

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Instituto de Oceanografia

Programa de Pós-Graduação em Oceanologia

**DINÂMICA DE CO₂ EM UM VÓRTICE
ESTACIONÁRIO ANTICICLÔNICO NO
NORTE DA PENÍNSULA ANTÁRTICA**

BRENDON YURI DAMINI

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.

Coorientador: Dr. TIAGO S. DOTTO

University of East Anglia (UEA), United Kingdom.

Rio Grande, RS, Brasil

Setembro 2022

DINÂMICA DE CO₂ EM UM VÓRTICE ESTACIONÁRIO ANTICICLÔNICO NO NORTE DA PENÍNSULA ANTÁRTICA

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

por

BRENDON YURI DAMINI

Rio Grande, RS, Brasil

Setembro 2022

© 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.

“O universo é como um piano, sabemos do belo som que ele pode produzir, mas sem o estudo nunca poderíamos reproduzir uma só nota dele” Schwarza

Damini, Brendon

Título da Dissertação ou Tese./ Brendon Yuri Damini. – Rio Grande: FURG, 2022.

Número de páginas p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande. Mestrado em Oceanologia. Área de Concentração: Física dos Oceanos e Clima; Biogeoquímica

1. Oceano Austral. 2. Fluxos líquidos de CO₂. 3. Vórtices. I. Dinâmica de CO₂ em um vórtice estacionário anticiclônico no norte da Península Antártica.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA - IO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOLOGIA



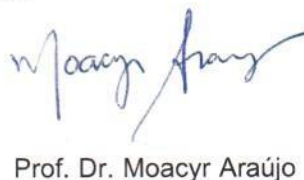
E-mail: ccpofgg@furg.br – home-page: www.ppggo.furg.br


ATA ESPECIAL DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO 02/2022

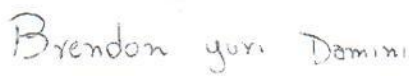
Às 14 horas do dia vinte e nove de setembro do ano de dois mil e vinte e dois, por Vídeo Conferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Dissertação de **MESTRADO** intitulada: “**Dinâmica de CO₂ em um vórtice estacionário anticiclônico no norte da Península Antártica**”, do **Acad. Brendon Yuri Damini**. A Comissão Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Rodrigo Kerr (Orientador – IO/FURG), Dr. Tiago Segabinazzi Dotto (Coorientador - UEA/Reino Unido), Prof. Dr. José Luiz Lima de Azevedo (IO-FURG), Prof. Dr. Moacyr Araújo (UFPE) e Prof. Dr. Carlos Rafael Borges Mendes (IO-FURG). Dando início à reunião, o Presidente da sessão, Prof. Dr. Rodrigo Kerr, agradeceu a presença de todos, e fez a apresentação da Comissão Examinadora, informando a ausência do Dr. Tiago Dotto, por motivos particulares. Logo após, esclareceu que o Candidato teria de 45 a 60 min para explanação do tema, e cada membro da Comissão Examinadora, um tempo máximo de 30 min para perguntas. Além disso, o Dr. Tiago Dotto encaminhou seu parecer de avaliação da Dissertação, que será lido pelo Presidente. A seguir, passou à palavra ao Candidato, que apresentou o tema e respondeu às perguntas formuladas. Após ampla explanação, a Comissão Examinadora reuniu-se em reservado para discussão do conceito a ser atribuído ao Candidato. Foi estabelecido que as sugestões de todos os membros da Comissão Examinadora, que seguem em pareceres em anexo, foram aceitas pelo Orientador/Candidato para incorporação na versão final da Dissertação. Finalmente, a Comissão Examinadora considerou o candidato APROVADO por unanimidade. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ATA, que após lida e aprovada, será assinada pelos membros presentes da Comissão Examinadora, pelo Candidato e pelo Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Oceanologia (PPGO).

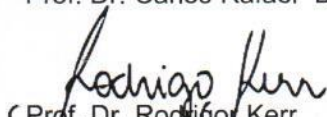

Prof. Dr. José Luiz Lima de Azevedo


Prof. Dr. Rodrigo Kerr
Presidente


Prof. Dr. Moacyr Araújo


Prof. Dr. Carlos Rafael Borges Mendes


Acad. Brendon Yuri Damini


Prof. Dr. Rodrigo Kerr
Coordenador do PPGO

Índice

Agradecimentos	viii
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Acrônimos e Abreviações	xvi
Prefácio	xviii
Capítulo I: Introdução.....	1
1.1. O comportamento do CO ₂ nos oceanos.....	2
1.2. O papel do fitoplâncton na bomba de carbono orgânico	5
1.3. Parâmetros do sistema carbonato na água do mar	6
1.4. Fatores que modulam a variabilidade dos fluxos líquidos de CO ₂	7
1.5. Relação entre feições de mesoescala e CO ₂	9
1.6. A formação de vórtices devido ao cisalhamento causado por elevações topográficas.....	12
Capítulo II: Área de estudo	18
2.1. Características gerais e circulação superficial da região.....	20
Objetivos	23
Capítulo III: Material e Métodos	24
3.1. Parâmetros Físico-químicos e identificação do vórtice	25

3.2. Análise dos parâmetros do sistema carbonato	26
3.2.1. <i>Determinação do Alk e DIC</i>	26
3.2.2. <i>Determinação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos.....</i>	27
3.2.3. <i>Determinação do pCO_2^{mar} e pCO_2^{atm}</i>	27
3.2.4. <i>Cálculo dos fluxos líquidos de CO_2</i>	29
3.2.5. <i>Cálculo das contribuições relativas aos processos que modulam da variabilidade da pCO_2^{mar} no vórtice</i>	31
3.3. Composição da comunidade fitoplanctônica	32
3.4. Análises Estatísticas.....	34
3.5. Fluxograma da metodologia aplicada.....	35
Capítulo IV: Processos moduladores da dinâmica do CO_2 em um vórtice estacionário.....	38
4.1. Abstract.....	41
4.2. Graphical abstract.....	42
4.3. Introduction	42
4.4. Data and Methods	45
4.4.1. <i>Oceanographic environment, station sampling, and eddy identification</i>	45
4.4.2. <i>Measurements of marine chemistry properties</i>	48
4.4.3. <i>Measurements of phytoplankton pigments.....</i>	48
4.4.4. <i>Sea surface CO_2 partial pressure and sea-air CO_2 fluxes.</i>	50
4.4.5. <i>Drivers controlling pCO_2^{SW}</i>	52
4.5. Results	54
4.5.1. <i>Physical and biogeochemical characterization of the stationary ASFb eddy.....</i>	54

4.5.2. <i>Spatial variability of phytoplankton groups across the stationary ASFb eddy</i>	59
4.5.3. <i>Spatial variability of drivers of $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ across the stationary ASFb eddy</i>	62
4.6. Discussion	65
4.7. Concluding remarks	72
Capítulo V: Síntese da Discussão e Conclusões	74
5.1. Perspectivas e recomendações para trabalhos futuros	78
Capítulo VI: Referências Bibliográficas	80

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais e minha irmã, pelo incentivo, amor, conversas e conselhos. Muito obrigado, amo vocês. E, um agradecimento mais que especial para o Gohazinho, meu cãopaneiro. Amo vocês!!!

A minha companheira de todas as horas, a Luísa, que esteve presente em todos os momentos loucos dessa montanha-russa chamada Dissertação. Obrigado por tudo linda <3

Ao meu amigo José de Souza (Zé). Com certeza esse trabalho não teria tomado os rumos que tomou sem teu apoio. Muito obrigado de coração.

Aos amigos de Junqueirópolis-SP, meus amigos de longa data, em especial ao CHINA, que também esteve comigo em todo esse período louco do mestrado. Na busca do MMR perdido hahahhahaha

Ao Raulzinho por toda ajuda, apoio e contribuições científicas no processo de confecção do artigo.

Agradecer ao meu orientador, Rodrigo, por toda sua atenção e disposição para esclarecer as minhas dúvidas. Além de todas as oportunidades que me proporcionou durante esses 5 anos de laboratório. Obrigado por tudo!!!!

Ao meu coorientador, Tiago, por todo o auxílio com scripts de programação (minha entrada e meu entendimento no mundo do MATLAB), por sempre estar sempre disposto a responder as minhas perguntas. Além das ótimas sugestões para a melhoria deste trabalho. Com certeza meu amadurecimento acadêmico é atribuído a sua mentoria desde o período da graduação. Bem, muito obrigado.

Ainda no clima de agradecer ao povo do laboratório. UM OBRIGADO para todos do LEOC e para toda a equipe do CARBON Team!!

A Iole e ao professor ZL por todo o auxílio no entendimento e funcionamento dos vórtices.

Agradecer também ao Fujita por todo o auxílio no laboratório.

Aquele agradecimento especial ao Juan Camilo e Lucas, grandes amigos e mentores nessa minha jornada acadêmica.

A todos os professores do PPGO pelos ensinamentos e conhecimentos passados durante esse período do mestrado.

Ao Andrei, companheiro de moradia desde o período de 2016.

Ao apoio financeiro recebido durante meus estudos através das bolsas do CNPQ, CAPES e INCT da Criosfera.

Aos membros da banca José Luiz de Azevedo (ZL), Moacyr Araujo e ao Carlos Rafael Mendes por aceitarem o convite.

Resumo

O oceano Austral é uma região chave para entender os fatores ambientais que regulam as trocas de dióxido de carbono (CO₂) na interface oceano-atmosfera. Estas trocas podem ser influenciadas por estruturas de mesoescala presentes nos oceanos (e.g., meandros, vórtices e outras feições responsáveis pela dissipação de energia). Com o objetivo de ter uma melhor compreensão da dinâmica do CO₂ na interface oceano-atmosfera no norte da Península Antártica, investigamos um vórtice estacionário anticiclônico localizado ao sul da ilha Clarence, na bacia leste do estreito de Bransfield. Dados físicos, químicos, biológicos e de sensoriamento remoto foram obtidos na região em fevereiro de 2020 (final do verão austral). Com isso, o vórtice mostrou ser um grande corpo de água com um núcleo frio (0,31 °C), salgado (34,38), alta concentração de carbono inorgânico dissolvido (2247 μmol kg⁻¹) e desoxigenado (337 μmol kg⁻¹). Além disso, o núcleo do vórtice retém uma mistura de águas superficiais locais e Água Profunda Circumpolar modificada advectadas pela corrente de Bransfield com águas derivadas da Água Profunda Circumpolar provenientes do mar de Weddell (i.e., Água Cálida Profunda). Outrossim, o vórtice aqui amostrado atua como uma estrutura de liberação de CO₂ para a atmosfera e emite ~1,50 mmol m⁻² d⁻¹. Este comportamento é devido ao aumento do carbono inorgânico dissolvido em seu interior, cuja concentração é modulada pela (i) ressurgência de águas intermediárias ricas em CO₂, (ii) pela baixa produtividade primária dentro do vórtice, a qual está associada a pequenas células fitoplanctônicas, como criptófitas e flagelados verdes, e por (iii) processos de respiração causados por organismos heterotróficos (i.e., comunidade zooplanctônica). Os resultados reportados nesse estudo são fundamentais para levantar novos *insights* para uma melhor compreensão do comportamento dessas feições de mesoescala, e como estas estruturas influenciam as trocas de CO₂ oceano-atmosfera.

Palavras-Chave: oceano Austral, norte da Península Antártica, vórtices e interação oceano-atmosfera, fluxo líquido de CO₂, fitoplâncton.

Abstract

Antarctica Slope Front bifurcation eddy: a stationary feature controlling the CO₂ dynamics in the northern Antarctic Peninsula

The Southern Ocean is a key region to analyze the environmental drivers that regulate the sea–air CO₂ fluxes. These fluxes are influenced by several mesoscale structures, such as meanders, eddies and other mechanisms responsible for energy dissipation. Aiming to better understand the sea-air CO₂ dynamics in the northern Antarctica Peninsula, we investigate an anticyclonic stationary eddy located at the south of Clarence Island, in the eastern basin of the Bransfield Strait. Physical, chemical and biological data are sampled in the region, added with remote sensing measurements, during late summer conditions in February 2020. The eddy's core consisted of cold (0.31 °C), salty (34.38) waters, carbon-rich (2247 μmol kg⁻¹), and O₂ depletion (337 μmol kg⁻¹). The eddy core retains a mixture of local surface waters with waters derived from the Circumpolar Deep Water (i.e., Warm Deep Water from the Weddell Sea and modified Circumpolar Deep Water from the Bransfield Strait). The eddy sampled here acts as a CO₂ outgassing structure and reaches a CO₂ emission to the atmosphere of ~1.50 mmol m⁻² d⁻¹ in the eddy's core, mostly due to enhanced dissolved inorganic carbon (DIC). The results suggest that variations of the DIC in the eddy's core are modulated by (i) the entrainment of CO₂–rich intermediate waters, (ii) the low primary productivity, associated with small phytoplankton cells such as cryptophytes and green flagellates, and (iii) respiration processes caused by heterotrophic organisms (i.e., zooplankton community). By providing a comprehensive view of these stationary eddy's physical and biochemical properties, our results are key to adding new insights into a better understanding of the behavior of mesoscale features influencing the sea-air CO₂ exchanges.

Keywords: Southern Ocean, Northern Antarctica Peninsula, eddies and sea-air interactions, CO₂ fluxes, phytoplankton.

Lista de Figuras

- Figura 1:** Registro completo das concentrações de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera no observatório de Mau na Loa (curva de Keeling). Fonte: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>..... 2
- Figura 2:** Figura esquemática apresentando as reações que ocorrem quando o dióxido de carbono (CO_2) é dissolvido na água do mar. Quando o CO_2 é absorvido pelos oceanos, este é dissolvido na água do mar, assim formando o ácido carbônico (H_2CO_3), que é instável e libera íons de hidrogênio (H^+), deixando íons de bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Assim, pode-se observar que quanto mais CO_2 dissolvido na água do mar, maior será a presença HCO_3^- e, conseqüentemente maior a concentração de H^+ na água do mar. Essa reação é reversível, ou seja, quanto mais H^+ na água do mar, mais intensa/rápida será a transformação de CO_3^{2-} em HCO_3^- . A atividade biológica também influencia nessas reações químicas do CO_2 na água do mar. 4
- Figura 3:** Figura esquemática da transferência de CO_2 na interface oceano-atmosfera. A captação pelos oceanos é dividida nas bombas biológica e físicas. A figura foi criada com base em Denman et al. [2007]. 5
- Figura 4:** Figura esquemática da classificação do tipo de vórtices quanto ao seu sentido de rotação de acordo com cada Hemisfério..... 10
- Figura 5:** Figura esquemática da estrutura vertical de vórtices ciclônicos (esquerda) e anticiclônicos (direta) no Hemisfério Sul. As setas em vermelho representam a advecção de águas na coluna d'água, ou seja, representando uma ressurgência (esquerda) e uma subsidência (direita). 10
- Figura 6:** Representação esquemática das células de circulação anticiclônicas e verticais sobre o monte submarino no Hemisfério Sul. Fonte: Adaptado de Pitcher et al. [2008]. 12
- Figura 7:** Representação esquemática indução de vorticidade devida às alterações em f e na espessura da coluna d'água, ou seja, figura mostra os fatores que afetam as duas formas as duas formas de vorticidade e a altura da coluna d'água, onde **(a)** representa as modificações nas latitudes (f) sentidas por um escoamento de um fluido, enquanto **(b)** representa as modificações na profundidade (H) sentidas por um escoamento de um fluido, levando em consideração a mesma latitude no Hemisfério Sul. A vorticidade relativa é representada por ζ na figura. As setas em vermelho representam o aumento ou a redução de determinado parâmetro, as setas em azul representam o sentido de rotação adquirida pelo escoamento de um fluido, e as setas em roxo no painel **(a)** representam o sentido do deslocamento (i.e., movimento para o Hemisfério Norte ou para o Hemisfério Sul) do escoamento de um fluido..... 14
- Figura 8:** Representação esquemática do estiramento e compressão de um fluido ao passar por um monte submarino no Hemisfério Sul. A altura da coluna d'água é representada por H e as setas em vermelho representam o fluxo da corrente. O painel **(a)** representa o estiramento e a compressão causada na coluna d'água ao passar por um monte submarino. Enquanto que o painel **(b)** representação da formação dos vórtices (ciclônico e anticiclônico) ocasionada a esse choque com a elevação topográfica, no qual o painel **(c)** demonstra a permanência do vórtice anticiclônico

sobre o monte submarino e a advecção do vórtice ciclônico no sentido da corrente.
Fonte: Adaptado de Pitcher et al. [2008]. 16

Figura 9: (a) Representação esquemática da circulação do estreito de Bransfield adaptado de Damini et al. [2022], seguindo Gille [2002], Zhou et al. [2002], e Sangrà et al. [2017]. As setas representam os caminhos da Água Profunda Circumpolar (vermelhas) e Água Densa de Plataforma (roxas) entrando no estreito. As linhas verdes e amarela representam as localizações médias da Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e do Limite Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SB), respectivamente, seguindo Orsi et al. [1995]. Os vórtices de sub e mesoescala ao longo do estreito de Bransfield são mostrados por setas azuis claras. A seta preta representa a localização média da Frente de Talude Antártico (ASF) [Heywood et al. 2014]. A localização do vórtice anticiclônico que será estudado neste trabalho está representada pelo quadrado rosa. A seta laranja mostra a recirculação em torno das ilhas Shetland do Sul (S.S.Is.). **(b)** Mapa da localização das estações hidrográficas realizadas no vórtice. As bacias oeste, central e leste do estreito de Bransfield são representadas por WB, CB e EB, respectivamente. BS = mar de Bellingshausen, DP = passagem de Drake, WS = mar de Weddell, L. Is. = ilha Livingston, K.G. Is. = ilha do Rei George, J. Is. = ilha Joinville, E. Is = ilha Elefante, C. Is. = ilha Clarence, SM. Is = ilha Smith, SN. Is = ilha Snow. 19

Figura 10: Fluxograma resumido dos métodos aplicados no presente trabalho. 37

Figure 11: Northern Antarctic Peninsula and the Antarctic Slope Front bifurcation eddy (ASFb). **(a)** Schematic representation of the circulation of the Bransfield Strait modified from Damini et al. [2022], and following Gille [2002], Zhou et al. [2002], and Sangrà et al. [2017]. The arrows represent the pathways of the Circumpolar Deep Water (red) and Dense Shelf Water (purple) entering the strait. The green and yellow lines represent the mean locations of the Southern Antarctic Circumpolar Current Front (SACCF) and the Southern Boundary of the Antarctic Circumpolar Current (SB), respectively, following Orsi et al. [1995]. Mesoscale eddies along the Bransfield Strait are shown by light blue arrows. The black arrow represents the mean location of the Antarctic Slope Front (ASF, Heywood et al. 2014). The orange arrow depicts the Weddell Front (WF). The pink dashed square represents the ASFb eddy, zoomed-in panel (b). Bransfield Strait basins: CB = central basin, EB = eastern basin, and WB = western basin. C. Is. = Clarence Island, E. Is = Elephant Island, G.S = Gerlache Strait, J. Is. = Joinville Island, K.G. Is. = King George Island, L. Is. = Livingston Island, SM. Is = Smith Island, SN. Is = Snow Island, S.S.Is. = South Shetland Islands. **(b)** Map of the locations of the hydrographic stations in the ASFb eddy. The zonal transect crossing the center of the ASFb eddy is depicted by the red rectangle, while the black ellipse marks the ASFb eddy location on February 15, 2020, according to new global Mesoscale Eddy Trajectory Atlases (META3.1 exp DT all -satellites). The red and blue dots depict the two stations at the core (E^{C1} and E^{C2}) and the nine stations on the edge (E^{O1} to E^{O9}) of the ASFb eddy, respectively. The gray lines are the 1000 m and 3000 m isobaths provided by <https://www.scar.org/science/ibcso/ibcso/>. The inset panel depicts the region of panel (a). 47

Figure 12: Comparison of net sea–air CO_2 flux (FCO_2 ; $mmol\ m^{-2}d^{-1}$) in the Antarctica Slope Front bifurcation eddy using other combinations of carbonic acid dissociation constants and total boron concentrations constants: **(a)** Goyet and Poisson [1989] and Uppström [1974] – G&U; **(b)** Goyet and Poisson [1989] and Lee et al. [2010] – G&L, **(c)** Millero et al. [2002] and Uppström [1974], represented by M&U minus G&U; **(d)** Millero et al. [2002] and Lee et al. [2010], represented by M&L minus G&U; **(e)** Sulpis et al. [2020] and Uppström [1974], represented by S&U minus G&U; and **(f)** Sulpis et al. [2020] and Lee et al. [2010] represented by S&L minus G&U. The solid and dashed

black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively..... 51

Figure 13: Surface (10 m) distribution of **(a)** potential temperature (θ ; °C), **(b)** salinity, and **(c)** potential density (σ ; kg m⁻³) in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively..... 54

Figure 14: Vertical **(a)** potential temperature (θ ; °C), **(b)** salinity, and **(c)** potential density (σ ; kg m⁻³) sections along Antarctica Slope Front bifurcation eddy. The dashed white line represents the Mixed Layer Depth, and the black lines represents the hydrographic stations along the eddy section. The topographic feature under the eddy is shown in gray, based on IBCSO v1.0 data (<https://www.scar.org/science/ibcso/ibcso/>)..... 55

Figure 15: Potential density (σ ; kg m⁻³) of the stationary ASFb eddy. The dashed white line represents the Mixed Layer Depth, the solid white line depicts the Isothermal Layer Depth, and the solid black lines show the Barrier Layer Thickness along longitude. The dashed black line represents the hydrographic stations. Shown in gray is the topographic feature under the eddy, based on IBCSO v1.0 data (<https://www.scar.org/science/ibcso/ibcso/>)..... 56

Figure 16: Surface (10 m) distribution of **(a)** silicate (SiOH₄⁻; μmol L⁻¹), **(b)** phosphate (PO₄³⁻; μmol L⁻¹), **(c)** nitrate (NO₃⁻; μmol L⁻¹), and **(d)** nitrite (NO₂⁻; μmol L⁻¹) in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively. 57

