da transferência de O₂ e CO₂ na interface oceano-atmosfera, separado em processos físicos e biológicos. Em águas mais frias e menos salinas a absorção de O₂ e CO₂ é favorecida, enquanto em águas mais quentes e salinas ocorre a situação oposta. O processo de fotossíntese nas camadas superficiais do oceano promove a captura de CO₂ e a liberação de O₂, enquanto a respiração biológica reverte esse processo, liberando CO₂ e consumindo O₂. 37
- Figura 5.** Distribuições globais da diferença entre o oxigênio medido e a saturação de oxigênio ($\Delta O_2 = O_2 - O_2^{sat}$), geradas a partir de uma climatologia de 48 anos (1972–2020). Um valor positivo de ΔO_2 representa uma fonte de O₂ para a atmosfera, e vice-versa para ΔO_2 negativo (dados extraídos do Global Ocean Data Analysis Project – GLODAP). 38

Figura 6. Distribuição global da média anual dos fluxos líquidos de CO ₂ entre o oceano e a atmosfera (FCO ₂ , mol C m ⁻² ano ⁻¹) geradas a partir de uma climatologia de 18 anos (1998–2015). Um valor positivo de FCO ₂ representa uma fonte de CO ₂ para a atmosfera, e vice-versa para FCO ₂ negativo [Extraído de Roobaert <i>et al.</i> 2019].....	39
Figura 7. Diagrama esquemático dos processos envolvidos na dinâmica do carbono em regiões costeiras. Extraído de: https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Coastal+Carbon+Dynamics	40
Figura 8. Mecanismos de perda de oxigênio no oceano global. O aquecimento global e o aporte antropogênico de nutrientes estão causando a desoxigenação no oceano.....	41
Figura 9. Área superficial do oceano aberto, das plataformas continentais, dos estuários, das áreas alagadas (e.g., banhados, mangues e marismas), dos lagos e rios e seus fluxos líquidos estimados de CO ₂ (FCO ₂ ; Pg C ano ⁻¹) entre o oceano e a atmosfera. Adaptado de Bauer [2013]. Valores positivos indicam emissão de CO ₂ dos ambientes para a atmosfera, enquanto valores negativos indicam absorção de CO ₂ por estes ambientes.	42
Figura 10. Diagrama esquemático da circulação do sudoeste do oceano Atlântico. Em azul claro são indicadas as águas de baixa salinidade, SSS < 33,5 g kg ⁻¹ [Extraído de Strub <i>et al.</i> 2015].....	51
Figura 11. Esquema das frentes oceanográficas presentes no Atlântico Sul Ocidental [Extraído de Acha <i>et al.</i> 2004].	52
Figura 12. Imagem da média semanal da concentração de clorofila-a (mg m ⁻³) do sensor MODIS na região de estudo para os períodos de: primavera (24 a 31 de outubro de 2006; e 16 a 23 de outubro de 2007), e verão (1 e a 8 de janeiro	

de 2008; e 1 a 8 de janeiro de 2009), com sobreposição da localização das estações oceanográficas amostradas durante estes períodos. 54

Figura 13. Plataforma da Patagônia no sudoeste do oceano Atlântico Sul. Os pontos coloridos marcam as posições das estações hidrográficas, correspondendo aos anos 2004 (marrom), 2006 (laranja), 2007 (amarelo), 2008 (verde) e 2009 (ciano). As estações realizadas no verão são marcadas com uma cruz, enquanto aquelas na primavera são representadas por um círculo. A batimetria é representada por duas linhas isobatimétricas em marrom, uma linha sólida (200 m) e uma linha tracejada (1000 m), e por tonalidades de cores. As linhas pretas tracejadas indicam as zonas: Norte (36°-39,5°S), Central (39,5°-51°S) e Sul (>51° S). 59

Figura 14: Diagrama de temperatura-salinidade da região de estudo. O tamanho do símbolo em indica a concentração de clorofila-a (Chl-a), enquanto as linhas cinzas marcam as isopicnais (kg m^{-3}). Os dados amostrados durante as campanhas de primavera (outubro-dezembro) e verão (janeiro-março) são representados por símbolos de ponto e cruz, respectivamente. Cores diferentes indicam as massas de água encontradas na região: Água de Baixa Salinidade Costeira (LSCW; magenta); Água Subantártica de Plataforma (SASW; azul claro); Água Subtropical de Plataforma (STSW; laranja); e Água Central do Atlântico Sul (SACW; vermelho)..... 78

Figure IV- 1. Patagonian shelf in the southwestern South Atlantic Ocean. The main schematic flows (a) of the Brazil Current (BC, solid yellow line), Malvinas Current (MC, solid purple line), and Antarctic Circumpolar Current (ACC, dashed blue line) are shown by arrows (see Strub et al. 2015, and Combes et al. 2018,

for details on regional ocean circulation in the area). BMC, MIS, and BB stand for Brazil/Malvinas Confluence, Malvinas Islands, and Burdwood Bank, respectively. The bottom bathymetry is represented by two brown isobath lines, one solid (200 meters) and one dashed (1000 meters), and by color shading. Colored marks (b) indicate the positions of oceanographic stations, corresponding to the years 2004 (brown), 2006 (orange), 2007 (yellow), 2008 (green), and 2009 (cyan). To distinguish between seasons, stations conducted in summer are marked with a cross, while those in spring are represented by a circle. Overlapping oceanographic stations are highlighted with an enlarged view (c), showcasing the spring of 2007 and the subsequent summer of 2008. The dashed black lines indicate the zones: Northern (36° - 39.5° S), Central (39.5° - 51° S), and Southern ($>51^{\circ}$ S)..... 86

Figure IV- 2. Latitudinal distribution between 36° and 55° S of net sea-air oxygen fluxes ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) calculated applying four different parameterizations of gas transfer velocity, that include the effect of bubbles proposed by Woolf and Thorpe, 1991(blue points), Woolf, 1997(purple points), Liang et al. 2013 (pink points), and not including the effect of bubbles, proposed by Ho et al. 2006 (blue 'x'), and Wanninkhof 1992 (blue triangles). Unfilled markers indicate all values, while filled markers represent the mean of the fluxes for each 3° (4°) latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones. Dashed black lines delineate the North (36° - 39.5° S), Central (39.5° - 51° S), and South ($>51^{\circ}$ S) zones..... 103

Figure IV- 3. Latitudinal distribution between 36° and 55° S of sea surface CO_2 fugacity ($f\text{CO}_2$; in μatm) observed (black triangles) and calculated with the general (gray dots), spring-summer (orange dots), and abiotic algorithms (blue dots), all associated to models with NfCO_2 . Unfilled markers represent all data, while filled

markers represent the mean values for each 2° latitude interval. (b) Mean values calculated every 2° of latitude from observed and modeled with general algorithm sea surface fCO₂ are shown. Gray bars indicate the standard deviation. Dashed black lines delineate the North (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and South (>51°S) zones. 106

Figure IV- 4. Latitudinal distribution between 36° and 55°S of spring (dots) and summer (crosses) sea surface (a) temperature, (b) salinity, (c) total chlorophyll-a (Chl-a), (d) net flux of carbon dioxide between the ocean and the atmosphere (FCO₂), and (e) net flux of oxygen between the ocean and the atmosphere (FO₂). FCO₂ in (d) was calculated with the general algorithm (pink symbols) and observed (red symbols) fCO₂. Dashed black lines delineate the boundaries between the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern (>51°S) zones. Negative values in (d) and (e) denote an ingassing, while positive values an outgassing behavior. 109

Figure IV- 5. (a) Temperature-Salinity diagram of the study region and (b) distribution of surface water masses present along the Patagonian continental shelf. Symbol size in (a) indicates the concentration of chlorophyll-a (Chl-a), while gray lines mark the isopycnals (kg m⁻³). Data sampled during spring (October-December) and summer (January-March) campaigns are represented by dot and cross symbols, respectively. Different colors indicate the water masses found in the region: Low Salinity Coastal Water (LSCW; magenta); Subantarctic Shelf Water (SASW; light blue); Subtropical Shelf Water (STSW; orange); and South Atlantic Central Water (SACW; red). The brown isobath lines represent 200 m (solid) and 1000 m (dashed). The inset panels in (b) zoomed on the (c) northern zone and (d) southern limit of the central zone..... 110

Figure IV- 6. Latitudinal distribution from 36° to 55°S of (a) carbon dioxide (FCO_2 ; red symbols) and oxygen (FO_2 ; blue symbols) fluxes, and the main phytoplankton groups at the (b) Northern, (c) Central, and (d) Southern zones. The symbol size in (a) indicates the Chl-a. Black dashed lines in (a) delineate the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern (>51°S) zones. (b-d) The pie charts comprise, as complementary information, the main phytoplankton groups (more than 50% of total chlorophyll-a, via HPLC/CHEMTAX analysis) in % according to the legend..... 113

Figure IV- 7. Latitudinal distribution of (bottom x-axis) mean values of total (black), thermal (orange), and nonthermal (green) oxygen fluxes (FO_2) and (top x-axis) the T:B ratio (black dots), indicating the thermal (T) and nonthermal (NT) effect index per 3° (4°) latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones. Latitudinal averages of oxygen total flux and thermal flux are calculated from individual stations and subsequently averaged. Nonthermal fluxes are calculated as the difference between total and thermal oxygen fluxes. Black dashed lines delineate the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern (>51°S) zones. 114

Figure IV- 8. Biplot of the principal component analysis of temperature (°C; SST), salinity (SSS), net flux of oxygen between the ocean and the atmosphere (FO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), difference between ocean fCO_2 and air fCO_2 (ΔfCO_2 ; μatm), net flux of carbon dioxide between the ocean and the atmosphere (FCO_2 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), chlorophyll-a (Chl-a, mg m^{-3}), as well as the absolute contribution of phytoplankton groups: diatoms, cryptophytes, cyanobacteria, dinoflagellates, green flagellates, and haptophytes, representing the first two principal components (PC1-PC2). The biplot includes both the loadings of the variables

(vectors) and the PC scores (dots) of each station at Northern (dots), Central (triangle) and Southern (square) zones. Different colors indicate the water masses found in the region: Low Salinity Coastal Water (LSCW; magenta); Subantarctic Shelf Water (SASW; light blue); Subtropical Shelf Water (STSW; orange); and South Atlantic Central Water (SACW; red)..... 116

Figure IV- 9. (a) Diagrams of ΔfCO_2 vs $\%O_2$ saturation for the Patagonian continental shelf during spring and summer. The horizontal and vertical lines represent the 100% saturation level of O_2 and ΔfCO_2 equal to 0, respectively. These lines divide the graphs into 4 quadrants: I - respiration, II - heating, III – photosynthesis, and IV – cooling, marking the main physical and biological processes modulating the CO_2 exchanges. (b) Location of the data points for spring (dot) and summer (cross) of the quadrants defined in (a). Data points represent the photosynthesis (green), cooling (blue), heating (orange), and respiration (red) processes. The inset panels in (b) zoomed on the (c) northern zone and (d) southern limit of the central zone. The brown isobath lines represent 200 m (solid) and 1000 m (dashed)..... 125

Lista de Tabelas

Tabela 1: Informações gerais sobre os cruzeiros hidrográficos utilizados neste estudo, incluindo o ano do cruzeiro, a sub-região coberta, o mês da estação de amostragem, as medições (temperatura da superfície do mar - SST salinidade da superfície do mar - SSS; concentração superficial de clorofila-a - Chl-a, oxigênio dissolvido na água do mar - O_2 ; fugacidade de CO_2 na água do mar - fCO_2 e pigmentos fitoplanctônicos. As referências de estudos anteriores também são mostradas. Os parâmetros medidos estão marcados com 'X' e, os parâmetros não medidos estão marcados com '-'.	60
Tabela 2: Fração molar dos gases usados como padrões na calibração do equipamento LI-7000, de acordo com o ano, estação do ano, mês e a região em que foram utilizados.	62
Tabela 3. Parametrizações aplicadas para o cálculo dos fluxos líquidos de oxigênio (FO_2) entre o oceano e a atmosfera que podem incluir o termo de bolhas pequenas (F_c) e o de bolhas grandes (F_p). K_t representa a velocidade de transferência gasosa, Δe representa a supersaturação causada pelo efeito de bolhas no modelo de Woolf & Thorpe [1991] e de Woolf [1997], $[O_2]$ é a concentração de oxigênio dissolvido medido <i>in situ</i> , e $[O_2]^{sat}$ é saturação do oxigênio na água do mar, dependente da SST e SSS.	70
Tabela 4: Índices termohalinos usados para caracterizar cada massa de água sobre a plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia, identificados em todos os cruzeiros: Água Subtropical de Plataforma (STSW, sigla do inglês Subtropical Shelf Water; $T > 14\text{ }^\circ C$; $33.5 < S < 36$); Água de Baixa Salinidade Costeira (LSCW, sigla do inglês Low Salinity Coastal Water; $S < 33.5$);	

Água Subantártica de Plataforma (SASW, $T < 14^{\circ}\text{C}$; $33.5 < S < 34.2$) e Água Central do Atlântico Sul (SACW, sigla do inglês South Atlantic Central Water; $T < 18.5^{\circ}\text{C}$; $S < 34.3$)..... **Erro! Indicador não definido.**

Table IV - 1: General information about the hydrographic cruises used in this study, including the year of the cruise, the covered subregion, the sampling season-month, the measurements (sea surface temperature—SST; sea surface salinity—SSS; surface chlorophyll-a—Chl-a, dissolved oxygen in seawater—O₂; CO₂ fugacity in seawater—fCO₂ and phytoplankton pigments). In 'X' indicates that the parameter was measured, and in '-' indicates that it was not. The references from previous studies are also shown. 90

Table IV - 2. Average values and standard deviation ($\pm$) of the oxygen flux ($\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) every 3° (4°) latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones, and for the total area using five different parameterizations of gas transfer velocity. 104

Table IV - 3. Considering Equation (IV-3), this table presents the coefficients determined for each multiple linear regression model according to the temporal division, including (or not) surface concentration of chlorophyll-a: general (for all months, including chlorophyll-a), spring-summer (from October to March, including chlorophyll-a), and abiotic (for all months, excluding chlorophyll-a). Each of these models was calculated using seawater CO₂ fugacity (fCO₂) normalized by temperature (NfCO₂, in μatm , 5.77°C for the general and abiotic models, and 6.83°C for spring-summer). The coefficients of determination, root-mean-squared error (RMSE), and number of measurements are referred to as r^2 , RMSE, and n, respectively, for both the training and validation of each model. The units of each determined parameter are: α (in μatm), β_1 (in $\mu\text{atm per }^{\circ}\text{C}^{-1}$),

β_2 (in μatm per salinity unit), β_3 (in μatm per mg m^{-3} chlorophyll-a), and RMSE (in μatm). ** indicate a non-significant correlation ($p > 0.05$) at a 95% confidence interval..... 107

Table IV - 4. Average values and standard deviation ($\pm$) of sea surface temperature (SST, $^{\circ}\text{C}$), sea surface salinity (SSS), wind speed (m s^{-1}), sea-air O_2 flux (FO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), sea-air CO_2 flux (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), total chlorophyll a (Chl-a, mg m^{-3}), and relative contribution of phytoplankton groups (diatoms, dinoflagellates, haptophytes, cyanobacteria, green flagellates, and cryptophytes) to total Chl-a (%) for each 3° (4°) averaged latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones. Bold values indicate the dominant group for each bin, and absent groups are represented with a (-). The calculated nonthermal effects ($\Delta\text{fCO}_2^{\text{nonthermal}}$ and $\text{FO}_2^{\text{nonthermal}}$) and thermal effects ($\Delta\text{fCO}_2^{\text{thermal}}$ and $\text{FO}_2^{\text{thermal}}$) on seawater CO_2 fugacity and O_2 fluxes for each latitudinal bin, and the relative importance of these effects calculated by the ratio (T:NT), are also shown. The bold values indicate the highest and lowest values of sea-air CO_2 and O_2 fluxes and the predominant phytoplankton groups in each latitude bin as well. 111

Lista de Acrônimos e Abreviações

C

CO₂ – Dióxido de carbono
CaCO₃ – Carbonato de Cálcio
Cd – Coeficiente de arrasto na interface ar-água
Chl-a – Clorofila-a
CHEMTAX – Chemotaxonomic software
CTD – Condutividade-Temperatura-Profundidade (sigla do inglês *Conductivity-Temperature-Depth*)

F

fCO₂ – Fugacidade do CO₂
FO₂ – Fluxos líquidos de O₂
FCO₂ – Fluxos líquidos de CO₂
fCO₂^{térmica} – Fugacidade do CO₂ térmica
fCO₂^{não-térmica} – Fugacidade do CO₂ não-térmica
Fc – Efeito das bolhas pequenas
Fg – Efeito das bolhas grandes

G

GOAL – Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes

H

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High-Performance Liquid Chromatography*)

I

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change

K

K_t – Coeficiente de transferência da velocidade do gás
K_s – Coeficiente de solubilidade do gás

L

LOQ – Limite de Quantificação (*limit of quantification*)
LOD – Limite de Detecção (*limit of detection*)
LSCW – Água Costeira de Baixa Salinidade, sigla do inglês Low Salinity Shelf Water

N

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration

O

O₂ – Oxigênio Dissolvido

OMZ – Zona de Mínimo Oxigênio

P

PATEX – PATagonian Experiment

pCO₂ – Pressão parcial do CO₂

Pg – Petagramas (10¹⁵ gramas)

pAr – Pressão barométrica

pH₂O – Pressão de vapor d'água

S

Sc – Número de Schmidt

SASW – Água Subantártica de Plataforma, sigla do inglês *Subantarctic Shelf Water*

STSW – Água Subtropical de Plataforma, sigla do inglês *Subtropical Shelf Water*

SACW – Água Central do Atlântico Sul, sigla do inglês *South Atlantic Central Water*

SSS – Salinidade Superficial da Água do mar (*Sea Surface Salinity*)

SST – Temperatura Superficial da Água do mar (*Sea Surface Temperature*)

U

U₁₀ – Velocidade do vento a 10 m

U_a – Velocidade de fricção do ar na interface ar-água,

U_w – Velocidade de fricção da água na interface ar-água

X

xO₂ – Fração molar de O₂

xCO₂ – Fração molar do CO₂

ρ

ρ_a – Densidade do ar (kg m⁻³)

ρ_w – Densidade da água (kg m⁻³)

Resumo

A plataforma continental e a quebra de plataforma da Patagônia, no sudoeste do oceano Atlântico, são reconhecidas por sua alta produtividade biológica e como uma região crucial para a absorção de dióxido de carbono (CO_2). No entanto, muitos dos mecanismos que controlam as trocas de CO_2 entre o oceano e a atmosfera nessa região, especialmente a relação entre os grupos de fitoplâncton e a dinâmica do CO_2 , permanecem amplamente desconhecidos. Assim, considerando que o oxigênio (O_2) e o CO_2 estão sujeitos a muitos dos mesmos fatores biológicos e físicos, uma investigação integrada desses gases fornece uma perspectiva abrangente para entender os mecanismos que governam suas trocas entre o mar e o ar. Para investigar os fatores que influenciam essas trocas entre O_2 e CO_2 no oceano e na atmosfera, analisamos um conjunto de dados que inclui temperatura, salinidade, O_2 dissolvido e medições contínuas de CO_2 em cada estação oceanográfica coletadas durante a primavera de 2004, 2007 e 2008, e no verão de 2008 e 2009. Além disso, utilizamos a técnica de regressão linear múltipla para desenvolver três algoritmos distintos para a fugacidade de CO_2 na superfície do mar. A biomassa de fitoplâncton foi categorizada em diferentes grupos com base nas informações da composição de pigmentos obtidos por cromatografia líquida de alta performance. Um padrão claro que divide as regiões entre norte e sul foi observado, bem como entre as estações de primavera e verão, em relação aos mecanismos que controlam esses gases na área de estudo. Na região mais ao norte da plataforma da Patagônia (36° - 40°S), uma ampla variação de temperatura e salinidade está associada a uma maior diversidade da

comunidade fitoplanctônica, incluindo haptófitas, diatomáceas e dinoflagelados. Apesar da baixa biomassa de fitoplâncton, dominada por células menores, como haptófitas, a fotossíntese desempenha um papel significativo na regulação das trocas de O_2 e CO_2 entre o oceano e a atmosfera, resultando em uma emissão de O_2 ($14 \pm 9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e absorção de CO_2 ($-4 \pm 3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Entre 40° e 50°S , observamos um aumento na biomassa de fitoplâncton ao longo da quebra de plataforma durante a primavera, dominada principalmente por diatomáceas, correlacionadas com um maior fluxo positivo de O_2 ($91 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e absorção de CO_2 ($-46 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) em toda a região da plataforma. No verão, os processos térmicos influenciaram significativamente a absorção de CO_2 e O_2 . Ao sul de 52°S , durante o verão, a mudança de um sumidouro de CO_2 para uma fonte de CO_2 foi associada a uma menor biomassa de fitoplâncton, composta principalmente por diatomáceas, haptófitas e flagelados verdes, juntamente com o aquecimento das águas ricas em O_2 e CO_2 . Portanto, os principais resultados deste estudo podem ser usados para prever as potenciais consequências das mudanças climáticas futuras na desgaseificação de O_2 e absorção de CO_2 no oceano, especialmente considerando as condições oceânicas de aquecimento associadas a uma mudança para células de fitoplâncton menores e o papel da região de estudo como uma importante zona de absorção de CO_2 com acidificação mais rápida do que em áreas circundantes.

Abstract

Considering that oxygen (O₂) and carbon dioxide (CO₂) are subject to many of the same biological and physical drivers, a combined investigation of these gases provides a comprehensive framework to elucidate the mechanisms that govern their sea-air gas exchanges. To investigate the drivers controlling both sea-air O₂ and CO₂ exchanges in the Patagonian continental shelf we analyzed a dataset consisting of temperature, salinity, dissolved O₂, and continuous CO₂ measurements at each oceanographic station collected during spring 2004, 2007, and 2008, and summer 2008 and 2009. The multiple linear regression technique was applied to develop three distinct algorithms for surface seawater CO₂ fugacity. Phytoplankton biomass was discerned into different groups using information from pigment composition obtained by high-performance liquid chromatography. A clear pattern splits the northern and southern areas, as well as between spring and summer concerning the mechanisms governing these fluxes in the study area. In the northernmost Patagonian shelf region (36°-40°S), despite relatively low phytoplankton biomass, dominated by smaller cells (i.e., haptophytes), photosynthesis plays a significant role in modulating sea-air O₂ and CO₂ exchanges, resulting in weak O₂ outgassing ($14 \pm 9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and CO₂ ingassing ($-4 \pm 3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Between 40° and 50°S, a latitudinal rise in phytoplankton biomass (up to 22.5 mg m^{-3}) along the shelf-break occurred during the spring, mainly diatoms, which are correlated with the highest positive O₂ flux ($91 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and CO₂ uptake ($-46 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) across the shelf-break region. Conversely, in summer, thermal processes significantly influenced CO₂ and O₂ ingassing. South of 52°S, during summer, the shift in behavior from a CO₂ sink to a CO₂ source was associated with lower phytoplankton biomass, along

with the warming of O₂ and CO₂-rich waters. Hence, the main findings here can be used to predict the potential consequences of future climate-driven changes in the ocean dynamics of O₂ and CO₂, especially considering the warming ocean conditions associated with a shift towards smaller phytoplankton cells and the role of the study region as a huge CO₂ uptake zone.

Prefácio

Os fluxos líquidos de dióxido de carbono (CO_2) e de oxigênio (O_2) entre o oceano e a atmosfera são processos chave para compreender o ciclo do carbono (C), que é um componente fundamental para o controle do clima da Terra. No período pré-industrial, a concentração de CO_2 na superfície dos oceanos e na atmosfera estiveram em equilíbrio, de modo que os fluxos líquidos de CO_2 eram neutros em escalas decenais. A camada superficial dos oceanos era rica em O_2 e, por isso, se comportava como fonte de O_2 para a atmosfera. No entanto, diversas atividades humanas com o intensivo consumo de combustíveis fósseis, o uso irregular de terras e o desflorestamento têm aumentado a concentração de CO_2 na atmosfera. Como resultado, os oceanos têm absorvido esse excesso de CO_2 , minimizando os impactos do aumento da temperatura superficial da Terra devido

ao aumento de CO₂ na atmosfera. Por sua vez, como consequência indireta, os oceanos hoje parecem utilizar mais O₂ do que liberar (i.e., é um sumidouro líquido de O₂, onde, no geral, entra mais O₂ no oceano do que sai dele) [Gregorie *et al.* 2021].

Devido aos complexos padrões de circulação e aos ciclos biogeoquímicos, que ainda não são completamente conhecidos, as concentrações de CO₂ e O₂ no oceano apresentam grande variabilidade espacial e temporal [Takahashi *et al.* 2009; Gregorie *et al.* 2021]. O conhecimento dessas variações é fundamental para entender o ciclo do C e do O₂ no oceano e, assim, ser capaz de prever a resposta oceânica às mudanças climáticas no futuro. A magnitude e direção dos fluxos líquidos de CO₂ e O₂ são governadas pela diferença entre a fugacidade de CO₂ da superfície do mar ($f\text{CO}_2^{\text{mar}}$) e da atmosfera ($f\text{CO}_2^{\text{atm}}$), $\Delta f\text{CO}_2 = f\text{CO}_2^{\text{mar}} - f\text{CO}_2^{\text{atm}}$, pela diferença entre a saturação de O₂ (O_2^{sat}) e o O₂ observado (O_2^{obs}), $\Delta \text{O}_2 = \text{O}_2^{\text{sat}} - \text{O}_2^{\text{obs}}$, e pela velocidade de transferência dos gases. As variações tanto do $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ quanto do O_2^{obs} podem ser atribuídas a causas físico-químicas e biológicas. As causas físico-químicas incluem a presença de águas profundas ricas em CO₂ e O₂, bem como variações na temperatura e salinidade que afetam a solubilidade dos gases. Já as causas biológicas envolvem processos como a respiração, que aumenta o CO₂ e diminui o O₂, e a fotossíntese, que consome CO₂ e libera O₂. O papel de cada um desses processos na variabilidade dos fluxos entre o oceano e a atmosfera é complexo de estimar, pois depende de diferentes escalas de variabilidade na circulação oceânica e na produtividade primária [Sarmiento & Gruber 2002].

Neste contexto, a plataforma e a quebra da plataforma continental da Patagônia Argentina (sudoeste do oceano Atlântico Sul) se destaca por sua alta

produtividade biológica [Guinder *et al.* 2023] e como uma das regiões que mais absorvem CO₂ no mundo [Laruelle *et al.* 2013; Bianchi *et al.* 2009]. Apesar disso, muitos aspectos relacionados aos mecanismos que governam a dinâmica do CO₂ nessa área permanecem em grande parte inexplorados, incluindo a interação entre os diferentes grupos de fitoplâncton e as trocas de CO₂ entre o oceano e a atmosfera. Portanto, dado que tanto o O₂ quanto o CO₂ presentes na água do mar são influenciados por uma série de processos biológicos e físicos similares, uma análise multidisciplinar envolvendo esses componentes pode oferecer uma perspectiva integrada para compreender os mecanismos que governam suas trocas entre o oceano e a atmosfera. Todavia, até o momento, nenhum estudo foi realizado a fim de investigar os fluxos líquidos e as concentrações de O₂, bem como os processos que os controlam nesta região. Portanto, este trabalho visa contribuir na busca de um melhor entendimento sobre o balanço líquido e os processos que governam os fluxos de CO₂ e O₂ na interface oceano-atmosfera da plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia Argentina.

A estrutura desta dissertação segue o modelo de artigos científicos proposto pelo Programa de Pós-Graduação em Oceanologia (PPGO). Nesse sentido, no **Capítulo I**, apresentamos os conceitos gerais necessários para compreender a problemática do tema que será abordado na dissertação e, em seguida, temos a apresentação dos objetivos propostos para este estudo. No **Capítulo II**, temos a descrição da área de estudo abordada. O **Capítulo III**, por sua vez, apresenta os métodos utilizados para atingir os resultados. Os resultados e a discussão deste estudo serão apresentados em inglês, na forma de um artigo científico, o qual está inserido no **Capítulo IV**. Este artigo aborda

os principais processos associados à variabilidade latitudinal dos fluxos líquidos de CO₂ e de O₂, na plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia Argentina. Já no **Capítulo V**, temos uma síntese dos principais resultados, discussões e conclusões abordados no artigo. Por fim, as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho são apresentadas no **Capítulo VI**.

Capítulo I: Introdução

O início da Era Industrial, no século XVIII, foi um marco para história mundial tanto no desenvolvimento de novas tecnologias como também pelos impactos ambientais gerados por essa inovação. A partir dessa época, a concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera aumentou em mais de 100 ppm [IPCC 2021]. Esse aumento está correlacionado com o consumo de combustíveis fósseis para geração de energia e com mudanças no uso da terra, sendo conhecido como CO_2 antropogênico o carbono liberado por atividades antrópicas [Sarmiento & Gruber 2002]. O aumento na concentração de CO_2 atmosférico foi evidenciado no registro mais longo de medições de CO_2 , correspondente ao observatório de Mauna Loa, no Havaí (1958 - atualidade), conhecido como curva de Keeling (Figura 1a). Atualmente, as concentrações de CO_2 na atmosfera continuam a aumentar, ultrapassando a

marca de 420 ppm (Figura 1b). Localmente, desde 1994, a Argentina conta com uma estação de monitoramento de CO₂ atmosférico (juntamente com outros parâmetros), localizada na cidade de Ushuaia, onde verifica-se também o aumento na concentração de CO₂ na atmosfera (Figura 2).

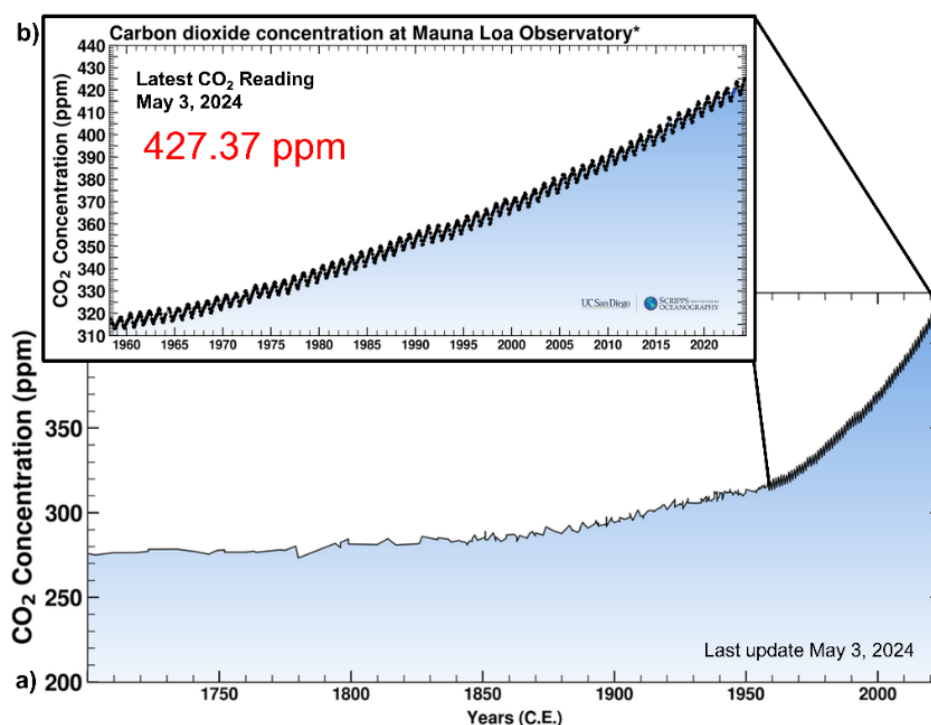


Figura 1. (a) Registro histórico da concentração de CO₂ na atmosfera desde 1700. (b) As medições a partir de 1958 correspondem à Curva de Keeling (registrada na estação fixa de Mauna Loa, Havaí), disponível e atualizada em tempo real em: <https://keelingcurve.ucsd.edu/>.

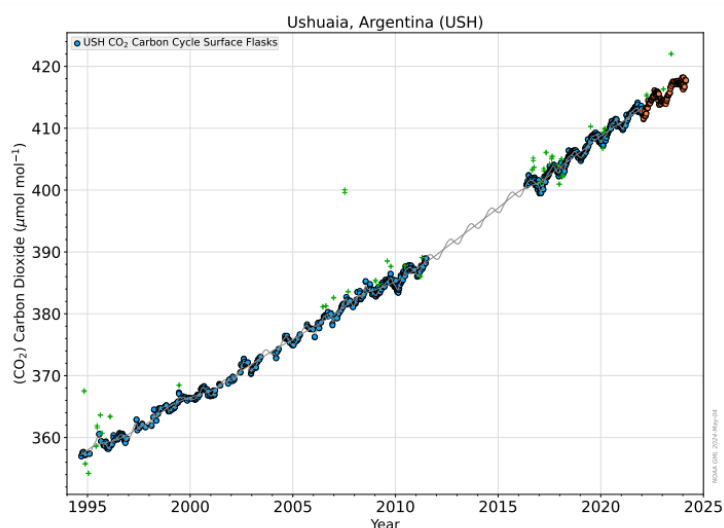


Figura 2. Registro de concentração atmosférica de CO₂ na estação Ushuaia, Argentina (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>).

Neste contexto, o oceano desempenha um papel importante no ciclo global do carbono (Figura 3), sendo um dos maiores sumidouros de CO₂ e reservatórios de carbono. Estima-se que, na última década, a absorção líquida de CO₂ pelo oceano foi de 2,4 PgC por ano [Le Quéré *et al.* 2018; Gruber *et al.* 2019; Roobaert *et al.* 2019], o que representa cerca de 25% do CO₂ liberado na atmosfera. Por um lado, a absorção de CO₂ pelo oceano retarda o acúmulo de CO₂ na atmosfera, atenuando o aquecimento global, mas, por outro lado, a absorção de CO₂ de origem antropogênica está alterando a química do carbono na água do mar, resultando no processo da acidificação oceânica [Doney *et al.* 2009]. Esse processo pode causar mudanças significativas nos organismos em geral, modificando seu metabolismo, especialmente os organismos calcificantes, como corais, foraminíferos, cocolitoforídeos e crustáceos, reduzindo a saturação de CaCO₃ na água do mar [Gattuso & Hansson 2011; Feely *et al.* 2012]. Em relação às comunidades fitoplantônicas, o efeito da acidificação dos oceanos ainda está em investigação, pois ao mesmo tempo que pode atuar prejudicando a formação de esqueletos e carapaças dos organismos calcificadores [Gattuso & Hansson 2011], pode ser vantajoso para determinados organismos fotossintéticos, pois em águas relativamente mais ácidas o consumo de CO₂ pode ser intensificado [e.g. Riebesell *et al.* 2013; Schulz *et al.* 2017].

Além dos efeitos na comunidade, são observadas alterações nos ciclos biogeoquímicos [Doney *et al.* 2020]. Já foi observado que o aumento da temperatura e a acidificação dos oceanos induzem mudanças diretas que modulam componentes essenciais do sistema oceânico, incluindo a ciclagem dos nutrientes [Bopp *et al.* 2013], a produção primária [Bopp *et al.* 2013] e o nível de O₂ [Keeling & Garcia 2002; Breitburg *et al.* 2018; Bindoff *et al.* 2019]. Num

cenário atual de um oceano global mais quente e estratificado, foi observada uma tendência positiva na magnitude dos fluxos de O_2 do oceano para a atmosfera ($\sim 1,49 \text{ Tmol ano}^{-1}$), impulsionada pelo aquecimento [Li *et al.* 2022]. Neste sentido, tem se observado uma redução nos níveis de O_2 em todas as camadas de água, gerando efeitos adversos sobre organismos marinhos, ecossistemas e os serviços que oferecem [e.g., Doney *et al.* 2009; Oschlies *et al.* 2008; Hilborn *et al.* 2013; Deutsch *et al.* 2015; Pörtner *et al.* 2022]. A maior perda de O_2 é observada na termoclina permanente, entre 100 e 300 m de profundidade nos oceanos Tropical, Pacífico Norte, Austral, Ártico e Atlântico Sul [Schmidtko *et al.* 2017]. Além disso, as taxas de declínio do oxigênio parecem ser mais rápidas no oceano costeiro do que no oceano aberto [Gilbert *et al.* 2010]. Essa redução está associada (i) à diminuição da solubilidade do O_2 nas águas superficiais [Hameau *et al.* 2020], (ii) às mudanças relacionadas à remineralização da matéria orgânica e (iii) à redução da ventilação [Bindoff *et al.* 2019].

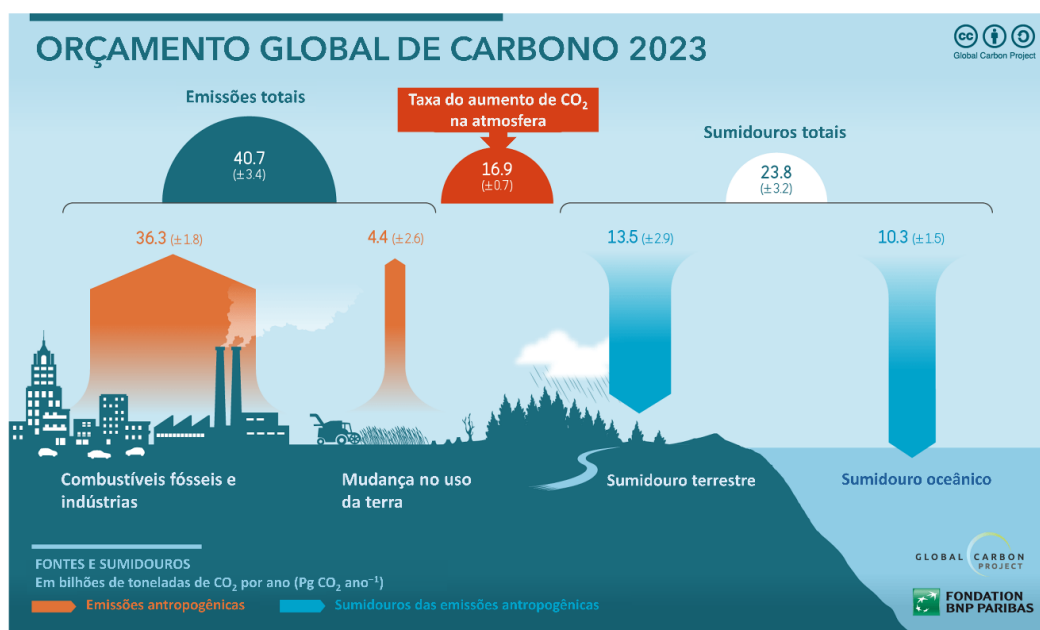


Figura 3. Balanço Global do Carbono, de 2011 a 2023. Destacam-se como principais fontes de carbono para a atmosfera: a queima de combustíveis fósseis, a atividade industrial e as mudanças nos usos da terra. Por outro lado, o oceano e os corpos aquáticos no continente atuam absorvendo carbono atmosférico. Figura extraída e adaptada de Friedlingstein *et al.* [2023].

Desta forma, na superfície do oceano, as concentrações O_2 e CO_2 são controladas pelo (i) equilíbrio entre as variações na temperatura e salinidade, pois a solubilidade desses gases é inversamente proporcional à temperatura e à salinidade [Weiss 1974]; (ii) pelos processos mecânicos associados à circulação oceânica, ventilação e advecção de massas de água [Oschilies *et al.* 2018]; e (iii) pela atividade biológica, que altera a concentração de CO_2 e O_2 na água do mar, dependendo do equilíbrio entre a produção primária, associada a uma absorção de CO_2 e produção de O_2 por meio da fotossíntese, e a respiração, que libera CO_2 e consome O_2 da água (Figura 4) [e.g., Cai *et al.* 2020]. Contudo, fatores como a composição da comunidade de fitoplâncton [e.g., células de maior tamanho com maior eficiência na fixação de CO_2 ; Schloss *et al.* 2007; Brown *et al.* 2019; Carvalho *et al.* 2022], eventos de ressurgência [Keeling *et al.* 2010; Kahl *et al.* 2017; Feely *et al.* 2008; Morgan *et al.* 2019], a presença de frentes oceanográficas [Acha *et al.* 2004; Bianchi *et al.* 2009; Bushinsky *et al.* 2017; Kahl *et al.* 2017; Sarkar *et al.* 2021] e entrada de água doce de rios podem modular os níveis de O_2 e fCO_2 no oceano [Oschilies *et al.* 2018; Bindoff *et al.* 2019; Cai *et al.* 2021].

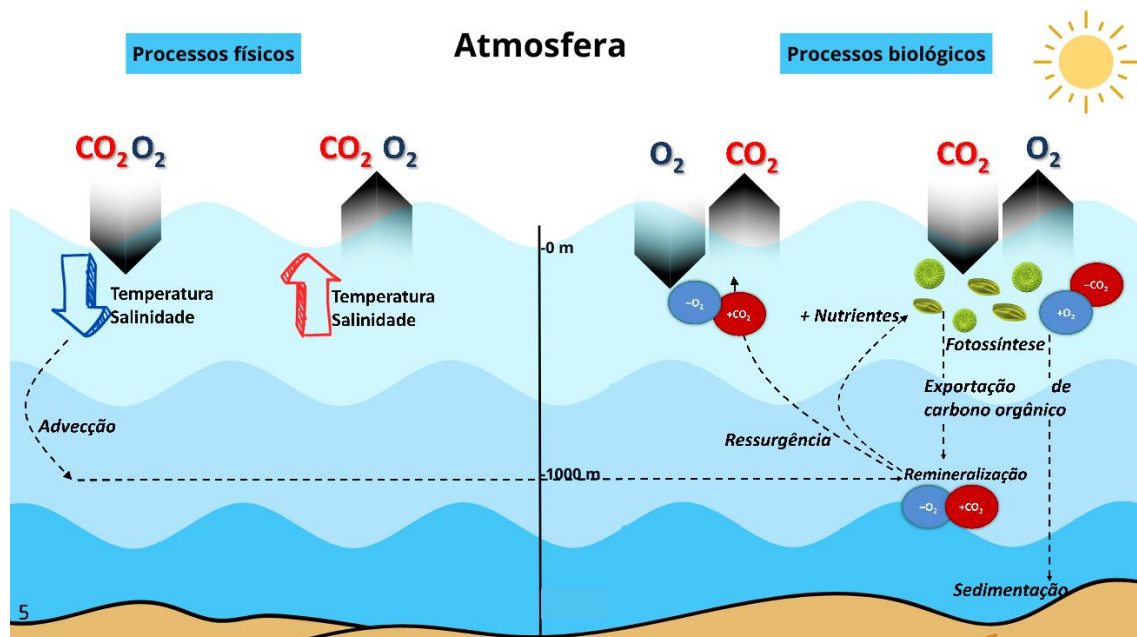


Figura 4. Figura esquemática da transferência de O_2 e CO_2 na interface oceano-atmosfera, separado em processos físicos e biológicos. Em águas mais frias e menos salinas a absorção de O_2 e CO_2 é favorecida, enquanto em águas mais quentes e salinas ocorre a situação oposta. O processo de fotossíntese nas camadas superficiais do oceano promove a captura de CO_2 e a liberação de O_2 , enquanto a respiração biológica reverte esse processo, liberando CO_2 e consumindo O_2 .

A combinação destes processos resulta em áreas oceânicas com diferentes magnitudes de absorção ou emissão de O_2 e CO_2 (Figura 5 e 6). [Li et al. \[2022\]](#) mostram que o oceano tropical e subtropical (30°S – 30°N) libera para atmosfera aproximadamente $250,8 \pm 38,4$ Tmol de O_2 por ano, o que é parcialmente compensado pela absorção de O_2 no oceano de altas latitudes, com valores em torno de $-105,2 \pm 24,8$ e $-87,2 \pm 41,4$ Tmol ano^{-1} no Hemisfério Norte ($>30^\circ\text{N}$) e no Hemisfério Sul ($>30^\circ\text{S}$), respectivamente, eventualmente resultando em uma saída líquida de O_2 de $\sim 58,5 \pm 9,6$ Tmol ano^{-1} para a atmosfera. Esse padrão destaca bem o efeito de solubilidade impulsionado por gradientes de temperatura meridionais, bem como combinações de efeitos físicos e biológicos, que levam a uma maior liberação de O_2 em baixas latitudes [[Bopp et al. 2002](#)]. Embora as águas das zonas subpolares (entre 36°S – 58°S) nas bacias dos oceanos Índico e Pacífico se comportem consistentemente como sumidouro de O_2 no balanço anual [[Resplandy et al. 2015](#); [Bushinsky et al. 2017](#);

Li *et al.* 2020], no oceano Atlântico Sul ainda não há um consenso, especialmente na região Subpolar (36°S–58°S e 70°W–20°E). Alguns estudos observaram emissões de O₂ variando da ordem de 10 Tmol O₂ ano⁻¹ [Resplandy *et al.* 2015] a 100 Tmol O₂ ano⁻¹ [Gruber *et al.* 2001], enquanto há estudos reportando uma absorção de O₂ da ordem de -20 ± 8.2 Tmol ano⁻¹ [Bushinsky *et al.* 2017]. Essa divergência é atribuída à escassez de dado, às diferentes metodologias e conjunto de dados aplicados e, à complexidade dos processos físicos, químicos e biológicos nas diferentes regiões oceânicas [Bushinsky *et al.* 2017].

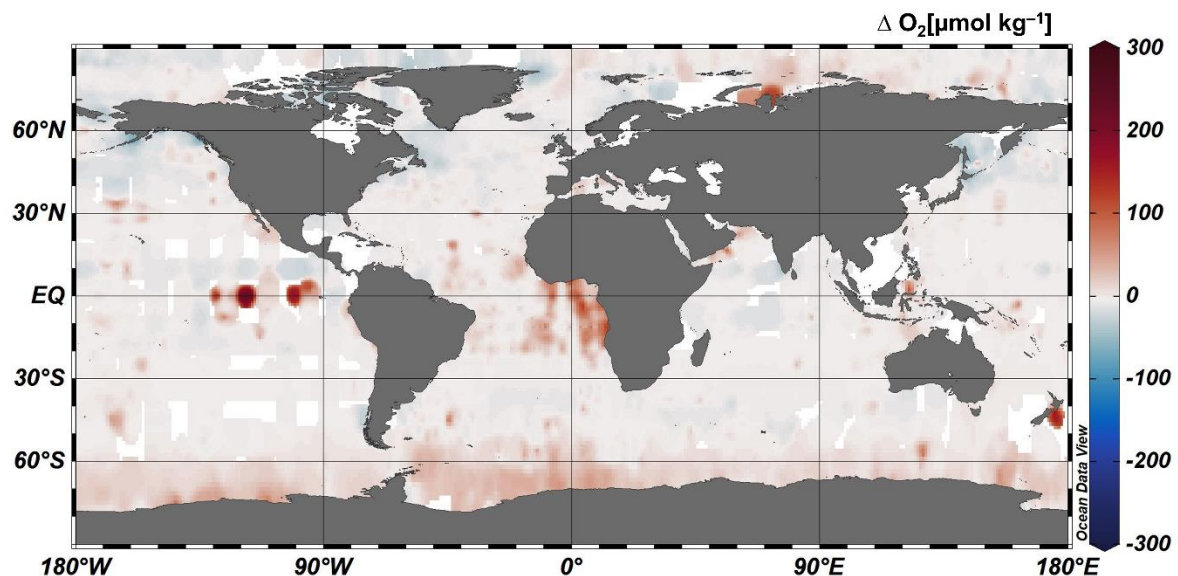


Figura 5. Distribuições globais da diferença entre o oxigênio medido e a saturação de oxigênio ($\Delta O_2 = O_2 - O_2^{sat}$), geradas a partir de uma climatologia de 48 anos (1972–2020). Um valor positivo de ΔO_2 representa uma fonte de O₂ para a atmosfera, e vice-versa para ΔO_2 negativo (dados extraídos do *Global Ocean Data Analysis Project – GLODAP*).

Assim como o O₂, o CO₂ também segue um gradiente meridional, impulsionado pela sua solubilidade. Nas águas mais quentes das regiões tropicais e subtropicais, há uma maior liberação de CO₂, enquanto em latitudes mais altas observamos os maiores sumidouros de CO₂ [e.g., Takahashi *et al.* 2009; Friedlingstein *et al.* 2022]. O oceano Atlântico Sul, em geral, tem se comportado como uma fonte de CO₂ ao norte de 30°S, estando o oceano aberto,

em média, próximo ao equilíbrio com a atmosfera [Lefèvre & Moore 2000; Padin *et al.* 2010], e com uma zona de absorção (entre 0,3 e 0,6 Pg C ano⁻¹) abaixo dessa latitude [Takahashi *et al.* 2002]. O resultado disso é um sumidouro de CO₂ atmosférico, com absorção média estimada em -0.45 ± 0.15 Pg C ano⁻¹ [Landschützer *et al.* 2013]. Além das estimativas globais, estudos locais foram conduzidos na região para tentar compreender com mais detalhes a dinâmica do CO₂ [e.g., Bianchi *et al.* 2005, 2009; Ito *et al.* 2005, 2016; Padin *et al.* 2009; Kerr *et al.* 2016; Lencina-Avila *et al.* 2016; Kahl *et al.* 2017; Liutti *et al.* 2021; Carvalho *et al.* 2022; Berghoff *et al.* 2023]. No entanto, esse intervalo de valores de absorção e emissão não é observado nas regiões costeiras e de plataforma, onde as trocas de gases na interface oceano–atmosfera geralmente têm maior variabilidade, complexidade e incertezas do que no oceano aberto [Bauer *et al.* 2013; Laruelle *et al.* 2014; Roobaert *et al.* 2019; Roobaert *et al.* 2023].

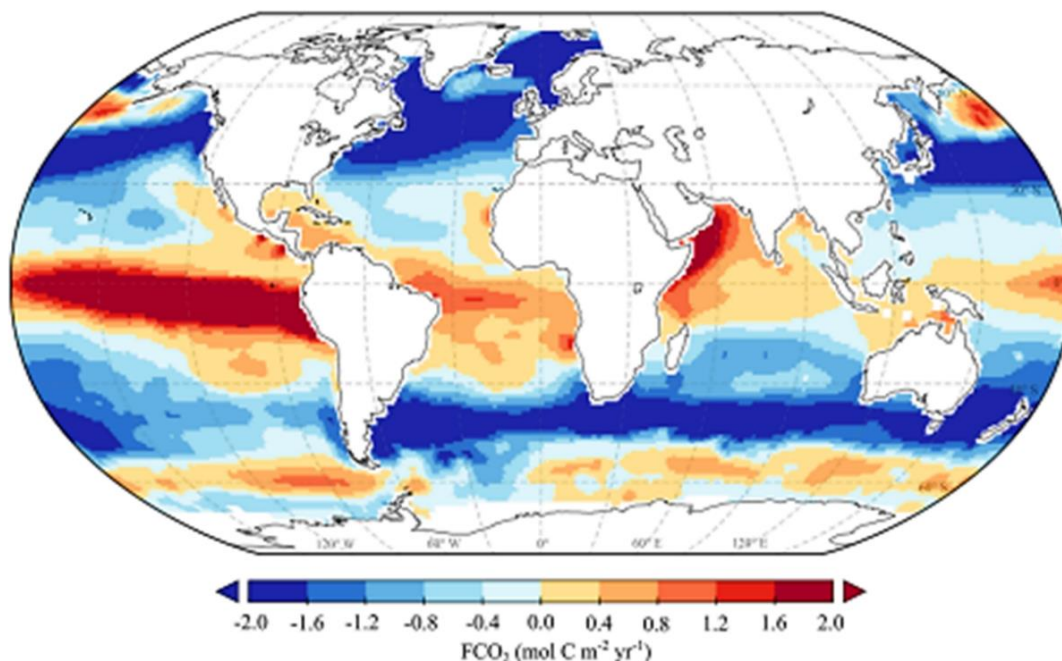


Figura 6. Distribuição global da média anual dos fluxos líquidos de CO₂ entre o oceano e a atmosfera (FCO₂, mol C m⁻² ano⁻¹) geradas a partir de uma climatologia de 18 anos (1998–2015). Um valor positivo de FCO₂ representa uma fonte de CO₂ para a atmosfera, e vice-versa para FCO₂ negativo [Extraído de Roobaert *et al.* 2019].

1.1 O papel das plataformas continentais no ciclo do O₂ e do CO₂

Ao contrário do oceano aberto, que geralmente apresenta estabilidade nas fontes e sumidouros desses gases, as plataformas continentais exibem variabilidade espacial e temporal pronunciada nos fluxos gasosos e processos que governam a dinâmica de O₂ e CO₂ [Bauer *et al.* 2013; Bushinsky *et al.* 2017; Laruelle *et al.* 2018; Roobaert *et al.* 2024], raramente considerada em estimativas globais. Isso se deve ao fato de que os mares marginais são locais de ciclos biogeoquímicos ativos, uma vez que os ciclos de carbono terrestre, atmosférico e marinho interagem nesse ambiente [Chen e Borges 2009; Bauer *et al.* 2013]. Os processos importantes que afetam os fluxos do ciclo do carbono e do O₂ no oceano costeiro incluem ressurgência, descarga de rios, trocas de gases na interface oceano-atmosfera, produção de matéria orgânica, respiração, e exportação de matéria orgânica e enterramento de sedimentos (Figura 7).

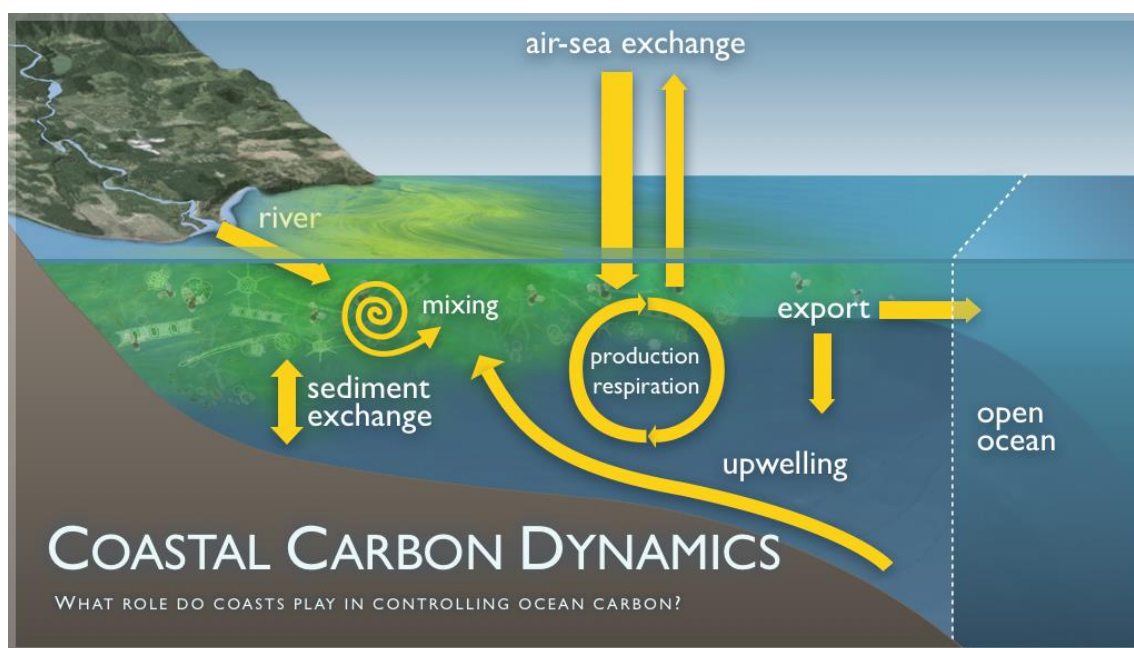


Figura 7. Diagrama esquemático dos processos envolvidos na dinâmica do carbono em regiões costeiras. Extraído de: <https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Coastal+Carbon+Dynamics>.

Embora não haja um consenso sobre o balanço líquido do O₂ das águas presentes nas regiões costeiras e de plataforma [Possenti *et al.* 2021; Li *et al.*

2022; Morgan *et al.* 2019; Grégorie *et al.* 2023], o número de áreas costeiras sob condição de hipóxia¹ tem aumentado em resposta à eutrofização global [Breitburg *et al.* 2018] (Figura 8). No entanto, a precisão dessa tendência negativa de O₂ ainda está em debate, devido à falta de observações de O₂ em quantidade suficiente nos bancos de dados globais, para uma avaliação quantitativa abrangente da gravidade das condições da baixa concentração de O₂ em escalas sazonais e interanuais [Grégorie *et al.* 2023].

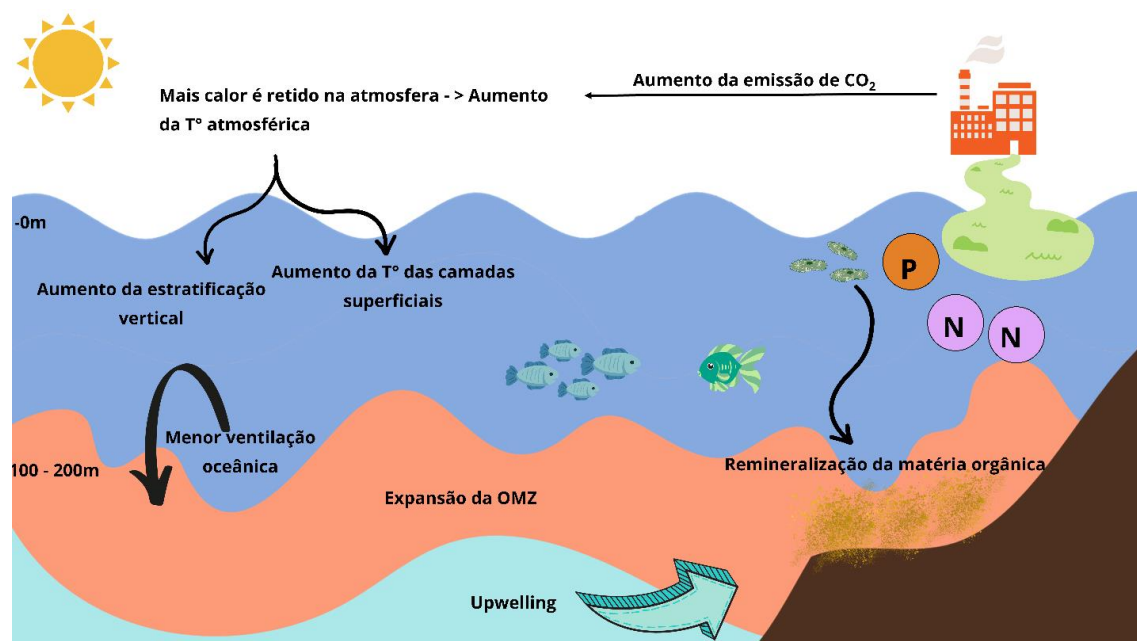


Figura 8. Mecanismos de perda de oxigênio no oceano global. O aquecimento global e o aporte antropogênico de nutrientes estão causando a desoxigenação no oceano.

Apesar da falta de um consenso em relação ao comportamento do O₂, essas áreas já foram previamente identificadas como importantes sumidouros de CO₂ em escala global [Borges *et al.* 2005; Laruelle *et al.* 2010; Roobaert *et al.* 2024], contribuindo de forma desproporcional para o balanço global de carbono em comparação com o oceano aberto [Laruelle *et al.* 2014; Roobaert *et al.* 2019].

¹ Hipóxia: Zonas hipóxicas são áreas onde as concentrações de oxigênio são muito baixas para os organismos funcionarem normalmente. Embora $\sim 62 \mu\text{mol kg}^{-1}$ seja o limiar convencional para a hipóxia, os limiares podem variar bastante entre diferentes grupos de organismos e com a temperatura.

As estimativas disponíveis variam no intervalo de $-0,45$ a $-0,21$ Pg C ano⁻¹ (Figura 9) [Borges 2005; Borges *et al.* 2005; Cai *et al.* 2006; Chen *et al.* 2013; Chen & Borges 2009; Dai *et al.* 2013; Laruelle *et al.* 2010; Roobaert *et al.* 2019, 2024], embora esse comportamento apresente discrepâncias entre as zonas interna, média e externa da plataforma continental.

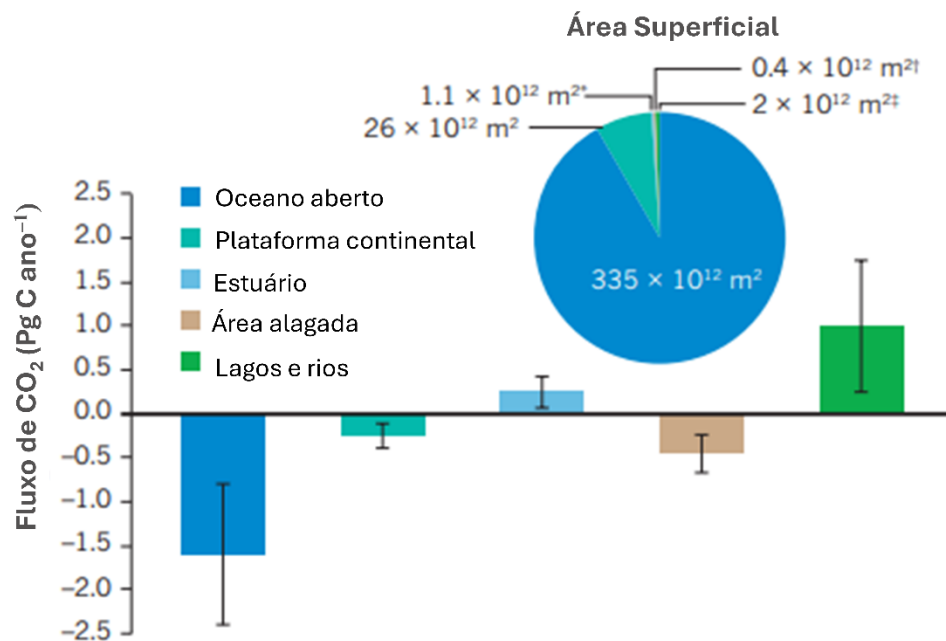


Figura 9. Área superficial do oceano aberto, das plataformas continentais, dos estuários, das áreas alagadas (e.g., banhados, mangues e marismas), dos lagos e rios e seus fluxos líquidos estimados de CO₂ (FCO₂; Pg C ano⁻¹) entre o oceano e a atmosfera. Adaptado de Bauer [2013]. Valores positivos indicam emissão de CO₂ dos ambientes para a atmosfera, enquanto valores negativos indicam absorção de CO₂ por estes ambientes.

As águas da plataforma continental interna, mais próximas à terra, tendem a ser fontes de CO₂, principalmente devido às altas taxas de respiração do carbono orgânico terrestre e estuarino e ao transporte lateral de águas ricas em CO₂ dos sistemas adjacentes próximos à costa. Por outro lado, as águas da plataforma média a externa são um sumidouro de CO₂. Esse padrão geral resulta da diminuição do suprimento de carbono orgânico terrestre, aumento da produção primária à medida que a disponibilidade de luz aumenta e há maior

acessibilidade aos nutrientes fornecidos pela ressurgência e mistura através da quebra da plataforma. Também é importante lembrar que o processo de trocas através da plataforma (i.e. *cross-shelf*) pode contribuir no balanço de CO₂ [Carvalho-Borges *et al.* 2018], nutrientes e distribuição da comunidade fitoplactônica [Carreto *et al.* 2016]. Além disso, um contraste latitudinal marcante nos fluxos de CO₂ entre águas de plataforma e atmosfera surge de uma síntese global de sistemas de plataforma. As plataformas localizadas entre o equador e 30° tendem a ser fontes de CO₂ (ou quase neutras) para a atmosfera, enquanto as plataformas localizadas entre 30° e 90° de latitude são, em geral, sumidouros de CO₂ atmosférico. Esse padrão latitudinal pode, em parte, ser explicado pelo fato de que cerca de 60% do carbono orgânico dos rios é exportado para plataformas localizadas em baixas latitudes, onde é metabolizado sob temperaturas mais elevadas. Além disso, observa-se que o efeito biológico (i.e., fotossíntese) parece exercer uma influência mais significativa na diminuição da *f*CO₂ em latitudes mais altas do que em latitudes mais baixas [Laruelle *et al.* 2017].

Nesse contexto, a plataforma continental da Patagônia se destaca como uma das áreas com a maior absorção de CO₂ por área global [Laruelle *et al.* 2014; Bianchi *et al.* 2009], especialmente na quebra da plataforma continental, onde ocorrem intensas e persistentes florações de fitoplâncton [e.g., Schloss *et al.* 2007; Garcia *et al.* 2011; Romero *et al.* 2006; Carreto *et al.* 2016; Marrari *et al.* 2017]. Essa região apresenta variabilidade sazonal significativa nos fluxos de CO₂ [Bianchi *et al.* 2009], atuando como sumidouro de CO₂ desde a primavera até o outono (i.e., atingindo $-22,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) na quebra da plataforma e, com uma absorção reduzida durante o inverno (i.e., atingindo $-4,8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). A

redução na capacidade de absorção de CO₂ da região é atribuída principalmente à diminuição da atividade biológica, associada à convecção de inverno e aos efeitos térmicos [Kahl *et al.* 2017]. Por outro lado, sua alta capacidade de atuar como sumidouro de CO₂ está intimamente ligada à intensa atividade biológica (i.e., fotossíntese), desempenhando um papel crucial na modulação da distribuição de fCO₂ [Carvalho *et al.* 2022; Kahl *et al.* 2017; Berghoff *et al.* 2023]. De fato, essa região está entre as mais produtivas globalmente [Longhurst 1995], onde estudos sobre a variabilidade do fitoplâncton documentam mudanças sazonais significativas [e.g., Carreto *et al.* 1995; Rivas *et al.* 2006; Romero *et al.* 2006; Gonçalves-Araujo *et al.* 2016]. Essas áreas apresentam florações predominantes de cocolitoforídeos no verão [Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2011; de Souza *et al.* 2012] e florações de diatomáceas na primavera [Garcia *et al.* 2008; Gonçalves-Araujo *et al.* 2016; Lutz *et al.* 2010; Sabatini *et al.* 2012; Segura *et al.* 2013], contribuindo para modular as maiores magnitudes de absorção de CO₂ na região [Schloss *et al.* 2007; Carvalho *et al.* 2022].

Estudos anteriores na região revelaram que as condições da água nem sempre favorecem uma absorção de CO₂ e emissão de O₂ [Bianchi *et al.* 2005, 2009; Kahl *et al.* 2017; Berghoff *et al.* 2023]. Essa dinâmica pode ser revertida, indicando a possibilidade de a água tornar-se uma fonte de CO₂ e, simultaneamente, um sumidouro de O₂. Além de desempenhar um papel crucial no balanço global de O₂ [Li *et al.* 2022] e CO₂ [e.g., Laruelle *et al.* 2014; Bianchi *et al.* 2009], esta região exporta águas subantárticas relativamente frias e de baixa salinidade para as camadas oceânicas subsuperficiais [Manta *et al.* 2022], onde tem-se observado uma acidificação mais rápida dessas águas em comparação com as águas circundantes [Orselli *et al.* 2018]. Apesar disso, até o

momento não houve investigação com dados *in situ* sobre os fluxos líquidos de O₂ e os processos a eles associados na plataforma da Patagônia Argentina. Em relação aos fluxos de CO₂, estudos anteriores têm se concentrado exclusivamente no efeito térmico e não-térmico nas trocas entre o oceano e a atmosfera [e.g., [Bianchi et al. 2005, 2009](#); [Kahl et al. 2017](#)], com interesse na variabilidade espacial e sazonal. Embora [Carvalho et al. \[2022\]](#) tenham contribuído com uma investigação da relação entre os fluxos de CO₂ e as comunidades fitoplanctônicas na região, isso foi limitado à primavera.

Portanto, aqui, realizamos uma investigação integrada da plataforma e da quebra da plataforma da Patagônia, abrangendo a primavera e verão, com foco no papel dos grupos dominantes de fitoplâncton e da temperatura na modulação dos fluxos de O₂ e CO₂. Considerando um futuro cenário climático com períodos favoráveis ao crescimento do fitoplâncton estendidos [[Moreau et al. 2015](#)] e consequente aumento da produtividade sazonal [[Leung et al. 2015](#); [Fu et al. 2016](#)] porém, com uma redução na eficiência de absorção de CO₂ pelos oceanos (fator de Revelle ²mais alto) [e.g., [Hauck et al. 2015](#)], provavelmente devido a alteração dos grupos fitoplanctônicos dominantes. Portanto, compreender os processos biológicos e físicos associados às trocas de CO₂ e O₂ entre o oceano e a atmosfera pode ser crucial para prever as futuras mudanças, especialmente considerando que eles já estão sofrendo alterações [[Fisher et al. 2024](#)].

1.2 O papel dos processos biológicos na dinâmica do O₂ e do CO₂

A plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia é atualmente um importante sumidouro anual líquido para o CO₂ atmosférico, uma

² A capacidade de tamponamento do CO₂ na água do mar é quantificada pelo fator de Revelle, “fator de tamponamento”, que relaciona a mudança fracionária no pCO₂ da água do mar com a mudança fracionária no carbono inorgânico dissolvido após o reequilíbrio.

vez que a captação biológica (i.e., fotossíntese) durante o verão e primavera superam a emissão de CO_2 impulsionada pela convecção e mistura vertical, predominantemente observadas na plataforma interna no inverno [Bianchi *et al.* 2009; Kahl *et al.* 2017]. Nas águas superficiais iluminadas pelo sol (até cerca de 200m), os produtores primários (principalmente o fitoplâncton) realizam a fotossíntese, o que resulta na produção de O_2 e na diminuição da $f\text{CO}_2$ na água do mar, facilitando a absorção de CO_2 pelo oceano. A maior parte do O_2 produzido pela fotossíntese na camada superficial iluminada pelo sol é consumida pela respiração ao longo da coluna de água. A taxa de respiração é determinada pela disponibilidade de matéria orgânica, a qual, em última instância, é influenciada pela produção primária na superfície oceânica. Em regiões costeiras, parte dessa matéria orgânica pode ser de origem terrestre, transportada para o oceano por meio de rios e água subterrânea.

Abaixo da camada eufótica não há produção (captação) significativa de O_2 (CO_2) através da fotossíntese, e as concentrações de O_2 e CO_2 são moduladas através da respiração, advecção de massas de águas e pelos processos de ventilação. Assim, ao longo da coluna de água os níveis de O_2 (CO_2) diminuem (aumentam) quando as bactérias e outros organismos realizam a respiração. O carbono fixado pelos produtores primários é, em parte, metabolizado por bactérias, zooplâncton e seus consumidores em pelotas fecais, agregados orgânicos ('neve marinha') e outras formas, que são posteriormente exportadas para o interior do oceano, afundando e migrando verticalmente por zooplâncton e peixes, que, por sua vez, consomem O_2 e produzem CO_2 . Uma pequena fração deste carbono pode chegar ao fundo e interagir com o sistema biológico e biogeoquímico bentônico e, finalmente, ser sequestrado pelos

sedimentos por períodos prolongados de anos ou até séculos. Portanto, através dos mecanismos da bomba biológica do carbono, uma parte do carbono perde o contato com a atmosfera por muitos anos e fica retida por mais tempo no oceano, contribuindo para a regulação dos níveis atmosféricos de CO₂ (e de O₂) e, portanto, amortecendo os impactos do aumento desse gás na atmosfera [Keeling *et al.* 2010; Hauck *et al.* 2015; Grégorie *et al.* 2023].

A composição da comunidade fitoplanctônica também exerce um importante controle sobre a bomba biológica do carbono. As diatomáceas são reconhecidas por serem mais eficientes na exportação de carbono em comparação com outros grupos funcionais de menor tamanho (e.g., cianobactérias, dinoflagelados, pequenos flagelados etc.), devido ao seu grande tamanho e à sedimentação da sílica biogênica [Buesseler 1998; Ducklow *et al.* 2001; Armstrong *et al.* 2009]. Portanto, as diatomáceas afundantes (do inglês *sinking diatoms*) desempenham um papel crucial como transportadoras de carbono orgânico para as profundezas do oceano [e.g., Cavan *et al.* 2015], sendo que o enterramento de diatomáceas inteiras nos sedimentos enfatiza essa importância [Armand *et al.* 2008], evidenciando que foram exportadas diretamente em vez de serem consumidas. Em contraste, o grupo funcional dos organismos calcificadores (e.g., haptófitas), difere significativamente exibindo o efeito oposto na troca de CO₂ entre o oceano e a atmosfera. Durante a formação do seu esqueleto de calcita, há uma liberação líquida de CO₂ para a atmosfera (i.e. bomba contrária do carbonato) [Holligan *et al.* 1993; Rost & Riebesell 2004]. Contudo, o seu afundamento subsequente até o oceano profundo além de exportar carbono, afeta diretamente a alcalinidade e a troca de CO₂ do oceano superior [Rost & Riebesell 2004].

1.3 Objetivos

O objetivo geral desse estudo é investigar os processos físicos, químicos e biológicos responsáveis pelas alterações dos fluxos de O_2 e CO_2 entre o oceano e a atmosfera, ao longo da plataforma e quebra da plataforma continental argentina. Assim, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- (i) Determinar os fluxos líquidos de O_2 e CO_2 na interface oceano-atmosfera, de forma direta ou indireta, para identificar zonas de emissão ou absorção destes gases ao longo da área de estudo;
- (ii) Identificar os processos físico-químicos dominantes na modulação dos fluxos líquidos de O_2 e CO_2 na interface oceano-atmosfera;
- (iii) Verificar o papel das comunidades fitoplanctônicas, em períodos de primavera e verão, na modulação dos líquidos de O_2 e CO_2 na interface oceano-atmosfera.

Capítulo II: Área de Estudo

A área de estudo desta dissertação corresponde às zonas de plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia Argentina, entre $\sim 35^\circ$ e 55°S (Figura 13). Esta é uma das plataformas continentais mais largas dos oceanos, com 170 km de largura em 38°S e mais de 800 km de largura próximo de 50°S [Bianchi *et al.* 2009], e uma das regiões biologicamente mais produtivas do planeta [Longhurst 1995; Song *et al.* 2016]. Diversos estudos realizados na região têm mostrado uma estreita relação entre os ambientes altamente produtivos, que comportam-se como importantes sumidouros de CO_2 e as características dinâmicas desta região, que incluem estruturas frontais, descarga de rios, ressurgência etc. [e.g., Brandini *et al.* 2000; Saraceno *et al.* 2005; Romero *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2008; Bianchi *et al.* 2009; Lutz *et al.* 2010; Marrari *et al.* 2013; Segura *et al.* 2013; Carreto *et al.* 2016; Gonçalves-Araújo *et al.* 2016; Guinder *et al.* 2023]. A seguir, serão descritas as principais características oceanográficas da região de estudo.

2.1 Circulação oceânica

A circulação oceânica nesta região é caracterizada, ao norte, pelo fluxo para o sul da Corrente do Brasil (em inglês *Brazil Current*) relativamente mais quente e salgada e, ao sul, pelo fluxo para o norte da Corrente das Malvinas (em inglês *Malvinas Current*) relativamente mais fria (Figura 10) [Combes & Matano 2014; Strub *et al.* 2015]. Por volta de 38°S, ambas as correntes se encontram formando uma zona altamente energética conhecida como Confluência Brasil-Malvinas (em inglês *Brazil-Malvinas Confluence*) [Gordon 1981; Gordon & Greengrove 1986; Bianchi *et al.* 1993]. Nessa região, as águas quentes e salinas da Corrente do Brasil encontram-se com as águas mais frias e menos salinas da Corrente das Malvinas, gerando uma forte frente termohalina conhecida como Frente da Confluência. Na região da Confluência Brasil-Malvinas, são formados vórtices, meandros e filamentos [Matano 1993; Lumpkin & Garzoli 2011], destacando-se pela sua forma, tamanho e abundância em comparação com outras regiões do oceano [Saraceno *et al.* 2004]. Estudos indicam que há uma variabilidade sazonal no local da confluência, encontrando-se mais ao norte (~37°S) durante o inverno e a primavera austral e mais ao sul (~38,5°S) no verão e no outono [Peterson & Stramma 1991]. Os argumentos que justificam essa migração sazonal são baseados nas forçantes do vento e no fluxo para norte da Corrente das Malvinas, além da conservação da vorticidade potencial [Matano 1993]. Na plataforma continental, a circulação é caracterizada por águas que fluem em direção ao norte/nordeste, conhecido como Corrente da Patagônia [Brandhorst & Castello 1971], que se estende desde o extremo sul do mar da Patagônia até a foz do rio da Prata.

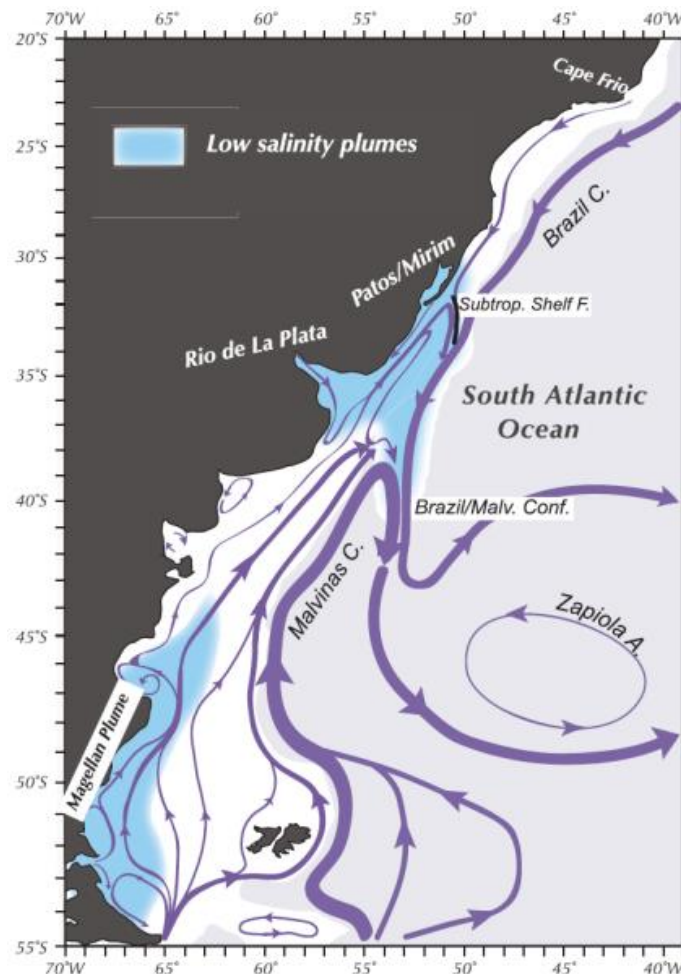


Figura 10. Diagrama esquemático da circulação do sudoeste do oceano Atlântico. Em azul claro são indicadas as águas de baixa salinidade, $SSS < 33,5 \text{ g kg}^{-1}$ [Extraído de [Strub et al. 2015](#)].

2.2. As frentes oceanográficas e florações fitoplanctônicas

A plataforma da Patagônia abriga uma variedade de frentes oceânicas: de ressurgência, de marés, de quebra de plataforma e frentes estuarinas frias e temperadas (Figura 11), todas as quais desempenham um papel ecológico significativo [[Acha et al. 2004](#); [Sabatini et al. 2004](#)]. A mais proeminente observada na quebra da plataforma, onde as águas mais frias e salinas da Corrente das Malvinas, derivadas da Corrente Circumpolar Antártica, encontram-se com as águas relativamente mais quentes e menos salinas, a Água Subantártica de Plataforma (SASW, sigla do inglês *Subantarctic Shelf Water*), formando a Frente da Quebra da Plataforma Patagônica (em inglês *Patagonian*

Shelf-Break Front) [Carreto *et al.* 1995; Acha *et al.* 2004; Matano *et al.* 2010; Piola *et al.* 2010]. Da primavera ao outono austral, a frente de quebra de plataforma é facilmente detectada por observações de infravermelho via satélite, devido às altas concentrações de Chl-a ($> 3 \text{ mg m}^{-3}$; Figura 12) [e.g., Saraceno *et al.* 2004; Franco *et al.* 2008; Rivas & Pisoni 2010; Garcia *et al.* 2011; Ferreira *et al.* 2013]. Durante essas estações, a estrutura térmica da frente de quebra de plataforma revela uma transição das águas estratificadas da plataforma para as águas menos estratificadas mais distantes da costa [e.g., Romero *et al.* 2006]. A extensão regional da assinatura térmica menos pronunciada da frente de quebra de plataforma no inverno deve-se à fraca estratificação térmica sobre a plataforma em comparação com a estratificação no verão [Piola *et al.* 2018].

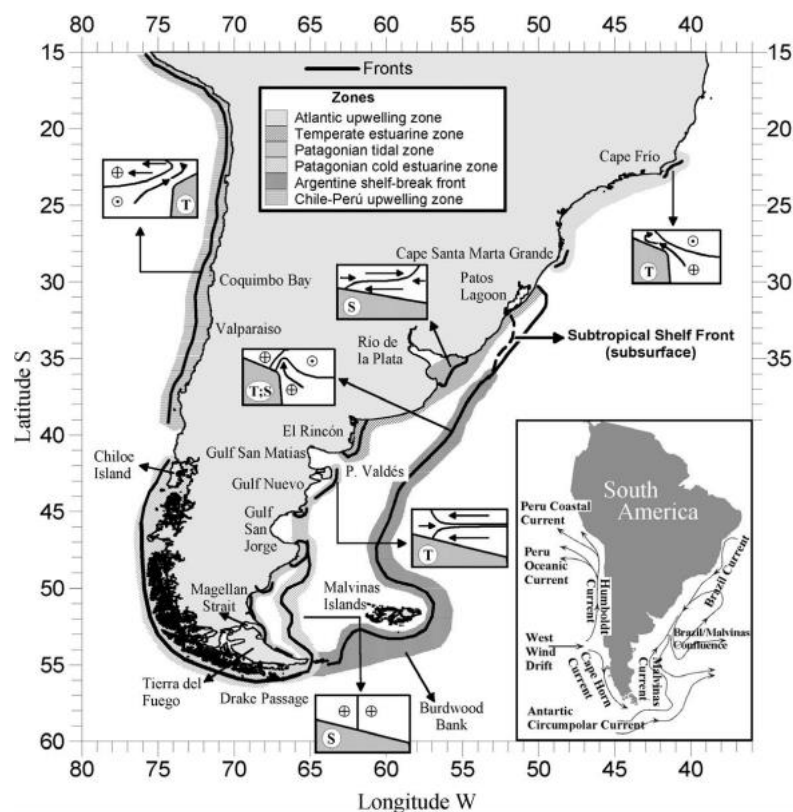


Figura 11. Esquema das frentes oceanográficas presentes no Atlântico Sul Ocidental [Extraído de Acha *et al.* 2004].

No centro desse sistema frontal, ocorrem florescimentos de fitoplâncton iniciando na primavera austral, dominados por diatomáceas [Carreto *et al.* 1995; Ferreira *et al.* 2013; Segura *et al.* 2013; Gonçalves-Araújo *et al.* 2016] ou diatomáceas e dinoflagelados [Garcia *et al.* 2008]. Devido à ampla faixa latitudinal da região frontal, há uma diferença marcante no momento de início do florescimento da primavera e na sucessão do fitoplâncton. O ciclo térmico sazonal promove a estratificação da coluna de água e marca o início da floração da primavera [Rivas *et al.* 2006]: ao norte de aproximadamente 45°S, a floração começa no início da primavera (setembro e outubro), enquanto ao sul começa no final da primavera até o início do verão (dezembro-janeiro) e continua até o outono (março) [Rivas *et al.* 2006; Romero *et al.* 2006]. Estudos anteriores [Garcia *et al.* 2008; Lutz *et al.* 2010; Sabatini *et al.* 2012; Segura *et al.* 2013] observaram que, durante a primavera, as maiores concentrações de Chl-a estão associadas às florações da nano-diatomácea *Thalassiosira cf. oceanica*, e de diatomáceas cêntricas. Durante o verão, há uma redução nas concentrações de Chl-a, quando a radiação solar atinge seu pico anual e a profundidade da camada de mistura é mínima. Isso é acompanhado por uma mudança na comunidade fitoplanctônica, com predominância de cocolitoforídeos [Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2011], principalmente a espécie *Emiliana huxleyi* [Poulton *et al.* 2013; De Souza *et al.* 2012; Smith *et al.* 2017]. A alta produtividade desta região sustenta populações de várias espécies comerciais de peixes e lulas, que desovam e se alimentam ao longo da Frente da Quebra da Plataforma Patagônica, incluindo a merluza argentina *Merluccius hubbsi* [Podesta 1990], a anchova *Engraulis anchoita* [Berlotti *et al.* 1996] e a lula *Illex argentinus* [Berlotti *et al.* 1996].