Figure 17: Surface (10 m) distribution of **(a)** apparent oxygen utilization (AOU; μmol kg⁻¹), **(b)** dissolved oxygen (O₂), **(c)** total alkalinity (Alk; μmol kg⁻¹), **(d)** dissolved inorganic carbon (DIC; μmol kg⁻¹), **(e)** Ω_{Ar}, **(f)** Ω_{Ca}, **(g)** sea surface partial pressure of CO₂ (pCO₂^{SW}; μatm), and **(h)** pH in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively..... 58

Figure 18: Surface (10 m) distribution of **(a)** difference in pCO₂ between ocean and atmosphere (ΔpCO₂; μatm), and **(b)** net sea-air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻² d⁻¹) in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively. 59

Figure 19: Phytoplankton biomass and degradation product indexes at 10 m depth in the stationary ASFb eddy. **(a)** Chl a (mg m⁻³), **(b)** cryptophytes (%), **(c)** grazing index (%), and **(d)** senescence index (%). The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively. 60

Figure 20: Trends between Chl a and surface **(a)** potential temperature (θ ; °C), and **(b)** salinity along Antarctica Slope Front bifurcation eddy. The R², n and p represent the coefficient of determination, correlation significance and number of stations, respectively..... 61

Figure 21: Phytoplankton biomass surface maps (10 m) on the stationary Antarctica Slope Front bifurcation eddy: **(a)** Diatoms (%), **(b)** Dinoflagellates (%), **(c)** Phaeocystis antarctica, and **(d)** Green flagellates. The black circle and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively..... 61

Figure 22: Net $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ change and driver terms for waters in the core and at the edge of the stationary ASFb eddy. Driver terms: dissolved inorganic carbon, DIC; total alkalinity, Alk; sea surface temperature, SST; sea surface salinity, SSS; and residual associated with the difference between the sum of all drivers and the actual variation in $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$, indicating the extent to which the decomposition of $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ into its drivers differs from net $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ 63

Figure 23: Significant correlations at 95% confidence level between physical, chemical and biological parameters. The physical-chemical parameters used in this correlation were: potential temperature (θ °C), salinity, Dissolved Inorganic Carbon (DIC; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), total alkalinity (Alk; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), net sea-air CO_2 flux (FCO_2 ; $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), sea surface CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2^{\text{SW}}$; μatm), difference in $p\text{CO}_2$ between ocean and atmosphere ($\Delta p\text{CO}_2$; μatm), and the biological: grazing and senescence index (%), Chl a (mg m^{-3}), cryptophytes (%), green flagellates (%), phaeocystis antarctica (%), dinoflagellates (%) and diatoms (%). 65

Figure 24: Temperature-salinity diagram of the GOAL database [Mata et al. 2018] for eastern basin Bransfield Strait. The blue color represents all data in the eddy (periphery and inside the eddy), whereas the red color represents all data inside eddy. 67

Figure 25: Vertical profiles of water column salinity (red color), potential temperature (θ ; blue line color), potential density (ρ ; black line color), Fluorescence (green line color), and Mixed Layer Depth (dashed black line), at **(a)** eddy's core stations (E^{C1} and E^{C2}) and **(b)** eddy's edge (E^{O1} , E^{O2} and E^{O5}). 68

Figure 26: Scatter plot between % O_2 saturation and $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm) for the surface of ASFb eddy. The graph is divided into four quadrants [e.g., Moreau et al. 2013]. Quadrant I represents simultaneous positive $\Delta p\text{CO}_2$ and O_2 undersaturation. Quadrant II corresponds to simultaneous positive $\Delta p\text{CO}_2$ and O_2 supersaturation. Quadrant III corresponds to simultaneous negative $\Delta p\text{CO}_2$ and O_2 supersaturation. Quadrant IV corresponds to simultaneous negative $\Delta p\text{CO}_2$ and O_2 undersaturation. If biological processes (i.e., respiration and primary production) are the dominant drivers of seawater $p\text{CO}_2$ and % O_2 saturation, one would expect $\Delta p\text{CO}_2$ and O_2 values to be distributed between quadrants I and III. Conversely, if physical processes (e.g., water temperature, water origin) are the dominant drivers of seawater $\Delta p\text{CO}_2$ and % O_2 saturation, one would expect $\Delta p\text{CO}_2$ and O_2 values to be distributed between quadrants II and IV. 71

Figura 27: Resumo esquemático dos processos que ocorrem na região vórtice. Com as regiões de captação e liberação de CO_2 sendo indicadas pelas setas em azul claro e em vermelho claro, respectivamente. A advecção da Água Profunda Cálida (WDW) pela Frente de Talude Antártico (ASF) é retratada pela seta em azul. Esta água sofre o processo de ressurgência e leva nutrientes e carbono inorgânico dissolvido (DIC) para a superfície, esse processo fica representado por entrainment na figura. Já as águas superficiais e a Água Profunda Circumpolar modificada (mCDW) que são advectadas pela corrente de Bransfield são representadas pela seta em vermelho. As setas em roxo representam o resultado da mistura entre as águas superficiais e a mCDW com a WDW. Esta mistura permanece retida acima da feição topográfica. A água densa de plataforma que advecta para dentro do estreito de Bransfield através da bacia leste é indicada na figura por DSW. A distribuição dos diferentes grupos fitoplanctônicos também é representada na figura, onde é possível observar a dominância de criptófitas em toda a região. Por fim, a linha pontilhada representa a profundidade da camada de mistura (MLD). 78

Lista de Tabelas

Tabela 1: Referências para constantes avaliadas neste estudo e incertezas associadas a $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$. Para todos os testes de sensibilidade foram utilizadas as constantes para a dissociação de sulfato e ácido fluorídrico propostas por Dickson [1990], e Perez e Fraga [1987], respectivamente (constantes preferidas para os cálculos de $\text{CO}_2\text{SYSv3}$ de acordo com Woosley [2021]). 29

Table 2: References for constants evaluated in this study and uncertainties associated with $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$. The constants for the dissociation of sulfate and hydrofluoric acid were Dickson [1990], and Perez and Fraga [1987], respectively in all sensibility tests. That are preferred constants for the calculations of $\text{CO}_2\text{SYS v3}$ according to Woosley [2021]. . 50

Table 3: Pearson's correlation coefficient of potential temperature (θ ; $^{\circ}\text{C}$), salinity, total alkalinity (Alk; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), dissolved inorganic carbon (DIC; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), chlorophyll a (Chl a; mg m^{-3}), grazing and senescence index with the difference in $p\text{CO}_2$ between ocean and atmosphere ($\Delta p\text{CO}_2$; μatm). The p-values are in parentheses, and bold values depict a significance level of 95%. Here we used a total of 11 oceanographic stations for each physical (i.e., θ , salinity) and biological (i.e., Chl a, Grazing and senescence index, cryptophytes, diatoms, dinoflagellates, *Phaeocystis antarctica* and green flagellates) parameter and a total of 10 oceanographic stations for each chemical parameter (i.e., Alk, DIC and $\Delta p\text{CO}_2$). 64

Lista de Acrônimos e Abreviações

A

ASF – Frente de Talude Antártico
(*Antarctica Slope Front*)

ASFb eddy – vórtice de Bifurcação da Frente de Talude Antártico (*Antarctica Slope Front bifurcation eddy*)

Alk – Alcalinidade total (*Total Alkalinity*)

AOU – Utilização Aparente de Oxigênio
(*Apparent Oxygen Utilization*)

B

BLT – Espessura da camada de Barreira (*Barrier Layer Thickness*)

C

CO₂ – Dióxido de carbono

CaCO₃ – Carbonato de Cálcio

CTD – Condutividade-Temperatura-Profundidade
(*Conductivity-Temperature-Depth*)

CRM – Material de Referência Certificado (*certified reference material*)

D

DIC – Carbono Inorgânico total Dissolvido (*Dissolved Inorganic Carbon*)

F

FCO₂ – Fluxos líquidos de CO₂

G

GOAL – Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes

H

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

I

ILD – Profundidade da Camada isotérmica (*Isothermal Layer Depth*)

L

LOQ – Limite de Quantificação (*limit of quantification*)

LOD – Limite de Detecção (*limit of detection*)

M

mCDW – Água Profunda Circumpolar modificada
(*modified Circumpolar Deep Water*)

MLD – Profundidade da Camada de Mistura (*Mixed Layer Depth*)

N

NO₃⁻ – nitrato

NO₂⁻ – nitrito

O

O₂ – Oxigênio Dissolvido

P

pCO₂ – pressão parcial do CO₂

pH – Potencial Hidrogeniônico

PO₄³⁻ – fosfato

S

SiOH₄⁻ – silicato

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

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

W

WDW – Água Profunda
Cálida (*Warm Deep
Water*)

#

Θ – Temperatura
Potencial

σ – Densidade Potencial

Ω – Grau de saturação do
carbonato de cálcio

H – Altura da coluna
d'água

f – Vorticidade planetária

ζ – Vorticidade relativa

Prefácio

Os vórtices oceânicos são feições de mesoescala que desempenham um papel importante na circulação oceânica e na redistribuição de calor, sal, *momentum* e características biogeoquímicas entre diferentes regiões do globo. Todavia, a influência dessas estruturas de mesoescala na biogeoquímica dos oceanos ainda não é totalmente compreendida. Estudos recentes apontam que tais estruturas desempenham um papel significativo no sistema carbonato, atuando na intensificação dos fluxos líquidos de CO₂ entre a atmosfera e o interior do oceano. Desse modo, este trabalho de mestrado visa contribuir na busca de um melhor entendimento sobre o balanço líquido e os processos que governam os fluxos de CO₂ na interface oceano-atmosfera de um vórtice estacionário anticiclônico presente no norte da Península Antártica.

A estrutura desta dissertação segue o modelo de artigos científicos proposto pelo Programa de Pós-Graduação em Oceanologia (PPGO). Nesse sentido, no **Capítulo I**, temos uma Introdução ao tema que será abordado nesta

dissertação e, em seguida, temos a apresentação dos objetivos propostos para este estudo. No **Capítulo II**, temos uma contextualização do vórtice que será abordado neste trabalho e a descrição da área adjacente desta estrutura. 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 o impacto do vórtice estacionário na dinâmica de troca de CO₂ na região, com foco nos processos dominantes para os fluxos de CO₂ observados nas águas dentro e fora do vórtice. 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 rápido incremento de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera vem sendo reportado desde a Revolução Industrial (Fig. 1) [Friedlingstein *et al.* 2020]. Isso ocorre principalmente devido ao consumo de combustíveis fósseis como a principal fonte de energia para as indústrias, e ao contínuo desmatamento de florestas [Millero 2007; Doney *et al.* 2009, 2020]. Um dos problemas causado por esse excesso de CO_2 na atmosfera é a intensificação do efeito estufa (i.e., o aquecimento da atmosfera), o qual traz consequências sérias com proporções locais e mundiais. Outro problema causado é a mudança química do sistema carbonato¹ como resultado das reações desse gás ao ser absorvido e armazenado na água do mar em quantidades crescentes [Millero 2007]. Assim, este incremento exponencial na concentração de CO_2 dissolvido nos oceanos gera consequências, tais como o processo de acidificação dos oceanos (mais

¹ O sistema carbonato, em condições normais, é o responsável pelo controle da acidez da água do mar, ou seja, esse sistema age como um tampão natural para o pH da água do mar. Além disso, o sistema carbonato também desempenha um papel fundamental no controle das concentrações de CO_2 na atmosfera [Millero 2007].

bem detalhado na seção 1.1) [Doney *et al.* 2009, 2020].

De modo geral, os oceanos são classificados como sumidouros de CO₂ atmosférico. Estudos passados reportam que os oceanos já absorveram cerca de 20 a 40% do CO₂ liberado de forma antrópica nos últimos 200 anos [e.g., Sabine *et al.* 2004; Ciais *et al.* 2013; Khatiwala *et al.* 2013; Gruber *et al.* 2019 Friedlingstein *et al.* 2020]. Portanto, em um cenário de mudanças climáticas, torna-se cada vez mais relevante compreender e avançar nos estudos sobre os processos que governam os fluxos líquidos de CO₂ nos oceanos.

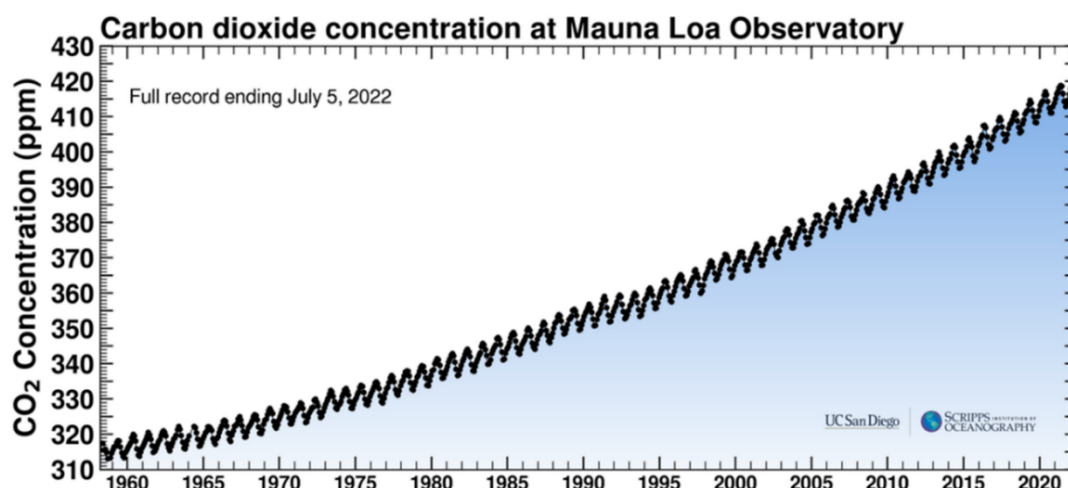


Figura 1: Registro completo das concentrações de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera no observatório de Mauna Loa (curva de Keeling). Fonte: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>

1.1. O comportamento do CO₂ nos oceanos

Na atmosfera, o CO₂ é um gás inerte que não reage com outros gases. Todavia nos oceanos, o CO₂ reage com a água formando o ácido carbônico, o qual é muito instável, e por equilíbrio químico se dissocia em íons bicarbonato e carbonato (Fig. 2). Todas essas reações liberam íons de hidrogênio e, como

consequência, geram uma redução no pH da água do mar [Doney *et al.* 2009, 2020]. Com isso, ao longo do tempo, o efeito desse incremento nas concentrações de CO₂ dissolvido na água do mar pode configurar um estado de acidificação nos oceanos, o qual tem o potencial de impactar os diversos organismos marinhos que utilizam o carbonato de cálcio (CaCO₃) na produção de suas partes duras (e.g., conchas e exoesqueleto). Assim, comprometendo seus *habitats* [Denman *et al.* 2015], e conseqüentemente, impactando todo o ecossistema dependente [Doney *et al.* 2009, 2020]. É possível verificar o estado de acidificação através do grau de saturação do carbonato de cálcio ($\Omega_{\text{Aragonita}}$ e Ω_{Calcita}). Assim, a supersaturação do CaCO₃, estado que permite termodinamicamente que ocorra a precipitação do CaCO₃ [Zeebe *et al.* 2012] é indicada por Ω com valores maiores que 1. Em contrapartida, em regiões de subsaturação da calcita e da aragonita é indicado por Ω com valores menores que 1. Estes ambientes são impactantes para os organismos calcificadores marinhos, visto que essas águas subsaturadas permitem termodinamicamente que ocorra a dissolução do CaCO₃ [Zeebe *et al.* 2012]. Portanto, em situações de subsaturação, ao longo do tempo, as águas se tornam corrosivas para organismos que possuem exoesqueletos de carbonato de cálcio (e.g., alguns moluscos, corais e algumas espécies de plâncton que compõem a cadeia alimentar marinha) [Fabry *et al.* 2008].

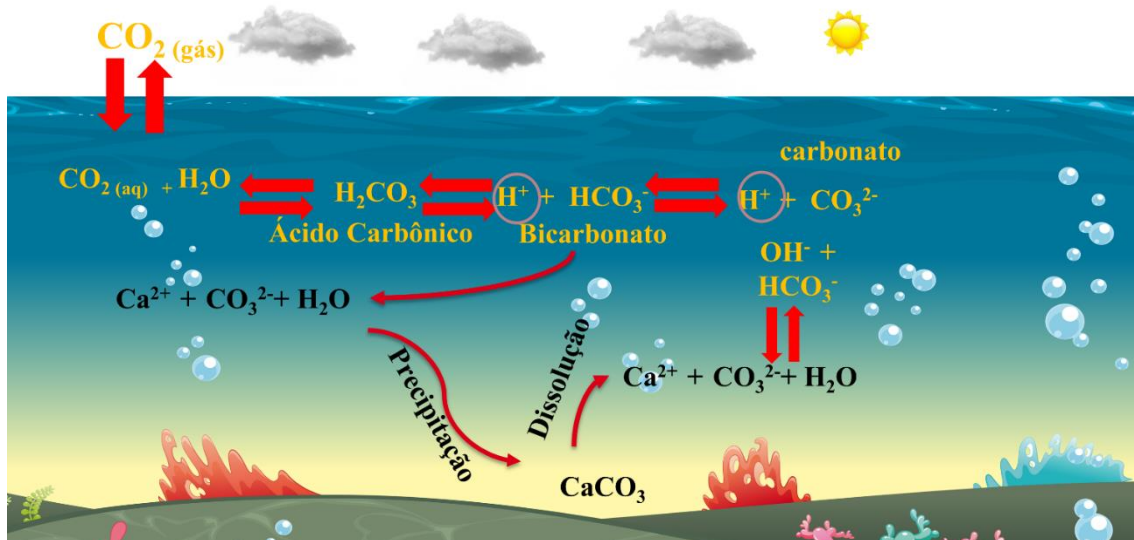


Figura 2: Figura esquemática apresentando as reações que ocorrem quando o dióxido de carbono (CO_2) é dissolvido na água do mar. Quando o CO_2 é absorvido pelos oceanos, este é dissolvido na água do mar, assim formando o ácido carbônico (H_2CO_3), que é instável e libera íons de hidrogênio (H^+), deixando íons de bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Assim, pode-se observar que quanto mais CO_2 dissolvido na água do mar, maior será a presença HCO_3^- e, conseqüentemente maior a concentração de H^+ na água do mar. Essa reação é reversível, ou seja, quanto mais H^+ na água do mar, mais intensa/rápida será a transformação de CO_3^{2-} em HCO_3^- . A atividade biológica também influencia nessas reações químicas do CO_2 na água do mar.

O fluxo líquido de CO_2 na interface oceano–atmosfera pode ser controlado através de dois mecanismos principais conhecidos como bomba física e bomba biológica (Fig. 3) [Libes 2009]. A bomba física é responsável, além dos processos de solubilidade do CO_2 na água, pelo transporte de CO_2 pela coluna de água devido aos processos de subsidência e ressurgência de massas de água [Ludicone *et al.* 2016]. A bomba biológica por sua vez, pode ser dividida em: (i) bomba de carbono orgânico, esta responsável por fixar o carbono inorgânico através da produtividade primária na zona eufótica impulsionada pelos organismos fitoplanctônicos (mais sobre na seção 1.2); e (ii) bomba contrária de carbonato, esta responsável pela liberação de CO_2 através da formação biogênica de CaCO_3 [Ciais *et al.* 2013].

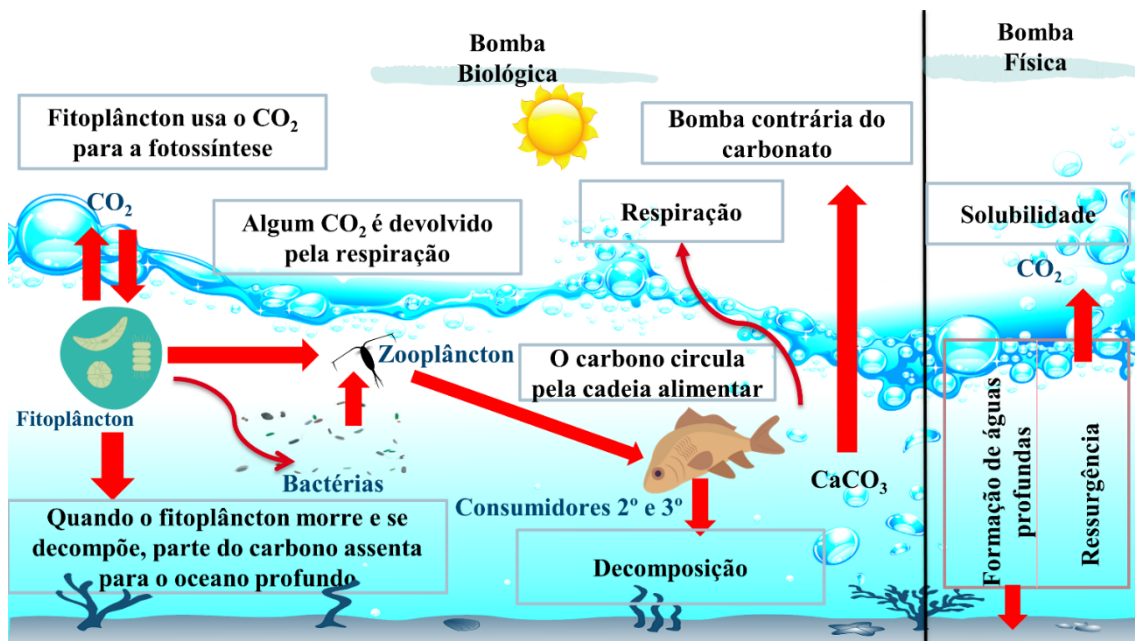


Figura 3: Figura esquemática da transferência de CO₂ na interface oceano-atmosfera. A captação pelos oceanos é dividida nas bombas biológica e físicas. A figura foi criada com base em [Denman et al. \[2007\]](#).