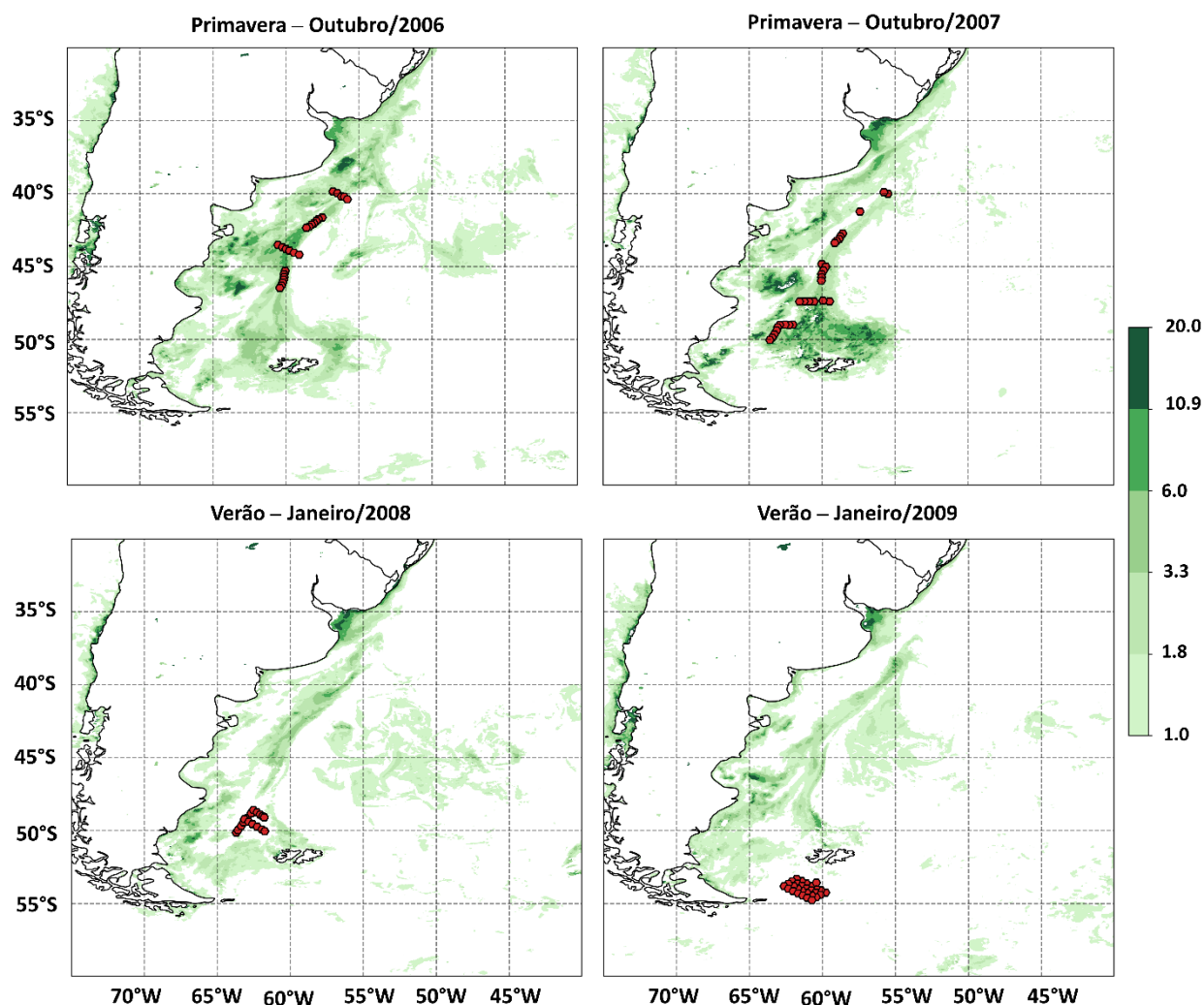


Figura 12. Imagem da média semanal da concentração de clorofila-a (mg m^{-3}) do sensor MODIS na região de estudo para os períodos de: primavera (24 a 31 de outubro de 2006; e 16 a 23 de outubro de 2007), e verão (1 e a 8 de janeiro de 2008; e 1 a 8 de janeiro de 2009), com sobreposição da localização das estações oceanográficas amostradas durante estes períodos.

2.3 A dinâmica do CO_2

Junto com o reconhecimento de sua alta produtividade biológica, estudos anteriores indicam que as águas da plataforma e da quebra da plataforma da Patagônia são uma área importante de absorção de CO_2 atmosférico ($-2,9 \text{ mol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), com valores máximos durante a primavera austral, com uma média de $-18,6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Esses fluxos estão entre os maiores de absorção de CO_2 por área no oceano mundial [Laruelle *et al.* 2014; Roobaert *et al.* 2019], dobrando, por exemplo, o sumidouro de CO_2 no mar do Norte [Thomas *et al.*

2004] e triplicando o sumidouro das plataformas continentais do Pacífico Nordeste Subpolar, do Norte da Groelândia, da Noruega, da Nova Zelândia, do Sul da Austrália ou da Antártica [Laruelle *et al.* 2014]. Em especial, a Frente da Quebra da Plataforma Patagônica exibe o mais intenso sumidouro de CO₂, em relação à região de estudo como um todo, com uma média anual de $-15 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, além de exibir uma grande variabilidade sazonal de fluxo, atingindo $-22,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ durante a primavera e $-4,8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ no inverno [Piola *et al.* 2018]. Estudos anteriores [Kahl *et al.* 2017; de Oliveira Carvalho *et al.* 2022] indicam que a fotossíntese é em grande parte responsável pela eficiência da quebra da plataforma em absorver grandes quantidades de CO₂, especialmente devido à predominância de diatomáceas. No entanto, o papel das comunidades planctônicas na variabilidade do sistema de carbonato ainda é pouco compreendido [Schloss *et al.* 2007; de Oliveira Carvalho *et al.* 2022; Berghoff *et al.* 2023]. Por outro lado, a diminuição do sumidouro de CO₂ durante o inverno se deve principalmente à redução da fotossíntese combinada com a convecção de inverno [Piola *et al.* 2018].

A grande absorção de CO₂ antropogênico nas águas da plataforma da Patagônia, tem provocado a acidificação oceânica e uma diminuição significativa na quantidade de carbonato disponível para os organismos calcificadores, especialmente nas massas de água centrais e intermediárias [Orselli *et al.* 2018; Fontela *et al.* 2021; Piñango *et al.* 2023]. Nas últimas cinco décadas, foi observada uma rápida acidificação da Água Intermediária Antártica (AAIW, da sigla em inglês Antarctic Intermediate Water), com taxas de diminuição de pH maiores que 0,002 unidades de pH por ano [Fontela *et al.* 2021]. E desde a Revolução Industrial, as estimativas sugerem uma diminuição de até 0,0010 por

ano [Orselli *et al.* 2018]. Como essa região está associada a uma zona de subducção (i.e., formação de massas de água) [Manta *et al.* 2022], onde a influência antropogênica é rapidamente transportada abaixo das águas subtropicais, a absorção de CO₂ afeta todos os níveis de profundidade, incluindo as mais profundas (e.g., Água de Fundo Antártica–AABW, Antarctic Bottom Water) [Fontela *et al.* 2021].

Capítulo III: Material e Métodos

Aqui, estabelecemos uma subdivisão regional da área de estudo em três regimes distintos (Figura 13): (i) Zona Norte, influenciada pela Confluência Brasil-Malvinas e pela descarga do Rio da Prata, abrangendo de 36° a $39,5^{\circ}\text{S}$; (ii) Zona Central, afetada por processos associados à Frente de Quebra de Plataforma (próxima à isóbata de 200 m), estendendo-se de $39,5^{\circ}$ a 51°S ; e (iii) Zona Sul, representando estações ao sul de 51°S , onde estão localizadas as estações influenciadas pelo banco Burdwood, portanto fora

do domínio da plataforma continental, onde a dominância muda para águas mais frias, salgadas e ricas em nutrientes trazidas pela Corrente das Malvinas. Portanto, discutimos aqui os diferentes regimes de fluxos de CO₂ e O₂, bem como os processos que os modulam, caracterizando cada sub-região da plataforma patagônica.

Este estudo foi realizado por meio do projeto PATagonian EXperiment (PATEX) no âmbito do Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes do Brasil (GOAL) ao longo da plataforma e quebra de plataforma da Patagônia. O PATEX consiste em um projeto multidisciplinar de coleta e análise de dados oceanográficos (físicos e biogeoquímicos) associados a ocorrências das florações de fitoplâncton na plataforma e quebra da plataforma da Patagônia. Essa pesquisa foi conduzida através de sete cruzeiros oceanográficos a bordo do R/V Ary Rongel da Marinha do Brasil, realizados entre 2004 e 2009 ([Tabela 1](#)).

Nosso estudo concentrou-se na análise integrada de dados coletados durante as estações da primavera de 2004 [[Garcia et al. 2008](#)], 2006 [[Ferreira et al. 2009](#)], 2007 [[Gonçalves-Araújo et al. 2016](#); [Orselli et al. 2018](#); [Carvalho et al. 2022](#)] e 2008 [[Gonçalves-Araújo et al. 2012](#); [Orselli et al. 2018](#); [Carvalho et al. 2022](#)], bem como nas estações do verão de 2008 [[de Souza et al. 2011](#); [Garcia et al. 2011](#); [Gonçalves-Araújo et al. 2016](#)] e 2009 (dados inéditos e explorados pela primeira vez nesse estudo).

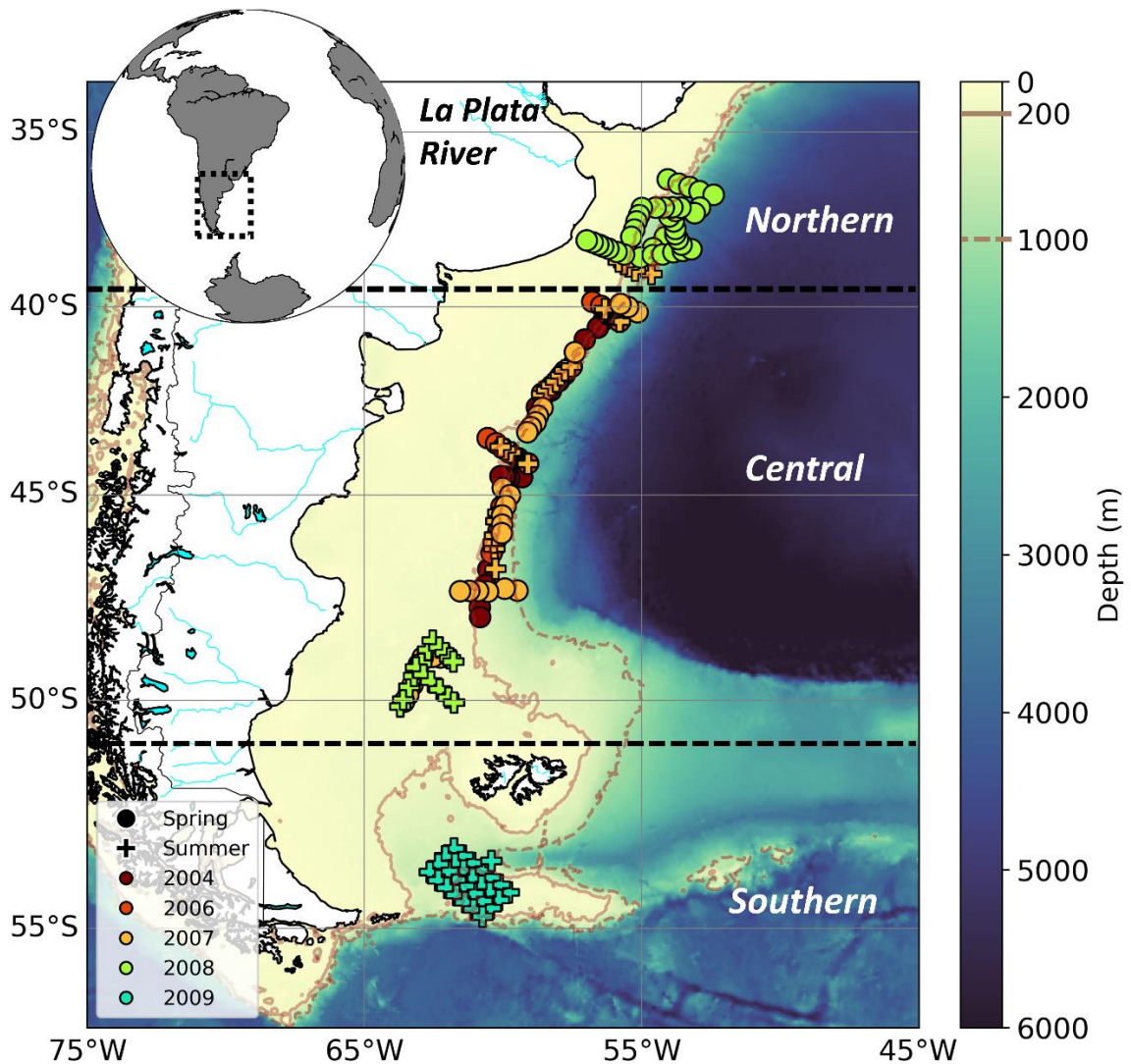


Figura 13. Plataforma da Patagônia no sudoeste do oceano Atlântico Sul. Os pontos coloridos marcam as posições das estações hidrográficas, correspondendo aos anos 2004 (marrom), 2006 (laranja), 2007 (amarelo), 2008 (verde) e 2009 (ciano). As estações realizadas no verão são marcadas com uma cruz, enquanto aquelas na primavera são representadas por um círculo. A batimetria é representada por duas linhas isobatimétricas em marrom, uma linha sólida (200 m) e uma linha tracejada (1000 m), e por tonalidades de cores. As linhas pretas tracejadas indicam as zonas: Norte (36°-39,5°S), Central (39,5°-51°S) e Sul (>51° S).

Dentro deste contexto, um total de 189 estações hidrográficas foram realizadas para medir a temperatura da superfície do mar (SST, da sigla em inglês *sea surface temperature*), salinidade da superfície do mar (SSS, da sigla em inglês *sea surface salinity*), O₂ dissolvido e fluorescência da clorofila-a, usando sensores duplicados de um sistema combinado Sea-Bird Conductivity, Temperature, and Depth (CTD)/Carrousel 911+ equipado com doze garrafas Niskin de cinco litros cada. A diferença entre os sensores CTD duplicados foi de

0,0003 °C para SST, 0,002 para SSS e 1,30 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ para O₂. O₂ dissolvido e contagem de fitoplâncton foram analisados usando amostras discretas de água do mar. Os dados do sensor de O₂ foram pós-calibrados com base em titulação de Winkler realizada a bordo. Devido a problemas analíticos, os dados de O₂ não foram incluídos nas campanhas realizadas durante a primavera de 2006 e o verão de 2007.

Tabela 1: Informações gerais sobre os cruzeiros hidrográficos utilizados neste estudo, incluindo o ano do cruzeiro, a sub-região coberta, o mês da estação de amostragem e as seguintes medições: temperatura da superfície do mar – SST, salinidade da superfície do mar – SSS, concentração superficial de clorofila-a – Chl-a, oxigênio dissolvido na água do mar – O₂, fugacidade de CO₂ na água do mar – *f*CO₂, pigmentos fitoplanctônicos – Pigmentos e análise microscópica – Micro. As referências de estudos anteriores também são mostradas. Os parâmetros medidos estão marcados com 'X' e, os parâmetros não medidos estão marcados com '-'.
 '–'.

Ano	Estação– Mês	Região	Parâmetros medidos							Referências
			SST	SSS	Chl-a	O ₂	xCO ₂	Pigmentos	Micro	
2004	Primavera– novembro	Central	X	X	X	X	–	–	X	Garcia <i>et al.</i> (2008)
2006	Primavera– outubro	Central	X	X	X	–	–	–	X	Ferreira <i>et al.</i> (2009)
	Verão– março	Central	X	X	X	–	X	–	X	Este estudo
2007	Primavera– outubro	Central	X	X	X	X	X	X	–	Gonçalves-Araújo <i>et al.</i> (2016); Orselli <i>et al.</i> (2018); Carvalho <i>et al.</i> (2022)
	Verão– janeiro	Central	X	X	X	X	X	X	–	de Souza <i>et al.</i> (2011); Garcia <i>et al.</i> (2011); Gonçalves-Araújo <i>et al.</i> (2016)
2008	Primavera– outubro	Norte	X	X	X	X	X	X	–	Gonçalves-Araújo <i>et al.</i> (2012); Orselli <i>et al.</i> (2018); Carvalho <i>et al.</i> (2022)
2009	Verão– janeiro	Sul	X	X	X	X	X	X	–	Este estudo

Por questões logísticas, a caracterização da comunidade fitoplanctônica foi realizada utilizando dois métodos: análise microscópica e HPLC/CHEMTAX. Para as campanhas realizadas em 2004, 2006 e no verão de 2007, foi

empregada a análise microscópica. A partir da primavera de 2007, a caracterização passou a ser baseada na composição pigmentar. Além disso, nas campanhas de 2004 e 2006, o $f\text{CO}_2$ foi modelada por meio de regressão linear múltipla. A partir da campanha de verão de 2007, a fração molar de CO_2 na água do mar e no ar ($x\text{CO}_2^{\text{sw}}$ e $x\text{CO}_2^{\text{air}}$, respectivamente) foi medida continuamente durante o percurso do cruzeiro, assim como a SST e a SSS. Para as medições de $x\text{CO}_2^{\text{air}}$, o ar foi captado a aproximadamente 10 metros da superfície, onde estava livre de possíveis contaminações do próprio navio. A $x\text{CO}_2^{\text{air}}$ foi medida em intervalos horários. A $x\text{CO}_2^{\text{sw}}$ foi determinada pelo equilíbrio contínuo da água do mar com um circuito fechado do ar e detecção integrada de CO_2 por infravermelho não dispersivo (NDIR da sigla em inglês *non-dispersive infra-red*; LI-7000, LI-COR). O equilibrador era feito de vidro e submerso em um banho contendo a água do mar transbordante da qual a fase gasosa era amostrada a intervalos de 60 segundos, de acordo com [Ito et al. \[2005\]](#). A SST no equilibrador foi registrada continuamente usando um termopar artesanal com uma precisão de $\pm 0,01\text{ }^\circ\text{C}$. O aparelho LI-7000 foi montado no formato de fluxo aberto contínuo (LI-7000 $\text{CO}_2\text{ H}_2\text{O}$ analyzer instruction manual), portanto tinha injeção contínua de nitrogênio de alta pureza livre de CO_2 na célula de referência e a leitura era feita na célula de amostra, que era calibrada diariamente e checada a cada três horas [[Ito et al. 2005](#)]. A calibração e a checagem da $x\text{CO}_2$ do equipamento LI-7000 na célula de leitura foi feita com a injeção de três padrões obtidos da White Martins em ar comprimido. Na calibração se indicava a curva de concentração de referência para a leitura do equipamento (sempre iniciada em zero) e a checagem foi conduzida para fazer a análise da variação temporal dessa leitura

(desvio da calibração). As frações molares desses padrões podem ser encontradas na [Tabela 2](#).

Tabela 2: Fração molar dos gases usados como padrões na calibração do equipamento LI-7000, de acordo com o ano, estação do ano, mês e a região em que foram utilizados.

Ano	Estação-Mês	Região	Fração molar (ppm)
2007	Verão – março	Central	0,0, 376,0 e 439,4
	Primavera – outubro	Central	0,0, 298,9 e 388,4
2008	Verão –janeiro	Central	0,0, 298,9 e 388,4
	Primavera – outubro	Northern	0,0, 249,8 e 378,0
2009	Verão –janeiro	Southern	0,0, 378,0 e 450,6

As diferenças entre a SST medida usando o equilibrador e a SST *in situ* não excederam 1,0 °C, e essas diferenças foram corrigidas seguindo [Takahashi et al. \[1993\]](#), onde:

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2(\text{eq}) \times \exp[0.0423(\text{SST}-\text{SST}_{\text{eq}}) - 4.35 \times 10^{-5} [(\text{SST}^2 - \text{SST}_{\text{eq}}^2)]] \quad (\text{I})$$

onde SST é a temperatura da superfície do mar *in situ*, SST_{eq} é a temperatura da água do mar no equilibrador e $p\text{CO}_2(\text{eq})$ é a pressão parcial do CO₂ no equilibrador.

Seguindo [Takahashi et al. \[2009\]](#), calculamos a pressão parcial do CO₂ no ar ($p\text{CO}_2^{\text{air}}$) de acordo com a Eq. II:

$$p\text{CO}_2^{\text{air}} = x\text{CO}_2^{\text{air}} [p^{\text{air}} - (1.5/101.325) - p\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{II})$$

onde $x\text{CO}_2^{\text{air}}$ (ppm) é a fração molar de CO₂ atmosférico; p^{air} é a pressão barométrica obtida do ERA5, um conjunto de dados de reanálise atmosférica global de alta resolução produzido pelo Centro Europeu de Previsão do Tempo a Médio Prazo (ECMWF); $p\text{H}_2\text{O}$ (atm) é a pressão do vapor d'água calculada

usando a SST e a SSS [Weiss & Price 1980]. A fugacidade do CO₂ (a pressão parcial do CO₂ corrigida para não idealidade) na água do mar superficial ($f\text{CO}_2$) e no ar ($f\text{CO}_2^{\text{air}}$) foram calculadas de acordo com a equação de Weiss [1974].

3.1 Caracterização da comunidade fitoplanctônica

Por questões logísticas, a caracterização da comunidade fitoplanctônica foi realizada utilizando dois métodos distintos: análise microscópica e HPLC/CHEMTAX. Para as campanhas realizadas em 2004, 2006 e no verão de 2007, foi empregada a análise microscópica. A partir da primavera de 2007, a caracterização passou a ser baseada na composição pigmentar. Dessa forma, para as figuras e tabelas que indicam grupos fitoplanctônicos dominantes, o grupo fitoplanctônico dominante em cada estação foi definido quando a concentração de Chl-a desse grupo era igual ou superior a 50% da Chl-a total da estação, ou quando o biovolume de um determinado grupo representava 50% ou mais do biovolume total daquela estação.

3.1.1 Análise microscópica do fitoplâncton

O fitoplâncton foi contado e identificado a partir de amostras de água superficial e preservado em frascos de vidro âmbar (250 mL) com solução de iodo alcalino Lugol a 2%. Câmaras de sedimentação de volume de 10 a 50 mL foram utilizadas sob o microscópio invertido [Utermöhl 1958; Sournia 1978]. A composição do fitoplâncton foi determinada usando um microscópio Zeiss® Axiovert, com ampliações de 200X, 400X e 1000X, de acordo com literatura específica [Dodge 1982; Hasle & Syvertsen 1996]. As células foram contadas enumerando pelo menos 300 indivíduos das espécies mais frequentes [Lund *et al.* 1958]. Para a identificação de cocolitoforídeos, as amostras foram

gentilmente filtradas através de filtros Isopore montados sobre filtros Whatman GF/C. A análise das células foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) LEO 1450VP no National Oceanography Centre, Southampton.

A abundância de cada espécie (expressa em 10^6 células L^{-1}) foi convertida em biovolume ($mm^3 L^{-1}$ nas figuras) usando duas ou três dimensões lineares de imagens capturadas por uma câmera (Spot Insight QE) acoplada ao microscópio. Pelo menos 30 espécies foram escolhidas aleatoriamente para métricas de cada espécie ou principais táxons e, em seguida, o biovolume foi estimado usando a forma geométrica mais similar [Hillebrand *et al.* 1999].

3.1.2 Análise de pigmentos fitoplanctônicos

A composição da comunidade fitoplanctônica foi obtida por meio da análise de pigmentos fitoplanctônicos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC; Shimadzu Prominence LC-20 A Modular HPLC System). Para cada cruzeiro, amostras de água do mar da superfície, com volumes variando de 0,5 a 2,5 L, foram filtradas sob baixo vácuo através de filtros Whatman GF/F (tamanho nominal de poro de $0,7 \mu m$; diâmetro de 25 mm) e imediatamente armazenadas congeladas em nitrogênio líquido para posterior análise de pigmentos por HPLC. No laboratório, os filtros foram colocados em tubos de centrifuga com tampa rosqueável contendo 3 mL de metanol gelado (95% tamponado com acetato de amônio a 2%) contendo $0,05 mg L^{-1}$ de trans- β -apo-8'-carotenal (Fluka) como padrão. As amostras foram submetidas a sonicação por 5 minutos em um banho de gelo e água, mantidas a $-20 ^\circ C$ por 1 hora e, em seguida, centrifugadas a 1100 g por 5 minutos a $3 ^\circ C$ em uma centrífuga refrigerada Modelo 280-R (Excelsa 4). Os sobrenadantes foram filtrados através de filtros de membrana de PTFE Fluoropore (poro de $0,2 \mu m$)

para remover resíduos do extrato do filtro e detritos celulares. Em seguida, 1000 µL da amostra foram misturados com 400 µL de água Milli-Q® em frascos de amostra de vidro de 2 mL e colocados na refrigeração a 4 °C, do sistema HPLC Shimadzu®. A análise por HPLC utilizou uma coluna monomérica C8 com uma fase móvel contendo piridina, conforme descrito em [Zapata et al. \[2000\]](#). Todos os pigmentos estudados foram identificados a partir dos espectros de absorção e tempos de retenção, e as concentrações foram calculadas a partir dos sinais no arranjo de fotodiodos do detector em comparação com padrões comerciais obtidos da Sigma (clorofila-a, clorofila-b e b-caroteno) e DHI (para outros pigmentos; *Institute for Water and Environment, Dinamarca*). Os picos foram integrados usando o software LC–Solution e todas as integrações de pico foram verificadas manualmente e corrigidas quando necessário. Um procedimento de limite de quantificação (LOQ) e limite de detecção (LOD) foi aplicado aos dados de pigmentos, conforme descrito por [Hooker et al. \[2005\]](#), para reduzir a incerteza de pigmentos encontrados em baixas concentrações. Os procedimentos de LOQ e LOD foram realizados de acordo com [Mendes et al. \[2007\]](#). As concentrações de pigmento foram normalizadas para o padrão interno para corrigir perdas e mudanças de volume.

3.1.3. Análise quimiotaxonômica

Utilizando a concentração dos pigmentos presentes em cada amostra, a contribuição relativa dos principais grupos de microalgas para a Chl-a total foi calculada usando o programa quimio-taxonômico CHEMTAX v1.95, que utiliza os pigmentos acessórios classe-específicos em relação ao total de clorofila a [[Mackey et al. 1996](#)]. O CHEMTAX efetua uma análise fatorial e de algoritmos para melhor ajustar os dados em uma matriz inicial de proporções de pigmentos

(razão entre um pigmento acessório marcador e a Chl-a total). Os procedimentos e cálculos de CHEMTAX estão descritos em [Mackey et al. \[1996\]](#). As razões iniciais de pigmento das principais classes de algas usadas aqui foram derivadas de [Higgins et al. \[2011\]](#), com os grupos quimio-taxonômicos identificados/definidos de acordo com [Jeffrey et al. \[2011\]](#). Com base nos pigmentos diagnósticos identificados, os grupos de algas são carregados no programa CHEMTAX (e.g., cianobactérias, criptófitas, diatomáceas, dinoflagelados e haptófitas).

Para a otimização das matrizes de entrada, uma série de 60 matrizes com a proporção do pigmento foi gerada multiplicando cada proporção da matriz inicial por uma função aleatória. Dez por cento ($n=6$) das proporções geradas com o menor residual médio quadrático foram calculadas, resultando nas matrizes de saída para cada cruzeiro avaliado [[Wright et al. 2009](#)].

Após avaliação dos dados de cada cruzeiro separadamente, os grupos quimiotaxonômicos foram reorganizados para promover um meio eficaz de comparação entre os diferentes cruzeiros. Seis grupos de fitoplâncton foram avaliados: diatomáceas (soma das diatomáceas A e B), dinoflagelados, haptófitas (incluindo cocolitofórideos e *Phaeocystis*), cianobactérias, flagelados verdes (incluindo prasinofíceas) e criptófitas. Para cada estação oceanográfica, consideramos o grupo funcional dominante aquele que representava 50% ou mais da Chl-a total.

3.4 Modelagem da fugacidade do CO₂

Para modelar a $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e a $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ normalizada pela temperatura ($Nf\text{CO}_2^{\text{mar}}$) foi empregada a técnica da regressão linear múltipla [e.g., [Ito et al. 2016](#); [Lencina-Avila et al. 2016](#); [Orselli et al. 2019](#); [Liutti et al. 2021](#); [Zhang et al.](#)

2021]. Esses algoritmos foram derivados da seguinte forma: (1) para os meses de primavera e verão (de outubro a março; referidos como $f\text{CO}_2^{\text{primavera-verão}}$) usando dados de SST, SSS e Chl-a; (2) para todos os meses analisados ($f\text{CO}_2^{\text{geral}}$) usando dados de SST, SSS e Chl-a; e (3) utilizando exclusivamente parâmetros abióticos (SST e SSS) para todo o período analisado ($f\text{CO}_2^{\text{abiótico}}$). Todos os algoritmos utilizaram dados de 2000 a 2007 do SOCATv2023 [Bakker *et al.* 2016] na região de estudo ($50^\circ\text{--}70^\circ\text{W}$ e $31^\circ\text{--}57^\circ\text{S}$). A inclusão de parâmetros abióticos e bióticos, e construção de algoritmos sazonais em vez de um único algoritmo anual foi feita porque esta região é influenciada por características oceanográficas e biológicas distintas na primavera e no verão (ver Capítulos 1 e 2). Os dados de Chl-a foram obtidos a partir de imagens semanais do satélite MODIS-AQUA com resolução de 4 km e processados no nível 4. Todos os algoritmos podem ser expressos como (Eq.III):

$$f\text{CO}_2^{\text{mar}} \text{ ou } \text{NfCO}_2^{\text{mar}} = \beta_0 + \beta_1(\text{SST}) + \beta_2(\text{SSS}) + \beta_3(\text{Chl-a}) \quad (\text{III})$$

onde $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $\text{NfCO}_2^{\text{mar}}$ são, respectivamente, a fugacidade de CO_2 na superfície do mar e a fugacidade de CO_2 normalizada pela temperatura, em μatm , SST é a temperatura da superfície do mar em graus Celsius, SSS é a salinidade da superfície do mar, e Chl-a é a concentração superficial de clorofila-a em mg m^{-3} . Os coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$) determinam a relação entre a $f\text{CO}_2$ ou NfCO_2 (variável de saída) e SST, SSS e Chl-a (variáveis de entrada). O método dos mínimos quadrados foi empregado para determinar os valores de β , minimizando a soma dos quadrados dos resíduos. Note que β_3 não existe para os algoritmos abióticos de $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $\text{NfCO}_2^{\text{mar}}$. Para remover o efeito da

temperatura de $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ (i.e., $\text{NfCO}_2^{\text{mar}}$), seguimos [Takahashi et al. \(2009\)](#) e consideramos a temperatura média de 5,77°C para os algoritmos gerais e abióticos, e 6,83°C para os algoritmos de primavera-verão.

Para avaliar o desempenho de todos os algoritmos, aplicamos eles a um conjunto de dados independente derivado das seções disponíveis do SOCATv2023 [[Bakker et al. 2016](#)] abrangendo os anos de 2008 a 2021, que não foram incluídos no conjunto de dados usado para treinar o algoritmo. As previsões do modelo para a $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $\text{NfCO}_2^{\text{mar}}$ foram comparadas com os respectivos valores *in situ* de $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $\text{NfCO}_2^{\text{mar}}$. Avaliamos o desempenho de todos os modelos determinando o coeficiente de determinação (r^2) e o erro quadrático médio (RMSE). Com base nos algoritmos derivados, $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $\text{NfCO}_2^{\text{mar}}$ foram calculados para os cruzeiros PATEX realizados em 2004 e 2006.

3.5 Fluxos líquidos de CO₂ entre o oceano e atmosfera

Os fluxos líquidos de CO₂ entre o oceano e a atmosfera (FCO_2) foram calculados seguindo a Eq. IV:

$$\text{FCO}_2 = K_t \times K_s \times (f\text{CO}_2^{\text{mar}} - f\text{CO}_2^{\text{air}}) \quad (\text{IV})$$

onde K_t é a velocidade de transferência gasosa, dependendo da velocidade do vento [[Ho et al. 2006](#)], e considerando o número de Schmidt referente ao CO₂: $\text{ScCO}_2 = A - Bt + Ct^2 - Dt^3 + Et^4$, onde t é a temperatura em graus Celsius (°C); $A = 2116,8$; $B = 136,25$; $C = 4,7353$; $D = 0,092307$ e $E = 0,000755$ [[Wanninkhof 2014](#)]. Utilizamos a velocidade do vento diária (m s^{-1}) a 10 m da reanálise atmosférica ERA5 com uma resolução espacial de 0,25° de latitude e 0,25° de longitude [[Hersbach et al. 2020](#)]. Combinamos as coordenadas e a data dos dados de

$f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ com os dados de reanálise ERA5 para garantir que a velocidade do vento cobrisse tanto a mesma região quanto o mesmo período. K_s é o coeficiente de solubilidade do CO_2 , como função tanto da SST quanto da SSS [Weiss 1974], $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ é a fugacidade do CO_2 na superfície do mar e $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ é a fugacidade do CO_2 no ar. Os valores de $f\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ foram determinadas a partir da média da $f\text{CO}_2$ calculada para o período em que a estação oceanográfica foi realizada. O CO_2 é absorvido pelo oceano quando o valor de FCO_2 é negativo, enquanto é liberado para a atmosfera quando o valor de FCO_2 é positivo.

3.6 Fluxos líquidos de O_2 entre o oceano e atmosfera

Os fluxos líquidos de O_2 entre o oceano e a atmosfera (FO_2) foram calculados usando a Eq. V:

$$\text{FO}_2 = K_t \times (\text{O}_2 - \text{O}_2^{\text{sat}}) \quad (\text{V})$$

onde K_t é o coeficiente de transferência de gás, O_2^{sat} e O_2 são a concentração de O_2 dissolvido no nível de saturação e na superfície do oceano, respectivamente. O O_2^{sat} foi calculado a partir da SST e SSS na pressão ao nível do mar (p_{Ar}) usando os coeficientes de solubilidade de Benson & Krause Jr. [1984], ajustados por Garcia & Gordon [1992]. O O_2 é absorvido pelo oceano quando o valor de FO_2 é negativo, enquanto é liberado para a atmosfera quando o valor de FO_2 é positivo.

Muitas parametrizações comumente utilizadas para a trocas de gases entre o oceano e a atmosfera [e.g., Ho *et al.* 2006; Wanninkhof 1992, 2014] assumem que o fluxo total de um gás pode ser descrito pela Eq. (4). No entanto, especialmente para gases menos solúveis como o O_2 e em altas velocidades do

vento ($> 10 \text{ m s}^{-1}$), há uma contribuição significativa da injeção de ar por bolhas [Liang *et al.* 2013; Emerson & Bushinsky 2016]. Diversas relações diferentes entre a velocidade do vento e a velocidade de transferência de gás de gases nobres foram propostas com base em estudos laboratoriais e de campo [e.g., Woolf & Thorpe 1991; Woolf 1997; Stanley *et al.* 2009; Liang *et al.* 2013], embora não exista um consenso sobre a de maior acurácia [Emerson & Bushinsky 2016; Koeling *et al.* 2017; Ulses *et al.* 2020]. Nesse contexto, conduzimos análises de sensibilidade empregando cinco parametrizações diferentes da velocidade de transferência de gás para estimar incertezas nas trocas de O_2 entre o mar e o ar. Para esses testes de sensibilidade, usamos parametrizações que consideravam os fluxos de O_2 entre o mar e o ar devido à formação de bolhas [Woolf & Thorpe 1991; Woolf 1997; Liang *et al.* 2013] e aquelas que não incluíam esse termo [Ho *et al.* 2006; Wanninkhof 1992] (Tabela 3).

Tabela 3. Parametrizações aplicadas para o cálculo dos fluxos líquidos de oxigênio (FO_2) entre o oceano e a atmosfera que podem incluir o termo de bolhas pequenas (F_c) e o de bolhas grandes (F_p). K_t representa a velocidade de transferência gasosa, Δe representa a supersaturação causada pelo efeito de bolhas no modelo de Woolf & Thorpe [1991] e de Woolf [1997], $[\text{O}_2]$ é a concentração de oxigênio dissolvido medido *in situ*, e $[\text{O}_2]^{\text{sat}}$ é saturação do oxigênio na água do mar, dependente da SST e SSS.

Referência	Fluxo mediado por bolhas		Equações
	Bolhas pequenas	Bolhas grandes	
Ho <i>et al.</i> [2006]	–	–	$\text{FO}_2 = K_t \times \{[\text{O}_2] - [\text{O}_2]^{\text{sat}}\}$
Wanninkhof <i>et al.</i> [1992]	–	–	$\text{FO}_2 = K_t \times \{[\text{O}_2] - [\text{O}_2]^{\text{sat}}\}$
Woolf & Thorpe [1991]	Sim	–	$\text{FO}_2 = K_t \times \{[\text{O}_2] - [\text{O}_2]^{\text{sat}} \times (1 + \Delta e) \}$
Woolf [1997]	Sim	–	$\text{FO}_2 = K_t \times \{[\text{O}_2] - [\text{O}_2]^{\text{sat}} \times (1 + \Delta e) \}$
Liang <i>et al.</i> [2013]	Sim	Sim	$\text{FO}_2 = K_t \times \{[\text{O}_2] - [\text{O}_2]^{\text{sat}} + F_c + F_p \}$

Nesse contexto, para estimar as velocidades de transferência de gases conforme descrito por [Ho et al. \[2006\]](#) e [Wanninkhof \[1992\]](#), foram derivadas as seguintes relações (Eq. VI e VII):

$$Kt = 0,254 \times U_{10}^2 \times (ScO_2/660)^{-0,5} \quad (\text{Eq VI})$$

$$Kt = 0,31 \times U_{10}^2 \times (ScO_2/660)^{-0,5} \quad (\text{Eq VII})$$

onde, U_{10} é a velocidade do vento ($m\ s^{-1}$) a 10 metros da superfície do mar, e ScO_2 é o número de Schmidt referente ao O_2 : $ScO_2 = A - Bt + Ct^2 - Dt^3 + Et^4$, onde t é a temperatura em graus Celsius ($^{\circ}C$); $A = 1920,4$; $B = 135,6^{\circ}C$; $C = 5,2122^{\circ}C$; $D = 0,10939^{\circ}C$; e $E = 0,00093777^{\circ}C$ [[Wanninkhof 2014](#)].

Por sua vez, [Woolf et al. \[1997\]](#) propôs que essa relação de forma que (Eq. VIII):

$$Kt = 1,57 \times 10^{-4} \times U_a \times (ScO_2/660)^{-0,5} + 3,264 \times 10^{-3} \times U_{10}^{3,41} \quad (\text{VIII})$$

onde U_a é a velocidade de fricção do ar na interface ar-água, e pode ser obtido da seguinte forma (Eq. IX):

$$U_a = Cd^{-0,5} \times U_{10} \quad (\text{IX})$$

onde Cd é o coeficiente de arrasto na interface ar-água e igual a 0,0012 quando $U_{10} < 11\ m\ s^{-1}$ [[Sullivan et al. 2012](#)].

Finalmente, [Liang et al. \[2013\]](#) propôs um modelo que distingue em três termos a transferência gasosa na interface oceano-atmosfera: (Kt) o termo difusivo, o (F_c) termo que representa o efeito das bolhas pequenas e o (F_p) termo que representa o efeito das bolhas grandes (Eqs. X, XI e XII).

$$Kt = 1,3 \times 10^{-4} \times U_a \times (ScO_2/660)^{-0,5} \quad (\text{X})$$

$$F_c = -5,56 \times U_w^{3,86} \times xO_2 \quad (\text{XI})$$

$$F_p = -5,5 \times (U_w)^{2,76} \times (ScO_2/660)^{-2/3} \times [O_2 - (1 - \Delta P) \times O_2^{sat}] \quad (\text{XII})$$

onde U_a é a velocidade de fricção do ar na interface ar-água, U_w é a velocidade de fricção da água na interface ar-água, x_{O_2} é a fração molar de oxigênio na atmosfera, e ΔP é o aumento da saturação com o efeito de bolhas grande à medida que são levadas mais profundamente no oceano em velocidades do vento mais altas (Eqs. XIII, XIV e XV) [Liang *et al.* 2013]:

$$U_a = 0,064 \times (C_d \times U_{10})^{-0,5} \quad (XIII)$$

$$U_w = \rho_a / \rho_w \quad (XIV)$$

$$\Delta P = 1,5244 \times (U_w)^{1,06} \quad (XV)$$

onde ρ_a é densidade do ar (kg m^{-3}) e ρ_w é densidade da água do mar (kg m^{-3}).

3.7 Moduladores do FO_2 e da fCO_2 : efeitos térmicos e não térmicos

O efeito da SST nos fluxos de O_2 e CO_2 entre o oceano e a atmosfera é principalmente devido à solubilidade desses gases na água. Conforme a temperatura da água aumenta, sua capacidade de reter gases diminui, causando uma redução na solubilidade tanto do O_2 quanto do CO_2 . Isso significa que à medida que as águas ricas em CO_2 e O_2 , devido à sua alta solubilidade encontrada em latitudes elevadas, são transportadas em direção ao equador e perdem calor para a atmosfera, elas também liberam CO_2 e O_2 . Além disso, a SST influencia processos biológicos que impactam nos fluxos de CO_2 e O_2 no oceano. SST mais altas podem aumentar as taxas de fotossíntese, levando a um aumento na absorção de CO_2 da atmosfera [Hutchins *et al.* 2016]. Por outro lado, SST mais altas podem acelerar a decomposição da matéria orgânica, causando maior liberação de CO_2 e consumo de O_2 no oceano [López-Urrutia *et al.* 2006]. Esses efeitos combinados da temperatura podem ter um impacto significativo

nos fluxos globais de CO₂ e O₂ [Bindoff *et al.* 2019; Li *et al.* 2020; Canadell *et al.* 2021].

Enquanto a troca de O₂ entre o mar e o ar é um único processo impulsionado pela diferença de O₂ no nível de saturação e no O₂ medido na superfície do mar, a troca líquida de calor através da interface oceano-atmosfera é uma interação complexa de vários processos individuais (i.e., calor sensível, calor latente, radiação de ondas curtas e radiação de ondas longas). Essa característica única nos permite separar os fluxos gerais de O₂ em componentes térmicos e não térmicos, que incluem tanto processos biológicos quanto a advecção de massas de água (Eq. XVI e XVII):

$$FO_2^{\text{total}} = FO_2^{\text{térmico}} + FO_2^{\text{não-térmico}} \quad (\text{XVI})$$

$$FO_2^{\text{não-térmico}} = FO_2^{\text{total}} - FO_2^{\text{térmico}} \quad (\text{XVII})$$

Com base na relação entre a solubilidade do O₂ e a temperatura e assumindo equilíbrio instantâneo, o fluxo térmico de O₂ pode ser calculado como uma função do fluxo de calor superficial (Eq. XVIII) [Keeling *et al.* 1993]:

$$FO_2^{\text{térmico}} = (dO_2^{\text{sat}}/dT) \times Q/C_p \times \rho_w \quad (\text{XVIII})$$

onde dO_2^{sat}/dT (mol kg⁻¹ K⁻¹) é a derivada da temperatura da solubilidade do O₂, que foi derivada de Garcia & Gordon [1992], Q (J m⁻² s⁻¹) é o fluxo de calor total calculado a partir da reanálise ERA5 de calor latente superficial, sensível, radiação solar (ondas curtas) e radiação terrestre (ondas longas), e C_p (J m⁻³ K⁻¹) é a capacidade térmica da água do mar calculada usando o pacote SEAWATER-3.3 (para Python), e ρ_w é a densidade da água do mar. A

constatação de que o O₂ na superfície do oceano se reequilibra rapidamente em questão de dias após uma alteração no fluxo de calor líquido, que afeta a temperatura e, conseqüentemente, a solubilidade, viabiliza essa separação. Vale ressaltar que tal separação não é possível para o CO₂ devido ao seu tempo de equilíbrio significativamente mais longo [Broecker e Peng 1974].

Neste contexto, para avaliar o efeito distinto dos efeitos térmicos e não térmicos nas mudanças de *f*CO₂ na água do mar, seguimos a abordagem proposta por Takahashi *et al.* [2002]. Portanto, os dados de *f*CO₂ foram calculados para uma temperatura média para remover o efeito da temperatura, conforme mostrado pela Eq. XIX, e a temperatura *in situ* (SST) para obter o sinal de temperatura, conforme mostrado pela Eq. XX:

$$fCO_2^{\text{não-térmico}} = fCO_2^{\text{obs}} \times \exp [0,0423(SST^{\text{média}} - SST)] \quad (XIX)$$

$$fCO_2^{\text{térmico}} = fCO_2^{\text{média}} \times \exp [0,0433(SST - SST^{\text{média}})] \quad (XX)$$

onde SST^{média} é a temperatura média da superfície do mar para o período avaliado e SST é a temperatura da superfície do mar medida *in situ*, *f*CO₂^{médio} é a *f*CO₂ média da superfície do mar, considerando o intervalo latitudinal de 3°. O efeito da temperatura sobre a *f*CO₂ ($\partial \ln fCO_2 / \partial SST = 0,0413 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) foi determinado com base na análise das águas superficiais de alguns cruzeiros realizados nas principais bacias oceânicas [Wanninkhof *et al.* 2022]. Com o efeito da temperatura removido, as variações restantes na *f*CO₂ são devidas aos processos não térmicos. Esses processos incluem os efeitos do consumo biológico de CO₂ e da remineralização, além dos processos dinâmicos

associados ao transporte vertical e lateral de massas de água e das trocas diretas entre o oceano e a atmosfera [Takahashi *et al.* 2002; Kortzinger *et al.* 2008].

Para cada intervalo latitudinal médio de 3°, tanto o efeito térmico ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{térmico}}$) quanto as mudanças não térmicas ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{não-térmico}}$) foram calculados usando a diferença entre os valores máximos (máx) e mínimos (mín) para $f\text{CO}_2^{\text{obs}}$ na SST para o efeito térmico e $f\text{CO}_2$ na SST^{média} para o efeito não térmico (Eqs. XXI, XXII).

$$\Delta f\text{CO}_2^{\text{térmico}} = (f\text{CO}_2^{\text{térmico}})^{\text{máx}} - (f\text{CO}_2^{\text{térmico}})^{\text{mín}} \quad (\text{XXI})$$

$$\Delta f\text{CO}_2^{\text{não-térmico}} = (f\text{CO}_2^{\text{não-térmico}})^{\text{máx}} - (f\text{CO}_2^{\text{não-térmico}})^{\text{mín}} \quad (\text{XXII})$$

O efeito relativo tanto dos efeitos térmicos (T) quanto dos não-térmicos (NT) foi verificado por meio da avaliação da razão entre as duas condições (T:NT) (Eq. XXIII):

$$\text{T:NT} = \Delta f\text{CO}_2^{\text{térmico}} / \Delta f\text{CO}_2^{\text{não-térmico}} \quad (\text{XXIII})$$

Assim, T:NT < 1 indica que o efeito não térmico tem maior magnitude e variabilidade, enquanto T:NT > 1 indica que os efeitos não térmicos são mais fracos ou relativamente constantes, para cada intervalo latitudinal.

3.6 Análises estatísticas e identificação de massas de água

Análises de correlação de Spearman foram utilizadas como medida de associação entre variáveis. A Análise de Componentes Principais (PCA) [Oksanen *et al.* 2018] foi realizada para avaliar a associação entre variáveis bióticas (comunidades fitoplanctônicas) e as variáveis ambientais (SST, SSS, Chl-a, FO₂, ΔfCO₂, fCO₂) em cada estação oceanográfica. Essa análise de ordenação oferece uma compreensão sobre como a estrutura do fitoplâncton é influenciada pelo ambiente em cada região, contribuindo para o entendimento da distribuição espacial de cada grupo. Assim, a integração das respostas das interações entre fatores bióticos e abióticos proporciona uma compreensão mais profunda da relação entre o comportamento do CO₂ e a distribuição do fitoplâncton. As variáveis abióticas foram normalizadas para a PCA, e ambas as análises foram realizadas utilizando o software Python®.

Além disso, a distribuição tanto de ΔfCO₂ quanto do percentual de saturação de O₂ foi utilizado para explicar os potenciais mecanismos responsáveis pela distribuição das trocas de O₂ e CO₂ entre o mar e o ar, seguindo a proposta de Moreau *et al.* [2012]. Dividimos um gráfico de dispersão de ΔfCO₂ em função do percentual de saturação de O₂ em 4 quadrantes: quadrante I (ΔfCO₂ positivo simultaneamente com O₂ subsaturado) implica a respiração como o processo que controla a fCO₂ da água do mar e a sub-saturação de O₂. O quadrante II (ΔfCO₂ positivo simultaneamente com O₂ supersaturado) sugere o aquecimento como o processo que controla a fCO₂ da água do mar e a super-saturação de O₂. O quadrante III (ΔfCO₂ negativo simultaneamente com O₂ supersaturado) implica a fotossíntese como o principal processo que controla a fCO₂ da água do mar e a super-saturação de O₂. O

quadrante IV ($\Delta f\text{CO}_2$ negativo simultaneamente com O_2 subsaturado) sugere o resfriamento como o processo que controla a $f\text{CO}_2$ da água do mar e a sub-saturação de O_2 .

Os índices termohalinos utilizados para caracterizar cada massa de água na área de estudo foram definidos de acordo com as descrições em Möller *et al.* [2008] e Emery [2003] (Tabela 4) e identificados por meio de um diagrama temperatura-salinidade (T-S; Figura 14).

Tabela 4: Índices termohalinos usados para caracterizar cada massa de água sobre a plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia, identificados em todos os cruzeiros.

Massas de água	Temperatura (°C)	Salinidade
STSW Água Subtropical de Plataforma	$T > 14^\circ\text{C}$	$33,5 < S < 36$
LSCW Água de Baixa Salinidade Costeira	–	$S < 33,5$
SASW Água Subantártica de Plataforma	$T < 14^\circ\text{C}$	$33,5 < S < 34,2$
SACW Água Central do Atlântico Sul	$T < 18,5$	$S < 34,3$

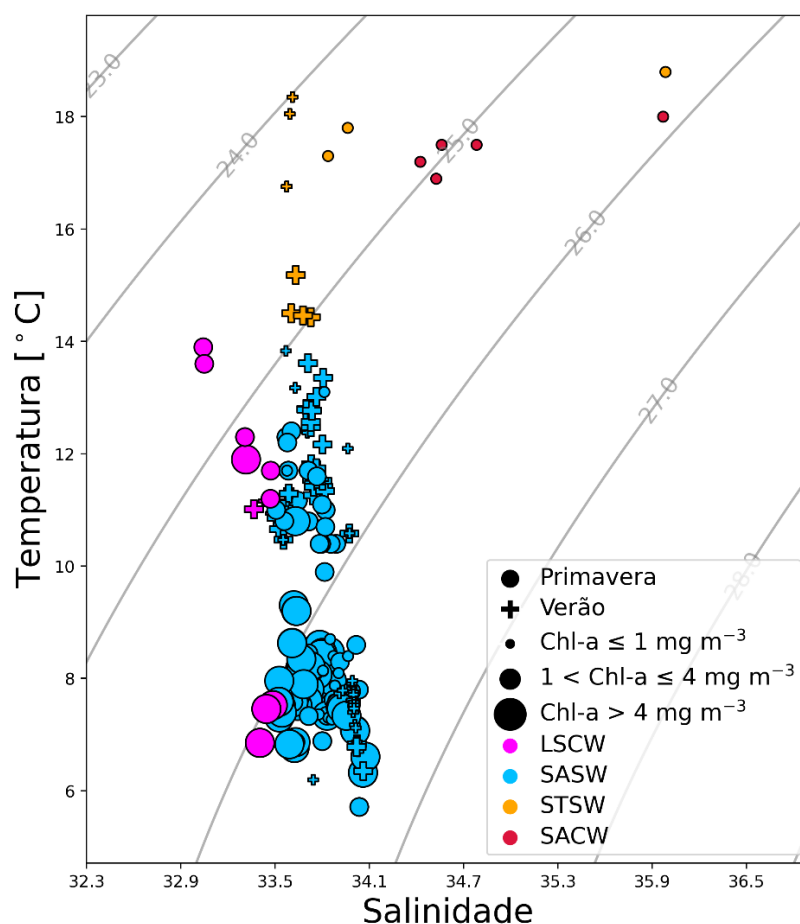


Figura 14: Diagrama de temperatura-salinidade da região de estudo. O tamanho do símbolo em indica a concentração de clorofila-a (Chl-a), enquanto as linhas cinzas marcam as isopícnais (kg m^{-3}). Os dados amostrados durante as campanhas de primavera (outubro-dezembro) e verão (janeiro-março) são representados por símbolos de ponto e cruz, respectivamente. Cores diferentes indicam as massas de água encontradas na região: Água de Baixa Salinidade Costeira (LSCW; magenta); Água Subantártica de Plataforma (SASW; azul claro); Água Subtropical de Plataforma (STSW; laranja); e Água Central do Atlântico Sul (SACW; vermelho).

Capítulo IV: Dinâmica do O₂ e do CO₂ na plataforma e quebra da plataforma continental da Patagônia Argentina

Neste estudo foram investigados os principais processos que controlam a variabilidade latitudinal e sazonal, considerando a primavera e o verão, dos fluxos líquidos de O₂ e CO₂ na plataforma e na quebra da plataforma da Patagônia Argentina. Apesar de ser reconhecida como uma das regiões com maior capacidade de absorção de CO₂ no mundo e possuir uma complexidade ecológica e dinâmica significativa, ainda há lacunas no entendimento integrado da dinâmica desses gases. Pouco se sabe acerca da variabilidade dos fluxos líquidos de O₂ nessa região. E menos ainda é compreendido em relação à interação do fitoplâncton nos processos de liberação e captação de O₂ e CO₂ entre o oceano e a atmosfera nessas regiões de transição dos oceanos. Portanto, aqui, combinamos conjuntos de dados biogeoquímicos e hidrográficos para realizar uma investigação integrada da plataforma e da quebra da plataforma da Patagônia, com foco no papel dos

grupos fitoplanctônicos dominantes e da temperatura na modulação dos fluxos líquidos de O₂ e CO₂. Assim, este estudo tem como objetivo fornecer novas perspectivas sobre a influência dos processos biológicos e térmicos que controlam as trocas de gases entre o oceano e a atmosfera em uma área especialmente dinâmica, ecológica e climaticamente importante do sudoeste do oceano Atlântico Sul. Este manuscrito, de autoria de Luísa de Moraes Garcia, Iole Beatriz M. Orselli, Virginia Maria Tavano, Carlos Rafael B. Mendes, Carlos Alberto E. Garcia, Rosane G. Ito, Catherine Goyet e Rodrigo Kerr, foi intitulado **“Physical-biological drivers modulating sea-air O₂ and CO₂ exchanges along the Patagonian continental shelf and shelf-break”**, foi submetido e está sendo avaliado no periódico *Progress in Oceanography*.

Physical-biological drivers modulating sea-air O₂ and CO₂ exchanges along the Patagonian continental shelf and shelf-break

Luísa de Moraes Garcia^{a,b,c,*}, Iole Beatriz M. Orselli^{a,b}, Virginia Maria Tavano^{a,d}, Carlos Rafael B. Mendes^{a,d}, Carlos Alberto E. Garcia^a, Rosane G. Ito^{b,e}, Catherine Goyet^f and Rodrigo Kerr^{a,b,c,*}

^a Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, RS, Brazil.

^b Brazilian Ocean Acidification Network, Rio Grande, RS, Brazil.

^c Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Rio Grande, RS, Brazil.

^d Laboratório de Fitoplâncton e Micro-organismos Marinhos, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, RS, Brazil.

^e Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

^f Espace-Dev UMR 228 UPVD, IRD, UM, UA, UG, Perpignan France

*Corresponding authors:

Address: CEOCEAN, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Av. Itália km8 s/n, Rio Grande, RS, 96203–900, Brazil.

E–Mails: Luísa de Moraes Garcia (luisa.moraes1998@furg.br), Rodrigo Kerr (rodrigokerr@furg.br)

Highlights:

- Photosynthesis is the primary driver of O₂ and CO₂ dynamics during spring, while temperature takes a role during summer.
- The highest diatom blooms along the Patagonian Shelf-Break Front favored an O₂ outgassing and CO₂ ingassing during spring.
- Warming conditions plus haptophyte dominance in the waters rich in O₂ and CO₂ allow O₂ and CO₂ outgassing during summer.

4.1 Introduction

The ocean play a crucial role in climate regulation, serving as a vast sink zone for heat and carbon dioxide (CO₂), thereby assisting in mitigating the effects of increased CO₂ emissions into the atmosphere since pre-industrial times [Friedlingstein *et al.* 2020]. Notably, the rise in temperature and ocean acidification [Rhein *et al.* 2013; Piñango *et al.* 2023] induce direct changes that modulate essential components of the oceanic system, such as biogeochemical cycles, primary production, and dissolved oxygen [O₂; Keeling & Garcia, 2002; Bopp *et al.* 2013; Santos *et al.* 2016; Breitburg *et al.* 2018; Bindoff *et al.* 2019]. In the current context of a warmer and more stratified global ocean, a reduction in O₂ across all water layers has been observed [Bindoff *et al.* 2019]. This decline in surface O₂ is largely due to decreased O₂ solubility because of warmer surface waters [Hameau *et al.* 2020; Santos *et al.* 2016], and by changes related to organic matter remineralization and reduced ventilation [Bindoff *et al.* 2019]. These changes have adverse effects on marine organisms, ecosystems, and the services they provide [e.g., Doney *et al.* 2009; Hilborn *et al.* 2013; Oschlies *et al.* 2008].

At the ocean surface, concentrations of O₂ and the fugacity of CO₂ (*f*CO₂) are controlled by (i) the balance between variations in temperature and salinity, as the solubility of these gases is inversely proportional to temperature and salinity [Weiss 1974]; (ii) mechanical processes associated with ocean dynamics and sea-air interactions [e.g., winds and currents; Oschlies *et al.* 2018]; and (iii) biological activity that depends on the balance between primary production, which consumes CO₂ and produces O₂ (via photosynthesis), or respiration/organic matter remineralization, releasing CO₂ and consuming O₂ from the water [Carvalho *et al.* 2021, 2022]. For instance, *f*CO₂ undersaturation together with O₂ supersaturation relative to atmospheric concentrations of both gases has been shown to be related to active photosynthesis [Carrillo *et al.* 2004]. The opposite could indicate high net respiration by the plankton community. Therefore, factors such as the composition of the phytoplankton community [e.g., larger cells with higher CO₂ fixation efficiency; Schloss *et al.* 2007; Brown *et al.* 2019; Carvalho *et al.* 2022], upwelling events [Keeling *et al.* 2010; Kahl *et al.* 2017; Feely *et al.* 2018; Morgan *et al.* 2019], the presence of oceanographic fronts [Bianchi *et al.* 2009; Bushinsky *et al.* 2018; Kahl *et al.* 2017; Sarkar *et al.* 2021], and freshwater input from rivers can modulate O₂ and *f*CO₂ levels in the oceans [Oschlies *et al.* 2018; Bindoff *et al.* 2019; Cai *et al.* 2020].

In contrast to the open oceans, which generally exhibit stability in the sources and sinks of these gases, continental shelves display pronounced spatial and temporal variability in the fluxes and processes that govern the dynamics of CO₂ and O₂ [Bushinsky *et al.* 2017; Laruelle *et al.* 2018; Pitcher *et al.* 2021; Carvalho *et al.* 2021; Roobaert *et al.* 2024] but rarely considered in global estimates. These regions have been recognized as significant CO₂ sinks on a

global scale [Borges *et al.* 2005; Laruelle *et al.* 2010; Roobaert *et al.* 2023] contributing disproportionately to the global carbon system compared to the open ocean [Laruelle *et al.* 2014; Roobaert *et al.* 2019], despite suffering significantly from ocean acidification processes [e.g., Carvalho-Borges *et al.* 2018, Orselli *et al.* 2018; Cai *et al.* 2020].

In this context, the Patagonian shelf emerges as one of the areas with the highest CO₂ uptake per unit area globally [Laruelle *et al.* 2013; Bianchi *et al.* 2009], particularly at the continental shelf-break and mid-shelf, where intense and persistent phytoplankton blooms occur during Austral spring and summer [e.g., Schloss *et al.* 2007; Garcia *et al.* 2011; Romero *et al.* 2006; Marrari *et al.* 2017], sustaining a rich ecosystem and abundant fishing activity [Brunetti *et al.* 1998; Martinetto *et al.* 2020]. This region displays significant seasonal variability in CO₂ fluxes [Bianchi *et al.* 2009], with the highest CO₂ sink values occurring from spring to autumn (i.e., reaching $-22.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) at the shelf-break and lower values during winter (i.e., reaching $-4.8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). The reduction in the region's CO₂ uptake rates is primarily attributed to decreased biological activity in winter, coupled with convection and thermal effects [Kahl *et al.* 2017]. Therefore, its high capacity to act as a CO₂ sink is closely tied to intense biological activity (i.e., photosynthesis), playing a crucial role in shaping the distribution of *f*CO₂ [Carvalho *et al.* 2022; Kahl *et al.* 2017; Berghoff *et al.* 2023]. Indeed, this region ranks among the most productive marine areas [Longhurst, 1995], where studies on phytoplankton variability document significant seasonal changes [e.g., Carreto *et al.* 1995; Rivas *et al.* 2006; Romero *et al.* 2006; Gonçalves-Araujo *et al.* 2016]. These areas present predominant coccolithophore blooms in summer [Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2011; de Souza *et al.* 2012] and diatom blooms in spring

[Garcia et al, 2008; Gonçalves-Araujo et al. 2016; Lutz et al. 2010; Sabatini et al. 2012; Segura et al. 2013], which contribute to modulate the highest CO₂ uptake in the region [Schloss et al. 2007; Carvalho et al. 2022].

Previous studies in the region have revealed that surface waters conditions do not always indicate CO₂ undersaturation or O₂ supersaturation [Bianchi et al. 2005, 2009; Kahl et al. 2017; Berghoff et al. 2023], although this dynamic can be reversed, indicating the possibility of water becoming a source of CO₂ and a sink for O₂ as well. To our knowledge, there has been no report on *in situ* O₂ fluxes data and the associated processes in the Argentine Patagonian shelf. Regarding CO₂ fluxes, previous studies have focused exclusively on the impact of temperature on sea-air exchanges [e.g., Bianchi et al. 2005, 2009; Kahl et al. 2017], with an interest in spatial and seasonal variability. Although Carvalho et al. [2022] have conducted an investigation of the relationship between CO₂ fluxes and phytoplankton communities, their study has been limited to springtime and over the continental shelf-break region. It's important to emphasize that the Argentine Patagonian shelf and shelf-break play a crucial role in the sea-air exchange of O₂ and CO₂ in adjacent regions, exporting relatively cold and low-salinity subantarctic waters to subsurface ocean layers [Manta et al. 2022], where a faster rate of acidification has been observed for these waters than the surrounding ones [Orselli et al. 2018].

Given the physical and biogeochemical relevance of the region, here we combine biogeochemical and hydrographic datasets to conduct an integrated investigation of the Patagonian shelf and shelf-break zone, focusing on the role of dominant phytoplankton groups and temperature in modulating O₂ and CO₂ fluxes. Thus, this study aims to provide new insights on the influence of biological

and thermal processes controlling the sea-air gas exchanges in a particularly dynamic, ecologically important and climate vulnerable area of the southwestern South Atlantic Ocean.

4.2 Patagonian shelf features

The Patagonian shelf exhibits complex ocean dynamic processes influenced by tides, the confluence of two western boundary currents (Brazil and Malvinas Currents), and freshwater discharge from the Rio de la Plata and other rivers (Figure IV-1). Several oceanographic fronts can be identified in the shelf region associated with high chlorophyll-a (Chl-a) concentrations [[Acha et al. 2004](#); [Bianchi et al. 2005](#); [Carreto et al. 1995](#); [Piola et al. 2018](#)]. The most prominent one is observed at the shelf-break, where the cooler and more saline waters of the Malvinas Current, derived from the Antarctic Circumpolar Current, meet the Subantarctic Shelf Water (SASW), forming the Patagonian Shelf-Break Front [[Carreto et al. 1995](#); [Acha et al. 2004](#); [Matano et al. 2010](#); [Piola et al. 2010](#)]. The transverse temperature gradient at the shelf-break is strongest in austral summer and autumn [[Saraceno et al. 2004](#)] and is associated with an increased Chl-a concentration [e.g., [Acha et al. 2004](#); [Rivas et al. 2006](#); [Romero et al. 2006](#); [Garcia et al. 2011](#)].

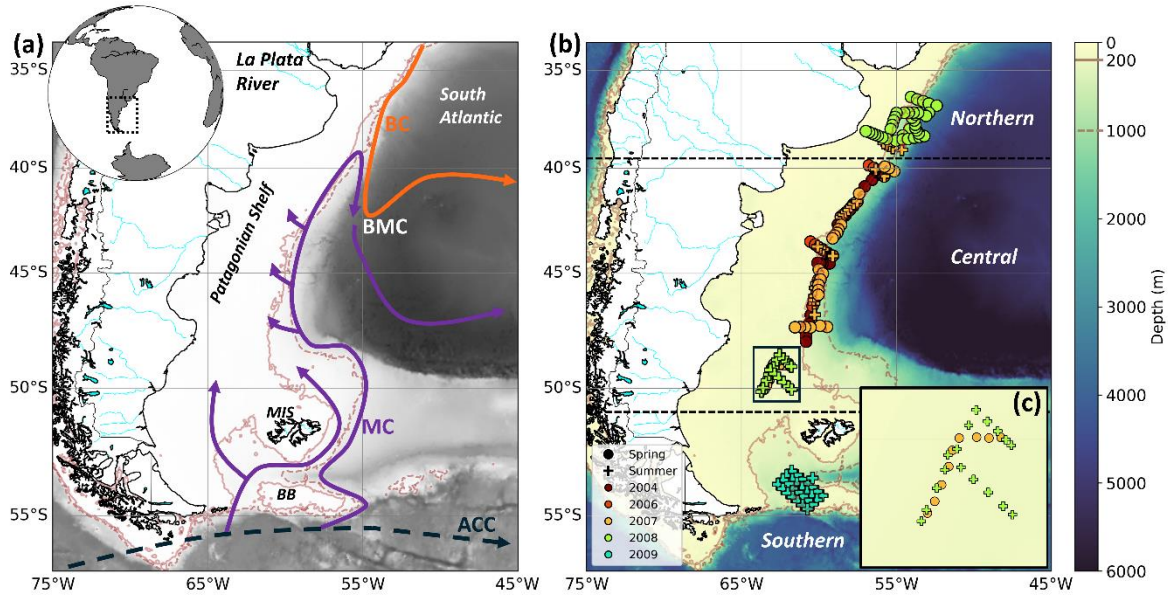


Figure IV- 1. Patagonian shelf in the southwestern South Atlantic Ocean. The main schematic flows (a) of the Brazil Current (BC, solid yellow line), Malvinas Current (MC, solid purple line), and Antarctic Circumpolar Current (ACC, dashed blue line) are shown by arrows (see [Strub et al. 2015](#), and [Combes et al. 2018](#), for details on regional ocean circulation in the area). BMC, MIS, and BB stand for Brazil/Malvinas Confluence, Malvinas Islands, and Burdwood Bank, respectively. The bottom bathymetry is represented by two brown isobath lines, one solid (200 meters) and one dashed (1000 meters), and by color shading. Colored marks (b) indicate the positions of oceanographic stations, corresponding to the years 2004 (brown), 2006 (orange), 2007 (yellow), 2008 (green), and 2009 (cyan). To distinguish between seasons, stations conducted in summer are marked with a cross, while those in spring are represented by a circle. Overlapping oceanographic stations are highlighted with an enlarged view (c), showcasing the spring of 2007 and the subsequent summer of 2008. The dashed black lines indicate the zones: Northern (36° - 39.5° S), Central (39.5° - 51° S), and Southern ($>51^{\circ}$ S).

At the core of this frontal system, phytoplankton blooms initiate in the northern region during early austral spring, dominated by diatoms [[Carreto et al. 1995](#); [Ferreira et al. 2013](#); [Segura et al. 2013](#); [Gonçalves-Araújo et al. 2016](#)] or by mix of diatoms and dinoflagellates [[Garcia et al. 2008](#)]. Due to the wide latitudinal range of the frontal region, there is a marked difference in the timing of spring bloom initiation and phytoplankton succession, progressing southward following a typical pattern associated with increasing solar radiation and temperature [[Rivas et al. 2006](#); [Carreto et al. 2007](#)]. A decrease in Chl-a values is observed during summer when solar irradiance reaches its annual maximum, the mixed layer depth is at a minimum and nutrients can be exhausted. This is accompanied by a shift in the phytoplankton community, from mainly diatoms in

spring to a predominance of coccolithophorids [Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2011], mainly by the low-calcite-containing *Emiliana huxleyi* [Poulton *et al.* 2013; de Souza *et al.* 2012; Smith *et al.* 2017]. The high productivity of this region supports populations of several commercial species of fish and squid, which spawn, and feed along the Patagonian Shelf-Break Front, such as the Argentine hake *Merluccius hubbsi* [Podesta, 1990], the anchovy *Engraulis anchoita* [Berlotti *et al.* 1996] and squid *Illex argentinus* [Berlotti *et al.* 1996].

4.3 Data and Methods

4.3.1 Oceanographic environment and sampling

We established a regional subdivision of the study area (see Figure IV-1) into three distinct regimes: the (i) Northern Zone, influenced by the Brazil-Malvinas Confluence and the discharge of the La Plata River, spanning from 36° to 39.5°S; the (ii) Central Zone, affected by processes associated with the shelf-break front (near the 200 m isobath), extending from 39.5° to 51°S; and the (iii) Southern Zone, representing stations south of 51°S, influenced by the Burdwood Bank, located outside the continental shelf domain. This area is influenced by colder, saltier, and nutrient-rich subantarctic waters brought by the Malvinas Current. Therefore, we discuss here the different regimes of O₂ and CO₂ fluxes, as well as the processes that modulate them, characterizing each subregion of the Patagonian shelf.

This study was conducted through the PATagonian EXperiment (PATEX) project under the framework of the Brazilian High Latitude Oceanography Group (GOAL) along the Patagonian shelf and shelf-break (see Figure IV-1). Data collection was carried out aboard the Brazilian Navy R/V Ary Rongel from 2004

to 2009. Our study focused on analyzing data collected during the spring seasons of 2004 [Garcia *et al.* 2008], 2006 [Ferreira *et al.* 2009], 2007 [Gonçalves-Araújo *et al.* 2016; Orselli *et al.* 2018; Carvalho *et al.* 2022], and 2008 [Gonçalves-Araújo *et al.* 2012; Orselli *et al.* 2018; Carvalho *et al.* 2022], as well as the summer seasons of 2008 [de Souza *et al.* 2011; Garcia *et al.* 2011; Gonçalves-Araújo *et al.* 2016) and 2009 (unpublished data).

A total of 189 hydrographic stations were conducted to measure sea surface temperature (SST), sea surface salinity (SSS), dissolved O₂, and Chl-a fluorescence using duplicate sensors of a combined Sea-Bird Conductivity, Temperature, and Depth (CTD)/Carrousel 911 + system® equipped with 12 five-liter Niskin bottles. Dissolved O₂ and phytoplankton data (HPLC-CHEMTAX analysis and/or microscopic examination) were also analyzed using discrete seawater samples. The microscopic examination spanned from the spring 2004 to summer 2007. From the summer 2007 campaign onwards, the HPLC-CHEMTAX analysis was employed. O₂ sensor data were post-calibrated based on Winkler titration carried out on board. Due to logistical issues, the O₂ data were not included in the campaigns conducted during the spring of 2006 and summer of 2007 (Table IV-1).

Starting from the campaign of summer 2007, the molar fraction of CO₂ in seawater and air ($x\text{CO}_2^{\text{sw}}$ and $x\text{CO}_2^{\text{air}}$, respectively) was continuously measured during the cruise track, as well as the SST and SSS. For the measurements of $x\text{CO}_2^{\text{air}}$, the air was pumped from the top of the vessel where it was free of possible contamination. The $x\text{CO}_2^{\text{air}}$ was measured at hourly intervals. The $x\text{CO}_2^{\text{sw}}$ was determined by continuous equilibration of seawater with a closed loop of air and integrated non-dispersive infrared CO₂ detection (LI-7000, LI-

COR). The equilibrator was made of glass and submerged in a bath containing the overflowing seawater from which the gas phase was sampled at 60-second intervals, according to Ito *et al.* [2005]. The SST in the equilibrator was continuously recorded using a handmade thermo pair with a precision of ± 0.01 °C. There was a continuous injection of high-purity CO₂-free nitrogen into the reference cell, and the reading was taken from the sample cell. The sample cell was calibrated daily and checked every three hours [Ito *et al.* 2005], with three master CO₂ standards obtained from White Martins® in compressed air as primary standards. The CO₂ nominal molar fractions of these standards were 0.0, 376.0 and 439.4 ppm in summer 2007; 0.0, 298.9 and 388.4 ppm in spring 2007 and summer 2008; 0.0, 249.8 and 378.0 ppm in spring 2008 and 0.0, 378.0 and 450.6 ppm in summer 2009 (Table S1).

The differences between the temperatures measured using the equilibrator and the *in situ* SST did not exceed 1.0 °C, and these differences were adjusted following Takahashi *et al.* [2009], where (Eq. IV - 1):

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2(\text{eq}) \times \exp[0.0423(\text{SST}-\text{SST}_{\text{eq}}) - 4.35 \times 10^{-5} [(\text{SST}^2 - \text{SST}_{\text{eq}}^2)]]$$

where SST is the sea surface temperature *in situ*, SST_{eq} is the temperature of the seawater in the equilibrator and $p\text{CO}_2(\text{eq})$ is the CO₂ partial pressure in the equilibrator.

Following Takahashi *et al.* [2009], we calculated the air CO₂ partial pressure ($p\text{CO}_2^{\text{air}}$) following Eq. IV-2:

$$p\text{CO}_2^{\text{air}} = x\text{CO}_2^{\text{air}} [p\text{Air} - (1.5/101.325) - p\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{IV- 2})$$

where $x\text{CO}_2^{\text{air}}$ (ppm) is the mole fraction of atmospheric CO_2 ; p_{Air} is the barometric obtained from the ERA5, a high-resolution global atmospheric reanalysis dataset produced by the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF); $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm) is the water vapor pressure calculated using SST and SSS (Weiss and Price 1980). The CO_2 fugacity (the CO_2 partial pressure corrected for nonideality) in surface seawater ($f\text{CO}_2$) and air ($f\text{CO}_2^{\text{air}}$) were calculated according to equation proposed by Weiss [1974].

Table IV - 1: General information about the hydrographic cruises used in this study, including the year of the cruise, the covered subregion, the sampling season-month, the measurements (sea surface temperature—SST; sea surface salinity—SSS; surface chlorophyll-a—Chl-a, dissolved oxygen in seawater— O_2 ; CO_2 fugacity in seawater— $f\text{CO}_2$ and phytoplankton pigments). In 'X' indicates that the parameter was measured, and in '-' indicates that it was not. The references from previous studies are also shown.

Sampling year	Sampling season-month	Sampling subregion	Measurements						References
			SST	SSS	Chl-a	O_2	$f\text{CO}_2$	Phytoplankton pigments	
2004	Spring – November	Central	X	X	X	X	–	–	Garcia <i>et al.</i> [2008]
2006	Spring – October	Central	X	X	X	–	–	–	Ferreira <i>et al.</i> [2009]
2007	Summer – March	Central	X	X	X	–	X	–	This study
	Spring – October	Central	X	X	X	X	X	X	Gonçalves-Araújo <i>et al.</i> [2016]; Orselli <i>et al.</i> [2018]; Carvalho <i>et al.</i> [2022]
	Summer – January	Central	X	X	X	X	X	X	de Souza <i>et al.</i> [2011]; Garcia <i>et al.</i> [2011]; Gonçalves-Araújo <i>et al.</i> [2016]
2008	Spring – October	Northern	X	X	X	X	X	X	Gonçalves-Araújo <i>et al.</i> [2012]; Orselli <i>et al.</i> [2018]; Carvalho <i>et al.</i> [2022]
2009	Summer – January	Southern	X	X	X	X	X	X	This study

4.3.2 Phytoplankton community composition

4.3.2.1 Microscopic analysis

Phytoplankton were counted and identified from surface water samples and preserved in amber glass flasks (250 mL) with 2% alkaline Lugol's iodine solution. Settling chambers from 10 to 50 mL volume was used under the inverted microscope [Utermöhl, 1958; Sournia 1978]. Phytoplankton composition was determined using an Zeiss® Axiovert microscope, at 200 X, 400 X, and 1000 X magnification, according to specific literature [mainly, Dodge 1982; Hasle & Syvertsen 1996]. Cells were counted by enumerating at least 300 individuals of the most frequent species [Lund *et al.* 1958]. For coccolithophorid identification, samples were gently filtered through Isopore filters mounted on top of Whatman GF/C filters. Cell examination was made on a LEO 1450VP scanning electron microscope (SEM) at the National Oceanography Centre, Southampton.

Each of all species' abundance (expressed in 10^6 cells L^{-1}) was converted to biovolume ($mm^3 L^{-1}$ in the figures) using two or three linear dimensions from captured images by a camera (Spot Insight QE) attached to the microscope or during observation. At least 30 specimens were randomly chosen for metrics of each species or major taxa and then, biovolume was estimated using the most similar geometric shape [Hillebrand *et al.* 1999]. More information can be found in de Souza *et al.* [2012].

After evaluating data from each cruise separately, it was organized to promote an effective means of comparison among the different cruises: diatoms, dinoflagellates, haptophytes (including coccolithophores and *Phaeocystis*), green flagellates and cryptophytes. To identify the dominant group in each oceanographic station, we calculated the relative proportion of total biovolume for

each group. When this proportion exceeded 50%, we considered the group as dominant.

4.3.2.2 Analysis of phytoplankton pigments

Phytoplankton community composition was obtained by analysis of phytoplanktonic pigments determined by high-performance liquid chromatography (Shimadzu® Prominence LC-20 A Modular HPLC System). For each cruise, surface seawater samples varying in volume from 0.5 to 2.5 L were filtered under low vacuum through Whatman® GF/F filters (nominal pore size of 0.7 µm; 25 mm in diameter) and were promptly stored frozen in liquid nitrogen for subsequent HPLC pigment analysis. In the laboratory, filters were placed in screw-cap centrifuge tubes with 3 mL of 95% cold-buffered methanol (2% ammonium acetate) containing 0.05 mg L⁻¹ trans-β-apo-8'-carotenal (Fluka®) as an internal standard. Samples underwent sonication for 5 minutes in an ice-water bath, were kept at -20 °C for 1 hour, and then centrifuged at 1100 g for 5 minutes at 3 °C in a Model 280-R refrigerated centrifuge (Excelsa 4). Supernatants were filtered through Fluoropore PTFE membrane filters (0.2 µm pore size) to remove extract remnants from the filter and cell debris. Just before injection, 1000 µL of the sample was mixed with 400 µL of Milli-Q® water in 2.0 mL glass sample vials and placed in the HPLC cooling rack (4 °C) of the Shimadzu® HPLC system. HPLC analysis utilized a monomeric C8 column with a pyridine-containing mobile phase as fully described in [Zapata *et al.* \[2000\]](#). All the studied pigments were identified from both absorbance spectra and retention times, and concentrations were calculated from the signals in the photodiode array of the detector in comparison with commercial standards obtained from DHI (Institute for Water and

Environment, Denmark). Peaks were integrated using LC–Solution software and all peak integrations were checked manually and corrected when necessary. A quality assurance threshold procedure, through the application of limits of quantification and detection according to [Mendes *et al.* \[2007\]](#), was applied to the pigment data as described by [Hooker *et al.* \[2005\]](#) to reduce the uncertainty of pigments found in low concentrations. Pigment concentrations were normalized to the internal standard to correct for losses and volume changes. Furthermore, the relative contribution of phytoplankton groups to the overall biomass (total Chl-*a* – a proxy of the phytoplankton biomass) was calculated from pigment data using CHEMTAX v1.95 chemical taxonomy software, utilizing class-specific accessory pigments and total Chl-*a* [[Mackey *et al.* 1996](#)]. Based on microscopic observations and detected diagnostic/accessory pigments, the corresponding algal groups were loaded into CHEMTAX. Initial pigment ratios of major algal classes were derived from [Higgins *et al.* \[2011\]](#), and chemotaxonomic groups were identified according to [Jeffrey *et al.* \[2011\]](#). Data from each cruise were analyzed separately to minimize potential variations in the CHEMTAX optimization procedures. For the optimization of input matrices, a series of 60 pigment ratio matrices was generated by multiplying each ratio of the initial matrix by a random function. Ten percent ($n = 6$) of the generated ratios with the lowest root-mean-square error (RMSE) were averaged, resulting in the output matrices for each cruise evaluated [[Wright *et al.* 2009](#)]. All the methods regarding pigment/CHEMTAX analysis during the campaigns of 2007 and 2008 are detailed in [Gonçalves-Araújo *et al.* \[2012, 2016\]](#) and de [Souza *et al.* \[2012\]](#), respectively.

After evaluating the data for each cruise separately, the chemotaxonomic groups were rearranged to promote an effective means of comparison among the

different cruises. Six phytoplankton groups were evaluated: diatoms (sum of diatoms A and B), dinoflagellates, haptophytes (including coccolithophores and *Phaeocystis*), cyanobacteria, green flagellates (including prasinophytes), and cryptophytes. To each oceanographic station, we considered a dominant group to be one that represented more than 50% of Chl-a.