1.2. O papel do fitoplâncton na bomba de carbono orgânico

O fitoplâncton, composto por microalgas de diferentes origens filogenéticas, desempenha um papel importante como produtor primário em ambientes aquáticos [[Reynolds 2006](#)]. Estes produtores primários desempenham um papel fundamental no ciclo biogeoquímico do planeta, atuando no acoplamento entre os processos atmosféricos e oceânicos (e.g., contribuem fixando cerca de 50 Gt de carbono por ano através do processo de fotossíntese) [[Williams et al. 2002](#), [Falkowski et al. 2003](#)]. Em outras palavras, a atividade fotossintética realizada por organismos fitoplanctônicos os torna, portanto, mediadores da bomba biológica [[Basu e Mackey 2018](#)].

Posteriormente, os consumidores e as bactérias decompositoras de matéria orgânica utilizam o carbono orgânico que foi fixado pelo fitoplâncton, e o

transferem, em parte, para o interior dos oceanos. Este carbono ainda pode interagir com o sistema biológico e biogeoquímico bentônico e, finalmente uma fração deste será sequestrada pelos sedimentos por um longo período (i.e., de anos a séculos). Isso é extremamente importante para o clima da Terra, pois ajuda a manter os níveis de CO₂ na atmosfera. Portanto, em um cenário de mudanças climáticas (i.e., emissões crescentes de CO₂ para a atmosfera), estudos das comunidades fitoplanctônicas, em diferentes escalas temporais e/ou espaciais tornam-se cada vez mais fundamentais.

1.3. Parâmetros do sistema carbonato na água do mar

O sistema carbonato na água do mar é composto pelos seguintes parâmetros: alcalinidade total (Alk), carbono inorgânico total dissolvido (DIC) na água do mar, potencial hidrogeniônico (pH) e pressão parcial do CO₂ (pCO₂). Com ao menos dois destes parâmetros, é possível calcular os demais com determinada precisão através de estimativas obtidas com base no equilíbrio químico dos carbonatos [Millero *et al.* 2006].

A Alk de uma água é definida como o número total de moles de íons de hidrogênio equivalentes ao excesso de aceptores de prótons em 1 kg de amostra. Assim, a Alk pode ser expressa pela Equação 1, que representa o somatório da alcalinidade carbonática (96%), do borato (3,7%) e da água (0,2%) [Dickson 1990]. Em resumo, a Alk de uma amostra de água do mar é uma forma de relação de conservação de massa do íon hidrogênio.

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad Eq. (1)$$

O DIC é definido como a soma das formas de carbono inorgânico

dissolvido (Eq. 2), ou seja, é definido pelo conteúdo de carbono na água do mar na forma de HCO_3^- , CO_3^{2-} e CO_2 não ionizado, seja na forma de CO_2 ou H_2CO_3 [Dickson *et al.* 2007].

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq. (2)}$$

A $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ é o produto da fração molar do CO_2 e da pressão total da amostra, ou seja, é a medida do grau de saturação da amostra de água com o CO_2 gasoso [Dickson *et al.* 2007]. Neste sentido, a $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ refere-se ao resultado da aplicação da Lei de Henry (Lei dos gases ideais) sobre o equilíbrio de dissolução de gases. Tal lei expressa que a uma determinada temperatura, a concentração de um gás dissolvido na solução é proporcional à pressão parcial que o gás exerce em equilíbrio com a solução. Vale ressaltar que, as variações da $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ na água do mar estão relacionadas a diferentes processos de trocas gasosas com a atmosfera, atividade biológica, circulação de massas d'água e efeitos termodinâmicos.

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+], \quad \text{Eq. (3)}$$

onde o pH é definido como a concentração do íon hidrogênio na água. A escala de pH é logarítmica e varia entre 0 (ácido forte) a 14 (base forte), enquanto 7 na escala indica neutro.

1.4. Fatores que modulam a variabilidade dos fluxos líquidos de CO_2

As trocas na interface oceano-atmosfera acabam distinguindo-se em

função das diversas características e dos distintos processos que governam cada região oceânica. A título de exemplo, o oceano Austral pode apresentar, em suas zonas costeiras, diferentes comportamentos do fluxo líquido de CO₂ com uma ampla variação sazonal, sendo estes atribuídos à intensa atividade biológica e aos eventos recorrentes de ressurgência [e.g., [Monteiro et al. 2020a](#)]. Neste sentido, durante o outono e inverno, esta região polar atua como fonte de CO₂ para a atmosfera, isso é atribuído aos processos físico-químicos e biológicos reportados para este período [[Gruber et al. 2019](#)]. Tais processos como: (i) a baixa atividade fotossintética associada com a menor duração da luz do dia, (ii) eventos de ressurgência de águas ricas em CO₂ [e.g., [Takahashi et al. 2014](#)], e (iii) entrada de DIC à superfície através da liberação de salmoura durante a formação de gelo marinho [[Henley et al. 2019](#)]. Por outro lado, durante a primavera e o verão austral, é observado um aumento na estratificação da coluna d'água decorrente à entrada de água doce (oriunda do derretimento de geleiras e do gelo marinho, que ocorre neste período). Isso permite com que o fitoplâncton se desenvolva e, conseqüentemente levando essa região polar à uma maior absorção de CO₂ [e.g., [Brown et al. 2019](#); [Costa et al. 2020](#); [Monteiro et al. 2020b](#)].

De modo geral, o oceano Austral possui uma grande relevância para o ciclo biogeoquímico do CO₂, uma vez que é uma região quimicamente sensível à absorção de carbono emitido de forma antrópica [i.e., devido a baixa temperatura da água na região; [Hoppema et al. 1995, 2000](#)], além das altas taxas de formação de água de fundo na região [e.g., [Kerr et al. 2012](#)]. Assim, o sequestro e o armazenamento do CO₂ são favorecidos para maiores profundidades [[Pardo et al. 2014](#)]. Todavia, apesar do oceano Austral apresentar

um importante papel no ciclo do CO₂ entre o oceano e a atmosfera, ainda são poucos os trabalhos e as áreas amostradas nessa região, o que é atribuído ao difícil acesso à região [Álvarez *et al.* 2002].

1.5. Relação entre feições de mesoescala e CO₂

Já é de conhecimento que algumas feições de mesoescala possam afetar os fluxos líquidos de CO₂ pelos oceanos [Song *et al.* 2016; Moreau *et al.* 2017; Orselli *et al.* 2019]. Dentre elas, podemos citar os vórtices. Estas feições oceânicas desempenham um papel importante na circulação oceânica e na redistribuição de calor, sal, *momentum* e outras características biogeoquímicas ao redor do globo [McGillicuddy 2016].

Tais estruturas são caracterizadas por linhas de correntes fechadas, com diâmetros de dezenas a centenas de quilômetros [Chelton *et al.* 2007; 2011]. Além disso, os vórtices podem ser ciclônicos (i.e., sentido de rotação horário no Hemisfério Sul) ou anticiclônicos (i.e., sentido de rotação anti-horário no Hemisfério Sul; Fig. 4). Neste contexto, o sentido de rotação de um vórtice influencia no deslocamento da superfície livre do mar no núcleo (interior da feição), resultando em anomalias positivas (negativas) da altura da superfície do mar em vórtices anticiclônicos (ciclônicos; Fig.5), o que os torna suscetíveis de serem identificados por sensores altimétricos.

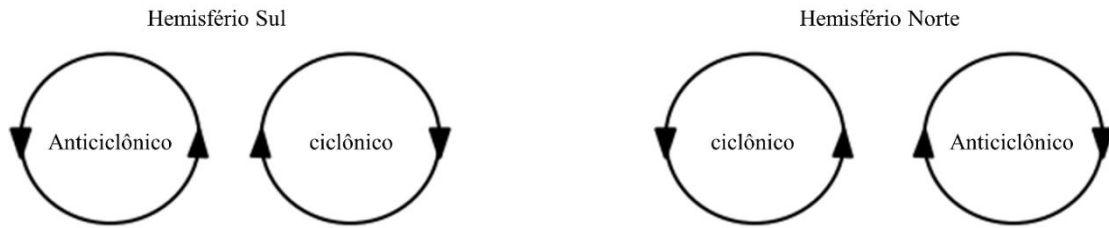


Figura 4: Figura esquemática da classificação do tipo de vórtice quanto ao seu sentido de rotação de acordo com cada Hemisfério.

Os vórtices podem ser observados em quase todos os oceanos, com as notáveis exceções dos “desertos de vórtices”, encontrados no nordeste e sudeste do oceano Pacífico e em algumas regiões localizadas [Chelton *et al.* 2007, 2011]. A formação destas feições pode ocorrer devido ao meandramento e retroflexão de correntes, além do cisalhamento causado entre correntes com o fundo topográfico (e.g., montes submarinos; ver seção 1.6) [Talley *et al.* 2011].

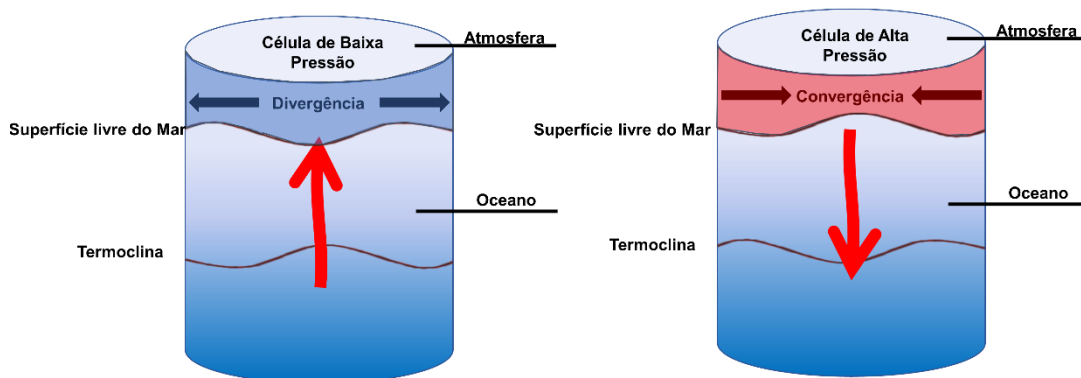


Figura 5: Figura esquemática da estrutura vertical de vórtices ciclônicos (esquerda) e anticiclônicos (direita) no Hemisfério Sul. As setas em vermelho representam a advecção de águas na coluna d’água, ou seja, representando uma ressurgência (esquerda) e uma subsidência (direita).

No geral, os vórtices contribuem para a distribuição espaço-temporal de propriedades biogeoquímicas, como macronutrientes inorgânicos dissolvidos e fitoplâncton, através de vários mecanismos (e.g., o bombeamento vortical –

eddy-pumping, bombeamento vortical de Ekman – *eddy-induced Ekman pumping*, advecção vortical de gradientes – *eddy advection* e aprisionamento de massas de água) [Angel-Benevides *et al.* 2016; Gaube *et al.* 2019; McGillicuddy 2016; Siegel *et al.* 2011]. Nesse contexto, os vórtices oceânicos de mesoescala podem afetar os fluxos regionais de CO₂ dos oceanos, uma vez que podem modular as propriedades físicas e biogeoquímicas locais [e.g., Jones *et al.* 2017; Moreau *et al.* 2017; Orselli *et al.* 2019]. Todavia, ainda não há um consenso sobre o sentido dos fluxos de CO₂ (sumidouro ou fonte) nos vórtices oceânicos ciclônicos/anticiclônicos [e.g., Moreau *et al.* 2017; Orselli *et al.* 2019]. Isso é atribuído a amplitude dessas estruturas (i.e., altura da superfície do mar positiva ou negativa), a magnitude do vórtice (i.e., mistura vertical mais forte ou mais fraca), além da complexa série de processos físicos, químicos e biológicos. Moreau *et al.* [2017] por exemplo, amostraram um vórtice ciclônico formado na Frente Subantártica e relataram que esse vórtice atua como uma fonte de CO₂ para a atmosfera de 25 mmol m⁻² d⁻¹. Em contraste, Jones *et al.* [2017] relataram que os vórtices ciclônicos e anticiclônicos amostrados na Bacia da Geórgia, no setor Atlântico do oceano Austral, podem atuar como absorvedores de CO₂, apresentando fluxos de até -15 mmol m⁻² d⁻¹. Portanto, visto esse comportamento ambíguo dos fluxos líquidos de CO₂ nessas feições de mesoescala, este trabalho visa contribuir na busca de um melhor entendimento sobre os processos que governam os fluxos de CO₂ em um vórtice anticiclônico situado ao norte da Península Antártica. Assim, investigando a influência desse vórtice sobre o sistema carbonato na região.

1.6. A formação de vórtices devido ao cisalhamento causado por elevações topográficas

Regiões de bancos e montes submarinos são relacionadas a intensas atividades biológicas, tendo assim grande importância ecológica e biogeoquímica para as regiões nas quais se encontram [e.g., [Pitcher et al. 2008](#)]. Isso é decorrente ao aporte de nutrientes causado pela ressurgência de águas ricas em nutrientes para a superfície (acima do cume do monte submarino). Tal comportamento é o resultado do cisalhamento horizontal causado pela interação de intensas correntes ao atingirem elevações topográficas (i.e., montes submarinos). Isso é decorrente à conservação da vorticidade potencial (mais bem detalhada a seguir), na qual acarreta também na formação de uma célula fechada com um padrão de circulação anticiclônica ao redor da estrutura (no Hemisfério Sul) conhecida como coluna de Taylor [[Pitcher et al. 2008](#); Fig.6].



Figura 6: Representação esquemática das células de circulação anticiclônicas e verticais sobre o monte submarino no Hemisfério Sul. Fonte: Adaptado de [Pitcher et al. \[2008\]](#).

Antes de determinar o termo de vorticidade potencial é preciso estar claro algumas terminologias e alguns conceitos, tais como:

(i) Vorticidade: termo usado para referenciar a tendência do escoamento de um fluido, em um determinado ponto, entrar em rotação;

(ii) Vorticidade planetária (f): termo usado para representar a tendência de rotação associada a um escoamento com o próprio giro do planeta;

(iii) Vorticidade relativa (ζ): tendência de rotação resultante que é associada ao cisalhamento do campo de velocidade do escoamento;

(iv) Vorticidade absoluta: termo usado para definir o somatório das vorticidades (i.e., planetária e relativa) que agem sobre um escoamento de um fluido [Talley *et al.* 2011].

Com esses termos em mente, a vorticidade potencial é definida em oceanografia como a relação entre a vorticidade absoluta e a altura da coluna d'água (H). Cabe destacar que várias condições são assumidas no oceano para que esta expressão seja obtida. São elas: incompressível, invíscido, em equilíbrio hidrostático, homogêneo e escoamento horizontal (2D/barotrópico). Neste sentido, a conservação da vorticidade potencial é descrita:

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{\zeta + f}{H} \right) = 0 \quad \text{Eq. (4)}$$

Assim, nos oceanos, a conservação da vorticidade potencial de um escoamento de um fluido barotrópico manterá as características de vorticidade potencial constantes ao longo de sua trajetória na ausência de forças externas,

de acordo com a equação Equação 4 (Fig. 7). Esta ideia é análoga à maneira como os patinadores de gelo ou as bailarinas mudam o seu giro. Ao estenderem os braços para fora eles aumentam seu momento de inércia, o que diminui sua taxa de giro, e o momento angular (em fluido, o termo usado é vorticidade potencial) é conservado.

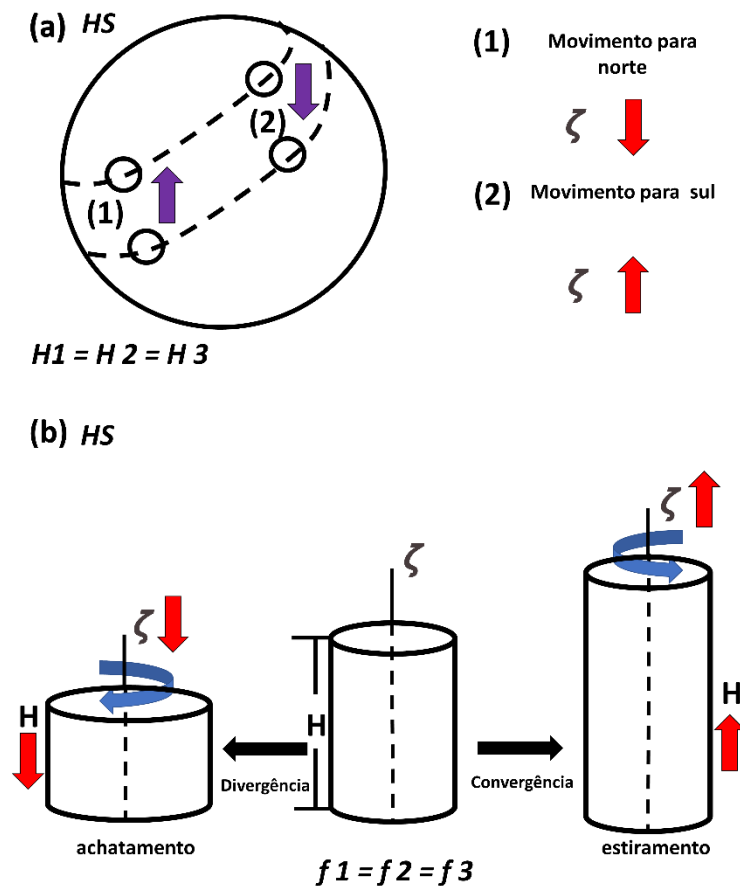


Figura 7: Representação esquemática indução de vorticidade devida às alterações em f e na espessura da coluna d'água, ou seja, figura mostra os fatores que afetam as duas formas de vorticidade e a altura da coluna d'água, onde (a) representa as modificações nas latitudes (f) sentidas por um escoamento de um fluido, enquanto (b) representa as modificações na profundidade (H) sentidas por um escoamento de um fluido, levando em consideração a mesma latitude no Hemisfério Sul. A vorticidade relativa é representada por ζ na figura. As setas em vermelho representam o aumento ou a redução de determinado parâmetro, as setas em azul representam o sentido de rotação adquirida pelo escoamento de um fluido, e as setas em roxo no painel (a) representam o sentido do deslocamento (i.e., movimento para o Hemisfério Norte ou para o Hemisfério Sul) do escoamento de um fluido.

Retomando a questão da interação de intensas correntes com elevações topográficas (i.e., montes submarinos): Ao considerarmos um escoamento de

um fluido estratificado e invíscido no oceano, com a latitude constante no Hemisfério Sul, ao passar sobre um monte submarino ele sofre compressão (i.e., achatamento) com a diminuição da profundidade da coluna d'água. Isso resulta no aumento da inércia rotacional desse fluido, e conseqüentemente o leva a adquirir vorticidade relativa positiva, a fim de manter constante a vorticidade potencial. Em outras palavras, a resultante desse processo pode ser na formação de um vórtice rotacionando no sentido anti-horário (i.e., anticiclônico). Posteriormente, após o escoamento do fluido passar pelo monte submarino, o mesmo sofre um estiramento devido ao fato de aumentar a profundidade da coluna d'água. Isso gera uma diminuição da sua inércia rotacional e conseqüentemente, faz com que o escoamento do fluido adquira vorticidade relativa negativa, ou seja, acarreta em uma possível formação de um vórtice rotacionado no sentido horário (i.e. ciclônico; Fig. 8).

Em outros termos, pode ocorrer o desenvolvimento de vórtices ciclônicos e anticiclônicos associados ao choque de escoamentos de um fluido em montes submarinos [Huppert 1975; Huppert e Bryan 1976; Roden 1987] (Fig. 8b). Assim, o vórtice ciclônico se forma anexado ao monte e posteriormente advectado à jusante (Fig. 8c), enquanto que o vórtice anticiclônico permanece sobre o monte submarino, este é associado a coluna de Taylor [Talley *et al.* 2011].

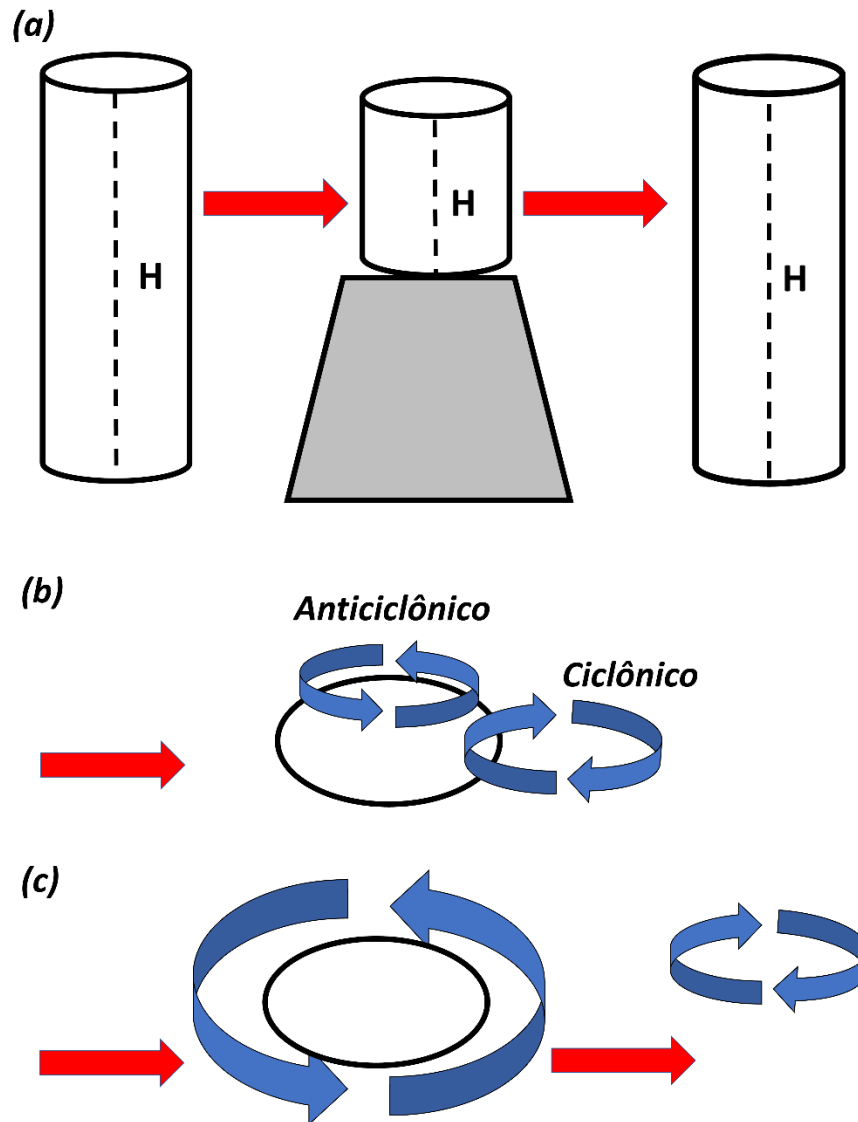


Figura 8: Representação esquemática do estiramento e compressão de um fluido ao passar por um monte submarino no Hemisfério Sul. A altura da coluna d'água é representada por H e as setas em vermelho representam o fluxo da corrente. O painel (a) representa o estiramento e a compressão causada na coluna d'água ao passar por um monte submarino. Enquanto que o painel (b) representa a formação dos vórtices (cyclônico e anticiclônico) ocasionada a esse choque com a elevação topográfica, no qual o painel (c) demonstra a permanência do vórtice anticiclônico sobre o monte submarino e a advecção do vórtice ciclônico no sentido da corrente. Fonte: Adaptado de Pitcher *et al.* [2008].