4.3.3 CO₂ fugacity modeling

To model $f\text{CO}_2$ and temperature-normalized $f\text{CO}_2$ ($\text{N}f\text{CO}_2$), we employed the multiple linear regression technique to construct three different algorithms [e.g., [Ito et al. 2016](#); [Lencina-Avila et al. 2016](#); [Orselli et al. 2019](#); [Liutti et al. 2021](#); [Zhang et al. 2021](#)]. These algorithms were derived as follows: (1) for the spring and summer months (from October to March; referred to as $f\text{CO}_2$ spring-summer) using SST, SSS, and Chl-a data; (2) for all months analyzed ($f\text{CO}_2$ general) using SST, SSS, and Chl-a data; and (3) using exclusively abiotic parameters (SST and SSS) for the entire analyzed period ($f\text{CO}_2$ abiotic). All the algorithms utilized data from 2000 to 2007 from SOCATv2023 [[Bakker et al. 2016](#)] in the study region (50°-70°W and 31°-57°S). The derivation of both abiotic and biotic parameters, and seasonal algorithms instead of a single annual algorithm was done because this region is influenced by distinct oceanographic and biological features in spring and summer (see Sections 1 and 2). Chl-a data was obtained from weekly images of the MODIS-AQUA satellite at a resolution of 4 km and processed at level 4. All algorithms can be expressed as:

$$f\text{CO}_2 \text{ or } \text{N}f\text{CO}_2 = \beta_0 + \beta_1(\text{SST}) + \beta_2(\text{SSS}) + \beta_3(\text{Chl-a}) \quad (\text{IV- 3})$$

where $f\text{CO}_2$ and $\text{N}f\text{CO}_2$ are the sea surface CO₂ and temperature-normalized CO₂ fugacity, respectively, in μatm , SST is the sea surface temperature in

degrees Celsius, SSS is the sea surface salinity, and Chl-a is the surface chlorophyll-a concentration in mg m^{-3} . The coefficients (β_0 , β_1 , β_2 , β_3) determine the relationship between sea surface $f\text{CO}_2$ or NfCO_2 (output variable) and SST, SSS, and Chl-a (input variables). The least squares method was employed to determine the β values, minimizing the sum of the squared residuals. Note that β_3 is non-existent for the $f\text{CO}_2$ and NfCO_2 abiotic algorithms. To remove the temperature effect of $f\text{CO}_2$ (NfCO_2), we followed [Takahashi et al. \[2009\]](#) and considered the mean temperature of 5.77°C for the general and abiotic algorithms, and 6.83°C for the spring-summer algorithms.

To evaluate the performance of all algorithms, we applied them to an independent dataset derived from the available sections of SOCATv2023 spanning from years 2008 to 2021, which were not included in the dataset used to train the algorithm. The sea surface $f\text{CO}_2$ and NfCO_2 model predictions were compared to the respective in situ sea surface values. We assessed the performance of all models by determining the coefficient of determination (r^2) and RMSE. Based on the derived algorithms, $f\text{CO}_2$ and NfCO_2 were calculated for the PATEX cruises conducted in 2004 and 2006.

4.3.4 Sea-air CO_2 net fluxes

The sea-air CO_2 net fluxes (FCO_2) were calculated by following Eq. VI-4:

$$\text{FCO}_2 = K_t \times K_s \times (f\text{CO}_2 - f\text{CO}_2^{\text{air}}) \quad (\text{IV- 4})$$

where K_t is the CO_2 gas transfer velocity, depending on wind speed [[Ho et al. 2006](#)], and considering the Schmidt number [[Wanninkhof 2014](#)]; K_s is the CO_2 solubility coefficient, as a function of both SST and SSS [[Weiss, 1974](#)]; $f\text{CO}_2$ is sea surface CO_2 fugacity and $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ is atmospheric CO_2 fugacity. The

differences between seawater $f\text{CO}_2$ and $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ were calculated by subtracting the average $f\text{CO}_2$ from the average $f\text{CO}_2^{\text{air}}$, calculated during the period of each oceanographic station. CO_2 is absorbed by the ocean when the FCO_2 value is negative (CO_2 ingassing), while it is released to the atmosphere when the FCO_2 value is positive (CO_2 outgassing).

We used daily wind speed (m s^{-1}) at 10 m from the atmospheric ERA5 reanalysis with a spatial resolution of 0.25° latitude and 0.25° longitude [Hersbach *et al.* 2020]. We combined the coordinates and time of the sea surface $f\text{CO}_2$ data with the ERA5 reanalysis data to ensure that the wind speed and $p\text{Air}$ covered both the same region and period.

4.3.5 Sea-air O_2 net fluxes

The sea-air O_2 net fluxes (FO_2) were calculated using Eq.VI-5:

$$\text{FO}_2 = Kt \times (\text{O}_2 - \text{O}_2^{\text{sat}}) \quad (\text{IV-5})$$

where Kt is the gas transfer coefficient, O_2^{sat} and O_2 are the concentration of dissolved O_2 at saturation level and at the surface of the ocean, respectively. O_2^{sat} was calculated from SST and SSS at the sea level pressure ($p\text{Air}$) using the solubility coefficients of Benson & Krause Jr. [1984], as fitted by Garcia & Gordon [1992]. O_2 is taken up by the ocean when the FO_2 value is negative (O_2 ingassing), while it is released to the atmosphere when the FO_2 value is positive (O_2 outgassing).

Commonly used gas exchange parameterizations [e.g., Ho *et al.* 2006; Wanninkhof, 1992, 2014] assume that the total flux of a gas can be described by Eq. (5). However, particularly for less soluble gases like O_2 and at high wind speeds ($> 10 \text{ m s}^{-1}$), there is a notable contribution from air injection via bubbles

[e.g., [Emerson & Bushinsky 2016](#)]. Various predictive relationships between wind speed and the transfer velocity of noble gases have been proposed based on both laboratory and field studies [e.g., [Woolf & Thorpe 1991](#); [Woolf 1997](#); [Stanley et al. 2009](#); [Liang et al. 2013](#)]. Nevertheless, there is still no consensus in the literature on a single relationship for the O₂ transfer velocity, and there is an ongoing debate about the most accurate models [[Emerson & Bushinsky 2016](#); [Koeling et al. 2017](#); [Ulses et al. 2020](#)]. Thus, we conducted sensitivity analyses employing five different gas exchange parameterizations to evaluate uncertainties in sea-air O₂ exchanges. For these sensitivity tests, we utilized parameterizations that accounted for sea-air exchanges due to bubble formation [[Woolf & Thorpe 1991](#), W91; [Woolf 1997](#), W97; [Liang et al. 2013](#); L13] and those that did not include this term [[Ho et al. 2006](#), H06; [Wanninkhof 1992](#), W92). Here, the method described in [Liang et al. \[2013\]](#) was used to investigate the processes associated with O₂ dynamics and to compare with previous investigations in the region and around the world.

4.3.6 Controls on FO₂ and fCO₂: thermal and nonthermal effects

The effect of temperature on O₂ and CO₂ fluxes in the ocean is primarily due to the solubility of these gases in water. As water temperature rises, its ability to retain gases decreases, causing a reduction in the solubility of both O₂ and CO₂. This means that as CO₂ and O₂-rich waters, due to their high solubility found at high latitudes, are transported towards the equator, and lose heat to the atmosphere, they also release CO₂ and O₂. Additionally, temperature influences biological processes that impact CO₂ and O₂ fluxes in the ocean. Higher temperatures can enhance photosynthesis rates, leading to increased CO₂

absorption from the atmosphere [Hutchins *et al.* 2016]. Conversely, rising temperatures can accelerate the decomposition of organic matter, causing higher CO₂ release and O₂ consumption in the ocean [López-Urrutia *et al.* 2006]. These combined temperature effects can have a significant impact on global CO₂ and O₂ fluxes [Bindoff *et al.* 2019; Li *et al.* 2020; Canadell *et al.* 2021].

While sea-air O₂ exchange is a single process driven by the difference in O₂ at saturation level and O₂ measured at the sea surface, the net heat exchange across the sea-air interface is a complex interaction of several individual processes (i.e., sensitive heat, latent heat, shortwave radiation, and longwave radiation). This unique feature allows us to separate the overall O₂ fluxes into thermal and nonthermal components, which includes both biological processes and the advection of water masses (Eq. IV-6):

$$FO_2^{\text{total}} = FO_2^{\text{thermal}} + FO_2^{\text{nonthermal}} \quad (\text{IV-6})$$

Based on the relationship between O₂ solubility and temperature and assuming instantaneous equilibration, the thermal oxygen flux can be calculated as a function of the surface heat flux [Keeling *et al.* 1993; Eq. IV-7):

$$FO_2^{\text{thermal}} = \frac{dO_{2\text{sat}}}{dT} \times \frac{Q}{C_p} \times \rho_w \quad (\text{IV-7})$$

where $dO_{2\text{sat}}/dT$ (mol kg⁻¹ K⁻¹) is the temperature derivative of O₂ solubility, which was derived from Garcia & Gordon [1992], Q (J m² s⁻¹) is the total heat flux calculated from the ERA5 reanalysis surface latent, sensible, net solar radiation, and net thermal radiation heat flux estimates, and C_p (J m³ K⁻¹) is the heat capacity of seawater computed using the SEAWATER-3.3 (for Python) package, and ρ_w is the density of seawater. The observation that surface ocean O₂ quickly

re-equilibrates within days of a net heat flux altering temperature and hence solubility enables this separation. It is worth noting that such separation is not possible for CO₂ due to its significantly longer equilibrium timescale [Broecker & Peng 1974].

Thus, to assess the distinct effect of thermal and nonthermal effects on the changes of $f\text{CO}_2$ in seawater, we follow the approach proposed by Takahashi *et al.* [2002]. Hence, $f\text{CO}_2$ data were calculated to an average temperature to remove the temperature effect, as shown by Eq. (IV-8), and at a given *in situ* temperature (SST) to obtain the temperature signal, as shown by Eq (IV-9):

$$f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}} = f\text{CO}_2^{\text{obs}} \times \exp [0.0413(\text{SST}^{\text{mean}} - \text{SST})] \quad (\text{IV-8})$$

$$f\text{CO}_2^{\text{thermal}} = f\text{CO}_2^{\text{mean}} \times \exp [0.0413(\text{SST} - \text{SST}^{\text{mean}})] \quad (\text{IV-9})$$

where SST^{mean} is the mean sea surface temperature for the period evaluated and SST is the sea surface temperature measured *in situ*, $f\text{CO}_2^{\text{mean}}$ is the average sea surface $f\text{CO}_2$, calculated by averaging over every 3° (4°) latitude bin corresponding to the North and Central (Southern) zones. The temperature effect on $f\text{CO}_2$ ($\partial \ln f\text{CO}_2 / \partial \text{SST} = 0.0413 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) was determined based on the analysis of surface waters from several cruises spanning the major ocean basins [Wanninkhof *et al.* 2022]. With the temperature effect removed, the remaining variations in $f\text{CO}_2$ are due to nonthermal processes. These processes encompass the effects of the net biological utilization of CO₂ and other processes, such as the vertical and lateral transport and sea-air exchange of CO₂ [Takahashi *et al.* 2002; Kortzinger *et al.* 2008].

For each averaged latitudinal bin, both the thermal effect ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{thermal}}$) and nonthermal ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}}$) changes were calculated using the difference

between the maximum (max) and minimum (min) values for $f\text{CO}_2^{\text{obs}}$ at SST for the thermal effect and $f\text{CO}_2^{\text{is}}$ at SST^{mean} for the nonthermal effect (Eqs. IV-10, IV-11).

$$\Delta f\text{CO}_2^{\text{thermal}} = (f\text{CO}_2^{\text{thermal}})_{\text{max}} - (f\text{CO}_2^{\text{thermal}})_{\text{min}} \quad (\text{IV-10})$$

$$\Delta f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}} = (f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}})_{\text{max}} - (f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}})_{\text{min}} \quad (\text{IV-11})$$

The relative effect of both thermal (T) and nonthermal effects (NT) was verified through the evaluation of the ratio between the two conditions (T:NT; Eq. IV-12):

$$\text{T:NT} = \Delta f\text{CO}_2^{\text{thermal}} / \Delta f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}} \quad (\text{IV-12})$$

Thus, $\text{T:NT} < 1$ indicates that the nonthermal effect has greater magnitude and variability, while $\text{T:NT} > 1$ indicates that the nonthermal effects are weaker or rather constant, for each latitudinal bin.

4.3.7 Statistical analysis and dispersal properties diagrams for data analysis

Correlations of Spearman were used as a measure of association between variables. Principal Component Analysis [PCA; [Oksanen et al. 2018](#)] was conducted to assess the association between biotic variables (phytoplankton groups) and environmental variables (SST, SSS, Chl-a, FO_2 , $\Delta f\text{CO}_2$, FCO_2) at each station. This ordination analysis provides insights into how the phytoplankton structure is constrained by the environment in each region, aiding in the understanding of the spatial distribution of each group. Integrating the response of combined interactions of biotic and abiotic factors offers insights into the relationship between CO_2 behavior and phytoplankton distribution. Abiotic

variables were normalized for PCA, and both analyses were conducted using Python® software.

The thermohaline indices used to characterize each water mass in the study area were defined according to the descriptions in Möller *et al.* [2008] and Emery [2003] and identified through a temperature-salinity (T-S) diagram: Subtropical Shelf Water (STSW; $T > 14\text{ }^{\circ}\text{C}$; $33.5 < S < 36$); Low Salinity Coastal Water (LSCW; $S < 33.5$); Subantarctic Shelf Water (SASW; $T < 14^{\circ}\text{C}$; $33.5 < S < 34.2$), and South Atlantic Central Water (SACW; $T < 18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $S < 34.3$).

The distribution of both $\Delta f\text{CO}_2$ and % O_2 saturation was used to explain the potential mechanisms responsible for the distribution of sea-air O_2 and CO_2 exchanges. We divide a scatter plot of $\Delta f\text{CO}_2$ as a function of % O_2 saturation into 4 quadrants: Quadrant I (simultaneous positive $\Delta f\text{CO}_2$ and O_2 undersaturation) implies respiration as the process controlling seawater $f\text{CO}_2$ and O_2 undersaturation. Quadrant II (simultaneous positive $\Delta f\text{CO}_2$ and O_2 supersaturation) suggests warming as the process controlling seawater $f\text{CO}_2$ and % O_2 supersaturation. Quadrant III (simultaneous negative $\Delta f\text{CO}_2$ and O_2 supersaturation) implies photosynthesis as the main process controlling seawater $f\text{CO}_2$ and % O_2 supersaturation. Quadrant IV (simultaneous negative $\Delta f\text{CO}_2$ and O_2 undersaturation) suggests cooling as the process controlling seawater $f\text{CO}_2$ and O_2 undersaturation.

4.4 Results

4.4.1 Sea-air O_2 exchange parameterizations

All estimates indicate an average of O_2 outgassing from the ocean to the atmosphere in the study area (Table IV- 2). The mean values ranged from 5 ± 28

to $37 \pm 101 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, calculated following the methodologies proposed by [Woolf *et al.* \[1997\]](#) and [Whanninkhof *et al.* \[1992\]](#), respectively. The two lowest mean O₂ release values for the entire region are associated with the parameterizations of [Liang *et al.* \[2013\]](#) and [Woolf *et al.* \[1997\]](#), which consider the effect of bubbles on gas exchange (Figure IV-2). These estimates may represent up to 18% of the values found by [Ho *et al.* \[2006\]](#), [Woolf & Thorpe \[1991\]](#), and [Wanninkhof *et al.* \[1992\]](#). Within this context, estimates calculated following [Woolf \[1997\]](#) and [Liang *et al.* \[2013\]](#) agree in magnitude and behavior across all zones, as do those calculated following the parameterizations of [Woolf & Thorpe \[1991\]](#), [Ho *et al.* \[2006\]](#), and [Wanninkhof *et al.* \[1992\]](#) (Figure S1). Of these three, only the parameterization of [Woolf & Thorpe \[1991\]](#) considers the effect of bubbles in its formulation. Across the entire study area, only in the latitude range between 48°-51°S the average of O₂ fluxes indicate an uptake behavior, although those estimated following [Ho *et al.* \[2006\]](#) showed a large variation, from -358 to $490 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, which also explained the high standard deviation. Indeed, this case exhibited the highest standard deviation in all estimates, as it was sampled in two completely distinct and opposing situations (spring 2007 and summer 2008) regarding the behavior of O₂ exchanges between the ocean and the atmosphere.

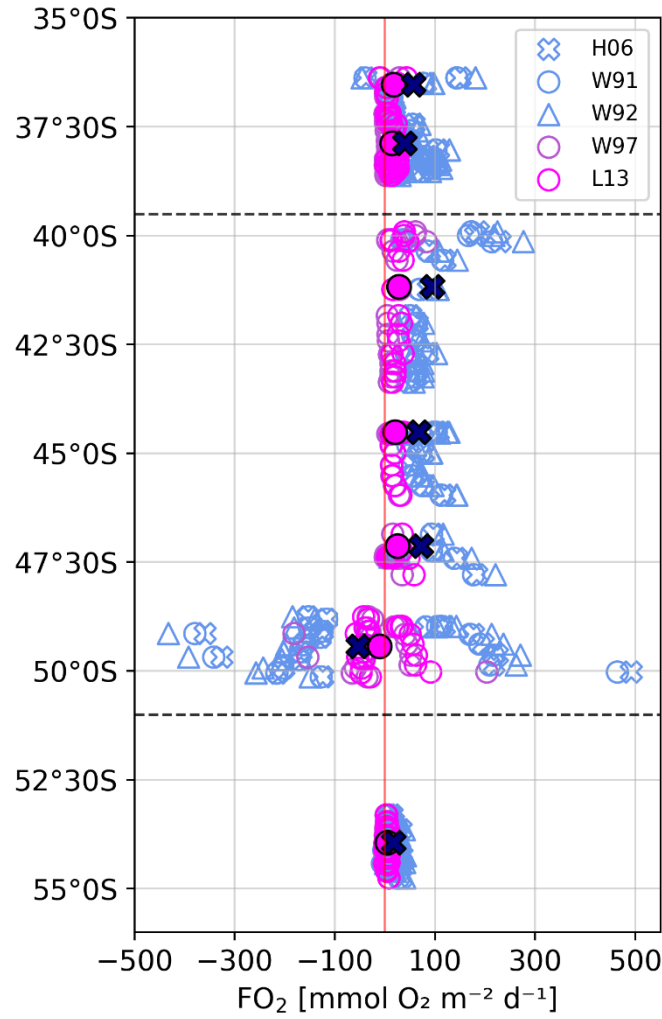


Figure IV- 2. Latitudinal distribution between 36° and 55°S of net sea-air oxygen fluxes ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) calculated applying four different parameterizations of gas transfer velocity, that include the effect of bubbles proposed by Woolf and Thorpe, 1991 (blue points), Woolf, 1997 (purple points), Liang *et al.* 2013 (pink points), and not including the effect of bubbles, proposed by Ho *et al.* 2006 (blue 'x'), and Wanninkhof 1992 (blue triangles). Unfilled markers indicate all values, while filled markers represent the mean of the fluxes for each 3° (4°) latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones. Dashed black lines delineate the North (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and South (>51°S) zones.

Table IV - 2. Average values and standard deviation ($\pm$) of the oxygen flux ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) every 3° (4°) latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones, and for the total area using five different parameterizations of gas transfer velocity.

Latitude bin	Northern zone	Central zone				Southern zone	Total Area
	36°-39°S	39°-42°S	42°-45°S	45°-48°S	48°-51°S	51°-55°S	36°-55°S
Ho <i>et al.</i> 2006 (H06)	41.86 $\pm$ 34.46	110.78 $\pm$ 64.05	67.37 $\pm$ 19.64	69.84 $\pm$ 51.17	-53.34 $\pm$ 201.76	17.69 $\pm$ 8.52	31.31 $\pm$ 84.31
Wanninkhof 1992 (W92)	50.41 $\pm$ 41.50	133.29 $\pm$ 77.05	81.07 $\pm$ 23.64	84.03 $\pm$ 61.58	-64.27 $\pm$ 242.88	21.28 $\pm$ 10.25	37.68 $\pm$ 101.49
Woolf & Thorpe 1991 (W91)	39.23 $\pm$ 33.04	100.99 $\pm$ 59.90	63.92 $\pm$ 19.19	66.27 $\pm$ 49.18	-58.52 $\pm$ 199.02	12.04 $\pm$ 7.02	27.004 $\pm$ 83.11
Woolf 1997 (W97)	6.84 $\pm$ 7.37	32.04 $\pm$ 25.72	11.83 $\pm$ 4.59	13.67 $\pm$ 11.10	-18.77 $\pm$ 72.41	3.61 $\pm$ 2.29	5.09 $\pm$ 28.09
Liang <i>et al.</i> 2013 (L13)	14.26 $\pm$ 9.48	27.3 $\pm$ 12.27	23.60 $\pm$ 8.51	22.98 $\pm$ 15.82	-10.47 $\pm$ 46.44	4.32 $\pm$ 1.79	10.53 $\pm$ 20.43

4.4.2 Assessment of the sea surface $f\text{CO}_2$ and NfCO_2 algorithms

The determination coefficients for the training NfCO_2 models ranged from 0.78 to 0.85 (Table IV-3), with standard errors fluctuating between 11.5 and 22.9 μatm (for the general and abiotic models, respectively). On the other hand, the training coefficients for the $f\text{CO}_2$ models exhibited larger standard errors, ranging from 16.06 to 30.39 μatm (for the general and abiotic models, respectively), and lower determination coefficients, from 0.07 to 0.32 (for the abiotic and spring-summer models, respectively). Whether using $f\text{CO}_2$ or NfCO_2 input data, the model with the smallest standard error was the general one. In this sense, this model comes closest to the error associated with the measurement of $f\text{CO}_2$ input data, of 5 μatm [Bakker *et al.* 2023]. On the other hand, the spring-summer and abiotic models showed error values up to 3x and 4x higher, for models with NfCO_2 , and reaching values up to 6x higher, in the case of the abiotic model with $f\text{CO}_2$.

Among these algorithms, the general model using NfCO_2 as an input parameter showed the closest agreement with the observed data (See Figure IV-

3 and Figure S2), with an RMSE of 22.4 μatm (i.e., validation: $r^2 = 0.69$, $n = 112$ 224, $p < 0.001$), which corresponds to 2.9% of the total range of $f\text{CO}_2$. Despite the abiotic model displaying the highest determination coefficient for validation (0.73, $p < 0.001$), it also exhibits the highest standard error (35.63 μatm). Within this context, an important criterion used to determine the choice of model to predict $f\text{CO}_2$ in our campaigns was the quality required by the GOA-ON community [GOA-ON Requirements and Governance Plan; [Newton et al. 2015](#)]: climate and weather errors. These errors correspond to the precision in calculating the concentration of carbonate ions to be used for each type of study. Thus, the errors associated with the general model with NfCO_2 were the ones that came closest to weather error, i.e., 10 μatm . Climate quality (1 μatm) corresponds to a 1% uncertainty in the estimate of dissolved carbonate ions and is defined as measures of quality sufficient to assess long-term trends. The weather quality (10 μatm) corresponds to an uncertainty of 10% in the estimation of the dissolved carbonate ion and are defined as measurements of quality sufficient to assess long-term trends. Regarding variations in $f\text{CO}_2$, climatic data can be used to identify changes driven by human activities in hydrographic conditions and carbonate chemistry over multidecadal timescales, while weather data can be used to identify ecosystem responses to local and immediate carbonate system dynamics. Therefore, whenever there is any reference to modeled $f\text{CO}_2$, including those presented in Figure IV-3 and in the results discussed in more detail in Section 5, we will be referring to the models that best fit the observed data, i.e., employing the NfCO_2 .

Most of the outliers from all models occurred north of 40° S, nearly all within the Northern Zone (Figure IV-3). Under these circumstances, the abiotic

model appeared to align more closely with the observed $f\text{CO}_2$ value than the other algorithms. Areas where modeled properties were less realistic encompass a region with a wide range of temperature and salinity (ranging from 8.1 to 18.8°C for temperature and from 33.04 to 35.9 for salinity). In addition to the convergence of two currents transporting waters with such distinct properties in this portion of the shelf, there is also freshwater input that may have influenced $f\text{CO}_2$.

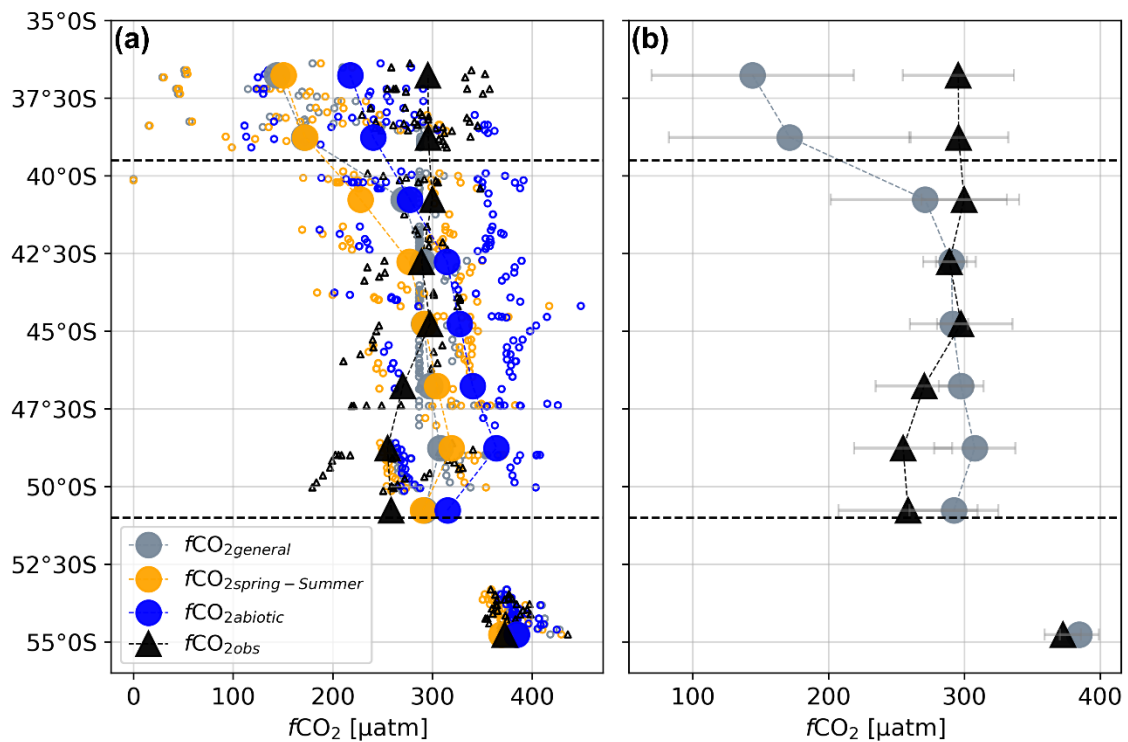


Figure IV- 3. Latitudinal distribution between 36° and 55°S of sea surface CO_2 fugacity ($f\text{CO}_2$; in μatm) observed (black triangles) and calculated with the general (gray dots), spring-summer (orange dots), and abiotic algorithms (blue dots), all associated to models with N/fCO_2 . Unfilled markers represent all data, while filled markers represent the mean values for each 2° latitude interval. (b) Mean values calculated every 2° of latitude from observed and modeled with general algorithm sea surface $f\text{CO}_2$ are shown. Gray bars indicate the standard deviation. Dashed black lines delineate the North (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and South (>51°S) zones.

Table IV - 3. Considering Equation (IV-3), this table presents the coefficients determined for each multiple linear regression model according to the temporal division, including (or not) surface concentration of chlorophyll-a: general (for all months, including chlorophyll-a), spring-summer (from October to March, including chlorophyll-a), and abiotic (for all months, excluding chlorophyll-a). Each of these models was calculated using seawater CO₂ fugacity (*f*CO₂) normalized by temperature (*Nf*CO₂, in μatm , 5.77°C for the general and abiotic models, and 6.83°C for spring-summer). The coefficients of determination, root-mean-squared error (RMSE), and number of measurements are referred to as r^2 , RMSE, and *n*, respectively, for both the training and validation of each model. The units of each determined parameter are: α (in μatm), β_1 (in $\mu\text{atm per } ^\circ\text{C}^{-1}$), β_2 (in $\mu\text{atm per salinity unit}$), β_3 (in $\mu\text{atm per mg m}^{-3}$ chlorophyll-a), and RMSE (in μatm). ** indicate a non-significant correlation ($p > 0.05$) at a 95% confidence interval.

<i>Nf</i> CO ₂										
Algorithm					Training			Validation		
	β_0	β_1	β_2	β_3	r^2	RMSE	<i>n</i>	r^2	RMSE	<i>n</i>
General	182.978	-16.63	8.41	-1.21	0.83	11.54	54 895	0.69	22.4	112 224
Spring-Summer	112.470	-17.04	10.54	-0.94	0.85	15.98	48 230	0.68	23.66	88 494
Abiotic	483.95	-15.67	-0.09	–	0.78	22.9	149 025	0.73	35.63	154 127
<i>f</i> CO ₂										
General	188.5	-3.51	5.64	0.19	0.22	16.06	54 895	0.19	23.87	112 224
Spring-Summer	106.149	-4.07	8.13	-0.37	0.32	19.14	48 230	-0.15	22.17	88 494
Abiotic	390.55	-2.43	-0.44	–	0.07	30.39	149 025	0.08**	29.32	154 127

4.4.3 Variability of thermohaline properties, phytoplankton biomass, and oxygen and carbon sea-air fluxes

The spatial distribution of SST, SSS, phytoplankton biomass (Chl-a), FO₂, and FCO₂ indicated contrasting latitudinal biogeochemical patterns in the Patagonian shelf and shelf-break (Figure IV-4; Table IV-4). Four water masses were identified in the surface layer (up to 5 m; Figure IV-5a), based on the thermohaline indices described for the region and period of this study (see Section 3.8 in Methods section): LSCW, SASW, STSW, and the SACW. Reflecting the different water masses found, the surface distribution of temperature and salinity showed noticeable spatial variation over the sampling area, ranging from 5.71 °C to 18.8 °C (Figure IV-4a) and from 33.04 to 35.9 (Figure IV-4b), respectively.

The presence of the four water masses in the Northern zone results in significant variability in both SST and SSS, explaining the temperature range of 10.7 °C and a salinity range of 3.04 (Figure IV-4). The SASW and LSCW were detected on the inner shelf (Figure IV-5b) and the shelf-break, associated with higher phytoplankton biomass (Figure IV-5a). On the shelf-break, cold ($\sim 8.44 \pm 1.4$ °C) and less saline ($\sim 33.74 \pm 0.18$) SASW was observed at almost all stations, except for three sites where the presence of STSW was observed above of 39°S (Figure IV-5c). The STSW and SACW were detected at the most offshore stations (Figure IV-5c), associated with lower phytoplankton biomass, and the highest temperature and salinity values along the Patagonian shelf. Between 39.5° and 50°S two patterns of SST variation along latitudes were observed. One pattern remained close to 12°C, associated with the campaign conducted during the summer, while the other exhibited slightly cooler waters, around 8°C, associated with the spring season. In the southwest region of the Malvinas Islands, no other water mass was observed besides the SASW, this time with even lower temperatures ($\sim 7.43 \pm 0.3$ °C).

On average, Chl-a was approximately 5 times higher in Central zone (5.7 ± 5.74 mg m⁻³) compared to the Northern and Southern zones (Figure IV-4c). This high productivity was mainly associated with the presence of SASW (86.8% of all stations) and secondly with LSCW (5.6% of all stations) (Figure IV-5b). Despite recording the highest values, the Central zone showed greater variability in Chl-a with values increasing towards the south (Figure IV-4c) and ranging between 0.21 mg m⁻³ at around 40° S and 22.5 mg m⁻³ at around 50° S (not shown in the graphic).

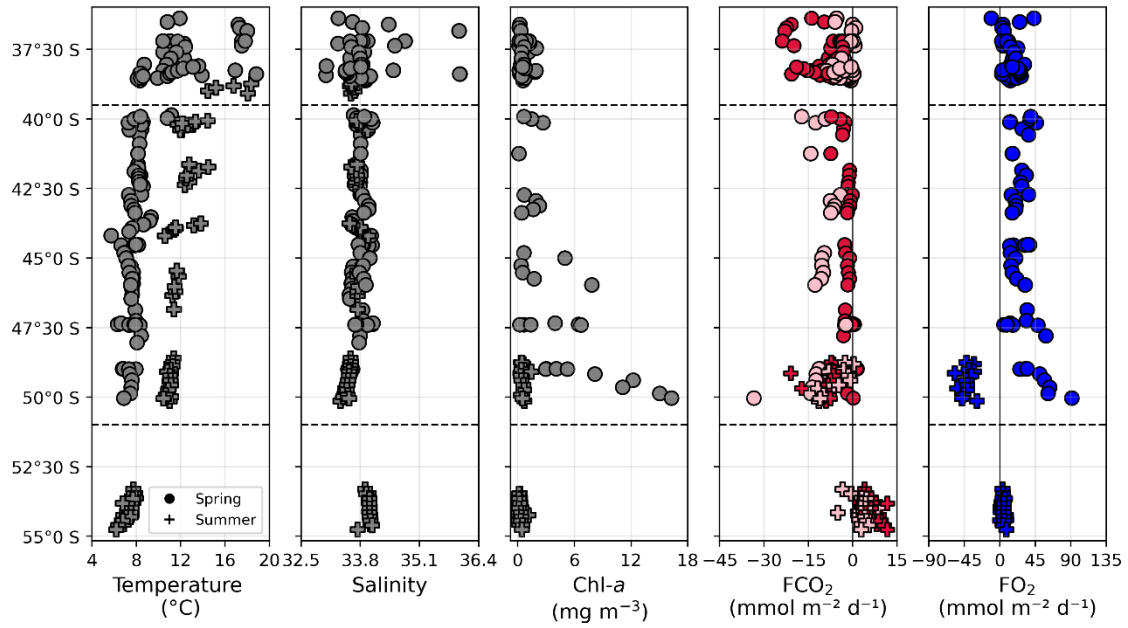


Figure IV- 4. Latitudinal distribution between 36° and 55°S of spring (dots) and summer (crosses) sea surface (a) temperature, (b) salinity, (c) total chlorophyll-a (Chl-a), (d) net flux of carbon dioxide between the ocean and the atmosphere (FCO_2), and (e) net flux of oxygen between the ocean and the atmosphere (FO_2). FCO_2 in (d) was calculated with the general algorithm (pink symbols) and observed (red symbols) $f\text{CO}_2$. Dashed black lines delineate the boundaries between the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern (>51°S) zones. Negative values in (d) and (e) denote an ingassing, while positive values an outgassing behavior.

A significant change in the behavior of sea-air CO_2 exchanges is observed across the entire study region (Figure IV-4d). The study region shifts from a CO_2 sink area in the Northern and Central zones to becoming a source south of 53°S, with an outgassing reaching $5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Figure IV-4). Despite the northern zone consistently displaying as a weak CO_2 sink, we observed significant variability, with absorption rates ranging from $-11.87 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ to $-0.24 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Moving southward to the Central zone around 39°S, the absorption intensified, peaking at $-39 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. This peak coincided with maximum Chl-a values and O_2 fluxes to the atmosphere, influenced by the shelf-break front, particularly between 48° and 50°S. Regarding CO_2 fluxes calculated from $f\text{CO}_2^{\text{modeled}}$, the Central zone exhibit a behavior with negative average values (Figure IV-4d; $-2.41 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), indicating a relatively weak CO_2 sink zone.

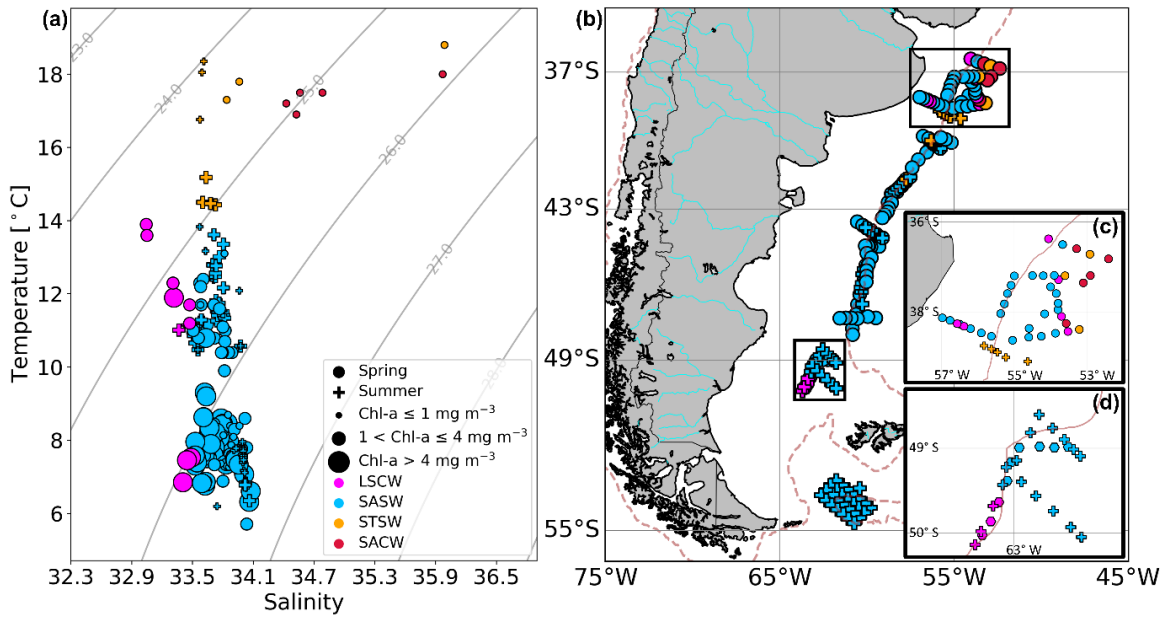


Figure IV- 5. (a) Temperature-Salinity diagram of the study region and (b) distribution of surface water masses present along the Patagonian continental shelf. Symbol size in (a) indicates the concentration of chlorophyll-a (Chl-a), while gray lines mark the isopycnals (kg m^{-3}). Data sampled during spring (October-December) and summer (January-March) campaigns are represented by dot and cross symbols, respectively. Different colors indicate the water masses found in the region: Low Salinity Coastal Water (LSCW; magenta); Subantarctic Shelf Water (SASW; light blue); Subtropical Shelf Water (STSW; orange); and South Atlantic Central Water (SACW; red). The brown isobath lines represent 200 m (solid) and 1000 m (dashed). The inset panels in (b) zoomed on the (c) northern zone and (d) southern limit of the central zone.

The sea-air O_2 exchanges remained mostly positive throughout the area, contributing to an average outgassing of $10 \pm 20 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ on the entire study region. A surge in release ($91 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) was observed during the spring 2007 in the Central zone, between 48° and 51°S , followed by a uptake during the summer 2008 ($-41 \pm 7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), partly explaining the high standard deviation values associated with averages between 48° and 51°S (Table IV - 4). The Southern zone exhibits a release condition ($4 \pm 1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), indicating a situation close to sea-air equilibrium.

Table IV - 4. Average values and standard deviation of sea surface temperature (SST, °C), sea surface salinity (SSS), wind speed (m s⁻¹), sea-air O₂ flux (FO₂, mmol m⁻² d⁻¹), sea-air CO₂ flux (FCO₂, mmol m⁻² d⁻¹), total chlorophyll a (Chl-a, mg m⁻³), and relative contribution of phytoplankton groups (diatoms, dinoflagellates, haptophytes, cyanobacteria, green flagellates, and cryptophytes) to total Chl-a (%) for each 3° (4°) averaged latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones. Bold values indicate the dominant group for each bin, and absent groups are represented with a (-). The calculated nonthermal effects ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{nonthermal}}$ and FO₂^{nonthermal}) and thermal effects ($\Delta f\text{CO}_2^{\text{thermal}}$ and FO₂^{thermal}) on seawater CO₂ fugacity and O₂ fluxes for each latitudinal bin, and the relative importance of these effects calculated by the ratio (T:NT), are also shown. The bold values indicate the highest and lowest values of sea-air CO₂ and O₂ fluxes and the predominant phytoplankton groups in each latitude bin as well.

	Northern zone		Central zone			Southern zone
Latitude bin	36°- 39°S	39°- 42°S	42°- 45°S	45°- 48°S	48°- 51°S	51°- 55°S
SST	12.59 ± 3.22	10.31 ± 2.42	9.34 ± 1.58	8.69 ± 1.22	9.68 ± 1.85	7.46 ± 0.38
SSS	34.0 ± 0.69	33.76 ± 0.13	33.78 ± 0.19	33.84 ± 0.09	33.53 ± 0.09	33.99 ± 0.04
Wind speed	5.11 ± 1.43	7.19 ± 2.34	5.39 ± 1.03	6.96 ± 1.39	7.41 ± 1.29	7.27 ± 1.1
FO ₂	14.26 ± 9.48	27.3 ± 12.27	23.60 ± 8.51	22.98 ± 15.82	-10.47 ± 46.44	4.32 ± 1.79
FO ₂ ^{thermal}	8.44 ± 2.18	11.94 ± 6.73	14.78 ± 1.15	10.81 ± 1.69	13.31 ± 3.10	8.28 ± 2.33
FO ₂ ^{non-thermal}	5.86 ± 10.12	15.64 ± 10.22	8.82 ± 8	12.17 ± 16.17	-23.78 ± 50.44	-3.96 ± 2.83
FCO ₂	-4.38 ± 3.25	-12.52 ± 9.19	-6.11 ± 4.26	-6.90 ± 4.56	-11.91 ± 7.38	3.39 ± 1.43
T:NT	1.09	0.98	1.65	0.84	0.41	0.28
$\Delta f\text{CO}_2^{\text{non-thermal}}$	132.87	98.16	64.19	78.36	122.36	94.56
$\Delta f\text{CO}_2^{\text{thermal}}$	145.52	96.99	106.45	66.07	50.65	26.84
Chl-a (mg m ⁻³)	0.67 ± 5.28	4.75 ± 5.16	5.88 ± 4.46	6.66 ± 5.10	5.43 ± 7.19	0.62 ± 0.4
Diatoms (%)	26.85 ± 27.61	67.18 ± 74.68	79.68 ± 77.08	88.59 ± 96.84	81.98 ± 130.9	46.8 ± 75.32
Cyanobacteria (%)	7.21 ± 10.59	-	-	-	0.30 ± 0.35	-
Cryptophytes (%)	4.70 ± 4.3	-	-	-	1.08 ± 1.63	3.11 ± 4.3
Green flagellates (%)	10.32 ± 12.67	4.90 ± 3.05	1.60 ± 1.61	1.64 ± 1.26	3.03 ± 4.15	18.53 ± 20.21
Dinoflagellates (%)	5.67 ± 11.26	9.48 ± 5.95	7.83 ± 3.44	5.84 ± 2.58	5.00 ± 3.31	5.41 ± 10.47
Haptophytes (%)	45.52 ± 64.55	18.85 ± 14.3	11.28 ± 10.39	4.09 ± 3.68	8.68 ± 3.72	25.7 ± 31.15

4.4.4 Dominant phytoplankton groups versus sea-air O₂ and CO₂ fluxes

A notable fluctuation in the phytoplankton distribution pattern was observed across the study region (Figure IV-6). The composition of phytoplankton was characterized by greater diversity observed in the Northern zone than the other zones (Figure IV-6b), with haptophytes as the predominant

group (representing over 50% of the Chl-a or over 50% of the total biovolume). The Central zone showed an increase in the abundance of diatoms, especially as latitude increased up to the southern limit ($\sim 51^{\circ}\text{S}$) (Figure IV-6a), associated with moderate levels of O_2 outgassing and CO_2 ingassing. The region influenced by the variability of the shelf-break front position presented a massive dominance of the diatom group (Figure IV-6c; 82.6%), resulting in a smaller contribution from the other groups, of which the haptophytes were the second major relative biomass (8.23%). Along stations northwest of the Malvinas Islands, between 47° and 50°S , it was observed that during spring, when diatoms dominated (Figure IV-6d), there was an increase in O_2 outgassing (value), accompanied by CO_2 ingassing (exceeding $-39 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Under these conditions, the Chl-a concentration exceeded 4 mg m^{-3} . However, during the subsequent summer (January, 2008), the Chl-a concentration significantly decreased (approximately 12 times lower), the haptophyte group became dominant, coinciding with an intensification in O_2 influx to the ocean (reaching $-56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Below 51°S , both positive CO_2 and O_2 fluxes were associated with diatoms, the predominant group in this region (47%), although the haptophytes and green flagellates' groups were also relevant, contributing with $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{5}$ of the phytoplankton biomass, respectively.

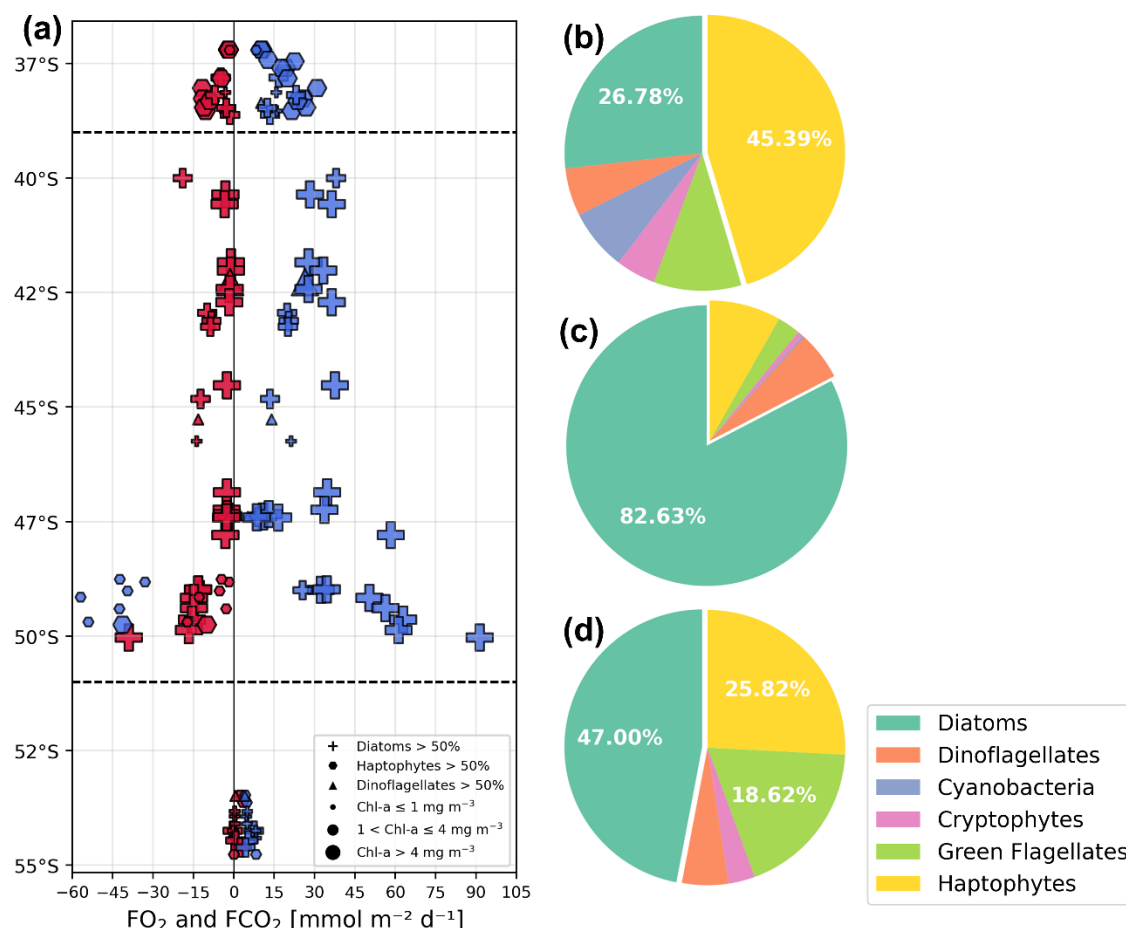


Figure IV- 6. Latitudinal distribution from 36° to 55°S of (a) carbon dioxide (FCO₂; red symbols) and oxygen (FO₂; blue symbols) fluxes, and the main phytoplankton groups at the (b) Northern, (c) Central, and (d) Southern zones. The symbol size in (a) indicates the Chl-a. Black dashed lines in (a) delineate the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern (>51°S) zones. (b-d) The pie charts comprise, as complementary information, the main phytoplankton groups (more than 50% of total chlorophyll-a, via HPLC/CHEMTAX analysis) in % according to the legend.

4.4.5 The thermal and nonthermal FO₂ and fCO₂

The thermally driven O₂ fluxes (FO₂^{thermal}; Figure IV-7) demonstrated a consistent positive net O₂ flux across the entire study area. The highest values were found in the Central zone, between 42° and 45°S, reaching approximately 15 mmol O₂ m⁻² day⁻¹. Notably, periods with higher FO₂^{thermal} values coincide with moments when the nonthermal O₂ flux is reduced or even negative. As we approach the southern limit of the continental shelf-break front, starting from 45°S, nonthermal processes become more significant, with the T:NT ratio

remaining less than 1, down to the southern limit of the study region where it exhibits the lowest value (0.28), emphasizing the biological effect on both O₂ fluxes and sea surface *f*CO₂ modulation. While biological activity (i.e., photosynthesis and respiration) exhibits a significant influence on sea-air O₂ exchanges, between 48° and 51°S during spring, in summer, when productivity is lower, the pattern reverses, shifting from outgassing to ingassing (Figure IV-6a) of O₂. This results in an average value for this region of -10 ± 46 mmol m⁻² day⁻¹ (see Table IV-4).

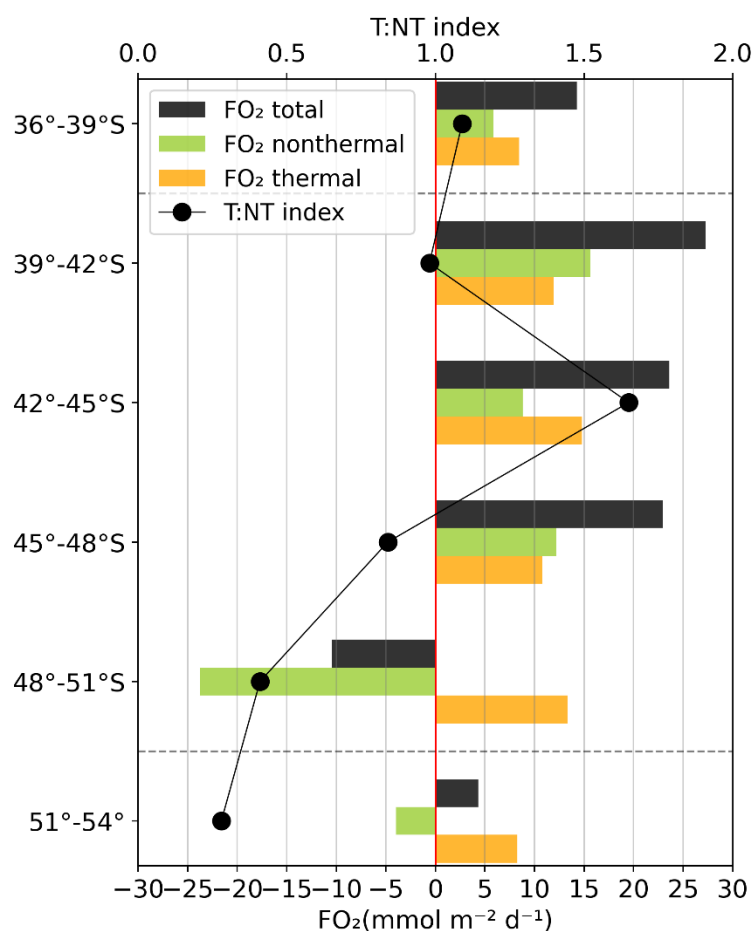


Figure IV- 7. Latitudinal distribution of (bottom x-axis) mean values of total (black), thermal (orange), and nonthermal (green) oxygen fluxes (FO₂) and (top x-axis) the T:B ratio (black dots), indicating the thermal (T) and nonthermal (NT) effect index per 3° (4°) latitude bin respective to the North and Central (Southern) zones. Latitudinal averages of oxygen total flux and thermal flux are calculated from individual stations and subsequently averaged. Nonthermal fluxes are calculated as the difference between total and thermal oxygen fluxes. Black dashed lines delineate the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern (>51°S) zones.

4.6. Relationship between phytoplankton distribution and environmental variables

Two principal components (PCs) were selected, accounting for a cumulative explained variance of 59% (Figure IV-8). Both O₂ fluxes and Chl-a, as well as the phytoplankton groups of diatoms, dinoflagellates, and green flagellates, had a significant contribution to PC1, a component that may be associated with biological activity. This pattern is more pronounced in the Central zone, a region typically characterized by the presence of relatively fresh waters (i.e., SASW, LSCW), and by exhibiting the most intense CO₂ uptake associated with biological processes (Figures 2 and 4), which may explain the negative relationship of these parameters with CO₂ fluxes, $\Delta f\text{CO}_2$ and salinity. The stations situated in the Southern and Northern zones also exhibited a positive correlation between CO₂ fluxes and salinity. This can be attributed to the presence of relatively saltier waters in these regions (See Table IV-5 and Figure IV-5), transported by the Brazil Current in the Northern zone and the Malvinas Current in the Southern zone, which are also rich in CO₂ and therefore acts as a source of CO₂ to the atmosphere.

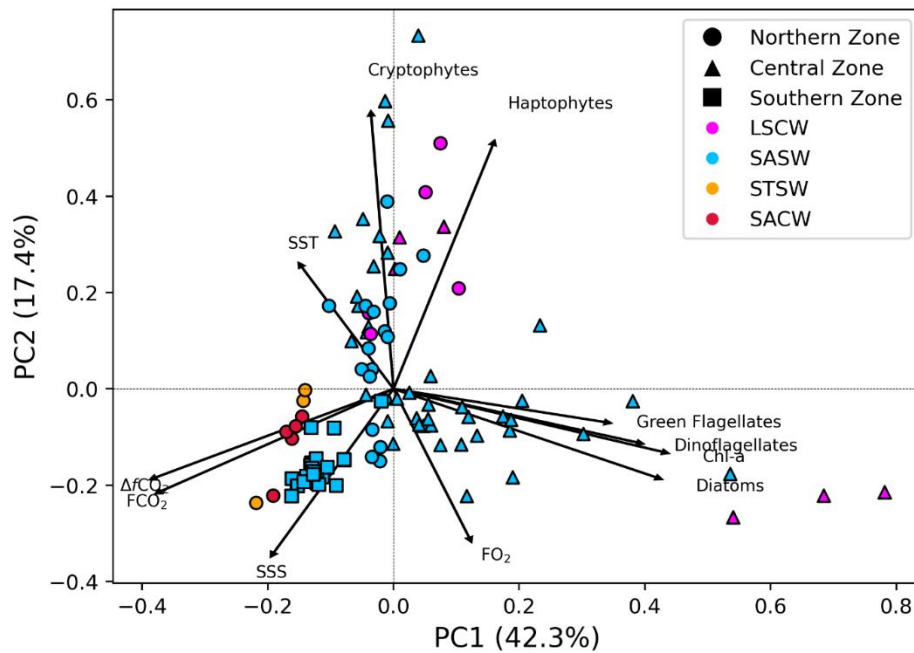


Figure IV- 8. Biplot of the principal component analysis of temperature ($^{\circ}\text{C}$; SST), salinity (SSS), net flux of oxygen between the ocean and the atmosphere (FO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), difference between ocean $f\text{CO}_2$ and air $f\text{CO}_2$ ($\Delta f\text{CO}_2$; μatm), net flux of carbon dioxide between the ocean and the atmosphere (FCO_2 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), chlorophyll-a (Chl-a, mg m^{-3}), as well as the absolute contribution of phytoplankton groups: diatoms, cryptophytes, cyanobacteria, dinoflagellates, green flagellates, and haptophytes, representing the first two principal components (PC1-PC2). The biplot includes both the loadings of the variables (vectors) and the PC scores (dots) of each station at Northern (dots), Central (triangle) and Southern (square) zones. Different colors indicate the water masses found in the region: Low Salinity Coastal Water (LSCW; magenta); Subantarctic Shelf Water (SASW; light blue); Subtropical Shelf Water (STSW; orange); and South Atlantic Central Water (SACW; red).

4.5 Discussion

Continental shelves exhibit a complexity in the behavior and distribution of O_2 and CO_2 that arises from a highly variable interaction of factors over time and space [e.g., [Bauer et al. 2013](#); [Bushinsky et al. 2017](#); [Laruelle et al. 2014, 2017](#); [Oschlies et al. 2018](#); [Cai et al. 2020](#); [Pitcher et al. 2021](#); [Roobaert et al. 2024](#)]. Seasonally stratified shelf seas have been identified as significant sinks for atmospheric CO_2 [[Laruelle et al. 2014](#); [Roobaert et al. 2019](#)]. Additionally, there is no consensus on the behavior of O_2 flux in surface waters present in coastal regions [[Possenti et al. 2021](#); [Li et al. 2022](#); [Yamaguchi et al. 2023](#); [Morgan et al. 2019](#)], especially in temperate and highly productive regions, which is the case of the Patagonian Sea. Therefore, a better understanding of the role of

continental shelves in the global carbon and O₂ budgets [Carvalho *et al.* 2022], in association with acidification and deoxygenation, becomes increasingly relevant in the context of global climate change [Keeling *et al.* 2010; Bauer *et al.* 2013; Breitburg *et al.* 2018].

As one of the coastal regions with the highest CO₂ uptake globally [Laruelle *et al.* 2014], the Patagonian continental shelf has been the focus of numerous studies investigating its significant role in sea-air CO₂ flux behavior [Bianchi *et al.* 2005, 2009; Kahl *et al.* 2017; Carvalho *et al.* 2022]. However, by integrating biological and physical effects, we reveal the connection between CO₂ sink regions predominantly governed by biological processes (i.e., photosynthesis) and CO₂ source regions associated mainly with physical processes (i.e., heating). Additionally, potential environmental drivers interact with phytoplankton and are consequently linked to ocean O₂ outgassing and CO₂ uptake. Therefore, to comprehend these interactions, it is crucial to consider the physical and ecological processes driving phytoplankton distribution variability and, consequently, its effect on CO₂ and O₂ fluxes within each of the three main zones evaluated. Hence, we emphasize the significance of the combined results presented and discussed here.

4.5.1 How much O₂ is the Patagonian continental shelf releasing into the atmosphere?

Understanding the role of physical processes in modifying the fluxes of O₂ at the ocean surface is crucial, particularly in determining net biological O₂ production. Previous studies on the sea-air gas exchange of insoluble inert gases in the ocean suggest that bubble processes are necessary to interpret observations in locations with strong winds [e.g., Emerson & Bushinsky, 2016].

The difference in wind speed dependency on sea-air gas exchange of highly insoluble gases indicates that bubble processes play a significant role in surface waters of oceanic regions where wind speeds exceed 8 m s^{-1} (Figure S3).

Although the significance of bubbles in gas exchange between the sea and the air has been underscored for some time [Thorpe 1982; Woolf & Thorpe 1991; Keeling 1993], parameterizations that do not account for their effect are still widely utilized. Many of these parameterizations were developed based on CO_2 , which is more soluble than O_2 and therefore less affected by bubble processes [Woolf & Thorpe 1991; Woolf 1997; Liang *et al.* 2013] but are assumed to be valid for other gases when scaled by the Schmidt number. Within this context, parameterizations that do not consider the bubble effect [i.e., Ho *et al.* 2006; Wanninkhof 1992] present values of magnitude up to 5 times higher than those observed by estimates based on models that include bubbles [i.e., Liang *et al.* 2013; Woolf 1997] (Figure IV-2). Furthermore, according to estimates calculated using the parameterization of Wanninkhof *et al.* [1992], the region exhibits a behavior, considering only the spring and summer periods, as a source of O_2 to the atmosphere with an average value of $37 \pm 101 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. This corresponds to approximately 376.8% of the average estimate found using the parameterization proposed by Liang *et al.* [2013]. Many of the models included in the Coupled Model Intercomparison Project [CMIP5 and CMIP6; Taylor *et al.* 2012] also employ the Wanninkhof [1992] parameterization, or a variation thereof, to calculate sea-air gas exchange of O_2 , CO_2 , and other gases [Dufresne *et al.* 2013; Dunne *et al.* 2013; Resplandy *et al.* 2014; Kwiatkowski *et al.* 2020; Li *et al.* 2022]. Given the significant discrepancy between the fluxes calculated according to Liang *et al.* [2013] and the fluxes predicted by the Wanninkhof [1992]

parameterization, it is expected that these global models overestimate (or underestimate) the intensity of O₂ outgassing (ingassing) at mid and high latitudes, where winds are particularly stronger and bubble injection is more prevalent [e.g., [Koelling et al. 2017](#)].

Our estimates of the O₂ fluxes between sea and air for the Patagonian continental shelf fall within the same range found for other coastal and productive regions, typical of temperate latitudes. In the Kuroshio extension in the western Pacific, [Emerson & Bushinsky \[2018\]](#) found an average annual sea-air emission of up to $6.8 \pm 0.1 \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ during February and March 2013. They estimated the fluxes from Argo float observations and used the parameterization of [Liang et al. \[2013\]](#), observing a wide range of values ranging from ~ -100 to $\sim 90 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Deploying an O₂ optode on a SeaGlider, a pilot study conducted in the Norwegian Sea [[Possenti et al. 2021](#)] estimated a variation in O₂ fluxes from -80 to $120 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, using the model implementation of [Woolf & Thoper \[1991\]](#). In turn, using CMIP5 numerical outputs and the parameterization of [Wanninkhof et al. \[1992\]](#), [Li et al. \[2022\]](#) found that the Patagonian continental shelf exhibited an annual outgassing of up to 7 mol m^{-2} , which represents half of the estimate calculated here for the annual net O₂ flux balance ($13.12 \pm 37.04 \text{ mol m}^{-2}$). The relatively lower values in [Li et al. \[2022\]](#) are likely because their study covers a considerably longer period, from 1985 to 2014, including winter and autumn seasons, which typically have reduced biological activity [[Bianchi et al. 2009](#); [Kahl et al. 2017](#)]. This assigns greater importance to thermal processes, due to the presence of colder waters, which tends to decrease O₂ saturation at the surface and, consequently, favoring greater O₂ ingassing during these seasons that were not considered in this study.

An assessment of ocean-atmosphere exchange parameterizations [Emerson & Bushinsky, 2016], comparing them with *in situ* noble gas ratios and buoy measurements, identified the formulations of Woolf [1997] and Liang *et al.* [2013] as most capable of reproducing observations. The Liang *et al.* [2013] model is derived from a highly detailed bubble model, that can be applied to all soluble and insoluble gases, and includes mechanisms for both types of bubbles, those that fully collapse and those that are large enough to submerge and emerge to the atmosphere. Both mechanisms are crucial for interpreting observations of relatively insoluble gases such as O₂. Atamanchuk *et al.* [2020] compared estimates of O₂ fluxes based on various parameterizations and found estimates varying by an order of magnitude, thus indicating caution against the possibility of a significant underestimation of O₂ influx in biogeochemical models that do not include bubble-mediated terms. On the other hand, a study conducted in the Mediterranean Sea [Ulses *et al.* 2020] observed that the range of estimates obtained with both types of parameterizations, those that are purely diffusive and those that include bubble-mediated terms, is similar. Thus, there is still no consensus in the scientific community on the most realistic parameterization that best explains the fluxes between the ocean and the atmosphere of relatively less soluble gases.

Thus, it is crucial to conduct an integrated assessment not only of O₂ fluxes at the ocean surface but also of the processes associated with its distribution. This is essential for parameterizations to accurately capture both the physical and biological aspects of gas fluxes. By enhancing existing models to predict observed supersaturations of non-reactive gases more accurately, we can better

interpret in situ measurements of O₂ supersaturation in terms of biological O₂ production by the phytoplankton community.

4.5.2 The performances of the sea surface $f\text{CO}_2$ algorithm

Regarding the algorithms using NfCO_2 , one can observe that the overall trend of $f\text{CO}_2$ showed an increase towards the south, while the modeled $f\text{CO}_2$ values became closer to the observed $f\text{CO}_2$ value. The lower and less realistic $f\text{CO}_2$ values in the three models observed in the Northern zone can be explained by the combination of physical and biological effects caused by the mixing of river waters with tropical and subantarctic waters. The combination of physical effects, such as for example, the mixing of waters of different temperatures, generates deviations in $f\text{CO}_2$ due to the nonlinearity between temperature and CO₂ solubility. On the other hand, this mixing also produces changes in biological processes, whether it favors or not primary production by phytoplankton. These processes cause the modeled $f\text{CO}_2$ values from the three distinct algorithms to deviate from the observed $f\text{CO}_2$ values (Figure IV-3).

The variation and origin of seawater $f\text{CO}_2$ in coastal zones may be related to various other components beyond SSS, SST, and Chl-a [Cai *et al.* 2020], as considered in algorithms. Besides the respiration/production carried out by organisms, river input not only limits irradiance for photosynthesis but also adds inorganic and organic carbon to the Patagonian coastal ecosystem [Depetris, 1996]. Additionally, both benthic respiration [Middelburg *et al.* 2005] and remineralization of dissolved organic matter [Cai *et al.* 2011] contribute to seawater $f\text{CO}_2$ in coastal oceans. This suggests that algorithms relying solely on variables like SSS, SST, and Chl-a may not serve to fully capture $f\text{CO}_2$ behavior in coastal regions, which are typically more dynamic and complex than oceanic

regions. To enhance the accuracy of algorithms and their ability to explain variations in $f\text{CO}_2$ in these areas, it may be necessary to consider a broader range of environmental variables, such as latitude, ocean currents, dissolved organic and inorganic carbon, dissolved nutrients, and biological activity. Incorporating these additional factors can provide a more comprehensive and accurate understanding of $f\text{CO}_2$ dynamics in coastal environments, allowing models to better capture the complexities of these systems. However, it is important to note that the use of modeled $f\text{CO}_2$ remains a valuable tool in the Patagonian continental shelf region for investigating modulating processes when associated with variations in % O_2 saturation (Figure S4).

4.5.3 Physical versus Biological Processes: what is driving the CO_2 and O_2 fluxes in the Patagonian continental shelf?

A clear demarcation has emerged between the northern and southern Patagonian continental shelf, as well as between spring and summer (Figure IV-9a and 9b) concerning the mechanisms governing sea-air O_2 and CO_2 exchanges. In the Northern zone, situated in a transition between previously defined biogeochemical provinces [[Carvalho et al. 2022](#)], we observed high variability in environmental variables and phytoplankton communities during spring (Figure IV-4 and 6), and consequently, in the mechanisms governing sea-air O_2 and CO_2 exchanges. This resulted in a combination of thermal (i.e., heating and cooling) and nonthermal (i.e., photosynthesis and respiration) processes along this zone influenced by both coastal and open ocean water masses (Figure IV-9c).

Despite the relatively low phytoplankton biomass values ($\text{Chl-a} < 2.46 \text{ mg m}^{-3}$) previously found at the Brazil-Malvinas Confluence [[Carreto et al. 2008](#);

Guinder *et al.* 2023], the photosynthesis process played a crucial role in modulating the % O₂ saturation and $\Delta f\text{CO}_2$ at most stations in the Northern zone in our study. Indeed, we observed that in 95% of the stations, O₂ saturation was above 100%. Additionally, a significant negative correlation was observed between Chl-a, which serves as an indicator of primary producers' biomass, and CO₂ fluxes (-0.65 , $p < 0.05$), as well as a positive relation with the % O₂ saturation (0.78 , $p < 0.05$; Figure S5). This reinforces the influence of primary producers on the dynamics of these two gases in the waters between 36° and 39.5°S.

In the Patagonian region, phytoplankton production is triggered by light, water column stratification, and the upwelling of nutrient-rich waters from the slope [Rivas *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2008]. Near the coast, in addition to intense mixing, riverine discharge of suspended sediments may limit light availability, potentially explaining the lower concentration of Chl-a in this region compared to the zone more influenced by upwelling from the slope waters. Gonçalves-Araújo *et al.* [2012] argued that the irregular distribution of phytoplankton communities in the Northern zone mainly followed the distribution of water masses in the studied area. Therefore, a higher Chl-a concentration, mainly composed of *Phaeocystis antarctica* (haptophyte group), was associated with shelf waters, characterized by strong water column stability, and a deep mixed layer with moderate nutrient concentration. However, STSW showed relatively low Chl-a concentrations, related to low nutrient levels (N and P) and strong stability (tropical waters). Within this context, in stations below 38° S, dominated by most productive subantarctic waters (Figure IV-5a; SASW), there was an ingassing behavior, reaching values of $-10 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for O₂ and $-11 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for CO₂. Above 38° S, under greater influence of less productive central waters

(Figure IV-5a; SACW), stations exhibited outgassing of $43 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for O_2 , and weak CO_2 uptake, with scenarios close to equilibrium with the atmosphere, reaching maximum values of $0.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. This is consistent with findings by [Carvalho *et al.* \[2022\]](#), who found that this region is a transition zone regarding CO_2 fluxes behavior, where central and tropical waters present higher $f\text{CO}_2$ values than subantarctic waters, resulting in a weak CO_2 uptake ($-4 \pm 3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), dominated by assemblies of smaller cells (e.g., haptophytes). Furthermore, this oscillation between ingassing and outgassing behavior suggests that phytoplankton production, mainly composed by smaller cells and therefore less efficient in CO_2 fixation, does not always compensate for other processes (e.g., respiration, heating, and advection) that turn this region into a slight CO_2 source and, at times, an O_2 sink. Indeed, the heat fluxes as well as the T:NT ratio indicate that thermal processes have a significant influence, either equal to or slightly greater than nonthermal (i.e., biological) processes in O_2 exchanges and in modulating $f\text{CO}_2$ (Figure IV-7).

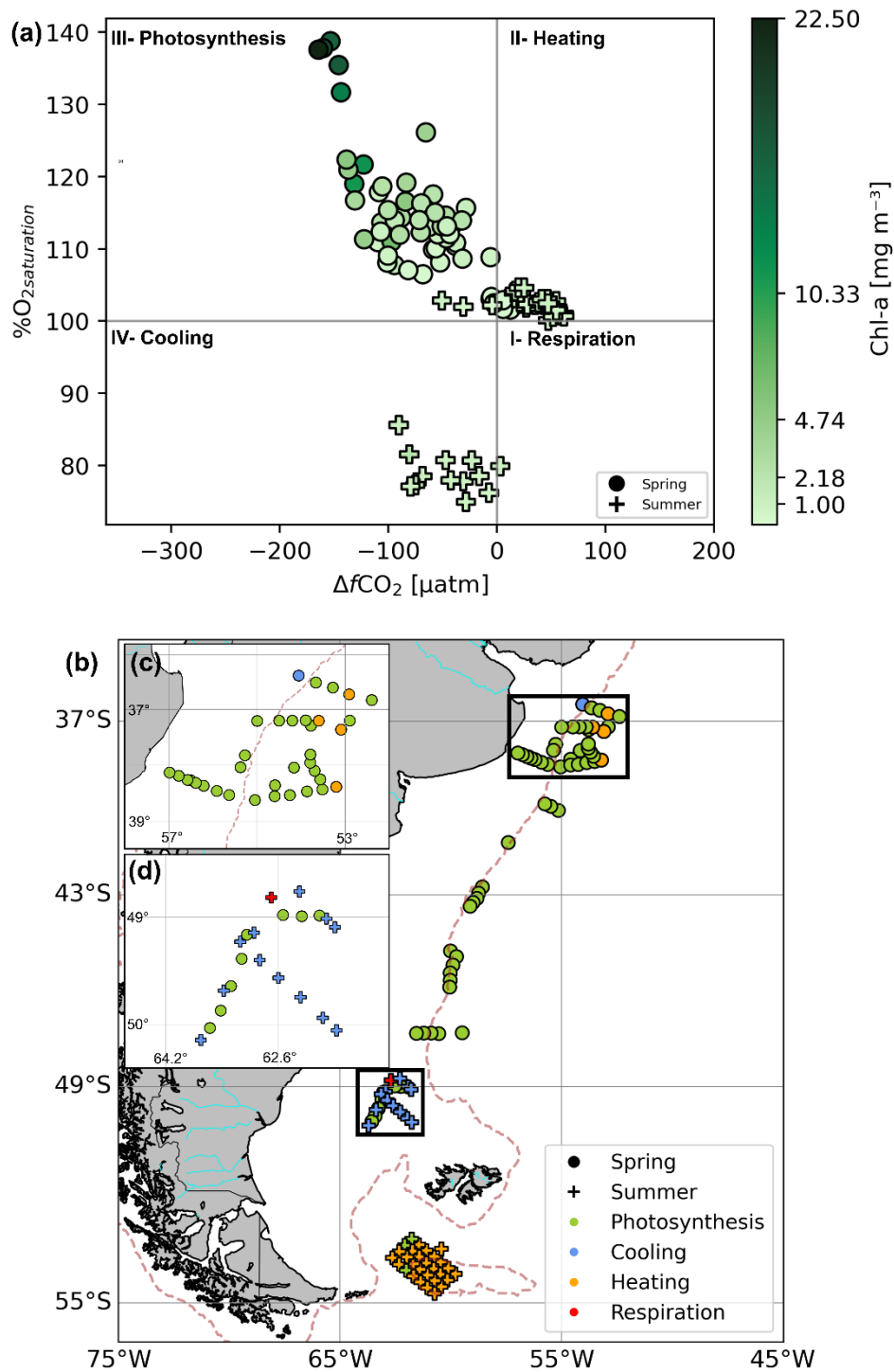


Figure IV- 9. (a) Diagrams of $\Delta f\text{CO}_2$ vs % O_2 saturation for the Patagonian continental shelf during spring and summer. The horizontal and vertical lines represent the 100% saturation level of O_2 and $\Delta f\text{CO}_2$ equal to 0, respectively. These lines divide the graphs into 4 quadrants: I - respiration, II - heating, III – photosynthesis, and IV – cooling, marking the main physical and biological processes modulating the CO_2 exchanges. (b) Location of the data points for spring (dot) and summer (cross) of the quadrants defined in (a). Data points represent the photosynthesis (green), cooling (blue), heating (orange), and respiration (red) processes. The inset panels in (b) zoomed on the (c) northern zone and (d) southern limit of the central zone. The brown isobath lines represent 200 m (solid) and 1000 m (dashed).

Similarly, much of the Central zone was also influenced by nonthermal processes, for those stations on the shelf break conducted during the spring, although at its southern boundary, a transition zone was highlighted, with thermal processes associated with summer. In these stations, located northwest of the Malvinas Islands, associated with both the spring 2007 and summer 2008 campaigns, both photosynthesis and cooling seem to play important roles in modulating $f\text{CO}_2$ and % O_2 saturation (Figure IV-9d). Overall, high phytoplankton biomass and consistently negative CO_2 fluxes, as well as positive O_2 fluxes, were generally found in the zone influenced by the upwelling regime of slope waters (Figure IV-6a). This increase was gradual, from the upper northern limit of the Central zone to 50°S , when we finally observed the highest Chl-a value in the entire region (Figure IV-4c), and, therefore, the great importance of the nonthermal effect on O_2 fluxes and in the dynamics of $f\text{CO}_2$ (Figure IV-7). For the spring 2007 campaign, CO_2 ingassing increased substantially when both Chl-a and O_2 fluxes reached their peaks, in association with the high biomass of diatoms (Figure IV-6). This increase in phytoplankton biomass is associated with the combined effect of nutrient input (especially nitrate and silicate) by the Malvinas Current, along with thermal stratification of the water, providing a more stable water column with suitable light and nutrient conditions for phytoplankton growth [Garcia et al. 2008; Carreto et al. 2016]. Furthermore, this region appears not to be limited by micronutrients (e.g., iron), as it is potentially supplied by three sources: upwelling [Palma et al. 2004], shallow shelf waters [Bowie et al. 2002; Palma et al. 2004], and dust deposition [Gasso & Stein, 2007].

Although the relatively high concentration of Chl-a was found along the Central zone, it exhibited a relatively weak negative correlation with $\Delta f\text{CO}_2$ and

FCO₂ as well (−0.53 and −0.5, respectively, $p < 0.05$; Figure S6). Considering that photosynthesis seems to play a significant role in CO₂ dynamics in these waters, a stronger correlation with FCO₂ and $\Delta f\text{CO}_2$ would be expected. This weak correlation can be attributed to environmental shifts observed in this region, in the subsequent summer of 2008. The nutrient depletion and increased stratification of the water column with a shallower mixed layer [Gonçalves-Araújo *et al.* 2016; Carreto *et al.* 2016], led to a shift in the high diatom biomass to smaller haptophyte cells (e.g., *E. huxleyi*). In this scenario, the sampled nutrient concentration was slightly higher [de Souza *et al.* 2012; Gonçalves-Araújo *et al.* 2016], likely associated with the upwelling of subantarctic waters from the slope [Carreto *et al.* 1995; Piola *et al.* 2010], which contribute to the maintenance of these species, a common feature of this region during the summer [Brown & Yoder 1994; Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2008; Poulton *et al.* 2013; Balch *et al.* 2014]. Consistent with our findings, Berghoff *et al.* [2023] also observed that during the summer, the main contribution to CO₂ fixation was made by small cells, as the microbial community was dominated by picophytoplankton (<2 μm). Moreover, a high N:Si ratio was observed during the summer, indicating nutrient exhaustion due to high consumption by diatom blooms, which led to silica limitation, causing them to be limited and cease development, resulting in a condition of transition favorable to haptophytes. However, some other studies have shown that under these highly stratified conditions, there may be influence from winds or tidal mixing, disrupting the pycnocline and promoting nutrient input [Glorioso & Flather 1997; Palma *et al.* 2004; Romero *et al.* 2006].

These two types of communities (diatoms and coccolithophores) represent different key functional groups of phytoplankton [Doney 1999; Moore *et al.* 2002]

and therefore play distinct roles in the food web structure and the dynamics of CO₂ and O₂ exchange between the sea and the air. While diatoms are generally associated with high rates of CO₂ production and fixation, and elevated organic matter export fluxes [Buesseler 1998; Sarthou *et al.* 2005; Schloss *et al.* 2007; Brown *et al.* 2019; Carvalho *et al.* 2022], coccolithophores may impact the CO₂ fugacity in surface waters by enhancing this gas during CaCO₃ platelet formation [Holligan *et al.* 1993; Rost & Riebesell 2004]. Indeed, the CO₂ uptake during the summer, when the haptophyte group was dominant between 47.5° and 50.5°S, represents only 63% of the uptake observed in the spring for the same region. In addition to increased phytoplankton productivity, the greater prevalence of diatoms along the continental shelf edge, particularly during spring, could account for the CO₂ uptake being four times greater than in the Northern zone, where haptophytes dominate. This aligns with the findings of Schloss *et al.* [2007], as the associations between Chl-a, $\Delta f\text{CO}_2$, and % O₂ saturation remained more pronounced in areas dominated by diatoms and with higher Chl-a concentrations, particularly within the Central and Southern zones network. However, the Central zone is distinguished by a greater relative diatom biomass compared to the Southern zone, which displayed stronger, statistically significant correlations with % O₂ saturation (0.78, $p < 0.05$, for the Central zone) and $\Delta f\text{CO}_2$ (−0.61, $p < 0.05$, for the Southern zone) than other groups (Figure S6 and S7). Thus, the alternating dominance between these two groups across different seasons could lead to notable alterations in sea-air CO₂ exchange dynamics within the region.

Additionally, Gonçalves-Araújo *et al.* [2016] observed that diatom assemblages were likely under more intense grazing pressure, as indicated by a relatively high proportion of phaeopigments (14%, on average), compared to the

haptophyte community in the summer. Consistent with these findings, we observed that during the summer, there was a decrease in the efficiency of CO₂ ingassing and an increase in O₂ ingassing, indicating an increase in *f*CO₂ and a decrease in O₂ at the sea surface, likely associated with both the cooling process of the waters and the respiratory process caused by zooplankton activity (Figure IV-7). Although we do not have available data to assess the zooplankton community during this period, we can see from Figures 9 and 10c that it displays summer data transitioning between the cooling (quadrant IV) and respiratory (quadrant I) processes. Indeed, other studies [e.g., [Garcia et al. 2008](#); [Carreto et al. 2016](#); [Gonçalves-Araújo et al. 2016](#)] have observed that grazing pressure from microzooplankton (e.g., heterotrophic dinoflagellates) combined with nutrient limitation may be an important factor in controlling the decline of spring blooms and planktonic community structure in this oceanic ecosystem. It is acknowledged that microzooplankton are the primary consumers of phytoplankton, leading to significant losses during spring blooms due to their relatively high abundance and grazing rates compared to copepods [[Calbet & Landry 2004](#); [Jeong et al. 2012](#); [Löder et al. 2011](#)].

South of the Malvinas Islands, sampled during the summer, there is a predominance of waters susceptible to the warming process (Figure IV-9d), favoring O₂ and CO₂ release from the ocean to the atmosphere. This region, under the influence of the Burdwood Bank, is associated with two main factors that may have contributed to the increased O₂ and CO₂ outgassing. Firstly, the warming of the surrounding waters, which are advected by the Antarctic Circumpolar Current and lose heat as they move away from the Antarctic continent, especially during the spring and summer [[Rivas et al. 2006](#)].

Additionally, the low concentrations of Chl-a also played an important role in the behavior of both parameters. Despite being nutrient-rich, the waters transported by the Malvinas Current are consistently associated with low productivity due to low stratification and high vertical mixing [Garcia *et al.* 2008; Signorini *et al.* 2009; Painter *et al.* 2010]. Although there are no specific references to nutrient levels in the waters surrounding the Burdwood Bank, a recent high-resolution circulation model [Matano *et al.* 2019] highlighted the importance of tidal mixing and upwelling driven by tides and the Antarctic Circumpolar Current as crucial processes for fertilizing the waters above the bank. In addition to transporting nutrients, these Antarctic and subantarctic waters are rich in CO₂ and O₂ [Orselli *et al.* 2018; Fontela *et al.* 2021; Berghoff *et al.* 2023], and therefore, after upwelling and consequently warming during the summer, some of these gases are released into the atmosphere. This phenomenon may partly explain the outgassing behavior for both O₂ and CO₂ fluxes. This is in line with Berghoff *et al.* [2023], who suggested that the upwelling of waters at the edge of the slope, with lower pH but rich in dissolved inorganic carbon [Orselli *et al.* 2018] and nutrients [e.g., Garcia *et al.* 2008; Gonçalves-Araújo *et al.* 2012, 2016], would transfer carbon to the upper layer, resulting in equilibrium conditions or weak CO₂ source (reaching up to 8 mmol m⁻² d⁻¹). In any case, the nutrients coming from these waters promote phytoplankton growth, resulting in occasional increases in biological uptake of CO₂ and release of O₂ (Figure IV-9b).

4.6 Concluding remarks

The southwestern South Atlantic Ocean and the Argentine continental shelf remain sparsely sampled in space and time. Previously published datasets on the CO₂ dynamics and phytoplankton groups associated with the Patagonian

continental shelf have provided valuable insights into the role of the shelf and shelf-break in the dynamic of sea-air CO₂ exchanges [Bianchi *et al.* 2005, 2009; Kahl *et al.* 2017; Carvalho *et al.* 2022; Berghoff *et al.* 2023], as well as in the rate of acidification [Orselli *et al.* 2018; Fontela *et al.* 2021], and in the maintenance and variability of phytoplankton species during spring and summer [e.g., Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2008; Lutz *et al.* 2010; de Souza *et al.* 2011; Sabatini *et al.* 2012; Gonçalves-Araújo *et al.* 2012, 2016; Segura *et al.* 2013; Carreto *et al.* 2016; Guinder *et al.* 2023]. These organisms play a crucial role in making this continental shelf one of the largest CO₂ sinks in the world ocean. Therefore, a new approach integrating the physical, chemical, and biological mechanisms affecting the distributions of phytoplankton groups, which in turn also influence the distribution of O₂ and CO₂, has strongly contribute to the emerging issues discussion regarding the dynamics and variability of O₂ and CO₂ exchanges between the ocean and the atmosphere in marginal seas, an expanding oceanographic topic. We provide new evidence that biological processes may enhance the marginal seas' capacity to uptake CO₂ and release O₂, especially when associated with larger phytoplankton cells (e.g., diatoms). These issues have been attributed to the scarcity of information in previous studies, both on the Patagonian continental shelf [Carvalho *et al.* 2022; Berghoff *et al.* 2023; Guinder *et al.* 2023; Kahl *et al.* 2017] and globally [e.g., Keeling *et al.* 2010; Bushinsky *et al.* 2017; Breitburg *et al.* 2018; Oschlies *et al.* 2018; Gregorie *et al.* 2021].