A coluna de Taylor, é uma região de água isolada retida acima da topografia [Talley *et al.* 2011]. Associada a esta estrutura, são formadas células de circulação verticais secundárias responsáveis por gerar eventos de

ressurgências nas bordas do monte submarino.

Alguns estudos já apontam que a coluna de Taylor gerada por monte submarinos pode influenciar na ecologia local. Isso pode ser atribuído ao fato dessas células de circulação secundárias formadas nas bordas do monte submarino conseguirem modificar a distribuição da biota decorrente a retenção de organismos fitoplanctônicos sobre o cume do monte submarino [Pitcher *et al.* 2008]. Entretanto, apesar de sua importância ecológica e biogeoquímica, ainda são escassos os estudos nessa temática [Djurhuus *et al.* 2017]. Sendo assim, esse trabalho também apresenta uma contribuição para o conhecimento e discussão de como um monte submarino formado na região ao sul da cordilheira Scotia do Sul, ao norte da Península Antártica, pode influenciar nos parâmetros físicos e biogeoquímicos da região.

Capítulo II: Área de estudo

Este trabalho têm como foco estudar um vórtice anticiclônico com o tamanho de aproximadamente 50 km de diâmetro, localizado ao sul da ilha Clarence, ao norte da Península Antártica. Este vórtice foi observado primeiramente por [Thompson et al. \[2009\]](#) através de dados de trajetórias históricas de boias de deriva durante 15 anos. Tais autores sugeriram que este vórtice seja uma feição estacionária da circulação superficial local.

A formação deste vórtice estacionário ocorre devido ao forte cisalhamento horizontal associado a bifurcação da Frente de Talude Antártico (ASF; Fig. 9a) ao atingir a elevação topográfica da cordilheira Scotia do Sul no noroeste da bacia Powell [[Thompson et al. 2009](#)]. Assim, denominamos esta estrutura dinâmica persistente de “vórtice de bifurcação da Frente de Talude Antártico” (em inglês “*Antarctic Slope Front bifurcation*” – ASFb – eddy).

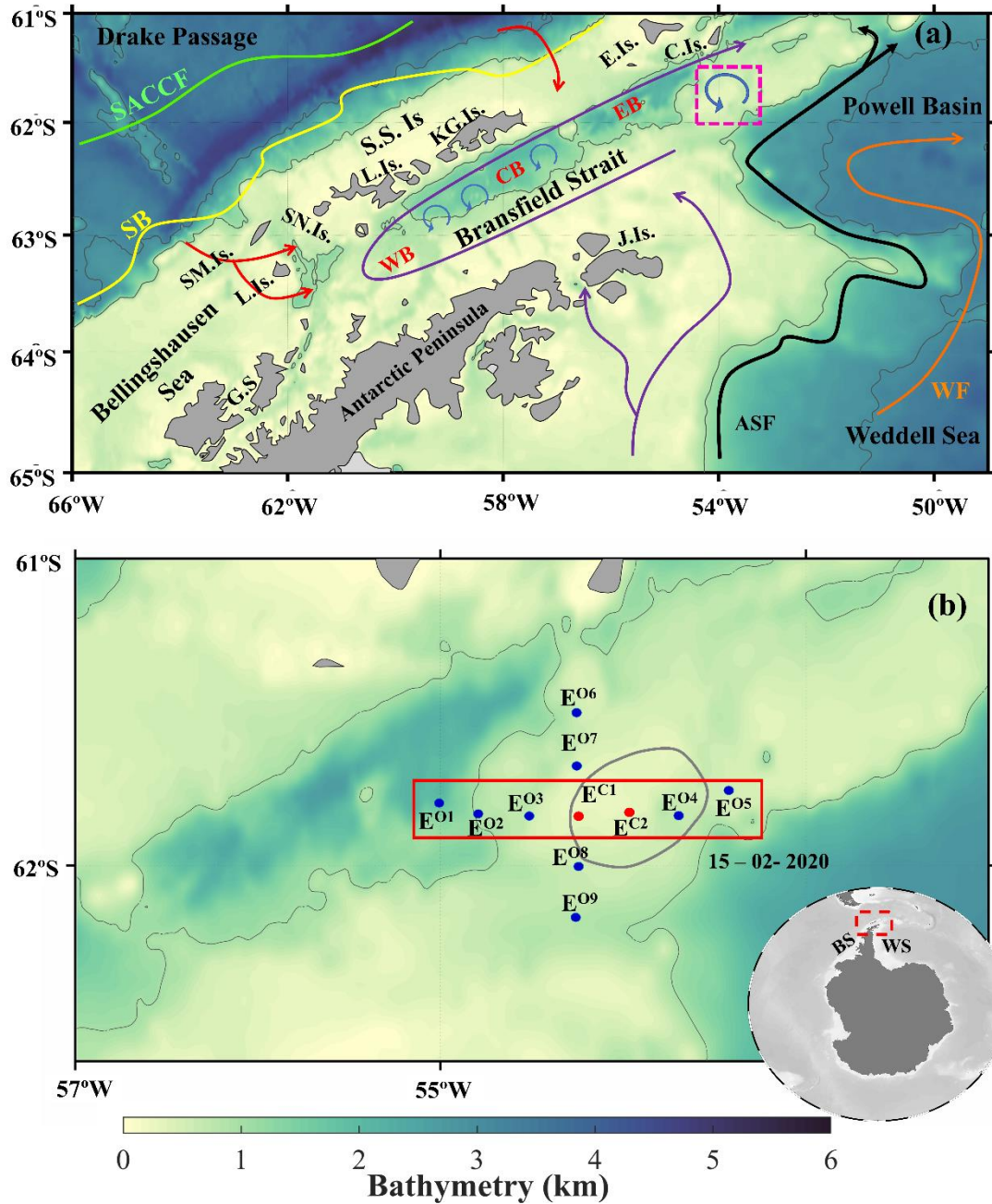


Figura 9: (a) Representação esquemática da circulação do estreito de Bransfield adaptado de Damini *et al.* [2022], seguindo Gille [2002], Zhou *et al.* [2002], e Sangrà *et al.* [2017]. As setas representam os caminhos da Água Profunda Circumpolar (vermelhas) e Água Densa de Plataforma (roxas) entrando no estreito. As linhas verdes e amarela representam as localizações médias da Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e do Limite Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SB), respectivamente, seguindo Orsi *et al.* [1995]. Os vórtices de sub e mesoescala ao longo do estreito de Bransfield são mostrados por setas azuis claras. A seta preta representa a localização média da Frente de Talude Antártico (ASF) [Heywood *et al.* 2014]. A localização do vórtice anticiclônico que será estudado neste trabalho está representada pelo quadrado rosa. A seta laranja mostra a recirculação em torno das ilhas Shetland do Sul (S.S.Is.). (b) Mapa da localização das estações hidrográficas realizadas no vórtice. As bacias oeste, central e leste do estreito de Bransfield são representadas por WB, CB e EB, respectivamente. BS = mar de Bellingshausen, DP = passagem de Drake, WS = mar de Weddell, L. Is. = ilha Livingston, K.G. Is. = ilha do Rei George, J. Is. = ilha Joinville, E. Is. = ilha Elefante, C. Is. = ilha Clarence, SM. Is = ilha Smith, SN. Is = ilha Snow.

O vórtice ASFb é significativo para região por desempenhar um papel importante na troca de águas com propriedades distintas oriundas de diferentes regiões, incluindo da plataforma continental noroeste do mar de Weddell e os domínios oceânicos da bacia Powell, do estreito de Bransfield e da Corrente Circumpolar Antártica [Azaneu *et al.* 2017; Moffat e Meredith 2018]. Além disso, o vórtice pode reter organismos em seu núcleo por longos períodos e, conseqüentemente, acarretar em mudanças na biogeoquímica da região, [Thompson *et al.* 2009]. Com isso, as propriedades biogeoquímicas (e.g., DIC e macronutrientes inorgânicos dissolvidos) e os fluxos líquidos de CO₂ desta área podem apresentar um alto grau de variabilidade temporal. Assim, evidencia-se a importância de monitoramento contínuo nessa região.

2.1. Características gerais e circulação superficial da região

O norte da Península Antártica é caracterizado por um complexo sistema de águas superficiais, o qual é influenciado por águas provenientes do mar de Bellingshausen, passagem de Drake e do mar de Weddell [Holm-Hansen *et al.* 1997, 2004; Gille 2002; Zhou *et al.* 2002; Sangrà *et al.* 2017].

As águas superficiais locais e a Água Profunda Circumpolar modificada (mCDW) provenientes do mar de Bellingshausen e da passagem de Drake são advectadas desde os estreitos de Gerlache e Bransfield até o vórtice através de um jato baroclínico de mesoescala relativamente intenso conhecido como Corrente de Bransfield. Essa corrente flui no sentido sudoeste-nordeste ao longo da quebra de plataforma das ilhas Shetland do Sul (Fig.9) [Sangrà *et al.* 2017], sua velocidade é de aproximadamente 0,3 a 0,4 m s⁻¹ na superfície [Zhou *et al.* 2002, 2006; Savidge e Amft 2009] e decai em direção ao fundo, quase que linearmente [Savidge e Amft 2009]. A maior parcela do fluxo associado com a

Corrente de Bransfield é exportada para a bacia leste entre a ilha Rei George e a ilha Elefante. Uma parcela da corrente recircula entre as ilhas Shetland do Sul [Sangrà *et al.* 2017]. E o restante do fluxo entra na confluência Weddell–Scotia, através do canal profundo existente entre as ilhas Elefante e Clarence [López *et al.* 1999]. As águas advectadas pela Corrente de Bransfield possuem temperatura em torno de 1,25°C, salinidade em torno de 34,62 e são altamente produtivas (dominadas por diatomáceas e criptófitas) [Mendes *et al.* 2018a, 2018b; Ferreira *et al.* 2020; Costa *et al.* 2020; 2021]. Portanto, é presumível que a Corrente de Bransfield possa transportar biomassa fitoplanctônica e outros organismos zooplanctônicos até a região de formação do vórtice.

Outro regime importante para a circulação da região é a ASF. Esta frente segue a isóbata de 1000 m e possui velocidade de aproximadamente 0,2 m s⁻¹. A ASF é responsável por transportar águas intermediárias do mar de Weddell (i.e., Água Profunda Cálida – WDW). Estas águas são relativamente mais frias (com valores de temperatura em torno de 0,5°C), mais salgadas (com valores de salinidade em torno de 34,67) e menos produtivas (dominada por nanoflagelados) em comparação com a mCDW originada no mar de Bellingshausen e passagem de Drake.

A ASF sofre bifurcação ao se chocar com a cordilheira sul da Scotia do Sul, assim segmentando em 3 caminhos distintos: (i) um fluxo com direção para o oeste do estreito de Bransfield; (ii) outro fluxo seguindo a isóbata de 1000 m sentido leste ao longo da borda sul da Scotia do Sul; ou (iii) ressurgindo para a superfície devido ao forte cisalhamento horizontal gerado pela elevação topográfica [Heywood *et al.* 2004; Thompson *et al.* 2009].

No terceiro segmento, é provável que ao sofrer o processo de ressurgência, a WDW (advectada pela ASF), se misture gradualmente com as águas superficiais locais e a mCDW (advectadas para a região através da corrente de Bransfield), assim gerando uma nova massa de água denominada WDW modificada (mWDW). Outrossim, é esperado a formação de um vórtice anticiclônico associado a esse forte cisalhamento horizontal causado pelo choque entre a ASF e a elevação topográfica da região, no qual este é responsável por reter a mWDW no seu interior (coluna de Taylor; ver seção 1.6).

Objetivos

Objetivo geral

- Avaliar os processos físicos e biogeoquímicos dominantes que controlam as trocas de CO₂ em um vórtice estacionário anticiclônico situado no Oceano Austral.

Objetivos específicos

- Quantificar os fluxos de CO₂ dentro de um vórtice estacionário anticiclônico situado ao sul da ilha Clarence na região norte da Península Antártica.
- Avaliar a distribuição e a composição da biomassa fitoplanctônica entre a periferia e o núcleo do vórtice.

Capítulo III: Material e Métodos

O vórtice estudado neste trabalho foi amostrado pelo Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL) durante a expedição XXXVIII do Programa Antártico Brasileiro, entre os dias 17 e 18 de fevereiro de 2020. No total, foram realizadas 11 estações hidrográficas com perfilagem vertical ao longo do vórtice, cruzando-o no sentido sul–norte e oeste–leste (Fig. 9b).

Neste contexto, dados hidrográficos (temperatura, condutividade, profundidade, oxigênio dissolvido – O₂, e fluorescência) foram adquiridos através de um Sea-Bird CTD/Carousel 911+ system® equipado com 24 garrafas Niskin de 12 litros. Os dados adquiridos através do equipamento CTD possuem acurácia de ~0.0005 °C para os dados de temperatura e ~0.0002 para os dados de salinidade. Além disso, também foram coletadas amostras discretas da água do mar para a mensuração de parâmetros biogeoquímicos (e.g., clorofila a, nutrientes inorgânicos dissolvidos, Alk e DIC).

Assim, as metodologias aplicadas neste trabalho envolvem a determinação de parâmetros do sistema carbonato, tais como o Alk e DIC, que foram utilizados para a determinação da $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$, do pH, do $\Omega_{\text{Aragonita}}$ e Ω_{calcita} , além do cálculo dos fluxos líquidos de CO_2 (FCO_2) na interface oceano-atmosfera. Outrossim, dados de pigmentos fitoplanctônicos foram utilizados para caracterizar a biomassa e a dominância dos grupos fitoplanctônicos na região do vórtice.

3.1. Parâmetros Físico-químicos e identificação do vórtice

Temperatura potencial (θ), salinidade prática e densidade potencial (σ) foram calculados através dos dados coletados pelo CTD (i.e., temperatura, condutividade e profundidade). A partir dos valores de O_2 , calculou-se a utilização aparente de oxigênio (AOU), em função do seu equilíbrio de saturação para propriedades físicas e químicas específicas da água. A saturação de oxigênio, por sua vez, foi calculada usando os coeficientes de solubilidade de [Benson e Krause \[1984\]](#). Vale ressaltar que os dados dos sensores de oxigênio foram pós-calibrados com base na titulação de Winkler realizada a bordo.

Perfis verticais de θ e salinidade foram utilizados para verificar a estrutura do vórtice ASFb na coluna de água, onde através destes foram determinadas as profundidades da camada de mistura (MLD) e da camada isotérmica (ILD), além de calcular a espessura da camada de barreira (BLT). Dessa maneira, o MLD foi definido como a profundidade em que a σ aumenta $0,03 \text{ kg m}^{-3}$ em relação à superfície [10 m; [de Boyer Montégut et al. 2004](#)]. O ILD foi definido como a profundidade em que a θ foi $0,5^\circ\text{C}$ inferior à θ da superfície. Enquanto a BLT foi determinada pela diferença entre a ILD e a MLD [[de Boyer Montégut et al. 2007](#)].

Ressaltando que, as estações no núcleo e na borda, além do diâmetro do vórtice foram determinadas seguindo a depressão das isotermas (Fig. 11b).

A fim de reforçar a ideia de permanência do vórtice ASFb na região de estudo, foi utilizado o novo atlas global de trajetória de vórtices de mesoescala (META3.1exp DT *all-satellites*) [Pegliasco *et al.* 2022], em que é composto por identificações de vórtices e suas trajetórias produzidas com mapas altimétricos. Os dados utilizados no META3.1exp DT *all-satellites* foram produzidos pela AVISO+ (siglas do francês, *Archivage, Validation et Interprétation des données des Satellites Océanographiques*; <https://aviso.altimetry.fr>) com apoio do CNES (Siglas do francês, *Centre National d'Études Spatiales*), em colaboração com o IMEDEA (Siglas do espanhol, *Instituto Mediterráneo de Estudios Avanzados*) e possuem resolução espacial de 0,25° e resolução temporal diária.

3.2. Análise dos parâmetros do sistema carbonato

3.2.1. Determinação do Alk e DIC

As amostras para as medições de Alk e DIC no vórtice foram coletadas utilizando frascos de borossilicato de 500 mL pré-lavados e imediatamente conservados com 100 µL de solução supersaturada de cloreto de mercúrio, seguindo os protocolos padrão descritos em Dickson *et al.* [2007]. Posteriormente, essas amostras de Alk e DIC foram conservadas a 4°C até a análise no Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima da Universidade Federal do Rio Grande, Brasil. As análises foram realizadas seguindo os procedimentos de Dickson *et al.* [2007], baseado na titulação potenciométrica em célula fechada

com titulador automatizado (Methron® Titrand 808) e eletrodo de vidro combinado (Methron® 6.0262.100) em temperatura controlada sustentada por banho termostático [Tamson® TLC 15; para mais detalhes veja SOP3a em [Dickson et al. \[2007\]](#)]. Além disso, foi realizado regularmente o controle de qualidade através da análise de Material de Referência Certificado (CRM; lote 177, Alk = 2224 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ e DIC = 2068 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) adquiridos com Andrew Dickson no *Scripps Institution of Oceanography* [[Dickson et al. 2003](#)]. A precisão analítica das medições de Alk e DIC foi determinada diariamente a partir de duplicada da mesma amostra ao longo de todas as medições e foi estimada em em 3,40 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ e 2,40 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente.

3.2.2. Determinação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos

Os nutrientes inorgânicos dissolvidos utilizados neste estudo (i.e., fosfato – PO_4^{3-} , nitrato – NO_3^- , nitrito – NO_2^- , silicato – SiOH_4^-) foram determinados conforme as metodologias analíticas indicadas em [Grasshoff et al. \[1983\]](#). Assim, utilizou-se o método de colorimetria em um analisador automático de última geração AA3 HR AutoAnalyzer SEAL. Os limites de detecção são 0,006 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para nitrato e nitrito; e 0,016 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para silicato e fosfato.

3.2.3. Determinação do $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$

Com apenas um par de parâmetros do sistema carbonato (i.e., $p\text{CO}_2$, Alk, DIC e pH) é possível calcular os demais parâmetros com um certo erro associado [[Millero et al. 2007](#)]. Neste sentido, a $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ foi calculada utilizando os parâmetros de Alk, DIC, PO_4^{3-} , SiOH_4^- , salinidade prática e temperatura através do programa $\text{CO}_2\text{SYSv3 software}^{\text{®}}$ [[Lewis e Wallace 1998](#); [Sharp et al. 2020](#)]. Neste estudo, foram utilizadas o seguinte conjunto de constantes: as constantes

de dissociação do ácido carbônico (k_1 e k_2) propostas por [Goyet e Poisson \[1989\]](#), as constantes de sulfato e borato retiradas de [Dickson \[1990\]](#) e [Uppström \[1974\]](#), respectivamente. Tal conjunto de constante foi escolhido devido à boa resposta obtida em regiões de alta latitude [e.g., [Wanninkhof e McGillis 1999](#); [Laika et al. 2009](#); [Kerr et al. 2018a, b](#)], além de apresentarem o pequeno erro associado ao $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ (Tabela 1).

Os erros associados as determinações dos parâmetros do sistema carbonato com base nos parâmetros de entrada medidos foram determinados seguindo as rotinas de cálculo dos erros, propostas por [Orr et al. \[2018\]](#). Assim, resultou-se, na precisão de pH ($\pm 0,04$), $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ ($\pm 5 \mu\text{atm}$), $\Omega_{\text{Aragonita}}$ ($\pm 0,02$), Ω_{calcita} ($\pm 0,03$). Além disso, vale ressaltar que foi revisado o programa $\text{CO}_2\text{SYSv3}$ para verificar a sensibilidade dos resultados adquiridos com base no conjunto de constantes utilizados. Assim, outros conjuntos para as constantes de ácido carbônico [i.e., [Millero et al. 2002](#); [Sulpis et al. 2020](#)] e para as constantes de borato [i.e., [Lee et al. 2010](#)] foram utilizados (Tabela 1).

Tabela 1: Referências para constantes avaliadas neste estudo e incertezas associadas a $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$. Para todos os testes de sensibilidade foram utilizadas as constantes para a dissociação de sulfato e ácido fluorídrico propostas por Dickson [1990], e Perez e Fraga [1987], respectivamente (constantes preferidas para os cálculos de $\text{CO}_2\text{SYSv3}$ de acordo com Woosley [2021]).

Constante de dissociação do ácido carbônico	Constante de borato	Erro na $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ (μatm)
Goyet e Poisson [1989]	Uppström [1974]	5,07
	Lee et al. [2010]	5,14
Millero et al. [2002]	Uppstrom [1974]	5,29
	Lee et al. [2010]	5,15
Sulpis et al. [2020]	Uppstrom [1974]	5,17
	Lee et al. [2010]	5,19

A $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ foi calculada seguindo a equação 5 proposta por Dickson et al. [2007]:

$$x\text{CO}_2^{\text{ar}} = p\text{CO}_2 / (P^{\text{atm}} - p^{\text{H}_2\text{O}}), \quad \text{Eq. (5)}$$

onde $p^{\text{H}_2\text{O}}$ representa a pressão do vapor da água, $x\text{CO}_2^{\text{ar}}$ representa a média da fração molar de CO_2 para o mês de fevereiro do ano de 2020, o p^{atm} representa a média da pressão atmosférica para o mesmo período (ambas obtidas das medições realizadas na Estação Científica Palmer (https://gml.noaa.gov/dv/data/index.php?category=Greenhouse%2BGases¶meter_name=Carbon%2BDioxide&frequency=Monthly%2BAverages&site=PSA); tal estação se encontra em uma região próxima à nossa área de amostragem).

Com isso, o valor médio de $p\text{CO}_2$ determinado para o mês de fevereiro foi de 393,12.

3.2.4. Cálculo dos fluxos líquidos de CO_2

O FCO_2 será calculado a partir da equação 6:

$$FCO_2 = K_t * K_s * (1 - \text{cobertura de gelo}) * \Delta pCO_2, \quad \text{Eq. (6)}$$

onde ΔpCO_2 é a diferença de pCO_2 entre oceano e atmosfera ($\Delta pCO_2 = pCO_2^{\text{mar}} - pCO_2^{\text{atm}}$); o K_t é a velocidade de transferência gasosa ($cm\ h^{-1}$), que será calculada usando a formulação mais recente de Wanninkhof, [2014] (Eq. 6). O cálculo de K_t (Eq. 7) requer dados de velocidade do vento a 10 m em $m\ s^{-1}$ (U_{10}) o qual foi obtido a média do mês de fevereiro através da Estação Científica Plamer, e o número Schmidt (Sc ; Eq. 8); o K_s é o coeficiente de solubilidade de CO_2 , calculado em função da salinidade e temperatura da superfície do mar [Weiss, 1974] (Eq. 9); a cobertura de gelo corresponde aos dados referentes à fração da interface ar-água (entre 0 e 1) e foi adquirida pelo Centro de Dados de Neve e Gelo Nacional dos EUA (www.nsidc.org) e transformados para valores de concentração de gelo marinho através do algoritmo da equipe da NASA 1.1 [Cavalieri *et al.* 1984].

A ΔpCO_2 indica a direção da troca do CO_2 , sendo controlada pela complexa interação entre os processos físicos, químicos e biológicos. Enquanto os valores negativos de ΔpCO_2 são indicativos de uma absorção de CO_2 da atmosfera pelo oceano, os valores positivos indicam a liberação de CO_2 do oceano para a atmosfera.

$$K_t = 0,251 * U_{10}^2 (Sc/660)^{-0,5} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$Sc = 2116,80 - 136,25 * SST + 4,7353 * SST^2 - 0,092307 * SST^3 + 0,000755 * SST^4, \quad \text{Eq. (8)}$$

onde SST representa a temperatura (em $^{\circ}K$) superficial da água do mar.

$$K_s = \exp(-58,0931 + 90,5069 * (100/SST) + 22,2940 * \ln(SST/100) * SSS * (0,027766 - 0,025888 * (SST/100) + 0,0050578 * (SST/100)^2)),$$

Eq. (9)

onde SST representa a temperatura (em °C) superficial da água do mar, e SSS representa a salinidade superficial da água do mar.

3.2.5. Cálculo das contribuições relativas aos processos que modulam da variabilidade da pCO_2^{mar} no vórtice

A pCO_2 na superfície do mar é influenciada por diversas variáveis oceanográficas (e.g., Alk, DIC, θ e salinidade). Nesse sentido, a fim de identificar quais variáveis possuem uma maior influência sobre a variabilidade da pCO_2^{mar} na região, foi comparado o efeito das variáveis do sistema carbonato na pCO_2^{mar} entre as águas periféricas e as do núcleo do vórtice. Para isso, adotou-se uma abordagem seguindo a equação 10 proposta por [Lenton et al. \[2012\]](#). Essa metodologia tem sido amplamente utilizada no oceano Austral [e.g., [Moreau et al. 2017](#); [Monteiro et al. 2020a](#)] para avaliar os controladores da variabilidade sazonal e espacial da pCO_2^{mar} .

$$net\ pCO_2 = \frac{\delta pCO_2}{\delta DIC} * \Delta DIC + \frac{\delta pCO_2}{\delta Alk} * \Delta Alk + \frac{\delta pCO_2}{\delta SST} * \Delta SST + \frac{\delta pCO_2}{\delta SSS} * \Delta SSS, \quad Eq. (10)$$

onde $net\ pCO_2$ representa a diferença da pCO_2^{mar} das águas periféricas e do núcleo do vórtice, ΔDIC , ΔAlk , ΔSST e ΔSSS foram as respectivas diferenças de DIC, Alk, SST e SSS entre o interior e a periferia do vórtice. As derivadas parciais foram calculadas de acordo com [Sarmiento e Gruber \[2006\]](#) como:

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta DIC} = \frac{pCO_2}{DIC} * \gamma DIC \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta Alk} = \frac{pCO_2}{Alk} * \gamma Alk \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta SST} \Delta SST \approx 2 * pCO_2 * (e^{0,0423^\circ C * \frac{\Delta SST}{2}} - 1) \quad \text{Eq. (13)}$$

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta SSS} \approx \frac{pCO_2}{SSS} , \quad \text{Eq. (14)}$$

onde γDIC (Eq. 14) e γAlk (Eq. 15) representam o fator Revelle (18,33) e fator Alcalinidade (20,50), respectivamente. Estes fatores foram definidos seguindo [Sarmiento e Gruber \[2006\]](#):

$$\gamma DIC = \frac{3Alk * DIC - 2DIC^2}{(2DIC - Alk) * (Alk - DIC)} \quad \text{Eq. (15)}$$

$$\gamma Alk = \frac{Alk^2}{(2DIC - Alk) * (Alk - DIC)} \quad \text{Eq. (16)}$$

3.3. Composição da comunidade fitoplanctônica

A composição da comunidade fitoplanctônica foi obtida pela análise dos pigmentos fitoplanctônicos determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Para isso, foram filtradas amostras de água do mar variando de 0,5 a 2,5 L sob baixo vácuo através de filtros Whatman GF/F (tamanho do poro 0,7 μm ; 25 mm diâmetro). Em seguida, os filtros foram armazenados imediatamente em nitrogênio líquido para posteriores análises dos pigmentos fitoplanctônicos em laboratório.

Os pigmentos foram extraídos no escuro usando uma alíquota com 3 mL de solução de metanol 95% tamponada a frio (2% acetato de amônio) contendo 0,05 mg L⁻¹ 1trans- β -apo-8'-carotenal (Fluka) como padrão interno e analisados

no Laboratório do Fitoplâncton e Micro-organismos Marinhos – IO/FURG seguindo a metodologia de [Zapata et al. \[2000\]](#) e atualizadas por [Mendes et al. \[2007\]](#), usando um sistema de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC; Shimadzu®), equipado com um amostrador automático refrigerado (SIL-20AC), uma matriz de fotodiodos (SPDM20A), e um detector de fluorescência (RF-10AXL). Todos os pigmentos estudados foram identificados a partir de espectros de absorvância 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 do DHI (*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. Vale ressaltar que foi realizado um procedimento limiar de garantia de qualidade, através da aplicação de limite de quantificação (LOQ) e limite de detecção (LOD), onde foram aplicados aos dados de pigmentos conforme descrito por [Hooker et al. \[2005\]](#) para reduzir a incerteza de pigmentos encontrados em baixas concentrações [[Mendes et al. 2007](#)]. Além disso, para corrigir perdas e alterações de volume, as concentrações dos pigmentos foram normalizadas para o padrão interno.

Utilizando a concentração dos pigmentos presentes em cada amostra, a contribuição relativa de grupos fitoplanctônicos para a biomassa total foi calculada usando o programa CHEMTAX v1.95 [[Mackey et al. 1996](#)], onde as bases para cálculos e procedimentos estão descritas em [Mendes et al. \[2012\]](#), e sua aplicação é amplamente aceita e utilizada no oceano Austral [[Wright e van den Enden 2000](#); [Wright et al. 2010](#); [Mendes et al. 2012, 2018a, b](#); [Bolinesi et al. 2020](#); [Costa et al. 2020](#)]

Por fim, a análise por HPLC permitiu a separação, identificação e quantificação de três tipos de produtos de degradação de Chl *a*: clorofilida *a* (Chlide *a*), feofitina *a* (Fitina *a*) e feoforbida *a* (Pheide *a*). O conteúdo relativo desses produtos de degradação pode ser usado como proxy para o índice de pastagem e para a senescência das células do fitoplâncton [Mendes *et al.* 2012; Pillai *et al.* 2018]. Assim, a divisão entre a soma da Fitina *a* e Pheide *a* e a concentração total dos três produtos de degradação da Chl *a* foi utilizada para calcular um *proxy* para o índice de pastagem, enquanto a divisão entre Chlide *a* e a concentração total dos três produtos de degradação da Chl *a* foi utilizada como índice de senescência das células fitoplanctônicas [Mendes *et al.* 2012; Pillai *et al.* 2018]. Neste trabalho, representaremos esses índices em percentagem [e.g., Costa *et al.* 2021].

3.4. Análises Estatísticas

No intuito de identificar e compreender os principais fatores que impulsionam o $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e, conseqüentemente, os fluxos de CO_2 na região, foram realizadas análises de correlação de Pearson entre $\Delta p\text{CO}_2$ com variáveis físicas, químicas e biológicas. Este método tem como objetivo analisar o quanto uma das variáveis está de alguma forma, relacionada com a outra no tempo ou no espaço [Thompson e Emery 2014].

O valor do coeficiente de correlação (r) mede a intensidade e a direção da relação linear entre duas variáveis, e o seu valor sempre será entre $-1 \leq r \leq 1$. Vale ressaltar que, mesmo com altos valores de r , não necessariamente se implica uma causa e efeito. O resultado fornece apenas informações estatísticas sobre as associações entre as amostras estudadas. Vale ressaltar que antes de

cada teste de correlação, o sinal da tendência linear é removido de cada série de dado.

Para avaliar a significância da correlação, um teste de hipóteses é realizado baseado no cálculo do p-valor. O p-valor reflete a possibilidade de se obter tais resultados no caso da hipótese nula ser verdadeira. Assim, o p-valor indica se o r é significativamente diferente de 0. Em outras palavras, um p-valor menor que 0,05 mostra que a correlação é significativa em um nível de confiança de 95% [Triola 2005]. O nível do p-valor pode variar de acordo com o grau de liberdade da série de dados, o qual diminui quanto mais auto correlacionada é cada série (em suma, quanto menor for o grau de liberdade, mais difícil será atingir a significância estatística).

Outro coeficiente utilizado neste trabalho foi o coeficiente de determinação múltipla (r^2). Este coeficiente varia entre 0 e 1, e indica, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Assim, quanto maior o r^2 , mais explicativo é o modelo e, conseqüentemente, melhor ele se ajusta à amostra.

3.5. Fluxograma da metodologia aplicada

Todos os métodos aplicados neste estudo estão descritos simplificadaamente no fluxograma a seguir (Fig. 10). Nesse sentido, primeiramente, foi realizado um tratamento dos dados (i.e., físico-químicos e biológicos) e a retirada de dados espúrios. Posteriormente, através dos dados de Alk, DIC, salinidade, temperatura e macronutrientes dissolvidos (i.e., SiOH_4^- e PO_4^{3-}), determinou-se com o programa CO₂SYV3 [Lewis e Wallace 1998; Heuven *et al.* 2011; Sharp *et al.* 2020] os demais parâmetros do sistema

carbonato (i.e., $p\text{CO}_2$, pH, $\Omega_{\text{Aragonita}}$ e Ω_{Calcita}). Após a determinação dos parâmetros do sistema carbonato, foi realizada a verificação da estrutura física e a estabilidade da coluna d'água, ou seja, foram calculados a ILD, a MLD e a BLT através dos dados dos perfis de θ e σ . A partir da $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ determinada pelo $\text{CO}_2\text{SYSv3}$, foi calculado o $\Delta p\text{CO}_2$ utilizando dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ provenientes da estação científica Palmer, e em seguida foi calculado o FCO_2 utilizando dados de vento a 10 metros da superfície oriundos também da mesma estação científica. Assim, com o FCO_2 já calculado, o primeiro objetivo específico deste trabalho foi concluído. O passo seguinte foi realizado com os dados de pigmentos cedidos pelo Laboratório de Fitoplâncton e Micro-organismos Marinhos – Universidade Federal do Rio Grande, onde foi possível caracterizar a distribuição da biomassa total (chl *a*), dos índices de degradação das células fitoplanctônicas e dos diferentes grupos do fitoplâncton (i.e., Criptófitas, dinoflagelados, flagelados verdes, *Phaeocystis antarctica* e diatomáceas) ao longo do vórtice. Por fim, a fim de identificar quais as variáveis e os possíveis processos que impulsionaram a variabilidade da $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ e dos fluxos de CO_2 no vórtice, foram realizadas decomposições das variáveis (Alk, DIC, SSS, SST) em relação a $p\text{CO}_2^{\text{mar}}$ seguindo a metodologia de análise de controladores proposta por [Lenton et al. \[2012\]](#) e estatísticas de correlação de Pearson. Portanto, resultando como produto final deste trabalho um artigo científico em que busca uma compreensão mais profunda dos fatores físico-químicos e biológicos que modulam os fluxos de CO_2 em um vórtice estacionário localizado no oceano austral.

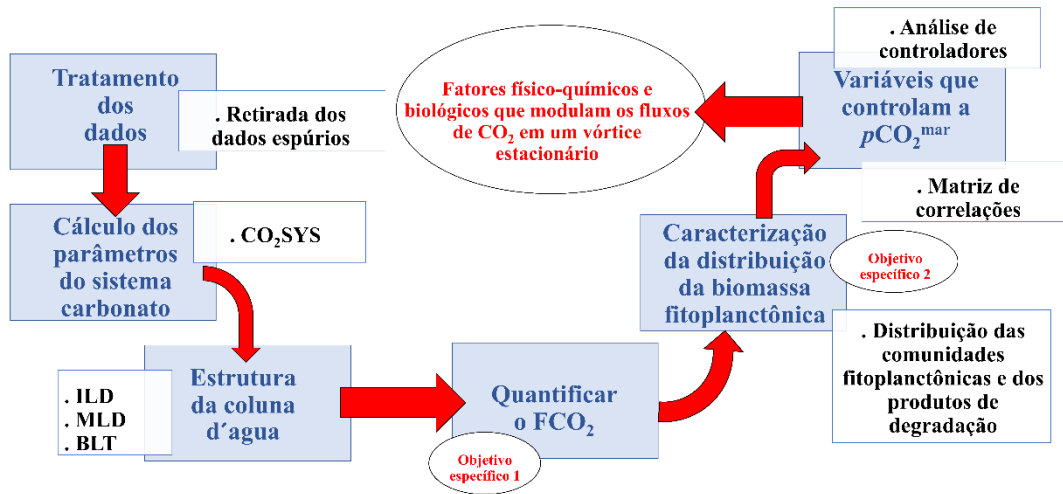


Figura 10: Fluxograma resumido dos métodos aplicados no presente trabalho.

Capítulo IV: Processos moduladores da dinâmica do CO₂ em um vórtice estacionário

Para a obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, é requerido que o discente realize a submissão de pelo menos um artigo científico como primeiro autor em periódico com corpo indexado. Desse modo, os resultados da pesquisa desenvolvida durante o período de mestrado e a discussão dos resultados serão apresentados em forma de artigo neste Capítulo. O manuscrito, de autoria de Brendon Yuri Damini, Raul Rodrigo Costa, Tiago S. Dotto, Carlos Rafael B. Mendes, Juan Camilo Torres-Lasso, Marina do V. C. Azaneu, Mauricio M. Mata e Rodrigo Kerr, é intitulado *Antarctica Slope Front bifurcation eddy: a stationary feature controlling the CO₂ dynamics in the northern Antarctic Peninsula* e foi submetido para publicação no periódico *Progress in Oceanography*. Em síntese, este trabalho possibilitou observar a biomassa e composição do fitoplâncton que influenciam nas propriedades físico-

químicas encontradas em um vórtice estacionário anticiclônico localizado ao sul da ilha Clarence, norte da Península Antártica e, ainda, contribuiu para uma melhor compreensão dos potenciais fatores físico-químicos e biológicos que desempenham um papel crítico nas trocas de CO₂ na interface oceano-atmosfera no oceano Austral.

Antarctica Slope Front bifurcation eddy: a stationary feature controlling CO₂ dynamics in the northern Antarctic Peninsula

Brendon Yuri Damini^{1,2,3,*}, Raul Rodrigo Costa^{1,4}, Tiago S. Dotto⁵, Carlos Rafael Borges Mendes^{1,4}, Juan Camilo Torres-Lasso^{1,2,3}, Marina do V. C. Azaneu⁵, Mauricio M. Mata^{1,2}, and Rodrigo Kerr^{1,2,3,*}

¹Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima (LEOC), Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Av. Itália km 8, s/n, Rio Grande, RS, 96203–900, Brazil.

²Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Av. Itália km 8, s/n, Rio Grande, RS, 96203–900, Brazil.

³Brazilian Ocean Acidification Network – BrOA, Rio Grande, 96203-900 RS, Brazil.

⁴Laboratório de Fitoplâncton e Micro-organismos Marinhos (LabFito), Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Av. Itália, km 8, s/n, Rio Grande, RS 96203-900, Brazil.

⁵Centre for Ocean and Atmospheric Sciences, School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, NR4 7TJ, UK.

*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: Brendon Damini (brendon.oceano@furg.br), Rodrigo Kerr (rodrigokerr@furg.br)

Highlights:

- Carbonate system parameters of the Antarctica Slope Front bifurcation (ASFb) eddy were investigated during austral summer conditions.
- The ASFb eddy acts as a CO₂ outgassing structure due to enhanced dissolved inorganic carbon (DIC).
- The DIC is modulated by the upwelling of Warm Deep Water and respiration processes.
- Cryptophyte abundance in the ASFb eddy's core is caused by lateral advection process.

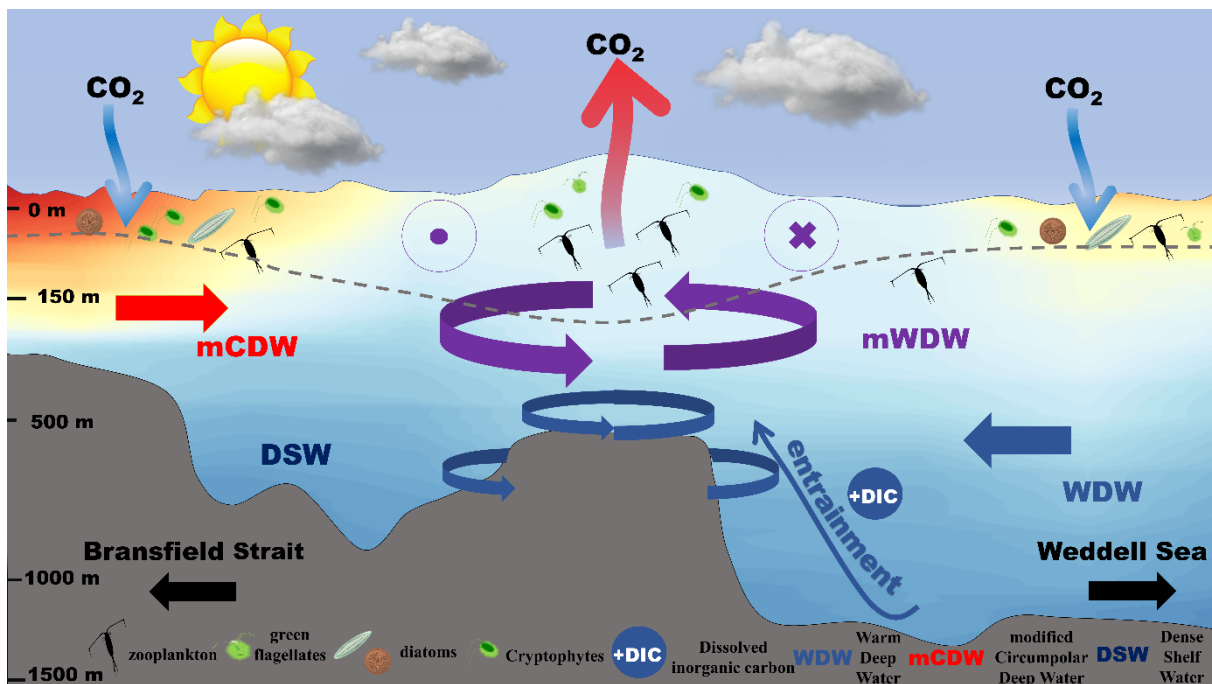
Submitted to Progress in Oceanography

4.1. Abstract

The Southern Ocean is a key region for analyzing environmental drivers that regulate sea-air CO₂ fluxes. These fluxes are influenced by several mesoscale structures, such as meanders, eddies and other mechanisms responsible for energy dissipation. Aiming to better understand sea-air CO₂ dynamics in the northern Antarctica Peninsula, we investigated an anticyclonic stationary eddy located south of Clarence Island, in the eastern basin of the Bransfield Strait. Physical, chemical and biological data were sampled, and remote sensing measurements taken, in the region during late summer conditions in February 2020. The eddy's core consisted of cold (0.31 °C), salty (34.38) and carbon-rich (2247 μmol kg⁻¹) waters with O₂ depletion (337 μmol kg⁻¹). The core retains a mixture of local surface waters with waters derived from Circumpolar Deep Water (i.e., Warm Deep Water from the Weddell Sea and modified Circumpolar Deep Water from the Bransfield Strait). The eddy sampled here acts as a CO₂ outgassing structure that reaches a CO₂ emission to the atmosphere of ~1.5 mmol m⁻² d⁻¹ in the eddy's core, mostly due to enhanced dissolved inorganic carbon (DIC). The results suggest that variation in DIC in the eddy's core is modulated by (i) the entrainment of CO₂-rich intermediate waters, (ii) low primary productivity, associated with small phytoplankton cells such as cryptophytes and green flagellates, and (iii) respiration processes caused by heterotrophic organisms (i.e., zooplankton community). By providing a comprehensive view of these physical and biochemical properties of this stationary eddy, our results are key to adding new insights to a better understanding of the behavior of mesoscale features influencing sea-air CO₂ exchanges in polar environments.