The study area, situated in a transition zone between the coastal region, continental shelf, and open ocean, has exhibited high variability in environmental variables, phytoplankton assemblages and, consequently, sea-air O₂ and CO₂

exchanges. Despite this, a clear delimitation could be identified between the northern and southern zones of the Patagonian continental shelf, as well as between spring and summer regarding the mechanisms governing these exchanges in the study area. While thermal processes (i.e., heating and cooling) are the primary driver of O₂ and CO₂ dynamics during summer, biological effects (i.e., photosynthesis) are more influential during spring. Indeed, phytoplankton production, triggered by light stratification and the upwelling of nutrient-rich waters from the slope, has played a pivotal role in modulating O₂ release and CO₂ uptake, and their spatial variability. Smaller cell-size groups (e.g., haptophytes) tend to dominate in warmer subtropical and tropical waters, where the water column is more stable, and the mixed layer is shallower. Under these conditions, the region capacity to release O₂ and uptake CO₂ was considerably lower, even exhibiting equilibrium conditions with the atmosphere. Conversely, larger cell-size groups (e.g., diatoms) are more prevalent in environments with constant nutrient maintenance (especially silica), along with a more mixed water column and relatively deeper mixed layer. Under these conditions, the high phytoplankton biomass, dominated by diatoms, has led to a region consistently engaged in intense O₂ release and CO₂ uptake as well.

Some caution in interpreting the results of this study may be due to the limited investigation during spring/summer, being more heavily sampled during the spring season when diatom blooms predominate, particularly in the Central zone [e.g., [Carreto et al. 2008](#)]. However, during spring, the shelf-break has also exhibited several exceptional dinoflagellate blooms [[Garcia et al. 2008](#); [Akselman & Negri, 2012](#)]. These dinoflagellate blooms have also been associated with high magnitudes of CO₂ uptake [[Carreto et al. 2018](#)]. Therefore, despite the

advancements presented here, further investigations considering other seasons are essential for understanding the relationship between different phytoplankton groups and the emission of O₂ and uptake of CO₂ by seawater in coastal and transitional regions.

There are still numerous gaps in our understanding of how phytoplankton groups influence the exchange of O₂ and CO₂ between the ocean and the atmosphere. This is particularly crucial given the changing oceanic conditions driven by climate change, including warming, acidification, deoxygenation, and alterations in circulation patterns, all of which affect the entire ecosystem structure. These changes can lead to a shift towards smaller and less effective phytoplankton groups in capturing CO₂. Understanding how different phytoplankton groups capture CO₂ in natural environments is challenging due to the complex interplay of variables that also impact O₂ and CO₂ dynamics. To address this issue, studies examining the combined effects of various factors such as salinity, temperature, mixing processes, ocean circulation, and nutrient availability on phytoplankton development are crucial. These studies will help us understand how these factors influence O₂ and CO₂ dynamics. Therefore, we recommend that future research in the southwestern South Atlantic Ocean focus on assessing how dominant phytoplankton groups interact under multiple stressors to better understand their potential effects on the phytoplankton community and, consequently, on related biogeochemical components.

4.7 Acknowledgments

* Todos os agradecimentos e financiadores serão listados ao final deste documento.

4.8 References

* As referências serão listadas ao final deste documento, contendo todas as referências utilizadas nesta tese

Capítulo V: Síntese da Discussão e Conclusões

O sudoeste do oceano Atlântico Sul e a plataforma continental da Patagônia, em particular, permanecem pouco amostrados no espaço e no tempo. Conjuntos de dados previamente publicados sobre a dinâmica do CO₂ e grupos fitoplanctônicos associados à plataforma continental da Patagônia forneceram importantes informações sobre o papel da plataforma e da quebra de plataforma na variabilidade das trocas de CO₂ entre o oceano e a atmosfera [Bianchi *et al.* 2005, 2009; Schloss *et al.* 2007; Kahl *et al.* 2017; Carvalho *et al.* 2022; Berghoff *et al.* 2023] , assim como na taxa de acidificação [Orselli *et al.* 2018; Fontela *et al.* 2021] e na manutenção e variabilidade das espécies fitoplanctônicas [e.g., Signorini *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2008; Lutz *et al.* 2010; de Souza *et al.* 2011; Sabatini *et al.* 2012; Gonçalves-Araújo *et al.* 2012, 2016; Segura *et al.* 2013; Carreto *et al.* 2016; Guinder *et al.*

2023]. Esses organismos desempenham um papel crucial ao tornar esta plataforma continental um dos maiores sumidouros de CO₂ no oceano global. Portanto, aqui, uma nova abordagem que integra mecanismos físicos, químicos e biológicos, afetando a distribuição de fitoplâncton e, conseqüentemente, os fluxos de O₂ e CO₂, elucidou questões emergentes (e.g., papel do oceano no balanço global de O₂ e CO₂). Essas questões foram destacadas devido à escassez de informações em estudos anteriores, tanto na plataforma continental patagônica [Carvalho *et al.* 2023; Berghoff *et al.* 2023; Guinder *et al.* 2023; Kahl *et al.* 2018], quanto em escala global [e.g., Keeling *et al.* 2010; Bushinsky *et al.* 2017; Breitburg *et al.* 2018; Oeschies *et al.* 2018; Gregorie *et al.* 2021].

A região deste estudo, situada em uma zona de transição entre a região costeira, plataforma continental e oceano aberto, exibe uma alta variabilidade nos parâmetros ambientais, assembleias fitoplanctônicas e, conseqüentemente, trocas de O₂ e CO₂ na interface oceano-atmosfera. Apesar disso, uma demarcação clara surgiu entre as zonas norte e sul da plataforma continental patagônica, assim como entre a primavera e o verão em relação aos mecanismos que governam essas trocas na área de estudo. Enquanto os processos termais (i.e., aquecimento e resfriamento) são o principal modulador da dinâmica de O₂ e CO₂ durante o verão, os efeitos biológicos (i.e., fotossíntese) são mais significativos durante a primavera. De fato, a produção fitoplanctônica, desencadeada pela estratificação, aumento da luminosidade e pelo afloramento de águas ricas em nutrientes do talude, desempenhou um papel fundamental na modulação da emissão de O₂ (absorção de CO₂) e sua variação espacial. Grupos de células menores (e.g., haptófitas) tendem a dominar em águas mais quentes subtropicais (STSW), onde a coluna de água é mais estável e a camada de

mistura é mais rasa. Nessas condições, a capacidade da região de liberar (capturar) O_2 (CO_2) era consideravelmente menor, chegando até a condições de equilíbrio com a atmosfera. Por outro lado, grupos de células maiores (e.g., diatomáceas) são mais prevalentes em ambientes com manutenção constante de nutrientes (especialmente sílica), juntamente com uma coluna de água mais misturada e uma camada de mistura relativamente mais profunda. Nessas condições, a alta biomassa fitoplanctônica, dominada por diatomáceas, levou a região atuar consistentemente como fonte de O_2 e sumidouro de CO_2 .

A interpretação dos resultados deste estudo requer cautela devido à limitação da investigação apenas à temporada de primavera em algumas regiões, quando os florescimentos de diatomáceas predominam, especialmente na zona Central [e.g., [Carreto et al. 2008](#)]. Contudo, durante a primavera, a região da frente da quebra de plataforma já exibiu algumas florações excepcionais de dinoflagelados [[Garcia et al. 2008](#); [Akselman & Negri 2012](#)], que também têm sido associados às altas magnitudes de absorção de CO_2 [[Carreto et al. 2018](#)]. Assim, apesar dos avanços apresentados aqui, investigações adicionais que considerem outras estações do ano são essenciais para compreender a relação entre os diferentes grupos fitoplanctônicos e a emissão (absorção) de O_2 (CO_2) pela água do mar em regiões costeiras e de transição.

Ainda existem muitas lacunas a serem preenchidas acerca do entendimento do papel dos grupos fitoplanctônicos na modulação das trocas de O_2 e CO_2 entre o oceano e a atmosfera. Especialmente diante dos cenários oceânicos moldados pelas mudanças climáticas em direção ao aquecimento, acidificação, desoxigenação e alterações na circulação, que impactam a estrutura de todo ecossistema, incluindo uma mudança para grupos

fitoplanctônicos menores e menos eficientes na captura de CO₂. Entender as condições e os processos pelos quais diferentes grupos fitoplanctônicos capturam CO₂ em um ambiente natural é desafiador, pois as variáveis que interagem com o fitoplâncton também afetam a dinâmica do O₂ e do CO₂. Estudos que investigam os efeitos combinados de múltiplos fatores (como salinidade, temperatura, processos de mistura, circulação oceânica e disponibilidade de nutrientes) no desenvolvimento do fitoplâncton e suas implicações para a dinâmica do O₂ e do CO₂ serão essenciais para abordar essa questão. Assim, sugerimos que estudos futuros no sudoeste do oceano Atlântico Sul avaliem a interação entre os grupos fitoplanctônicos dominantes abordados neste estudo sob múltiplos estressores, a fim de elucidar seus impactos potenciais na comunidade fitoplanctônica e, conseqüentemente, nas variáveis ambientais relacionadas.

Finalmente, um dos maiores desafios para entender a magnitude de cada processo e desacoplá-los é a escassez de dados físicos e biogeoquímicos na região estudada. O projeto GOAL foi essencial para investigar essas propriedades no sudoeste do Atlântico Sul, viabilizando o estudo desta dissertação. Além disso, a disponibilidade de dados em plataformas de livre acesso, como o SOCAT (<https://socat.info/>), é crucial para melhorar nossa compreensão dos processos oceanográficos. Sem esses dados, estudos sobre o ciclo do C, do O₂ e da biogeoquímica marinha com um todo seriam ainda mais limitados. Portanto, é fundamental incentivar o monitoramento contínuo dessas regiões e a manutenção das plataformas de dados, promovendo o uso amplo desses recursos para aprofundar nosso entendimento dos processos biogeoquímicos de forma interdisciplinar.

Capítulo VI: Referências Bibliográficas

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

Akselman, R., Negri, R.M., 2012. Blooms of *Azadinium* cf. *spinosum* Elbrächter et Tillmann (Dinophyceae) in northern shelf waters of Argentina, Southwestern Atlantic. *Harmful Algae* 19, 30–38. <https://doi.org/10.1016/J.HAL.2012.05.004>

Arruda, R., Calil, P.H.R., Bianchi, A.A., Doney, S.C., Gruber, N., Lima, I., Turi, G., 2015. Air-sea CO₂ fluxes and the controls on ocean surface pCO₂ seasonal variability in the coastal and open-ocean southwestern Atlantic Ocean: A modeling study. *Biogeosciences* 12, 5793–5809. <https://doi.org/10.5194/bg-12-5793-2015>

Atamanchuk, D., Koelling, J., Send, U., Wallace, D.W.R., 2020. Rapid transfer of oxygen to the deep ocean mediated by bubbles. *Nat. Geosci.* 2020 133 13, 232–237. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0532-2>

Bakker, D.C.E., Pfeil, B., Landa, C.S., Metzl, N., O'Brien, K.M., Olsen, A., Smith, K., Cosca, C., Harasawa, S., Jones, S.D., Nakaoka, S.I., Nojiri, Y., Schuster, U., Steinhoff, T., Sweeney, C., Takahashi, T., Tilbrook, B., Wada, C., Wanninkhof, R., Alin, S.R., Balestrini, C.F., Barbero, L., Bates, N.R., Bianchi, A.A., Bonou, F., Boutin, J., Bozec, Y., Burger, E.F., Cai, W.J., Castle, R.D., Chen, L., Chierici, M., Currie, K., Evans, W., Featherstone, C., Feely, R.A., Fransson, A., Goyet, C., Greenwood, N., Gregor, L., Hankin, S., Hardman-Mountford, N.J., Harlay, J., Hauck, J., Hoppema, M., Humphreys, M.P., Hunt, C.W., Huss, B., Ibáñez, J.S.P., Johannessen, T., Keeling, R., Kitidis, V., Körtzinger, A., Kozyr, A., Krasakopoulou, E., Kuwata, A., Landschützer, P., Lauvset, S.K., Lefèvre, N., Lo Monaco, C., Manke, A., Mathis, J.T., Merlivat, L., Millero, F.J., Monteiro, P.M.S., Munro, D.R., Murata, A., Newberger, T., Omar, A.M., Ono, T., Paterson, K., Pearce, D., Pierrot, D., Robbins, L.L., Saito, S., Salisbury, J., Schlitzer, R., Schneider, B., Schweitzer, R., Sieger, R., Skjelvan, I., Sullivan, K.F., Sutherland, S.C., Sutton, A.J., Tadokoro, K., Telszewski, M., Tuma, M., Van Heuven, S.M.A.C., Vandemark, D., Ward, B., Watson, A.J., Xu, S., 2016. A multi-decade record of high-quality fCO₂ data in version 3 of the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT). *Earth Syst. Sci. Data* 8, 383–413. <https://doi.org/10.5194/ESSD-8-383-2016>

Balch, W.M., Drapeau, D.T., Bowler, B.C., Lyczkowski, E.R., Lubelczyk, L.C., Painter, S.C., Poulton, A.J., 2014. Surface biological, chemical, and optical properties of the Patagonian Shelf coccolithophore bloom, the brightest waters of the Great Calcite Belt. *Limnol. Oceanogr.* 59, 1715–1732. <https://doi.org/10.4319/LO.2014.59.5.1715>

Bauer, J.E., Cai, W.J., Raymond, P.A., Bianchi, T.S., Hopkinson, C.S., Regnier, P.A.G., 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature* 504, 61–70. <https://doi.org/10.1038/nature12857>

Benson, B.B., Krause, D., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere¹. *Limnol. Oceanogr.* 29, 620–632.
<https://doi.org/10.4319/LO.1984.29.3.0620>

Berghoff, C.F., Pierrot, D., Epherra, L., Silva, R.I., Segura, V., Negri, R.M., Hozbor, M.C., Carignan, M.O., Barbero, L., Lutz, V.A., 2023. Physical and biological effects on the carbonate system during summer in the Northern Argentine Continental Shelf (Southwestern Atlantic). *J. Mar. Syst.* 237.
<https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2022.103828>

Bertolotti, M.I., Brunetti, N.E., Carreto, J.I., Prenski, L.B., Sanchez, R.P., 1996. Influence of shelf-break fronts on shellfish and fish stocks off Argentina. *International Council for the Exploration of the Sea.* 41

Bianchi, A.A., Bianucci, L., Piola, A.R., Pino, D.R., Schloss, I., Poisson, A., Balestrini, C.F., 2005. Vertical stratification and air-sea CO₂ fluxes in the Patagonian shelf. *J. Geophys. Res. Ocean.* 110, 1–10.
<https://doi.org/10.1029/2004JC002488>

Bianchi, A.A., Pino, D.R., Isbert Perlender, H.G., Osiroff, A.P., Segura, V., Lutz, V., Clara, M.L., Balestrini, C.R., Piola, A.R., 2009. Annual balance and seasonal variability of sea-air CO₂ fluxes in the Patagonia Sea: Their relationship with fronts and chlorophyll distribution. *J. Geophys. Res. Ocean.*
<https://doi.org/10.1029/2008JC004854>

Bindoff, N.L., Cheung, W.W.L., Kairo, J.G., Arístegui, J., Guinder, V.A., Tagliabue, A., *et al.*, 2019. Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities. In: IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer (eds.)]. *Ocean Cryosph. a Chang. Clim.* 447–588. [Online] Available: <https://doi.org/10.1017/9781009157964.013>

Bopp, L., Resplandy, L., Orr, J.C., Doney, S.C., Dunne, J.P., Gehlen, M., Halloran, P., Heinze, C., Ilyina, T., Séférian, R., Tjiputra, J., Vichi, M., 2013. Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century: Projections with CMIP5 models. *Biogeosciences* 10, 6225–6245. <https://doi.org/10.5194/BG-10-6225-2013>

Borges, A. V., Delille, B., Frankignoulle, M., 2005. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophys. Res. Lett.* 32, 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL023053>

Bowie, A.R., Whitworth, D.J., Achterberg, E.P., Mantoura, R.F.C., Worsfold, P.J., 2002. Biogeochemistry of Fe and other trace elements (Al, Co, Ni) in the upper Atlantic Ocean. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 49, 605–636. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00061-9)

Breitburg, D., Levin, L.A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F.P., Conley, D.J., Garçon, V., Gilbert, D., Gutiérrez, D., Isensee, K., Jacinto, G.S., Limburg, K.E., Montes, I., Naqvi, S.W.A., Pitcher, G.C., Rabalais, N.N., Roman, M.R., Rose, K.A., Seibel, B.A., Telszewski, M., Yasuhara, M., Zhang, J., 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science* (80-.). 359. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAM7240/ASSET/3F139776-C4A0-4A9E-A0D5-0A5386D826BD/ASSETS/GRAPHIC/359_AAM7240_F6.JPEG

Broecker, W.S., Peng, T.-H., Doherty, L.-, 1974. Gas exchange rates between air and sea1. *Tellus* 26, 21. <https://doi.org/10.3402/TELLUSA.V26I1-2.9733>

Brown, C.W., Yoder, J.A., 1994. Coccolithophorid blooms in the global ocean. *J. Geophys. Res. Ocean.* 99, 7467–7482. <https://doi.org/10.1029/93JC02156>

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

Brunetti, N., Ivanovic, M., Rossi, G., Elena, B., Pineda, S., 1998. Fishery biology and life history of *Illex argentinus*. Large Pelagic Squid. Japan Marine Fishery Resources Center (JAMARC) Special Publication, In: Okutani, T. (Ed). Tokyo, 216-231.

Buesseler, K.O., 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 12, 297–310. <https://doi.org/10.1029/97GB03366>

Bushinsky, S.M., Emerson, S.R., 2018. Biological and physical controls on the oxygen cycle in the Kuroshio Extension from an array of profiling floats. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 141, 51–70. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2018.09.005>

Bushinsky, S.M., Gray, A.R., Johnson, K.S., Sarmiento, J.L., 2017. Oxygen in the Southern Ocean From Argo Floats: Determination of Processes Driving Air-Sea Fluxes. *J. Geophys. Res. Ocean.* 122, 8661–8682. <https://doi.org/10.1002/2017JC012923>

Cai, W.J., 2011. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration? *Ann. Rev. Mar. Sci.* 3, 123–145. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MARINE-120709-142723>

Cai, W.J., Feely, R.A., Testa, J.M., Li, M., Evans, W., Alin, S.R., Xu, Y.Y., Pelletier, G., Ahmed, A., Greeley, D.J., Newton, J.A., Bednarscaronek, N., 2021. Natural and Anthropogenic Drivers of Acidification in Large Estuaries. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 13, 23–55. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-011004>

Calbet, A., Landry, M.R., 2004. Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. *Limnol. Oceanogr.* 49, 51–57. <https://doi.org/10.4319/LO.2004.49.1.0051>

Carreto, J.I., A. Lutz, V., Carignan, M.O., Cucchi Colleoni, A.D., De Marco, S.G., 1995. Hydrography and chlorophyll a in a transect from the coast to the shelf-

break in the Argentinian Sea. *Cont. Shelf Res.* 15, 315–336.
[https://doi.org/10.1016/0278-4343\(94\)E0001-3](https://doi.org/10.1016/0278-4343(94)E0001-3)

Carreto, J.I., Carignan, M.O., Montoya, N.G., Cozzolino, E., Akselman, R., 2018. Mycosporine-like amino acids and xanthophyll-cycle pigments favour a massive spring bloom development of the dinoflagellate *Prorocentrum minimum* in Grande Bay (Argentina), an ozone hole affected area. *J. Mar. Syst.* 178, 15–28.
<https://doi.org/10.1016/J.JMARSYS.2017.10.004>

Carreto, J.I., Montoya, N., Akselman, R., Carignan, M.O., Silva, R.I., Cucchi Colleoni, D.A., 2008. Algal pigment patterns and phytoplankton assemblages in different water masses of the Río de la Plata maritime front. *Cont. Shelf Res.* 28, 1589–1606. <https://doi.org/10.1016/J.CSR.2007.02.012>

Carreto, J.I., Montoya, N.G., Carignan, M.O., Akselman, R., Acha, E.M., Derisio, C., 2016. Environmental and biological factors controlling the spring phytoplankton bloom at the Patagonian shelf-break front - Degraded fucoxanthin pigments and the importance of microzooplankton grazing. *Prog. Oceanogr.* 146, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2016.05.002>

Carrillo, C.J., Smith, R.C., Karl, D.M., 2004. Processes regulating oxygen and carbon dioxide in surface waters west of the Antarctic Peninsula. *Mar. Chem.* 84, 161–179. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.07.004>

Charalampopoulou, A., Poulton, A.J., Bakker, D.C.E., Lucas, M.I., Stinchcombe, M.C., Tyrrell, T., 2016. Environmental drivers of coccolithophore abundance and calcification across Drake Passage (Southern Ocean). *Biogeosciences* 13, 5917–5935. <https://doi.org/10.5194/BG-13-5917-2016>

Carvalho, A. da C., Kerr, R., Tavano, V.M., Mendes, C.R.B., 2022. The southwestern South Atlantic continental shelf biogeochemical divide. *Biogeochemistry* 159, 139–158. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00918-8>

Depetris, P., 1996. Riverine transfer of particulate matter to ocean systems. In: *Particle flux in the ocean (SCOPE 57)*. John Wiley & Sons, New York, 1–17

De Souza, M.S., Mendes, C.R.B., Garcia, V.M.T., Pollery, R., Brotas, V., 2012. Phytoplankton community during a coccolithophorid bloom in the Patagonian Shelf: Microscopic and high-performance liquid chromatography pigment analyses. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 92, 13–27. <https://doi.org/10.1017/S0025315411000439>

Dodge, J.D. (John D., Hart-Jones, B., 1982. Marine dinoflagellates of the British Isles 303.

Doney, S.C., 1999. Major challenges confronting marine biogeochemical modeling. *Global Biogeochem. Cycles* 13, 705–714. <https://doi.org/10.1029/1999GB900039>

Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean acidification: The other CO₂ problem. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 1, 169–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>

Dufresne, J.L., Foujols, M.A., Denvil, S., Caubel, A., Marti, O., Aumont, O., Balkanski, Y., Bekki, S., Bellenger, H., Benshila, R., Bony, S., Bopp, L., Braconnot, P., Brockmann, P., Cadule, P., Cheruy, F., Codron, F., Cozic, A., Cugnet, D., de Noblet, N., Duvel, J.P., Ethé, C., Fairhead, L., Fichefet, T., Flavoni, S., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.Y., Guez, L., Guilyardi, E., Hauglustaine, D., Hourdin, F., Idelkadi, A., Ghattas, J., Joussaume, S., Kageyama, M., Krinner, G., Labetoulle, S., Lahellec, A., Lefebvre, M.P., Lefevre, F., Levy, C., Li, Z.X., Lloyd, J., Lott, F., Madec, G., Mancip, M., Marchand, M., Masson, S., Meurdesoif, Y., Mignot, J., Musat, I., Parouty, S., Polcher, J., Rio, C., Schulz, M., Swingedouw, D., Szopa, S., Talandier, C., Terray, P., Viovy, N., Vuichard, N., 2013. Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model: from CMIP3 to CMIP5. *Clim. Dyn.* 2013 409 40, 2123–2165. <https://doi.org/10.1007/S00382-012-1636-1>

Dunne, J.P., John, J.G., Shevliakova, S., Stouffer, R.J., Krasting, J.P., Malyshev, S.L., Milly, P.C.D., Sentman, L.T., Adcroft, A.J., Cooke, W., Dunne, K.A., Griffies, S.M., Hallberg, R.W., Harrison, M.J., Levy, H., Wittenberg, A.T., Phillips, P.J.,

Zadeh, N., 2013. GFDL's ESM2 Global Coupled Climate–Carbon Earth System Models. Part II: Carbon System Formulation and Baseline Simulation Characteristics*. J. Clim. 26, 2247–2267. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-12-00150.1>

Emerson, S., Bushinsky, S., 2016. The role of bubbles during air-sea gas exchange. J. Geophys. Res. Ocean. 121, 4360–4376. <https://doi.org/10.1002/2016JC011744>

Emery, W.J., 2003. Water Types and Water Masses. Ocean Circ. 1556–1567.
Feely, R.A., Sabine, C.L., Hernandez-Ayon, J.M., Ianson, D., Hales, B., 2008a. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. Science (80-.). 320, 1490–1492. <https://doi.org/10.1126/science.1155676>

Feely, R.A., Sabine, C.L., Hernandez-Ayon, J.M., Ianson, D., Hales, B., 2008b. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. Science (80-.). 320, 1490–1492. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1155676>

Ferreira, A., Garcia, C.A.E., Dogliotti, A.I., Garcia, V.M.T., 2013. Bio-optical characteristics of the Patagonia Shelf break waters: Implications for ocean color algorithms. Remote Sens. Environ. 136, 416–432. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2013.05.022>

Fontela, M., Velo, A., Gilcoto, M., Pérez, F.F., 2021. Anthropogenic CO₂ and ocean acidification in Argentine Basin Water Masses over almost five decades of observations. Sci. Total Environ. 779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146570>

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M.W., Andrew, R.M., Hauck, J., Olsen, A., Peters, G.P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Canadell, J.G., Ciais, P., Jackson, R.B., Alin, S., Aragão, L.E.O.C., Arneeth, A., Arora, V., Bates, N.R., Becker, M., Benoit-Cattin, A., Bittig, H.C., Bopp, L., Bultan, S., Chandra, N., Chevallier, F., Chini, L.P., Evans, W., Florentie, L., Forster, P.M., Gasser, T., Gehlen, M., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Gregor, L., Gruber, N., Harris, I., Hartung, K., Haverd, V., Houghton, R.A., Ilyina, T., Jain, A.K., Joetzjer, E., Kadono, K.,

Kato, E., Kitidis, V., Korsbakken, J.I., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozzi, D., Marland, G., Metzl, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.I., Niwa, Y., O'Brien, K., Ono, T., Palmer, P.I., Pierrot, D., Poulter, B., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Smith, A.J.P., Sutton, A.J., Tanhua, T., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Van Der Werf, G., Vuichard, N., Walker, A.P., Wanninkhof, R., Watson, A.J., Willis, D., Wiltshire, A.J., Yuan, W., Yue, X., Zaehle, S., 2020. Global Carbon Budget 2020. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 3269–3340. <https://doi.org/10.5194/ESSD-12-3269-2020>

Garcia, C.A.E., Garcia, V.M.T., Dogliotti, A.I., Ferreira, A., Romero, S.I., Mannino, A., Souza, M.S., Mata, M.M., 2011. Environmental conditions and bio-optical signature of a coccolithophorid bloom in the Patagonian shelf. *J. Geophys. Res. Ocean.* 116. <https://doi.org/10.1029/2010JC006595>

Garcia, H.E., Gordon, L.I., 1992. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1307–1312. <https://doi.org/10.4319/LO.1992.37.6.1307>

Garcia, V.M.T., Garcia, C.A.E., Mata, M.M., Pollery, R.C., Piola, A.R., Signorini, S.R., McClain, C.R., Iglesias-Rodriguez, M.D., 2008. Environmental factors controlling the phytoplankton blooms at the Patagonia shelf-break in spring. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 1150–1166. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2008.04.011>

Gassó, S., Stein, A.F., 2007. Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean? *Geophys. Res. Lett.* 34. <https://doi.org/10.1029/2006GL027693>

Glorioso, P.D., Flather, R.A., 1997. The Patagonian Shelf tides. *Prog. Oceanogr.* 40, 263–283. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(98\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(98)00004-4)

Gonçalves-Araujo, R., de Souza, M.S., Mendes, C.R.B., Tavano, V.M., Garcia, C.A.E., 2016. Seasonal change of phytoplankton (spring vs. summer) in the southern Patagonian shelf. *Cont. Shelf Res.* 124, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.03.023>

Grant, P.C., Arturo, A.-V., Denise, B., Jorge, C., Jacob, C., Daniel, C.J., Boris, D., Anja, E., Dante, E.-M., Georgina, F., Véronique, G., Michelle, G., Marilaure, G., Dimitri, G., Hernandez-Ayon José, M., Huang Huai-Hsuan, M., Kirsten, I., Jacinto María, E., Lisa, L., Alberto, L., Eric, M., Lander, M., Ivonne, M., Naqvi, S., Aurelien, P., Michael, R., Kenneth, R., Raleigh, H., Nancy, R.N., Salvanves Anne, G. V, Renato, S., Sonia, S., Abdelfettah, S., Tall Abdoul, W., Der Plas Anja, V.K., Moriaki, Y., Jing, Z., Zy, Z., 2021. System controls of coastal and open ocean oxygen depletion. *Prog. Oceanogr.* 197, 102613. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2021.102613>

Grégoire, M., Garçon, V., Garcia, H., Breitburg, D., Isensee, K., Oschlies, A., Telszewski, M., Barth, A., Bittig, H.C., Carstensen, J., Carval, T., Chai, F., Chavez, F., Conley, D., Coppola, L., Crowe, S., Currie, K., Dai, M., Deflandre, B., Dewitte, B., Diaz, R., Garcia-Robledo, E., Gilbert, D., Giorgetti, A., Glud, R., Gutierrez, D., Hosoda, S., Ishii, M., Jacinto, G., Langdon, C., Lauvset, S.K., Levin, L.A., Limburg, K.E., Mehrtens, H., Montes, I., Naqvi, W., Paulmier, A., Pfeil, B., Pitcher, G., Pouliquen, S., Rabalais, N., Rabouille, C., Recape, V., Roman, M., Rose, K., Rudnick, D., Rummer, J., Schmechtig, C., Schmidtke, S., Seibel, B., Slomp, C., Sumalia, U.R., Tanhua, T., Thierry, V., Uchida, H., Wanninkhof, R., Yasuhara, M., 2021. A Global Ocean Oxygen Database and Atlas for Assessing and Predicting Deoxygenation and Ocean Health in the Open and Coastal Ocean. *Front. Mar. Sci.* 8, 1–29. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.724913>

Guinder Id, V.A., Malits, A., Ferronato, C., Krock, B., Garzón-Cardona, J., Martínez, A., 2020. Microbial plankton configuration in the epipelagic realm from the Beagle Channel to the Burdwood Bank, a Marine Protected Area in Sub-Antarctic waters. *PLoS One* 15, e0233156. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0233156>

Guinder, V., Ferronato, C., Dogliotti, A., Segura, V., Lutz, V., 2023. The phytoplankton of the Patagonian Shelf-Break Front 1–17. <https://doi.org/10.22541/au.169029006.64453530/v1>

Hameau, A., Frölicher, T.L., Mignot, J., Joos, F., 2020. Is deoxygenation detectable before warming in the thermocline? *Biogeosciences* 17, 1877–1895. <https://doi.org/10.5194/bg-17-1877-2020>

Hasle, G.R., Syvertsen, E.E., Tomas, C.R., 1996. Identifying Marine Diatoms and Dinoflagellates. Academic Press Inc. 5–385.

Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., De Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R.J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., Thépaut, J.N., 2020. The ERA5 global reanalysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 146, 1999–2049. <https://doi.org/10.1002/QJ.3803>

Higgins, H.W., Wright, S.W., Schlüter, L., 2012. Quantitative interpretation of chemotaxonomic pigment data. *Phytoplankt. Pigment.* 257–313. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511732263.010>

Hilborn, R., Walters, C.J., 2013. Quantitative Fisheries Stock Assessment: Choice, Dynamics and Uncertainty.

Hillebrand, H., Dürselen, C.D., Kirschtel, D., Pollinger, U., Zohary, T., 1999. Biovolume calculation for pelagic and benthic microalgae. *Journal of Phycology.* 35, 403–424

Ho, D.T., Law, C.S., Smith, M.J., Schlosser, P., Harvey, M., Hill, P., 2006. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications for global parameterizations. *Geophys. Res. Lett.* 33. <https://doi.org/10.1029/2006GL026817>

Hooker, S.B., *et al.*, 2005. The Second Sea-WiFS HPLC Analysis Round-Robin Experiment (SeaHARRE-2) (NASA Goddard Space Flight Center)

Holligan, P.M., Fernández, E., Aiken, J., Balch, W.M., Boyd, P., Burkill, P.H., Finch, M., Groom, S.B., Malin, G., Muller, K., Purdie, D.A., Robinson, C., Trees, C.C., Turner, S.M., van der Wal, P., 1993. A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliania huxleyi*, in the North Atlantic. *Global Biogeochem. Cycles* 7, 879–900. <https://doi.org/10.1029/93GB01731>

Ito, R.G., Garcia, C.A.E., Tavano, V.M., 2016. Net sea-air CO₂ fluxes and modelled pCO₂ in the southwestern subtropical Atlantic continental shelf during spring 2010 and summer 2011. *Cont. Shelf Res.* 119, 68–84. <https://doi.org/10.1016/J.CSR.2016.03.013>

Jeffrey, S.W., Wright, S.W., Zapata, M., 2012. Microalgal classes and their signature pigments. *Phytoplankt. Pigment.* 3–77. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511732263.004>

Jeong, H.J., du Yoo, Y., Kim, J.S., Seong, K.A., Kang, N.S., Kim, T.H., 2010. Growth, feeding and ecological roles of the mixotrophic and heterotrophic dinoflagellates in marine planktonic food webs. *Ocean Sci. J.* 45, 65–91. <https://doi.org/10.1007/S12601-010-0007-2>

Jolliffe, I.T., 2002. Principal Component Analysis, Second Edition. *Encycl. Stat. Behav. Sci.* 30, 487. <https://doi.org/10.2307/1270093>

Kahl, L.C., Bianchi, A.A., Osiroff, A.P., Pino, D.R., Piola, A.R., 2017. Distribution of sea-air CO₂ fluxes in the Patagonian Sea: Seasonal, biological and thermal effects. *Cont. Shelf Res.* 143, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2017.05.011>

Keeling, R.F., Garcia, H.E., 2002. The change in oceanic O₂ inventory associated with recent global warming. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 99, 7848–7853. <https://doi.org/10.1073/PNAS.122154899/ASSET/9168B1F8-7DFA-4DFF-B142-07525C17A885/ASSETS/GRAPHIC/PQ1221548002.JPEG>

Keeling, R.F., Körtzinger, A., Gruber, N., 2010. Ocean deoxygenation in a warming world. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 2, 199–229. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163855>

Keeling, R.F., Najjar, R.P., Bender, M.L., Tans, P.P., 1993. What atmospheric oxygen measurements can tell us about the global carbon cycle. *Global Biogeochem. Cycles* 7, 37–67. <https://doi.org/10.1029/92GB02733>

Koelling, J., Wallace, D.W.R., Send, U., Karstensen, J., 2017. Intense oceanic uptake of oxygen during 2014–2015 winter convection in the Labrador Sea. *Geophys. Res. Lett.* 44, 7855–7864. <https://doi.org/10.1002/2017GL073933>

Körtzinger, A., Send, U., Lampitt, R.S., Hartman, S., Wallace, D.W.R., Karstensen, J., Villagarcia, M.G., Llinás, O., DeGrandpre, M.D., 2008. The seasonal pCO₂ cycle at 49°N/16.5°W in the northeastern Atlantic Ocean and what it tells us about biological productivity. *J. Geophys. Res. Ocean.* 113, 4020. <https://doi.org/10.1029/2007JC004347>

Körtzinger, A., Thomas, H., Schneider, B., Gronau, N., Mintrop, L., Duinker, J.C., 1996. At-sea intercomparison of two newly designed underway pCO₂ systems — encouraging results. *Mar. Chem.* 52, 133–145. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00083-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00083-6)

Kwiatkowski, L., Torres, O., Bopp, L., Aumont, O., Chamberlain, M., R. Christian, J., P. Dunne, J., Gehlen, M., Ilyina, T., G. John, J., Lenton, A., Li, H., S. Lovenduski, N., C. Orr, J., Palmieri, J., Santana-Falcón, Y., Schwinger, J., Séférian, R., A. Stock, C., Tagliabue, A., Takano, Y., Tjiputra, J., Toyama, K., Tsujino, H., Watanabe, M., Yamamoto, A., Yool, A., Ziehn, T., 2020. Twenty-first century ocean warming, acidification, deoxygenation, and upper-ocean nutrient and primary production decline from CMIP6 model projections. *Biogeosciences* 17, 3439–3470. <https://doi.org/10.5194/bg-17-3439-2020>

Lan, X., Mund, J.W., Crotwell, A.M., Crotwell, M.J., Moglia, E., Madronich, M., Neff, D., Thoning, K.W. (2023). Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole

Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968-2022, Version: 2023-08-28. doi:10.15138/wkgj-f215

Laruelle, G.G., Cai, W.J., Hu, X., Gruber, N., Mackenzie, F.T., Regnier, P., 2018. Continental shelves as a variable but increasing global sink for atmospheric carbon dioxide. *Nat. Commun.* 9, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02738-z>

Laruelle, G.G., Dürr, H.H., Slomp, C.P., Borges, A. V., 2010. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophys. Res. Lett.* 37, 15607. <https://doi.org/10.1029/2010GL043691>

Laruelle, G.G., Landschützer, P., Gruber, N., Ti, J.L., Delille, B., Regnier, P., 2017. Global high-resolution monthly pCO₂ climatology for the coastal ocean derived from neural network interpolation. *Biogeosciences* 14, 4545–4561. <https://doi.org/10.5194/bg-14-4545-2017>

Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Pfeil, B., Regnier, P., 2014. Regionalized global budget of the CO₂ exchange at the air-water interface in continental shelf seas. *Global Biogeochem. Cycles* 28, 1199–1214. <https://doi.org/10.1002/2014GB004832>

Lencina-Avila, J.M., Ito, R.G., Garcia, C.A.E., Tavano, V.M., 2016. Sea-air carbon dioxide fluxes along 35°S in the South Atlantic Ocean. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 115, 175–187. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2016.06.004>

Li, C., Huang, Jianping, Ding, L., Ren, Y., An, L., Liu, X., Huang, Jiping, 2022. The Variability of Air-sea O₂ Flux in CMIP6: Implications for Estimating Terrestrial and Oceanic Carbon Sinks. *Adv. Atmos. Sci.* 39, 1271–1284. <https://doi.org/10.1007/s00376-021-1273-x>

Liang, J.-H., Deutsch, C., McWilliams, J.C., Baschek, B., Sullivan, P.P., Chiba, D, Liang, J.-H., Deutsch, Curtis, McWilliams, James C, Baschek, Burkard, Sullivan, Peter P, Chiba, David, Liang, C., Deutsch, C, McWilliams, J C, Baschek,

B, Sullivan, P P, 2013. Parameterizing bubble-mediated air-sea gas exchange and its effect on ocean ventilation. *Global Biogeochem. Cycles* 27, 894–905. <https://doi.org/10.1002/GBC.20080>

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. *Mar. Chem.* 236, 104020. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104020>

Löder, M.G.J., Meunier, C., Wiltshire, K.H., Boersma, M., Aberle, N., 2011. The role of ciliates, heterotrophic dinoflagellates and copepods in structuring spring plankton communities at Helgoland Roads, North Sea. *Mar. Biol.* 158, 1551–1580. <https://doi.org/10.1007/S00227-011-1670-2>

Longhurst, A., Sathyendranath, S., Platt, T., Caverhill, C., 1995. An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. *J. Plankton Res.* 17, 1245–1271. <https://doi.org/10.1093/PLANKT/17.6.1245>

Lund, J.W.G., Kipling, C., Le Cren, E.D., 1958. The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. *Hydrobiologia* 11, 143–170. <https://doi.org/10.1007/BF00007865/METRICS>

Lutz, V.A., Segura, V., Dogliotti, A.I., Gagliardini, D.A., Bianchi, A.A., Balestrini, C.F., 2010. Primary production in the Argentine Sea during spring estimated by field and satellite models. *J. Plankton Res.* 32, 181–195. <https://doi.org/10.1093/PLANKT/FPB117>

Mackey, M.D., Mackey, D.J., Higgins, H.W., Wright, S.W., 1996. CHEMTAX - A program for estimating class abundances from chemical markers: Application to HPLC measurements of phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 144, 265–283. <https://doi.org/10.3354/MEPS144265>

Manta, G., Speich, S., Barreiro, M., Trinchin, R., de Mello, C., Laxenaire, R., Piola, A.R., 2022. Shelf Water Export at the Brazil-Malvinas Confluence

Evidenced From Combined in situ and Satellite Observations. *Front. Mar. Sci.* 9, 857594. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2022.857594/BIBTEX>

Marrari, M., Piola, A.R., Valla, D., 2017. Variability and 20-year trends in satellite-derived surface chlorophyll concentrations in large marine ecosystems around South and Western central America. *Front. Mar. Sci.* 4, 303758. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2017.00372/BIBTEX>

Martinetto, P., Alemany, D., Botto, F., Mastrangelo, M., Falabella, V., Acha, E., Saraceno, M., 2020. Linking the scientific knowledge on marine frontal systems with ecosystem services. *Ambio* 49(2): 541-556

Matano, R.P., Palma, E.D., Combes, V., 2019. The Burdwood Bank Circulation. *J. Geophys. Res. Ocean.* 124, 6904–6926. <https://doi.org/10.1029/2019JC015001>

Matano, R.P., Palma, E.D., Piola, A.R., 2010. The influence of the Brazil and Malvinas Currents on the Southwestern Atlantic Shelf circulation. *Ocean Sci.* 6, 983–995. <https://doi.org/10.5194/OS-6-983-2010>

Mendes, C.R., Cartaxana, P., Brotas, V., 2007. HPLC determination of phytoplankton and microphytobenthos pigments: Comparing resolution and sensitivity of a C18 and a C8 method. *Limnol. Oceanogr. Methods* 5, 363–370. <https://doi.org/10.4319/LOM.2007.5.363>

Middelburg, J.J., Duarte, C.M., Gattuso, J.P., 2007. Respiration in coastal benthic communities. *Respir. Aquat. Ecosyst.* <https://doi.org/10.1093/ACPROF:OSO/9780198527084.003.0011>

Möller, O.O., Piola, A.R., Freitas, A.C., Campos, E.J.D., 2008. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. *Cont. Shelf Res.* 28, 1607–1624. <https://doi.org/10.1016/J.CSR.2008.03.012>

Moore, J.K., Doney, S.C., Kleypas, J.A., Glover, D.M., Fung, I.Y., 2001. An intermediate complexity marine ecosystem model for the global domain. *Deep.*

Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 49, 403–462. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00108-4)

Morgan, E.J., Lavric, J. V., Arévalo-Martínez, D.L., Bange, H.W., Steinhoff, T., Seifert, T., Heimann, M., 2019. Air-sea fluxes of greenhouse gases and oxygen in the northern Benguela Current region during upwelling events. *Biogeosciences* 16, 4065–4084. <https://doi.org/10.5194/bg-16-4065-2019>

Newton, J. A., Feely, R. A., Jewett, E. B., Williamson, P. & Mathis, J., 2015. Global Ocean Acidification Observing Network (GOA-ON): Requirements and Governance Plan. 2nd. Available from: <https://www.iaea.org/oceanacidification/page.php?page=2200>

Nightingale, P.D., Malin, G., Law, C.S., Watson, A.J., Liss, P.S., Liddicoat, M.I., Boutin, J., Upstill-Goddard, R.C., 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 373–387. <https://doi.org/10.1029/1999GB900091>

Orselli, I.B.M., Kerr, R., Azevedo, J.L.L. d., Galdino, F., Araujo, M., Garcia, C.A.E., 2019. The sea-air CO₂ net fluxes in the South Atlantic Ocean and the role played by Agulhas eddies. *Prog. Oceanogr.* 170, 40–52. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2018.10.006>

Orselli, I.B.M., Kerr, R., Ito, R.G., Tavano, V.M., Mendes, C.R.B., Garcia, C.A.E., 2018. How fast is the Patagonian shelf-break acidifying? *J. Mar. Syst.* 178, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2017.10.007>

Oschlies, A., Brandt, P., Stramma, L., Schmidtko, S., 2018. Drivers and mechanisms of ocean deoxygenation. *Nat. Geosci.* 11, 467–473. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0152-2>

Oschlies, A., Schulz, K.G., Riebesell, U., Schmittner, A., 2008. Simulated 21st century's increase in oceanic suboxia by CO₂-enhanced biotic carbon export. *Global Biogeochem. Cycles* 22. <https://doi.org/10.1029/2007GB003147>

Painter, S.C., Poulton, A.J., Allen, J.T., Pidcock, R., Balch, W.M., 2010. The COPAS'08 expedition to the Patagonian Shelf: Physical and environmental conditions during the 2008 coccolithophore bloom. *Cont. Shelf Res.* 30, 1907–1923. <https://doi.org/10.1016/J.CSR.2010.08.013>

Palma, Elbio D, Matano, Ricardo P, Piola, Alberto R, Palma, E D, Matano, R P, Piola, A R, 2004. A numerical study of the Southwestern Atlantic Shelf circulation: Barotropic response to tidal and wind forcing. *J. Geophys. Res. Ocean.* 109, 8014. <https://doi.org/10.1029/2004JC002315>

Peterson, R.G., Stramma, L., 1991. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Prog. Oceanogr.* 26, 1–73. [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(91\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0079-6611(91)90006-8)

Piñango, A., Kerr, R., Orselli, I.B.M., Carvalho, A. da C.O., Azar, E., Karstensen, J., Garcia, C.A.E., 2022. Ocean Acidification and Long-Term Changes in the Carbonate System Properties of the South Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 36. <https://doi.org/10.1029/2021GB007196>

Piola, A.R., Martínez Avellaneda, N., Guerrero, R.A., Jardón, F.P., Palma, E.D., Romero, S.I., 2010. Malvinas-slope water intrusions on the northern Patagonia continental shelf. *Ocean Sci.* 6, 345–359. <https://doi.org/10.5194/OS-6-345-2010>

Piola, A.R., Palma, E.D., Bianchi, A.A., Castro, B.M., Dottori, M., Guerrero, R.A., Marrari, M., Matano, R.P., Möller, O.O., Saraceno, M., 2018. Physical oceanography of the SW Atlantic shelf: A review. *Plankt. Ecol. Southwest. Atl. From Subtrop. to Subantarctic Realm* 37–56. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77869-3_2

Podestá, G.P., 1990. Migratory pattern of Argentine Hake *Merluccius hubbsi* and oceanic processes in the Southwestern Atlantic Ocean. *Fisheries Bulletin* 88. 1, 167–177

Pörtner, H.O., *et al.*, 2022. Climate change 2022: Impacts, adaptation, and vulnerability. In: Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press.