Keywords: Southern Ocean, Eddies, Carbonate Chemistry, CO₂ Fluxes, Phytoplankton.

4.2. Graphical abstract



4.3. Introduction

The global oceans have uptaken about 20–40% of the carbon dioxide (CO₂) that has been released into the atmosphere by anthropogenic activities in the last 200 years [e.g., Sabine 2004; Cias *et al.* 2013; Khatiwala *et al.* 2013; Gruber *et al.* 2019; Friedlingstein *et al.* 2020]. Moreover, the Southern Ocean alone has contributed to around 43% of the estimated anthropogenic CO₂ uptake by the global oceans over the past century [Frölicher *et al.* 2015; Friedlingstein *et al.* 2020]. Therefore, the Southern Ocean is a pivotal region for understanding the environmental drivers that regulate sea-air CO₂ exchanges and carbon storage within the oceans, especially considering the climate-driven changes affecting the region [Gruber *et al.* 2019; Nissen *et al.* 2022].

Sea-air CO₂ exchanges in the Southern Ocean vary seasonally, being strongly controlled by intense biological activity and recurrent upwelling events [Takahashi *et al.* 2002; Lenton 2006; Metzl *et al.* 2007; Brix *et al.* 2013; Lenton *et al.* 2013; Monteiro *et al.* 2020]. During autumn and winter, this polar region acts as a moderate or high CO₂ source to the atmosphere due to low photosynthetic activity associated with the shortest daylight length, episodic upwelling of CO₂-rich waters [Bakker *et al.* 2008; Takahashi *et al.* 2014], and dissolved inorganic carbon (DIC) input to surface through brine release during sea-ice formation [Henley *et al.* 2019]. On the other hand, during spring and austral summer, an increase in surface layer stratification due to meltwater inputs from glaciers,

permanents ice shelves, and sea ice retreat brings conditions that trigger phytoplankton blooms, leading to an enhancement of CO₂ uptake in Antarctica coastal regions [Takahashi *et al.* 2002, 2009; Lenton 2006; Lenton *et al.* 2013; Ito *et al.* 2018; Monteiro *et al.* 2020 a,b; Brown *et al.* 2019; Costa *et al.* 2020].

At intraseasonal time scales, recent studies have shown how the behavior of CO₂ fluxes evolves within mesoscale eddies in the Southern Ocean [e.g., Jones *et al.* 2017; Moreau *et al.* 2017; Su *et al.* 2021]. These structures can modulate the ocean's local physical and biogeochemical properties [e.g., Song *et al.* 2016; Jones *et al.* 2017; Moreau *et al.* 2017; Orselli *et al.* 2019; Pezzi *et al.* 2021]. Mesoscale eddies in the Southern Ocean are typically up to 50 km in radius [of the order of the first baroclinic Rossby radius; Chelton *et al.* 2007] and affect the spatio-temporal distribution of biogeochemical properties, such as the content and ratio of dissolved inorganic macronutrients, which affects primary productivity through several mechanisms such as isopycnal displacement, eddy pumping, eddy advection, eddy-induced Ekman pumping, stirring, lateral advection, and trapping of water masses [e.g., Siegel *et al.* 2011; Angel-Benevides *et al.* 2016; McGillicuddy 2016; Gaube *et al.* 2019]. For instance, eddies can impact the residence time of organisms [Heywood and Priddle 1987] and, consequently, increase DIC [Wang *et al.* 2013]. Once an eddy traps phytoplankton within its center associated with lateral advection, zooplankton communities can accumulate due to grazing behavior for periods of weeks to months [e.g., Menna *et al.* 2012; Rahav *et al.* 2013]. This zooplankton behavior can impact phytoplankton distribution, thereby enhancing microbial activity in the region and influencing the potential role of the eddy as a CO₂ source or sink [Ducklow *et al.* 2013].

There is no consensus on the expected behavior of cyclonic and anticyclonic ocean eddies, which can be characterized as either a net sink of CO₂ to the oceans or a net source of CO₂ to the atmosphere [Ríos *et al.* 2003; Woosley *et al.* 2016; Moreau *et al.* 2017; Orselli *et al.* 2019]. Whether an eddy will act as a CO₂ source or a sink depends on a complex balance of physical, chemical, and biological processes, such as eddy dynamics (i.e. promoting downwelling or upwelling) and strength of eddy vertical mixing, which can result in counterintuitive behavior. For instance, Moreau *et al.* [2017] sampled a cyclonic warm eddy (~190 km diameter) formed in the Sub-Antarctic Front and reported that it acted as a net CO₂ source of 25 mmol m⁻² d⁻¹ to the atmosphere. In contrast, Jones *et al.* [2017] reported that cyclonic (~400 km diameter) and anticyclonic (~200 km diameter) eddies sampled in the Georgia Basin, Atlantic sector of the Southern Ocean,

can act as sinks of CO₂ with sea-air fluxes of up to -15 mmol m⁻² d⁻¹. [Song *et al.* \[2016\]](#) also indicated that anticyclonic eddies in the Drake Passage can uptake more CO₂ than surrounding regions in the summer due to the strong vertical mixing within them.

Here, we present ocean hydrographic and biogeochemical measurements of an anticyclonic stationary eddy of approximately 50 km in diameter, located south of Clarence Island, in the eastern basin of the Bransfield Strait — a region lacking complementary information on ocean dynamics and biogeochemical processes [e.g., [von Gyndelfelt *et al.* 2002](#); [Thompson *et al.* 2009](#); [Renner *et al.* 2012](#); [Ito *et al.* 2018](#); [Damini *et al.* 2022](#); [Orselli *et al.* 2022](#)]. This eddy was previously observed by [Thompson *et al.* \[2009\]](#), who suggested that it is a permanent feature of the surface circulation in the region. This stationary eddy plays an important role in the exchange and mixture of waters with distinct hydrographic properties and from several origins such as the northwestern Weddell Sea continental shelves, the oceanic domains of the Powell Basin, the Bransfield Strait, and the Antarctic Circumpolar Current at an intermediate level [[Azaneu *et al.* 2017](#); [Moffat and Meredith 2018](#)]. Due to the complex background circulation of the eddy, its biogeochemical properties (e.g., DIC and dissolved inorganic macronutrients) and, consequently, net CO₂ fluxes, are likely variable in time, contributing to the complex interplay of environmental factors that can regulate CO₂ exchanges across mesoscale eddies in the region. Thus, in this study, we used critical observations across this anticyclonic eddy to contribute to a deeper understanding of potential physico-chemical and biological drivers that can play critical roles in sea-air CO₂ exchanges in the Southern Ocean.

Our paper is organized as follows. In section 2, we provide a description of the observational data set (i.e., physical-chemical and biological) sampled across the anticyclonic stationary eddy and the methods used in this work. The main results with regard to the physical, biological, and chemical characterization of the stationary eddy are presented in section 3. How a stationary feature controls CO₂ dynamics in the northern Antarctic Peninsula is discussed in section 4. Finally, in section 5, we summarize and conclude the main results found in this work.

4.4. Data and Methods

4.4.1. Oceanographic environment, station sampling, and eddy identification

The studied stationary anticyclone eddy (Fig. 11 and video 1) was sampled by the High Latitude Oceanography Group [GOAL; [Mata et al. 2018](#)] during Expedition XXXVIII of the Brazilian Antarctic Program between 17 and 18 February 2020. This mesoscale structure is formed due to strong horizontal current shear associated with the bifurcation of the Antarctic Slope Front (ASF) and the Bransfield Current upon reaching the topographical rise of the South Scotia Ridge, in the northwest of the Powell Basin [[Thompson et al. 2009](#)]. Thus, this persistent dynamic structure is hereafter named the Antarctic Slope Front bifurcation (ASFb) eddy.



eddy.mp4

Video 1: Observing the Antarctica Slope Front bifurcation eddy trajectories along the time (2018 to 2021). The colorbar represents the Bathymetry of the local like as Schematic representation in Figure 11 of this Manuscript.

In this context, eleven hydrographic stations crossing the stationary anticyclone ASFb eddy axis were carried out (Fig. 11b). Hydrographical data (temperature, salinity, dissolved oxygen (O₂), and fluorescence, were measured using duplicate sensors of a combined Sea-Bird Conductivity, Temperature, and Depth (CTD)/Carrousel 911 + system® equipped with 24 twelve-liter Niskin bottles. In general, the CTD measurements agreed at approximately 0.0005°C for temperature and 0.0002 for salinity. Data from oxygen sensors were post-calibrated based on Winkler titration (O₂Winkler = 1.0656 O₂CTD - 0.0374, $r^2 = 0.97$) carried out onboard. Oxygen saturation was then calculated using the solubility coefficients of [Benson and Krause \[1984\]](#) and the temperature and salinity data obtained from seawater through CTD measurements, following [Garcia and Gordon \[1992\]](#). Moreover, the discrete seawater samples were used to analyze phytoplankton pigments, dissolved inorganic nutrients, total alkalinity (Alk), and DIC. Stations in the eddy's core and edge were determined following the depression of isotherms (Fig. 11b).

We used the position of the closest day of sampling, i.e., 15 February 2020, to track the anticyclonic ASFb eddy using the new global Mesoscale Eddy Trajectory Atlases [META3.1exp DT all-satellites; spatial resolution of 0.25° and daily temporal resolution; Pegliasco *et al.* 2022; <https://aviso.altimetry.fr>]. To determine water column structure of the ASFb eddy, we used the vertical profiles of potential temperature (θ) and salinity from the CTD to determine surface mixed layer depth (MLD), isothermal layer depth (ILD), and barrier layer thickness (BLT). The MLD is defined as the depth at which potential density (σ) increases by 0.03 kg m^{-3} relative to the reference depth of 10 m [de Boyer Montégut *et al.* 2004]. The ILD is defined as the depth at which the temperature is 0.5°C lower than that at 10 m depth, while BLT is the difference between ILD and MLD [de Boyer Montégut *et al.* 2007].

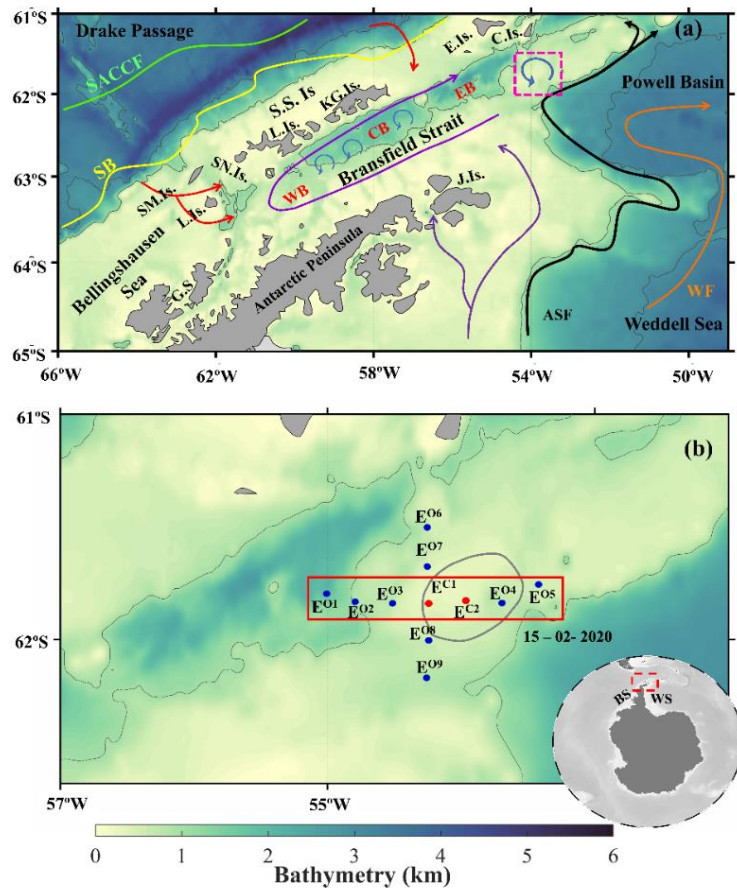


Figure 11: Northern Antarctic Peninsula and the Antarctic Slope Front bifurcation eddy (ASFb). **(a)** Schematic representation of the circulation of the Bransfield Strait modified from Damini *et al.* [2022], and following Gille [2002], Zhou *et al.* [2002], and Sangrà *et al.* [2017]. The arrows represent the pathways of the Circumpolar Deep Water (red) and Dense Shelf Water (purple) entering the strait. The green and yellow lines represent the mean locations of the Southern Antarctic Circumpolar Current Front (SACCF) and the Southern Boundary of the Antarctic Circumpolar Current (SB), respectively, following Orsi *et al.* [1995]. Mesoscale eddies along the Bransfield Strait are shown by light blue arrows. The black arrow represents the mean location of the Antarctic Slope Front (ASF, Heywood *et al.* 2014). The orange arrow depicts the Weddell Front (WF). The pink dashed square represents the ASFb eddy, zoomed-in panel (b). Bransfield Strait basins: CB = central basin, EB = eastern basin, and WB = western basin. C. Is. = Clarence Island, E. Is. = Elephant Island, G.S = Gerlache Strait, J. Is. = Joinville Island, K.G. Is. = King George Island, L. Is. = Livingston Island, SM. Is. = Smith Island, SN. Is. = Snow Island, S.S.Is. = South Shetland Islands. **(b)** Map of the locations of the hydrographic stations in the ASFb eddy. The zonal transect crossing the center of the ASFb eddy is depicted by the red rectangle, while the black ellipse marks the ASFb eddy location on February 15, 2020, according to new global Mesoscale Eddy Trajectory Atlases (META3.1 exp DT all-satellites). The red and blue dots depict the two stations at the core (E^{C1} and E^{C2}) and the nine stations on the edge (E^{O1} to E^{O9}) of the ASFb eddy, respectively. The gray lines are the 1000 m and 3000 m isobaths provided by <https://www.scar.org/science/ibcso/ibcso/>. The inset panel depicts the region of panel (a).

4.4.2. Measurements of marine chemistry properties

Seawater discrete samples for Alk and DIC were collected using pre-washed 500 mL borosilicate bottles and immediately conserved with 100 μL of supersaturated chloride mercury (HgCl_2) solution, following the standard protocols described in [Dickson *et al.* \[2007\]](#). The samples were conserved at 4°C until analysis in the laboratory, following the procedures from [Dickson *et al.* \[2007\]](#), based on potentiometric titration in a closed cell with an automated titrator (Methron® Titrand 808) and a combined glass electrode (Methron® 6.0262.100) at a controlled temperature sustained by a thermostatic bath [Tamson® TLC 15; for more details see SOP3a in [Dickson *et al.* 2007](#)]. Moreover, quality control was regularly performed through analysis of certified reference material (CRM; batch 177, Alk = $2224 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and DIC = $2068 \mu\text{mol kg}^{-1}$) from the Scripps Institution of Oceanography [[Dickson *et al.* 2003](#)]. The analytical precisions of Alk and DIC measurements were determined from daily duplicate analysis of the same sample, along all measurements, and was estimated to be $3.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively.

Dissolved inorganic nutrients (i.e., nitrate NO_3^- , nitrite NO_2^- , phosphate PO_4^{3-} , and silicic acid SiOH_4^-) were analyzed following [Grasshoff *et al.* \[1983\]](#). Seawater samples were filtered through cellulose acetate membrane filters and the absorbance values measured using a SEAL Analytical Autoanalyzer AA3 HR, software version 7.10. In addition, in the form of reactive Si, silicic acid measurements were corrected for sea salt interference, and orthophosphate was measured by reaction with ammonium molybdate, with absorption readings at 885 nm. Detection limits are $0.006 \mu\text{mol L}^{-1}$ for nitrate and nitrite and $0.016 \mu\text{mol L}^{-1}$ for silicate and phosphate.

4.4.3. Measurements of phytoplankton pigments

Phytoplankton community composition was obtained by analysis of phytoplanktonic pigments determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). For this, seawater samples varying in volume from 0.5 to 2.5 L were filtered under low vacuum through Whatman GF/F filters (pore size $0.7 \mu\text{m}$; 25 mm diameter). The filters were then immediately frozen in liquid nitrogen for onshore analyses.

The pigments were extracted in the dark using a 3-mL aliquot of cold buffered 95% methanol solution (2% ammonium acetate) containing 0.05 mg L^{-1} trans- β -apo-8'-carotenal (Fluka) as the internal standard, following [Zapata *et al.* \[2000\]](#) and [Mendes *et*](#)

al. [2007], using a Shimadzu® HPLC, equipped with a refrigerated autosampler (SIL–20AC), a solvent distributor module (LC-20AD) with a control system (CBM-20A), a photodiode array (SPDM20A), and a fluorescence detector (RF–10AXL). Chromatographic separation of the pigments was performed using a monomeric C8 column (SunFire; 15 cm long; 4.6 mm in diameter; 3.5 µm particle size) at a constant temperature of 25 °C. 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 limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD), was applied to the pigment data as described by *Hooker et al.* [2005] to reduce uncertainty of pigments found in low concentrations. The LOQ and LOD procedures were performed according to *Mendes et al.* [2007]. In order to correct for losses and volume changes, pigment concentrations were normalized to the internal standard. Furthermore, the CHEMTAX v1.95 program [*Mackey et al.* 1996] was used to determine the contribution of phytoplanktonic groups to total biomass, the basis for calculations and procedures of which are fully described in *Mendes et al.* [2012], and its application is widely used in Southern Ocean studies [*Wright and van den Enden* 2000; *Wright et al.* 2010; *Mendes et al.* 2012, 2018a, 2018b; *Bolinesi et al.* 2020; *Costa et al.* 2020, 2021]. Seven algal groups were chosen for CHEMTAX analysis, based on identified diagnostic pigments and previous experience in the region [e.g., *Mendes et al.* 2012, 2013, 2018a, 2018b; *Costa et al.* 2020, 2021]. The groups resolved include diatoms (Type-A and Type-B), dinoflagellates (Type-A and Type-B), cryptophytes, ‘*Phaeocystis antarctica*’, and green flagellates. The two types of diatoms and dinoflagellates (Type-A and Type-B) were grouped as the same chemotaxonomic group: the diatoms and dinoflagellates [*Costa et al.* 2021].

The HPLC analysis allowed separation, identification, and quantification of three types of Chl *a* degradation product: chlorophyllide *a* (Chlide *a*), pheophytin *a* (Phytin *a*), and pheophorbide *a* (Pheide *a*). Thus, the sum of the Phytin *a* and Pheide *a* was used to calculate a proxy of grazing pressure, whereas Chlide *a* was used as the senescence index of phytoplankton cells [*Mendes et al.* 2012; *Pillai et al.* 2018]. These two indices were

divided by the total of degradation products plus Chl *a* (sum of Chl *a*, Phytin *a*, Phide *a* and Chlide *a*), and represented as a percentage [Costa *et al.* 2021].

Table 2: References for constants evaluated in this study and uncertainties associated with $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$. The constants for the dissociation of sulfate and hydrofluoric acid were Dickson [1990], and Perez and Fraga [1987], respectively in all sensibility tests. That are preferred constants for the calculations of CO₂SYS v3 according to Woosley [2021].

Constants for the dissociation of carbonic acid	Total boron concentration constants	Error in $p\text{CO}_2$ (μatm)
Goyet and Poisson [1989]	Uppström [1974]	5.07
	Lee <i>et al.</i> [2010]	5.14
Millero <i>et al.</i> [2002]	Uppstrom [1974]	5.29
	Lee <i>et al.</i> [2010]	5.15
Sulpis <i>et al.</i> [2020]	Uppstrom [1974]	5.17
	Lee <i>et al.</i> [2010]	5.19

4.4.4. Sea surface CO₂ partial pressure and sea-air CO₂ fluxes

Sea surface CO₂ partial pressure ($p\text{CO}_2^{\text{sw}}$), pH, and saturation states (Ω_{Ar} and Ω_{Ca}) were calculated for each sample from the measured Alk, DIC, SiOH_4^- , PO_4^{3-} , salinity, and temperature using CO₂SYS version 3 software [CO₂SYSv3; Lewis and Wallace 1998; Sharp *et al.* 2020]. Due to good responses obtained in high latitude regions [e.g., Wanninkhof and McGillis 1999; Laika *et al.* 2009; Kerr *et al.* 2018b; Kerr *et al.* 2018c] and the minor error associated with $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ (Table 2), the carbonic acid dissociation constants (k1 and k2) proposed by Goyet and Poisson [1989], and the sulfate and borate constants taken from Dickson [1990] and Uppström [1974], respectively, were used. In addition, other sets of carbonic acid constants [i.e., Millero *et al.* 2002; Sulpis *et al.* 2020] and total boron concentration constants [i.e., Lee *et al.* 2010; Table 2] were used to perform a sensitivity analysis of the results (Fig. 12). Uncertainties of the determined carbonate system parameters were estimated following the routines proposed by Orr *et*

al. [2018]. The uncertainties for pH, $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$, Ω_{Ar} , and Ω_{Ca} were ± 0.04 , $\pm 5 \mu\text{atm}$, ± 0.02 , and ± 0.03 , respectively.

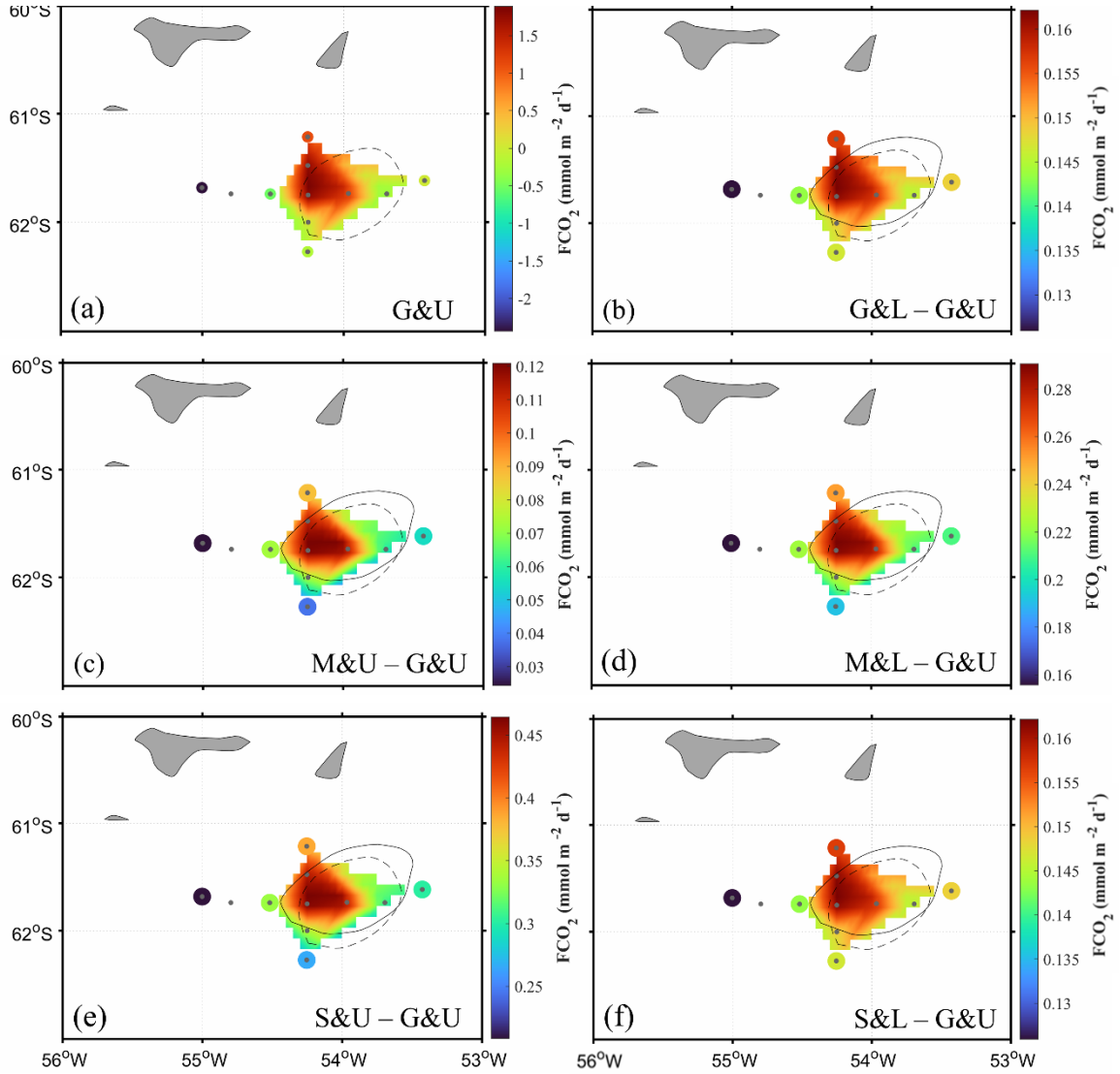


Figure 12: Comparison of net sea–air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻²d⁻¹) in the Antarctica Slope Front bifurcation eddy using other combinations of carbonic acid dissociation constants and total boron concentrations constants: (a) Goyet and Poisson [1989] and Uppström [1974] – G&U; (b) Goyet and Poisson [1989] and Lee *et al.* [2010] – G&L, (c) Millero *et al.* [2002] and Uppström [1974], represented by M&U minus G&U; (d) Millero *et al.* [2002] and Lee *et al.* [2010], represented by M&L minus G&U; (e) Sulpis *et al.* [2020] and Uppström [1974], represented by S&U minus G&U; and (f) Sulpis *et al.* [2020] and Lee *et al.* [2010] represented by S&L minus G&U. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

To quantify net sea-air CO₂ flux (FCO₂; mmol m⁻² d⁻¹), we used Equation (17):

$$FCO_2 = K_t * K_s * (1 - Ice) * \Delta pCO_2, \quad \text{Eq. (17)}$$

where K_t is gas transfer velocity, calculated according to Wanninkhof [2014]; K_s is the CO₂ solubility coefficient, as a function of both sea surface salinity and sea surface temperature [Weiss 1974]; ΔpCO_2 is the difference in pCO_2 between ocean and atmosphere ($\Delta pCO_2 = pCO_2^{SW} - pCO_2^{air}$); and Ice is data corresponding to the fraction of the air-water interface (between 0 and 1) covered by sea ice. The ΔpCO_2 indicates the direction of CO₂ gas exchange and is controlled by complex interactions between physical and biochemical processes, where positive (negative) values are an indication of ocean CO₂ outgassing (ingassing). The pCO_2^{air} of ~393.12 μatm was used and calculated following Dickson *et al.* [2007] from the monthly averages of the atmospheric molar fraction of CO₂ (xCO_2^{air}) and atmospheric pressure (both from the Palmer Station, Antarctica). The sea ice concentration data were obtained by the US National Snow and Ice Data Center (www.nsidc.org) and transformed into sea-ice cover values using the NASA 1.1 team algorithm [Cavalieri *et al.* 1984].

We tested different dissociation and boron constants for determining FCO₂. The greatest difference in FCO₂ found between our results and using other dissociation and boron constants in the determination with CO₂SYSv3 was using the carbonic acid dissociation constants of Millero *et al.* [2002] and the boron constants of Lee *et al.* (2010), for which we found values reaching ~0.45 mmol m⁻² d⁻¹ (Fig. 12d). On the other hand, the smallest difference was obtained when using the carbonic acid dissociation constants of Millero *et al.* [2002] and the boron constants of Uppstrom [1974], for which we found values reaching ~0.03 mmol m⁻² d⁻¹ (Fig. 12c).

4.4.5. Drivers controlling pCO_2^{SW}

The pCO_2^{SW} is influenced by several oceanographic variables (e.g., Alk, DIC, θ , and salinity). To evaluate which variables had a greater influence on the spatial variability of pCO_2^{SW} in the region, we estimated the pCO_2^{SW} gradient between the eddy's core and edge using Equation 18 [Lenton *et al.* 2012].

$$net\ pCO_2 = \frac{\delta pCO_2}{\delta DIC} * \Delta DIC + \frac{\delta pCO_2}{\delta Alk} * \Delta Alk + \frac{\delta pCO_2}{\delta SST} * \Delta SST + \frac{\delta pCO_2}{\delta SSS} * \Delta SSS, \quad \text{Eq. (18)}$$

where SST and SSS are sea surface temperature and sea surface salinity, respectively; ΔC_T , ΔA_T , ΔSST , and ΔSSS were the respective gradients in DIC, Alk, SST, and SSS between the eddy's core and edge. Partial derivatives (Eqs. 19 to 22) were calculated according to [Sarmiento and Gruber \[2006\]](#) as:

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta DIC} = \frac{pCO_2}{DIC} * \gamma DIC, \quad \text{Eq. (19)}$$

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta Alk} = \frac{pCO_2}{Alk} * \gamma Alk, \quad \text{Eq. (20)}$$

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta SST} * \Delta SST \approx 2 * pCO_2 (e^{0.0423^\circ C * \frac{\Delta SST}{2}} - 1), \quad \text{Eq. (21)}$$

$$\frac{\delta pCO_2}{\delta SSS} \approx \frac{pCO_2}{SSS}. \quad \text{Eq. (22)}$$

The γDIC (Eq. 23) and γAlk (Eq. 24) are the Revelle (18.33) and alkalinity (–20.50) factors and are defined using approximation of carbonate alkalinity following [Sarmiento and Gruber \[2006\]](#):

$$\gamma DIC = \frac{3Alk * DIC - 2DIC^2}{(2DIC - Alk)(Alk - DIC)}, \quad \text{Eq. (23)}$$

$$\gamma Alk = \frac{Alk^2}{(2DIC - Alk)(Alk - DIC)}. \quad \text{Eq. (24)}$$

These approximations have been widely used in the Southern Ocean [e.g., [Moreau et al. 2017](#); [Monteiro et al. 2020 a, b](#)] to evaluate pCO_2^{SW} drivers, both seasonally and spatially.

4.5. Results

4.5.1. Physical and biogeochemical characterization of the stationary ASFb eddy

Changes in water mass properties between edge and core of the ASFb eddy presents a gradual mix. The eddy has a cold ($\theta \sim 0.31 \pm 0.03$ °C; Figs. 13a and 14a), salty (34.38 ± 0.03 ; Figs. 13b and 14b) and, consequently, dense core ($\sigma \sim 27.59 \pm 0.004$ kg m⁻³; Figs. 13c and 14c) when compared with its edge, which showed warm ($\theta \sim 1.20 \pm 0.46$ °C; Figs. 13a and 14a), fresh (34.22 ± 0.07 ; Figs. 13b and 14) and light ($\sigma \sim 27.41 \pm 0.08$ kg m⁻³; Figs. 13c and 14c) waters.

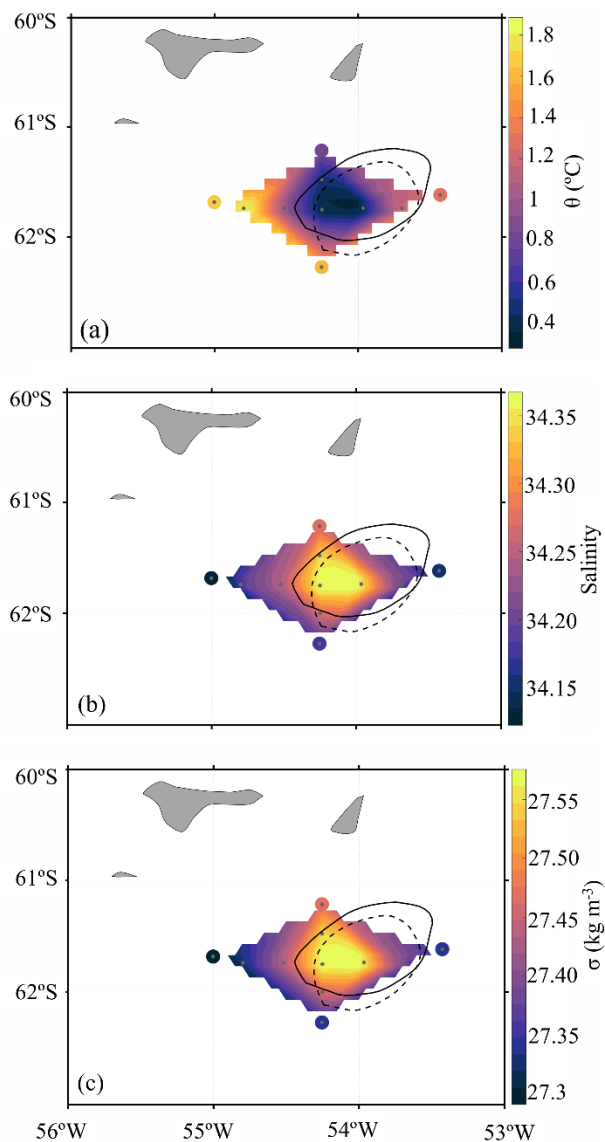


Figure 13: Surface (10 m) distribution of (a) potential temperature (θ ; °C), (b) salinity, and (c) potential density (σ ; kg m⁻³) in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

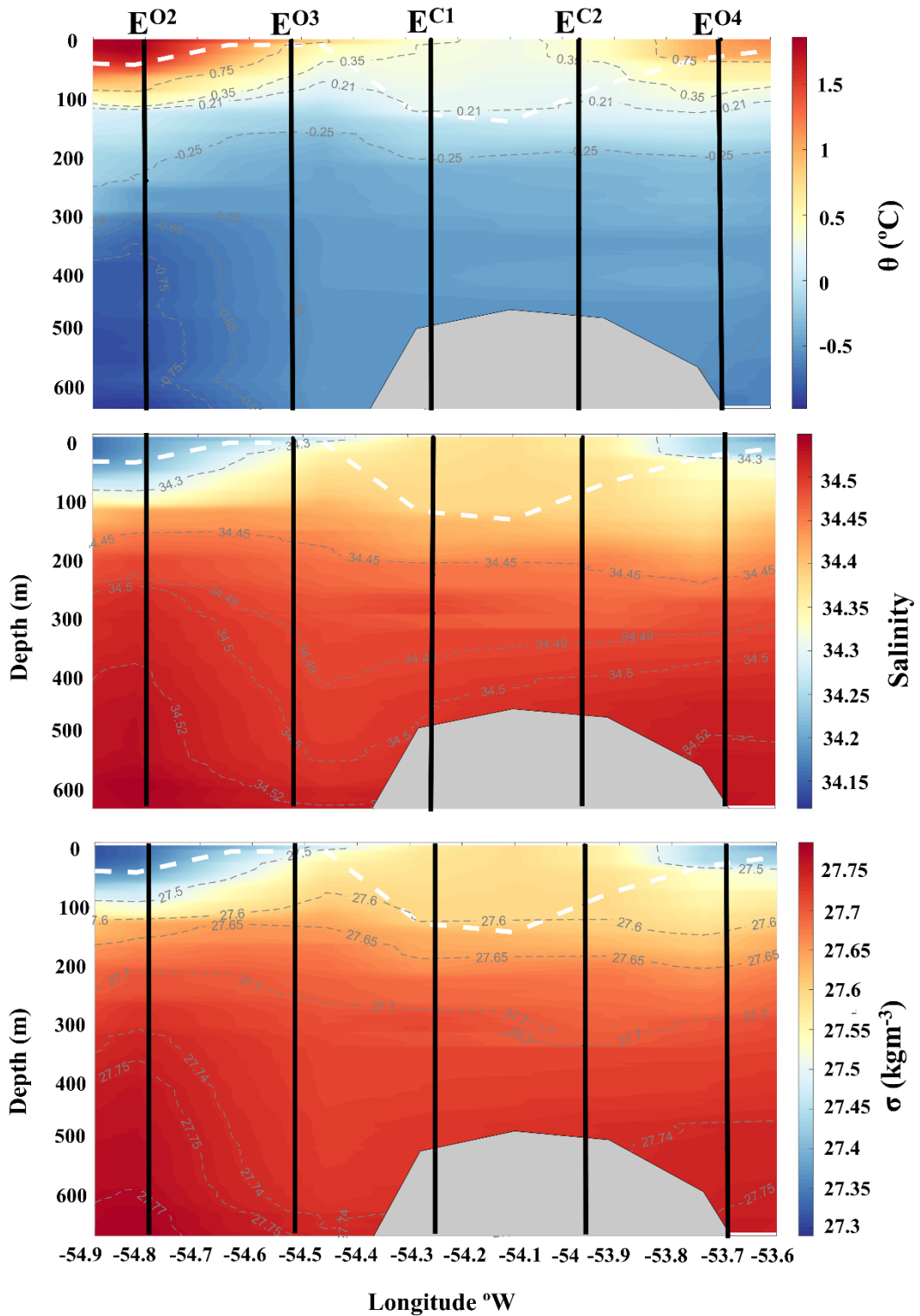


Figure 14: Vertical (a) potential temperature (θ ; °C), (b) salinity, and (c) potential density (σ ; kg m^{-3}) sections along Antarctica Slope Front bifurcation eddy. The dashed white line represents the Mixed Layer Depth, and the black lines represents the hydrographic stations along the eddy section. The topographic feature under the eddy is shown in gray, based on IBCSO v1.0 data (<https://www.scar.org/science/ibcso/ibcso/>).

The subsurface expression of the ASFb eddy core was identified by the downwelling of the isothermals in the vertical sections, being located between 54.4°W and 53.95°W, with a diameter of ~50 km and a depth of ~200 m (Fig. 15). Moreover, MLD and ILD are deeper in the eddy's core than in its edge (Fig. 15). The MLD deepens from ~44 m at the edge to ~150 m near 54.1°W, while ILD deepens from ~74 m at the edge to ~190 m in the core (Fig. 15). The difference between these two layers resulted in a thinning of the BLT by ~40 m from the ASFb eddy's edge to the core (Fig. 15).

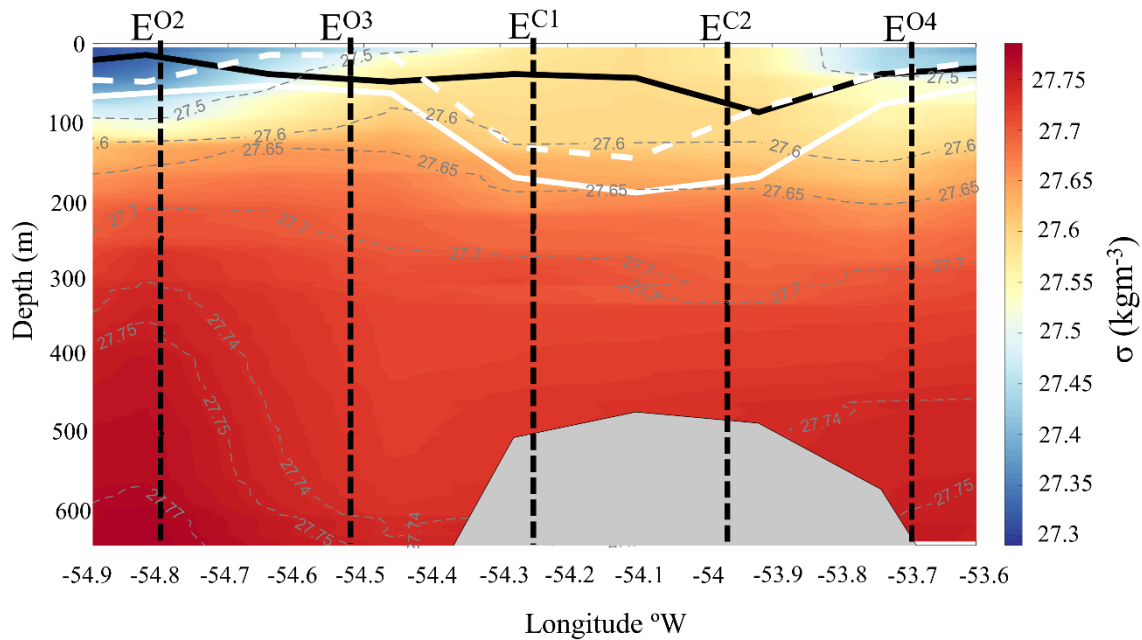


Figure 15: Potential density (σ ; kg m^{-3}) of the stationary ASFb eddy. The dashed white line represents the Mixed Layer Depth, the solid white line depicts the Isothermal Layer Depth, and the solid black lines show the Barrier Layer Thickness along longitude. The dashed black line represents the hydrographic stations. Shown in gray is the topographic feature under the eddy, based on IBCSO v1.0 data (<https://www.scar.org/science/ibcso/ibcso/>).

The eddy's core had high concentrations of all nutrients analyzed, except for NO_2^- . The averaged concentrations of SiOH_4^- , PO_4^{-3} and NO_3^- found in the eddy's core were $134.50 \pm 1.65 \mu\text{mol L}^{-1}$, $4.40 \pm 0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $28.40 \pm 0.08 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The average concentration of those nutrients at the eddy's edge were $117.60 \pm 13.5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $3.90 \pm 0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$, and $26 \pm 1.4 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively (Fig. 16a-c). On the other

hand, the average NO_2^- concentration in the eddy core was $0.24 \pm 0.003 \mu\text{mol L}^{-1}$ in comparison with $0.26 \pm 0.04 \mu\text{mol L}^{-1}$ at its edge (Fig. 16d).

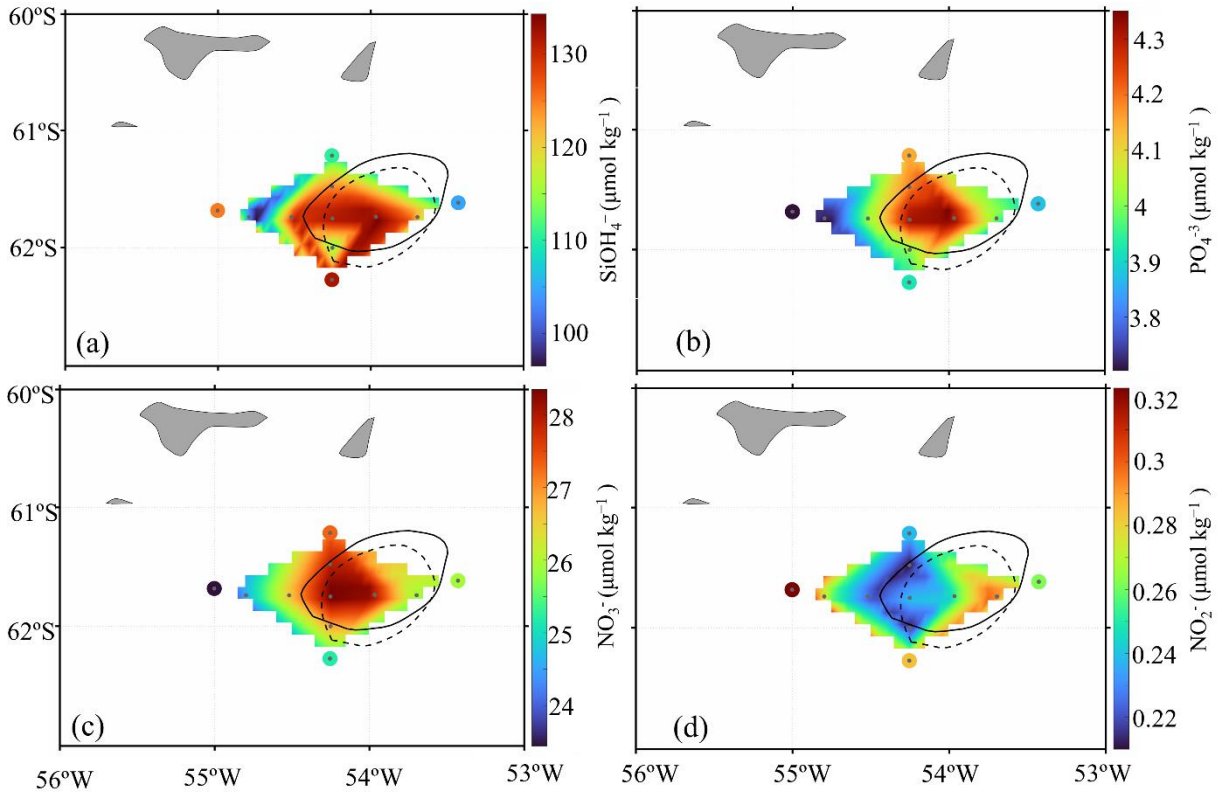


Figure 16: Surface (10 m) distribution of (a) silicate (SiOH_4^- ; $\mu\text{mol L}^{-1}$), (b) phosphate (PO_4^{3-} ; $\mu\text{mol L}^{-1}$), (c) nitrate (NO_3^- ; $\mu\text{mol L}^{-1}$), and (d) nitrite (NO_2^- ; $\mu\text{mol L}^{-1}$) in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

The surface biogeochemical properties showed high spatial variation across the eddy's region. In light of this, the average AOU increased from $-9.4 \pm 10.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ at the eddy's edge to $11.40 \pm 1.90 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in its core, indicating a higher respiration process in the core (Fig. 17a). This is corroborated by O_2 , which decreased from an average value of $350.19 \pm 6.80 \mu\text{mol kg}^{-1}$ at the eddy's edge to $336.98 \pm 1.70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in its core (Fig. 17b).