Possenti, L., Humphreys, M.P., Bakker, D.C.E., Cobas-García, M., Fernand, L., Lee, G.A., Pallottino, F., Loucaides, S., Mowlem, M.C., Kaiser, J., 2021. Air-Sea Gas Fluxes and Remineralization From a Novel Combination of pH and O₂ Sensors on a Glider. *Front. Mar. Sci.* 8, 1–19. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.696772>

Poulton, A.J., Painter, S.C., Young, J.R., Bates, N.R., Bowler, B., Drapeau, D., Lyczskowski, E., Balch, W.M., 2013. The 2008 *Emiliana huxleyi* bloom along the Patagonian Shelf: Ecology, biogeochemistry, and cellular calcification. *Global Biogeochem. Cycles* 27, 1023–1033. <https://doi.org/10.1002/2013GB004641>

Stanley, R.H., Jenkins, W.J., Lott III, D.E., Doney, S.C., 2009. Noble gas constraints on air-sea gas exchange and bubble fluxes. *J. Geophys. Res.* 114, 11020. <https://doi.org/10.1029/2009JC005396>

Resplandy, L., Séférian, R., Bopp, L., 2015. Natural variability of CO₂ and O₂ fluxes: What can we learn from centuries-long climate models simulations? *J. Geophys. Res. Ocean.* 120, 384–404. <https://doi.org/10.1002/2014JC010463>

Rhein, M.S.R., Rintoul, S., Aoki, E., Campos, D., Chambers, R.A., Feely, S., Gulev, G.C., Johnson, S.A., Josey, A., Kostianoy, C., Mauritzen, D., Roemmich, L.D., Talley, and Wang, F. 2013. Observations: Ocean, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and Midgley, P. M. doi:10.5281/zenodo.820853

Riebesell, U., Rtzinger, A.K., Oeschies, A., 2009. Sensitivities of marine carbon fluxes to ocean change. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 20602–20609. <https://doi.org/10.1073/PNAS.0813291106>

Rivas, A.L., Dogliotti, A.I., Gagliardini, D.A., 2006. Seasonal variability in satellite-measured surface chlorophyll in the Patagonian Shelf. *Cont. Shelf Res.* 26, 703–720. <https://doi.org/10.1016/J.CSR.2006.01.013>

Romero, S.I., Piola, A.R., Charo, M., Eiras Garcia, C.A., 2006. Chlorophyll-a variability off Patagonia based on SeaWiFS data. *J. Geophys. Res. Ocean.* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JC003244>

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 Biogeochem. Cycles* 33, 1693–1714. <https://doi.org/10.1029/2019GB006239>

Roobaert, A., Regnier, P., Landschützer, P., Laruelle, G.G., 2024a. A novel sea surface pCO₂-product for the global coastal ocean resolving trends over 1982–2020. *Earth Syst. Sci. Data* 16, 421–441. <https://doi.org/10.5194/ESSD-16-421-2024>

Roobaert, A., Resplandy, L., Laruelle, G.G., Liao, E., Regnier, P., 2024b. Unraveling the Physical and Biological Controls of the Global Coastal CO₂ Sink. *Global Biogeochem. Cycles* 38, e2023GB007799. <https://doi.org/10.1029/2023GB007799>

Rost, B., Riebesell, U., 2004. Coccolithophores and the biological pump: responses to environmental changes. *Coccolithophores* 99–125. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_5

Sabatini, M.E., Akselman, R., Reta, R., Negri, R.M., Lutz, V.A., Silva, R.I., Segura, V., Gil, M.N., Santinelli, N.H., Sastre, A. V., Daponte, M.C., Antaccli, J.C., 2012. Spring plankton communities in the southern Patagonian shelf:

Hydrography, mesozooplankton patterns and trophic relationships. *J. Mar. Syst.* 94, 33–51. <https://doi.org/10.1016/J.JMARSYS.2011.10.007>

Santos, G.C., Kerr, R., Azevedo, J.L.L., Mendes, C.R.B., da Cunha, L.C., 2016. Influence of Antarctic Intermediate Water on the deoxygenation of the Atlantic Ocean. *Dyn. Atmos. Ocean.* 76, 72–82. <https://doi.org/10.1016/J.DYNATMOCE.2016.09.002>

Saraceno, M., Provost, C., Piola, A.R., Bava, J., Gagliardini, A., 2004. Brazil Malvinas Frontal System as seen from 9 years of advanced very high resolution radiometer data. *J. Geophys. Res. Ocean.* 109. <https://doi.org/10.1029/2003JC002127>

Sarkar, A., Mishra, R., Bhaskar, P. V., Anilkumar, N., Sabu, P., Soares, M., 2021. Potential Role of Major Phytoplankton Communities on pCO₂ Modulation in the Indian Sector of Southern Ocean. *Thalassas* 37, 531–548. <https://doi.org/10.1007/S41208-021-00323-2>

Sarthou, G., Timmermans, K.R., Blain, S., Tréguer, P., 2005. Growth physiology and fate of diatoms in the ocean: a review. *J. Sea Res.* 53, 25–42. <https://doi.org/10.1016/J.SEARES.2004.01.007>

Schloss, I.R., Ferreyra, G.A., Ferrario, M.E., Almandoz, G.O., Codina, R., Bianchi, A.A., Balestrini, C.F., Ochoa, H.A., Pino, D.R., Poisson, A., 2007. Role of plankton communities in sea-air variations in pCO₂ in the SW Atlantic Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 332, 93–106. <https://doi.org/10.3354/meps332093>

Segura, V., Lutz, V.A., Dogliotti, A., Silva, R.I., Negri, R.M., Akselman, R., Benavides, H., 2013. Phytoplankton types and primary production in the Argentine Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 491, 15–31. <https://doi.org/10.3354/MEPS10461>

Signorini, S.R., Garcia, V.M.T., Piola, A.R., Garcia, C.A.E., Mata, M.M., McClain, C.R., 2006. Seasonal and interannual variability of calcite in the vicinity of the

Patagonian shelf break (38°S-52°S). *Geophys. Res. Lett.* 33.
<https://doi.org/10.1029/2006GL026592>

Smith, H.E.K., Poulton, A.J., Garley, R., Hopkins, J., Lubelczyk, L.C., Drapeau, D.T., Rauschenberg, S., Twining, B.S., Bates, N.R., Balch, W.M., 2017. The influence of environmental variability on the biogeography of coccolithophores and diatoms in the Great Calcite Belt. *Biogeosciences* 14, 4905–4925.
<https://doi.org/10.5194/BG-14-4905-2017>

Sournia, A., 1978. *Phytoplankton Manual*. UNESCO, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Sabine, C., Olafsson, J., Nojiri, Y., 2002. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 1601–1622. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6)

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C.E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., de Baar, H.J.W., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 554–577.
<https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2008.12.009>

Taylor, K.E., Stouffer, R.J., Meehl, G.A., 2012. An Overview of CMIP5 and the Experiment Design. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 93, 485–498.
<https://doi.org/10.1175/BAMS-D-11-00094.1>

Thorpe, S. A., 1982. On the clouds of bubbles formed by breaking wind-waves in deep water, and their role in air-sea gas transfer. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 304, 155–210. doi:10.1098/rsta.1982.0011

Ulses, C., Estournel, C., Fourier, M., Coppola, L., Kessouri, F., Lefèvre, D., Marsaleix, P., 2021. Oxygen budget of the north-western Mediterranean deep-convection region. *Biogeosciences* 18, 937–960. <https://doi.org/10.5194/bg-18-937-2021>

Utermöhl, H., 1958. Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton. *Methodik Mitt Int Ver Limnol.* 9, 1–38

Valiadi, M., Painter, S.C., Allen, J.T., Balch, W.M., Iglesias-Rodriguez, M.D., 2014. Molecular Detection of Bioluminescent Dinoflagellates in Surface Waters of the Patagonian Shelf during Early Austral Summer 2008. *PLoS One* 9, e98849. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0098849>

Wanninkhof, R., 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnol. Oceanogr. Methods* 12, 351–362. <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>

Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res. Ocean.* 97, 7373–7382. <https://doi.org/10.1029/92JC00188>

Wanninkhof, R., McGillis, W.R., 1999. A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophys. Res. Lett.* 26, 1889–1892. <https://doi.org/10.1029/1999GL900363>

Wanninkhof, R., Pierrot, D., Sullivan, K., Mears, P., Barbero, L., 2022. Comparison of discrete and underway CO₂ measurements: Inferences on the temperature dependence of the fugacity of CO₂ in seawater. *Mar. Chem.* 247. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104178>

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

Weiss, R.F., Price, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8, 347–359. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9)

Woolf, D.K., 1997. Bubbles and their role in gas exchange. *Sea Surf. Glob. Chang.* 173–206. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511525025.007>

Woolf, D.K., Thorpe, S.A., 1991. Bubbles and the air-sea exchange of gases in near-saturation conditions. *J. Mar. Res.* 49, 435–466. <https://doi.org/10.1357/002224091784995765>

Wright, S.W., Ishikawa, A., Marchant, H.J., Davidson, A.T., Van Den Enden, R.L., Nash, G. V., 2009. Composition and significance of picophytoplankton in Antarctic waters. *Polar Biol.* 32, 797–808. <https://doi.org/10.1007/S00300-009-0582-9>

Zapata, M., Rodríguez, F., Garrido, J.L., 2000. Separation of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton: a new HPLC method using a reversed phase C8 column and pyridine-containing mobile phases. *Marine Ecology Progress Series* 195, 29–45. <https://doi.org/10.3354/MEPS195029>

Zhang, S., Rutgersson, A., Philipson, P., Wallin, M.B., 2021. Remote Sensing Supported Sea Surface pCO₂ Estimation and Variable Analysis in the Baltic Sea. *Remote Sens.* 2021, Vol. 13, Page 259 13, 259. <https://doi.org/10.3390/RS13020259>

APÊNDICE I

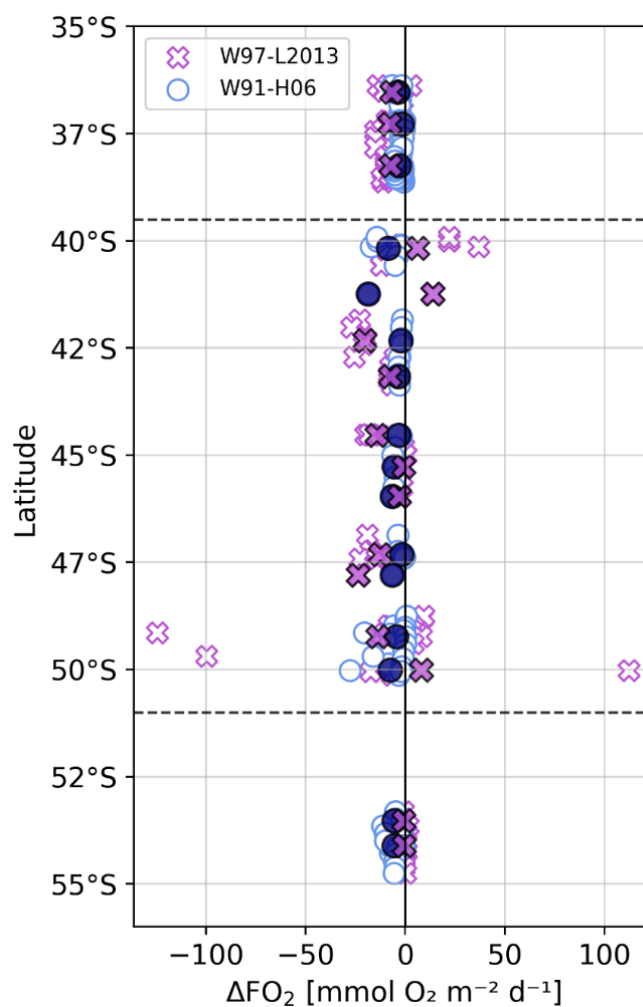


Figure S1. Difference in estimated values between the parameterizations proposed by Woolf (1997) and Liang *et al.* (2013) (purple 'x') and Woolf and Thorpe (1991) and Ho *et al.* (2006) (blue points). Filled symbols denote the mean of the fluxes calculated for each 3° latitude bin. Dashed black lines delineate the boundaries between the Northern (36°-39.5°S), Central (39.5°-51°S), and Southern Zones (>51°).

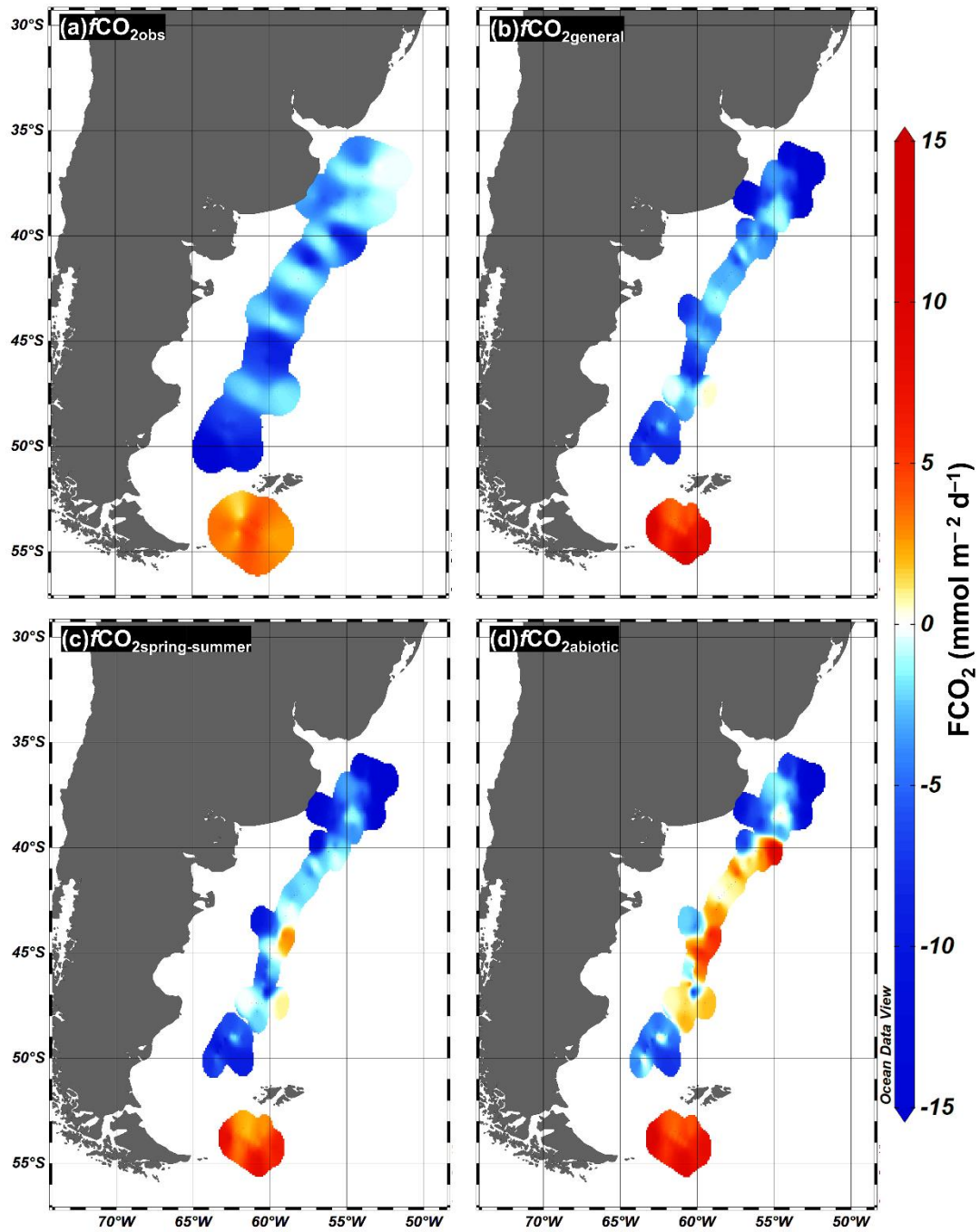


Figure S2. Spatial distribution of net sea–air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻² d⁻¹) in the study region relative to the sea surface CO₂ fugacity ($f\text{CO}_{2}$; a) observed and calculated with the (b) general, (c) spring-summer, and (d) abiotic algorithms.

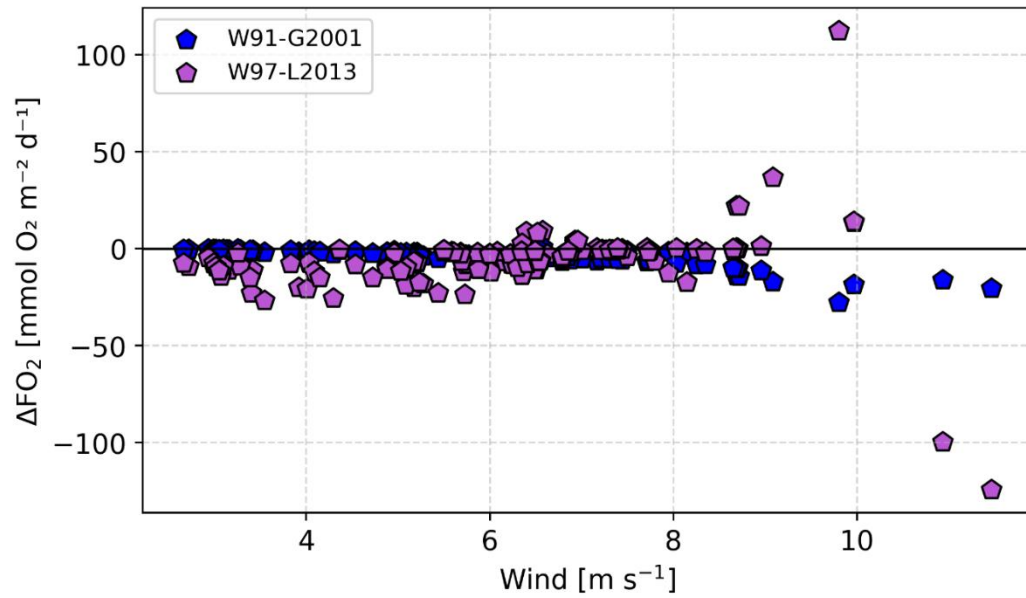


Figure S3. Difference in the estimated net sea–air O_2 flux (ΔFO_2 ; $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$) between the parameterizations of (i) Woolf (1997) and Liang *et al.* (2013) (purple); and Woolf and Thorpe (1991) and Ho *et al.* (2006) (blue), on the y-axis, by wind variability ($m\ s^{-1}$) on the x-axis.

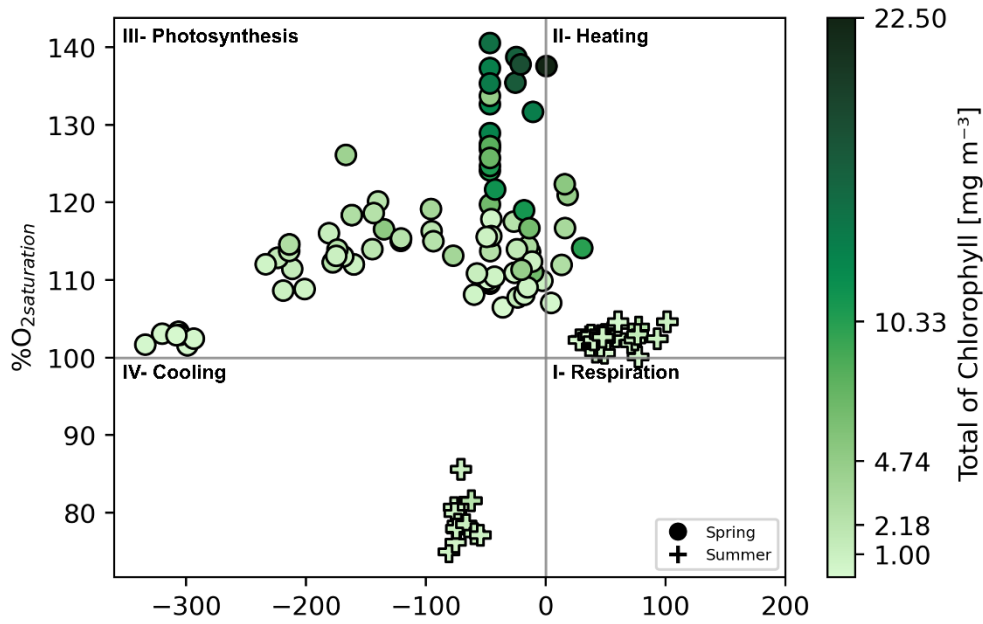


Figure S4. Diagrams of ΔfCO_2 vs % of O_2 saturation for the Patagonian continental shelf during spring and summer, using fCO_2 data modeled from the general algorithm. The horizontal and vertical lines represent the 100% saturation level of O_2 and ΔfCO_2 equal to 0, respectively. These lines divide the graphs into 4 quadrants: I, II, III, and IV.

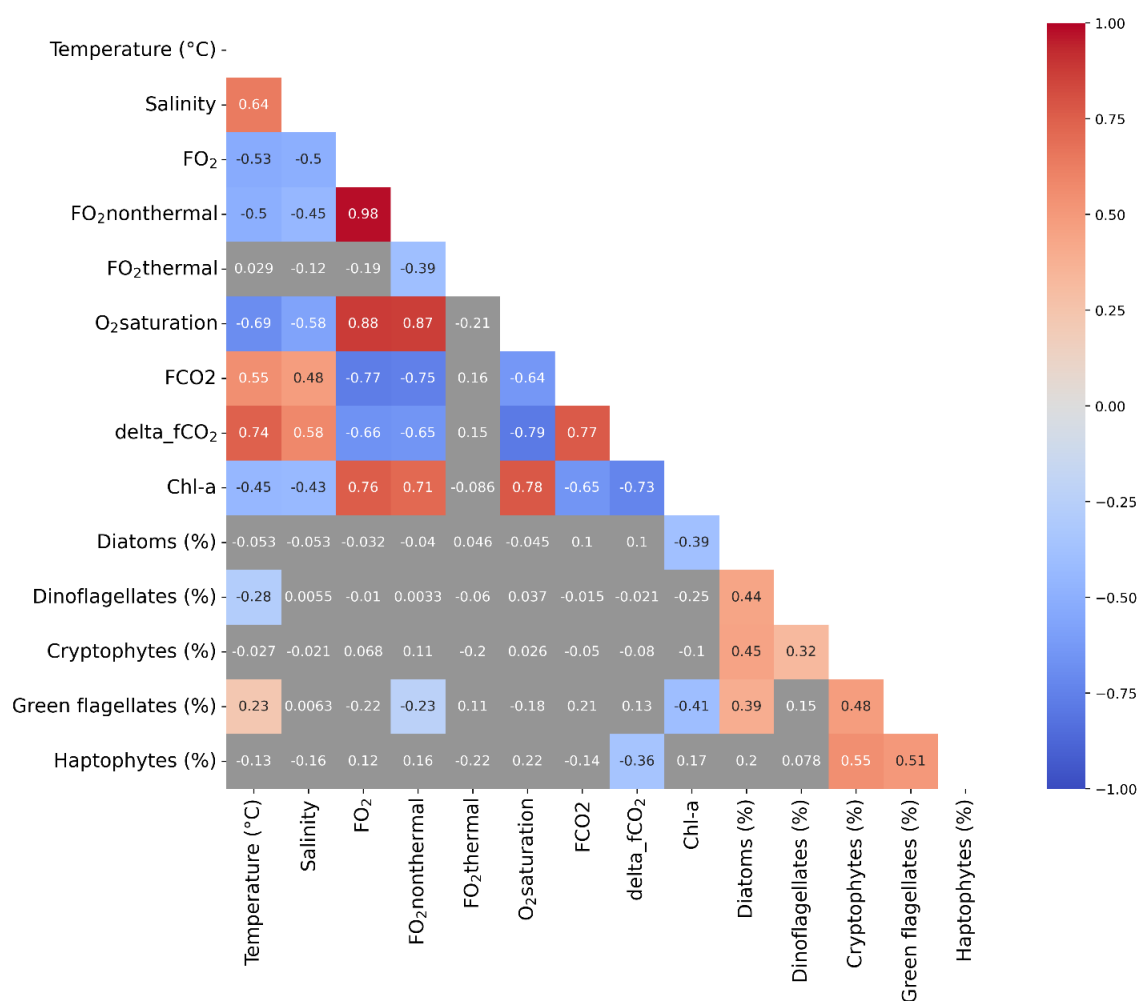


Figure S5. Correlation matrix diagram for Northern zone using the physical-chemical parameters: sea surface temperature (SST, °C), sea surface salinity (SSS), net sea–air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻² d⁻¹), difference in fCO₂ between ocean and atmosphere (ΔfCO₂; μatm), net sea–air O₂ flux (FO₂; mmol m⁻² d⁻¹), nonthermal effects (FO₂^{nonthermal}) and thermal effects (FO₂^{thermal}) on seawater O₂ fluxes, total chlorophyll a (Chl-a - mg m⁻³), and relative contribution of phytoplankton groups (diatoms, dinoflagellates, haptophytes, cyanobacteria, green flagellates, and cryptophytes) to total Chl-a (%). Warm colors indicate a positive correlation, cool colors indicate a negative correlation, and gray values indicate non-significant correlation ($p > 0.05$).

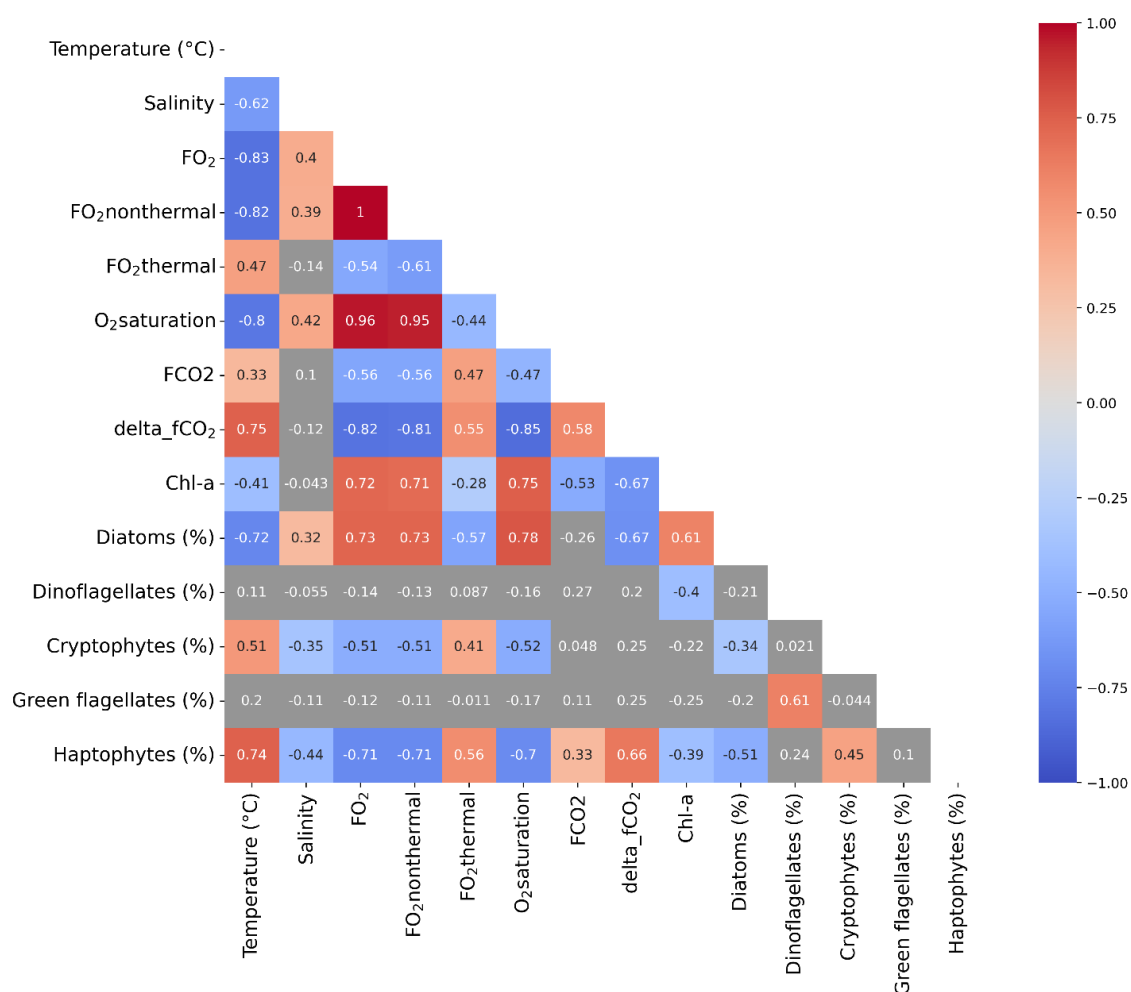


Figure S6. Correlation matrix diagram for Central zone using the physical-chemical parameters: sea surface temperature (SST, °C), sea surface salinity (SSS), net sea–air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻² d⁻¹), difference in fCO₂ between ocean and atmosphere (ΔfCO₂; μatm), net sea–air O₂ flux (FO₂; mmol m⁻² d⁻¹), nonthermal effects (FO₂^{nonthermal}) and thermal effects (FO₂^{thermal}) on seawater O₂ fluxes, total chlorophyll a (Chl-a - mg m⁻³), and relative contribution of phytoplankton groups (diatoms, dinoflagellates, haptophytes, cyanobacteria, green flagellates, and cryptophytes) to total Chl-a (%). Warm colors indicate a positive correlation, cool colors indicate a negative correlation, and gray values indicate non-significant correlation ($p > 0.05$).

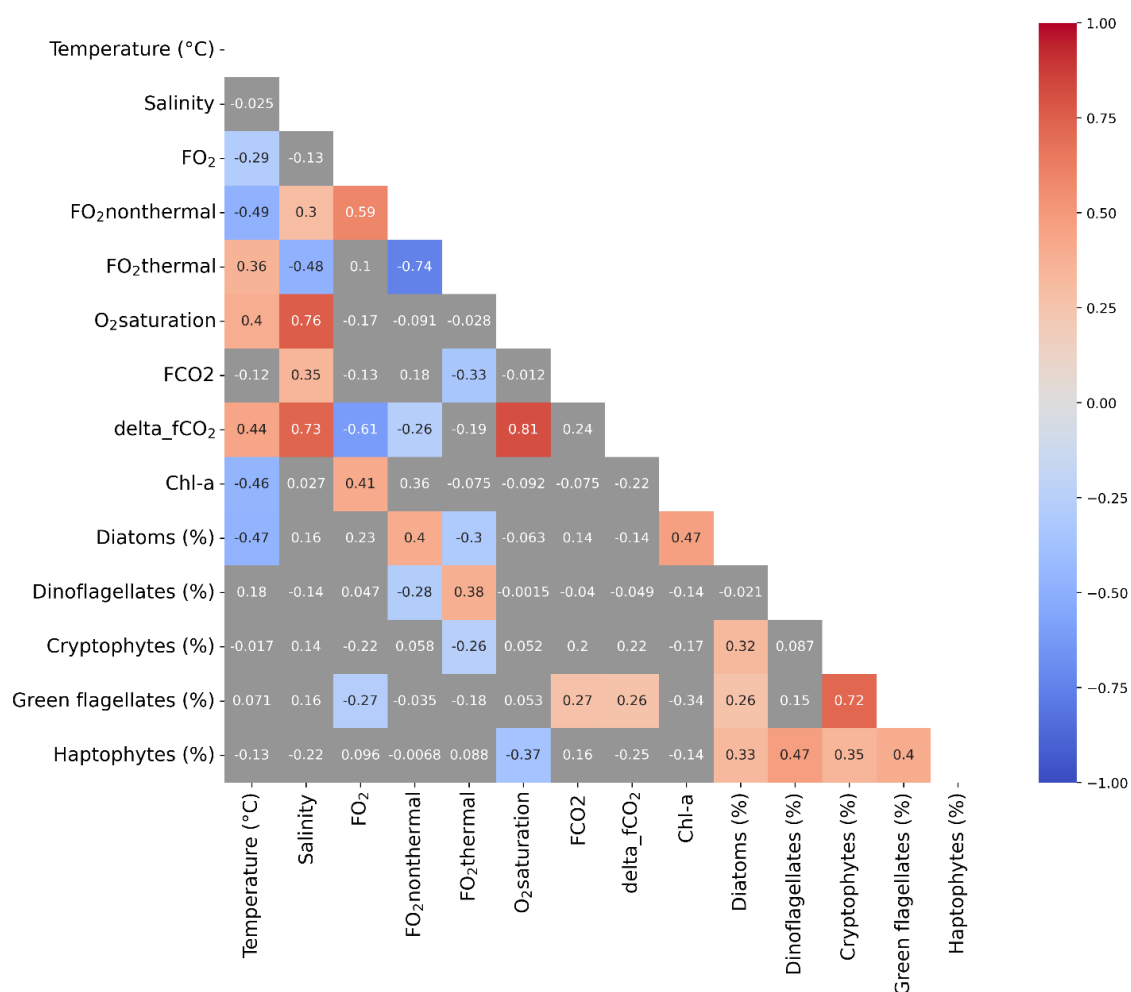


Figure S7. Correlation matrix diagram for Southern zone using the physical-chemical parameters: sea surface temperature (SST, °C), sea surface salinity (SSS), net sea–air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻² d⁻¹), difference in fCO₂ between ocean and atmosphere (ΔfCO₂; μatm), net sea–air O₂ flux (FO₂; mmol m⁻² d⁻¹), nonthermal effects (FO₂^{nonthermal}) and thermal effects (FO₂^{thermal}) on seawater O₂ fluxes, total chlorophyll a (Chl-a - mg m⁻³), and relative contribution of phytoplankton groups (diatoms, dinoflagellates, haptophytes, cyanobacteria, green flagellates, and cryptophytes) to total Chl-a (%). Warm colors indicate a positive correlation, cool colors indicate a negative correlation, and gray values indicate non-significant correlation ($p > 0.05$).

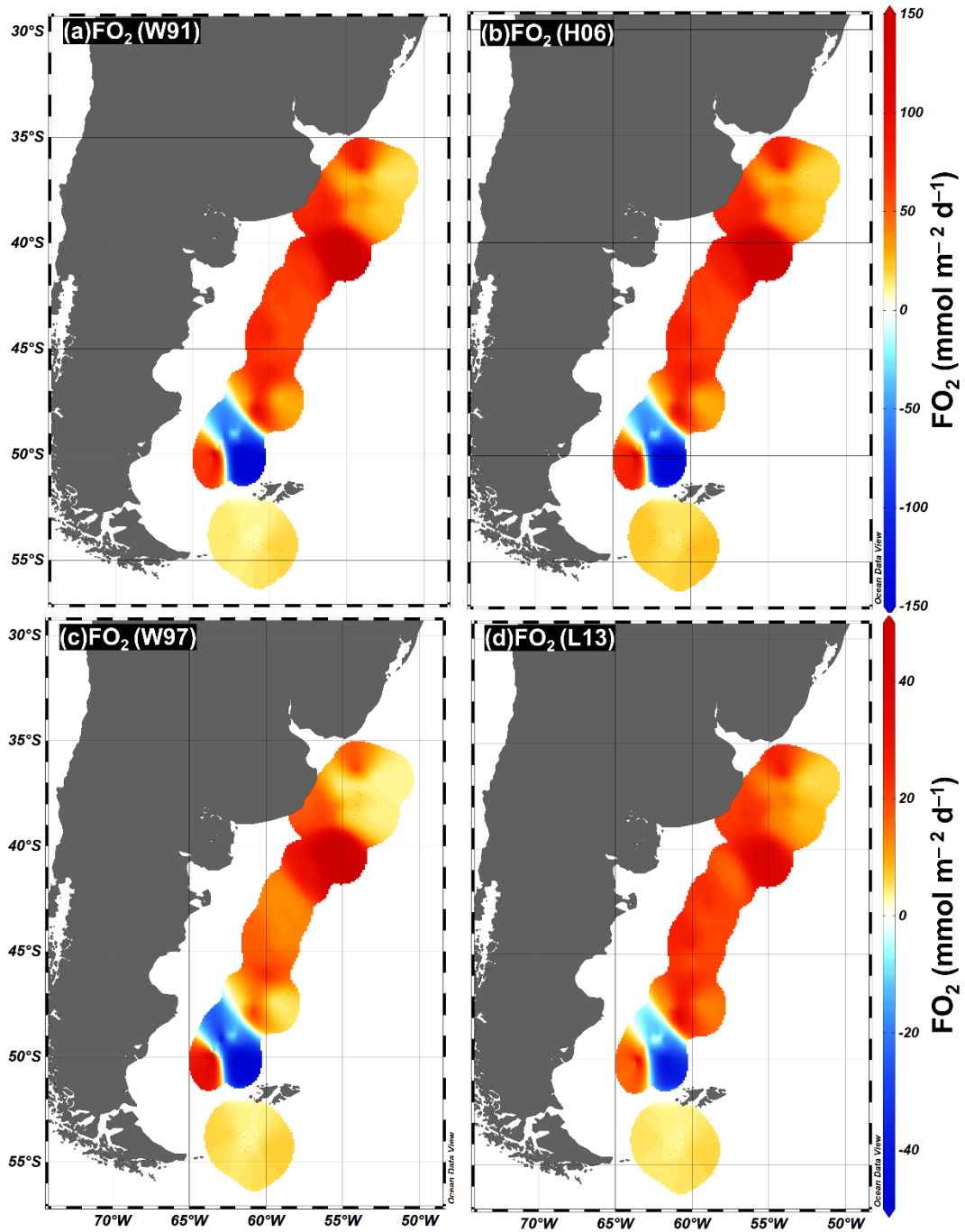


Figure S8. Spatial distribution of net sea-air O₂ flux (FO₂; mmol m⁻² d⁻¹) in the study region calculated applying four different parameterizations of gas transfer velocity proposed by: (a) Woolf and Thorpe, 1991(W91), (b) Ho *et al.* 2006 (H06), (c) Woolf, 199 (W97) and (d) Liang *et al.* 2013(L13).