Average Alk and DIC increased from $2349 \pm 6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2213 \pm 20 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively, at the eddy's edge to $2357 \pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2247 \pm 1.50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in its core (Fig. 17c, d). Correspondingly, Ω_{Ar} and Ω_{Ca} increased from 1.5 ± 0.20 and 2.40 ± 0.20 , respectively, at the eddy's edge, to 1.30 ± 0.03 and 2.10 ± 0.04 in its core (Fig. 17e, f). In addition, average $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ increased from $385 \pm 41 \mu\text{atm}$ at the eddy's

edge to $444 \pm 11 \mu\text{atm}$ in its core (Fig. 17g). Thus, the resulting average pH was 8.06 ± 0.04 at the eddy's edge, decreasing to $\sim 8 \pm 0.01$ in its core (Fig. 17h).

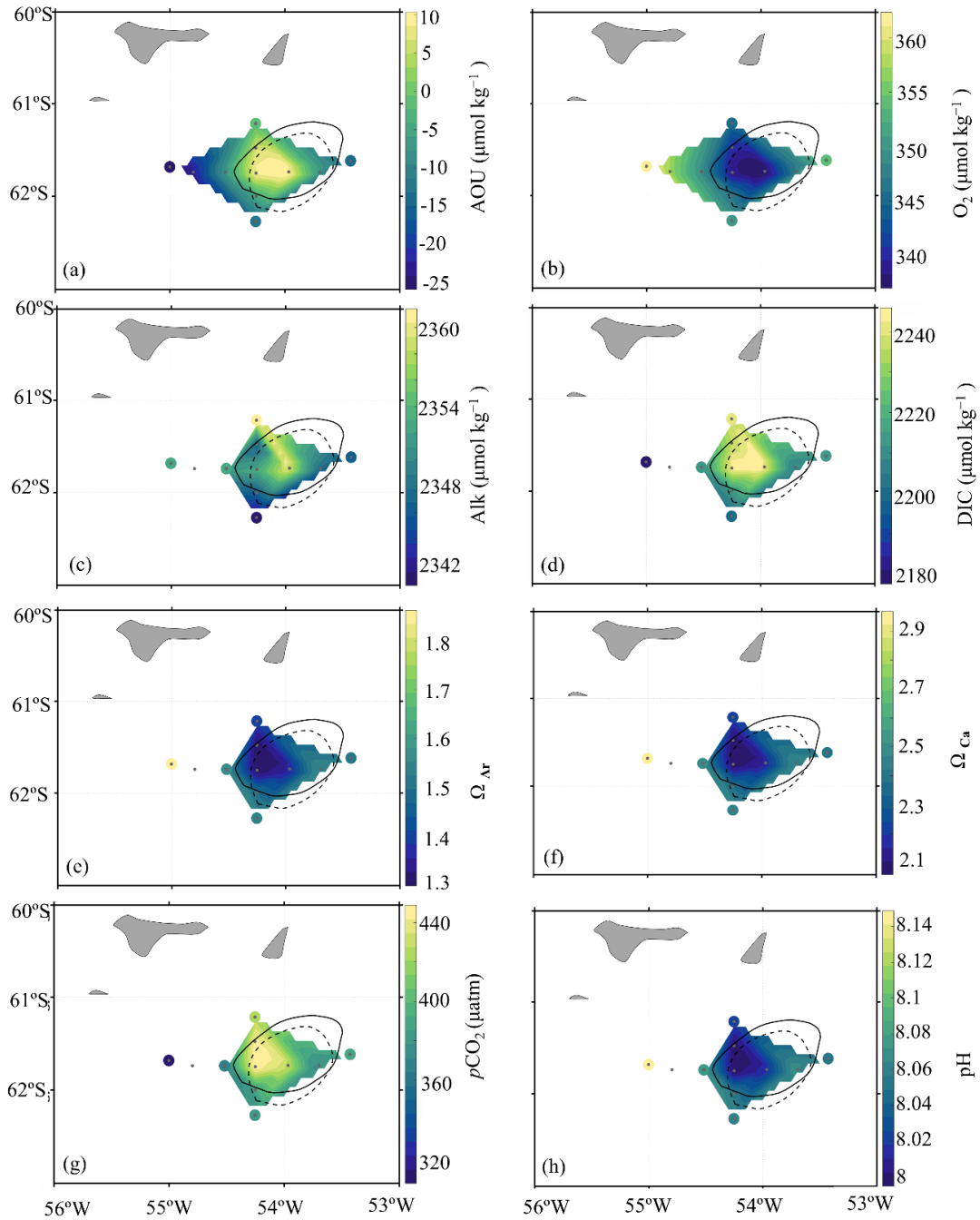


Figure 17: Surface (10 m) distribution of (a) apparent oxygen utilization (AOU; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) dissolved oxygen (O_2), (c) total alkalinity (Alk; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) dissolved inorganic carbon (DIC; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (e) Ω_{Ar} , (f) Ω_{Ca} , (g) sea surface partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2^{\text{SW}}$; μatm), and (h) pH in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

The $\Delta p\text{CO}_2$ of $51 \pm 11 \mu\text{atm}$ (Fig. 18a) indicates that the core of the eddy acts as an outgassing zone, while the value of $\sim -8.10 \pm 41 \mu\text{atm}$ at the eddy's edge (Fig. 18a) indicates that surrounding waters are absorbing CO_2 from the atmosphere. This is in agreement with FCO_2 estimates, which show CO_2 outgassing of $1.50 \pm 0.30 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in the eddy's core and CO_2 uptake of $-0.20 \pm 1.20 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at its edge (Fig. 18b).

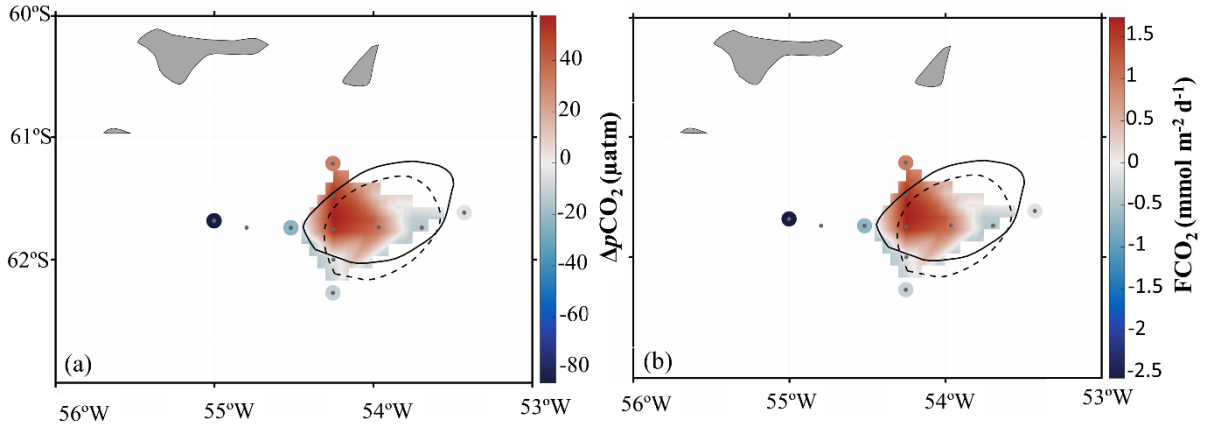


Figure 18: Surface (10 m) distribution of (a) difference in $p\text{CO}_2$ between ocean and atmosphere ($\Delta p\text{CO}_2$; μatm), and (b) net sea-air CO_2 flux (FCO_2 ; $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) in the stationary ASFb eddy. The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

4.5.2. Spatial variability of phytoplankton groups across the stationary ASFb eddy

The Chl a surface map (Fig. 19a) revealed a gradient of phytoplankton biomass from lower concentrations in the eddy's core ($0.20 \pm 0.03 \text{ mg m}^{-3}$) to higher concentrations at the edge ($1.27 \pm 0.80 \text{ mg m}^{-3}$). The Chl a was positively (negatively) correlated with surface temperature (surface salinity) from the edge to the core of the eddy (Figs. 20a and 20b, respectively). Conversely, the grazing and senescence indexes increased towards the core of the ASFb eddy (Fig. 19c, d, respectively).

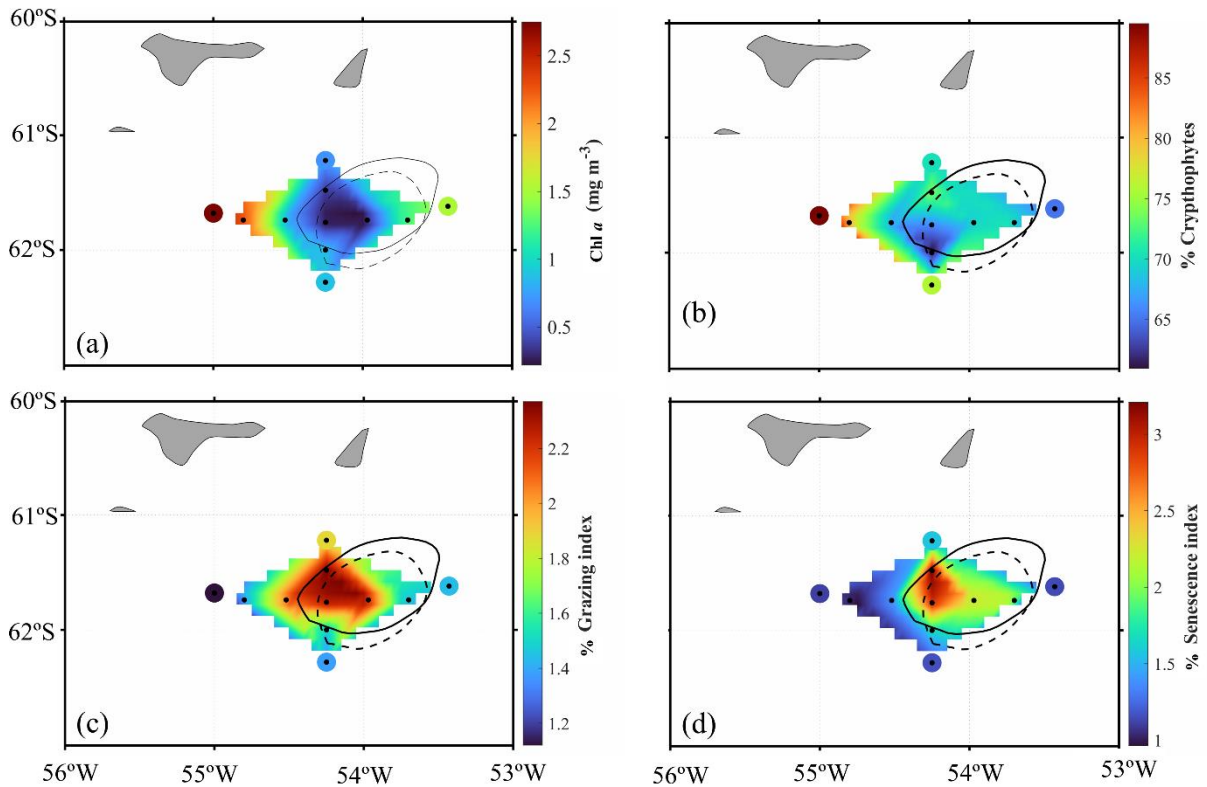


Figure 19: Phytoplankton biomass and degradation product indexes at 10 m depth in the stationary ASFb eddy. **(a)** Chl *a* (mg m^{-3}), **(b)** cryptophytes (%), **(c)** grazing index (%), and **(d)** senescence index (%). The solid and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

Cryptophytes, diatoms, dinoflagellates, and haptophytes (represented by *Phaeocystis antarctica*) have a high contribution at the eddy's edge, while green flagellates have a high proportion in the core (Fig. 21). However, overall phytoplankton community composition was dominated by cryptophytes at both the edge and the core (Figs. 19b).

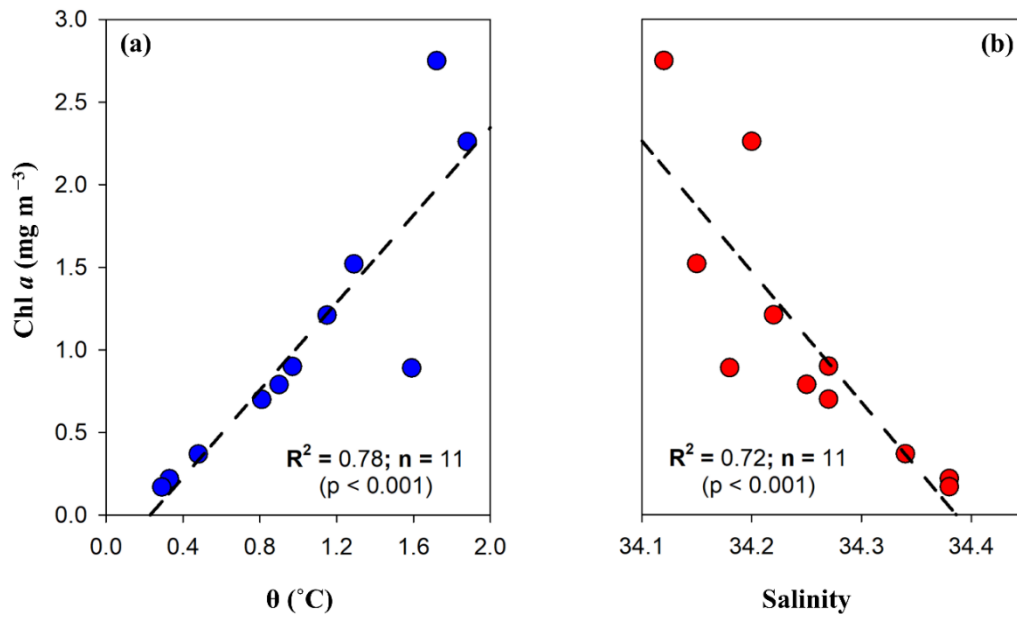


Figure 20: Trends between Chl *a* and surface (a) potential temperature (θ ; °C), and (b) salinity along Antarctica Slope Front bifurcation eddy. The R^2 , n and p represent the coefficient of determination, correlation significance and number of stations, respectively.

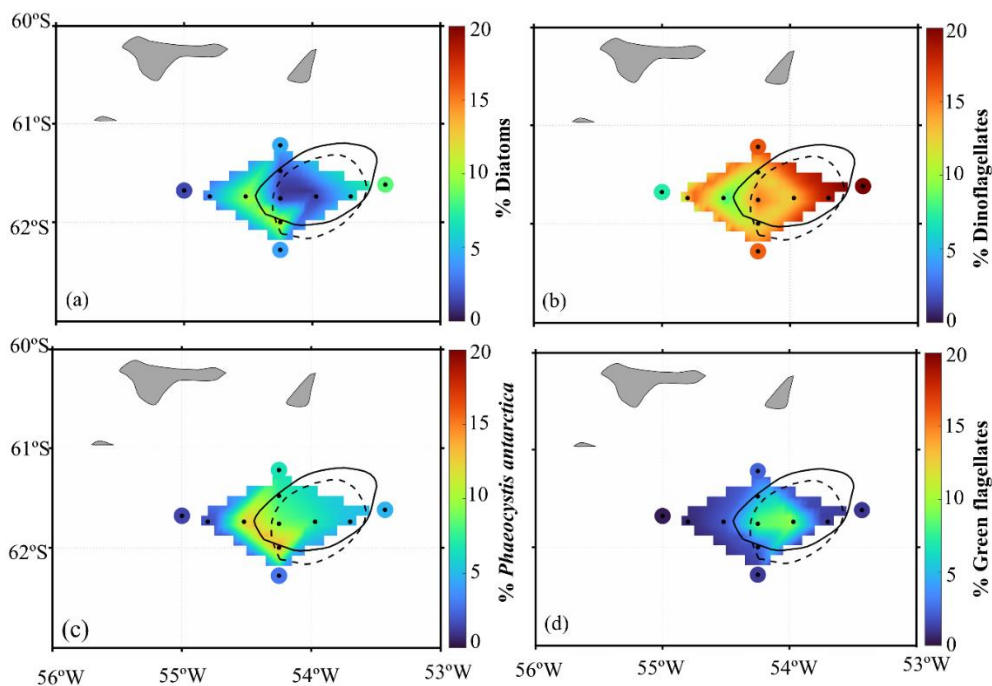


Figure 21: Phytoplankton biomass surface maps (10 m) on the stationary Antarctica Slope Front bifurcation eddy: (a) Diatoms (%), (b) Dinoflagellates (%), (c) *Phaeocystis antarctica*, and (d) Green flagellates. The black circle and dashed black circles in all panels represent the average location of the eddy in January and February 2020, respectively.

4.5.3. Spatial variability of drivers of $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ across the stationary ASFb eddy

It was observed that DIC had a dominant effect on changes in $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ at the ASFb eddy (Fig. 22). The secondary variables identified that affect $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ were Alk and SST, whereas SSS showed a negligible influence. The residual found between the sum of the drivers and net $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ could be attributed to (i) the patchy distribution of the carbonate system variables around the northern Antarctica Peninsula (Ito et al. 2018; Orselli et al. 2022), which is in line with the biogeochemical regionalization of the study area (Testa et al. 2021); (ii) other parameters (or ocean processes) not considered in the analysis that are acting to modify the $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ of the core of the eddy; and (iii) uncertainties in the marine carbonate system analysis. However, the first is likely the one with a higher influence on the results. This is evidenced by the DIC term showing a four-fold greater influence on changes in net $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ than any other parameter. In addition, the uncertainty in our carbonate system analysis is relatively small (indicated in section 4.4.4).

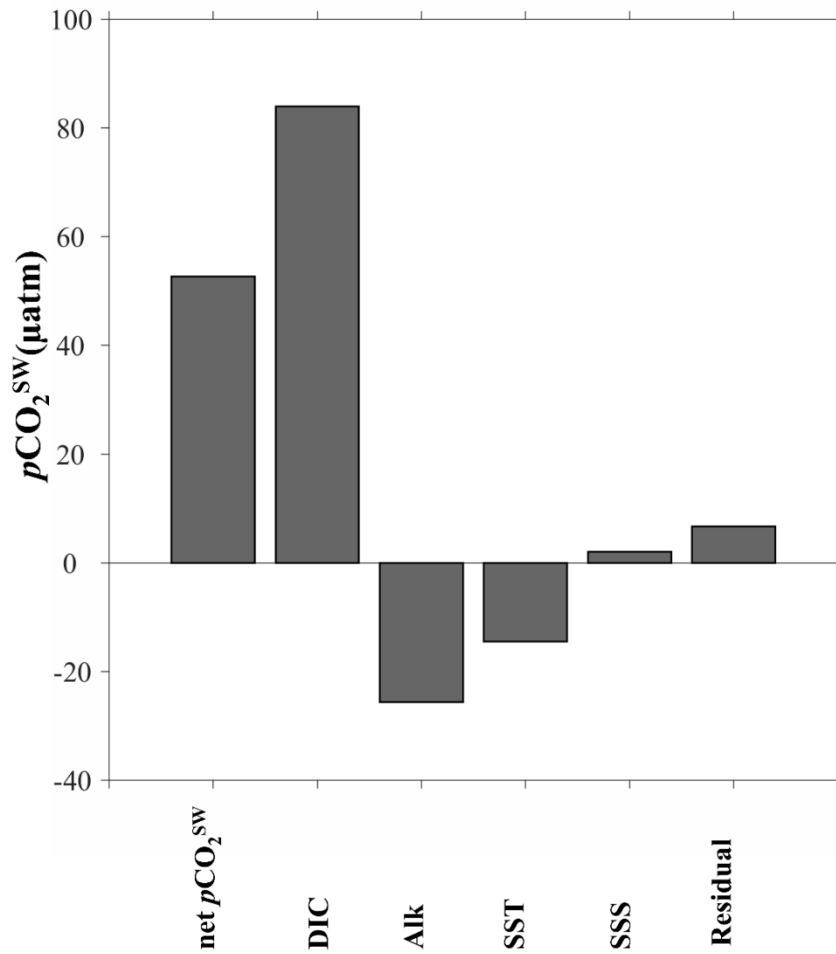


Figure 22: Net $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ change and driver terms for waters in the core and at the edge of the stationary ASFb eddy. Driver terms: dissolved inorganic carbon, DIC; total alkalinity, Alk; sea surface temperature, SST; sea surface salinity, SSS; and residual associated with the difference between the sum of all drivers and the actual variation in $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$, indicating the extent to which the decomposition of $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ into its drivers differs from net $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$.

Significant positive correlations with $\Delta p\text{CO}_2$ were found for DIC, grazing, and senescence indexes (Table3 and Fig. 23), corroborating DIC as an important driver of $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ variability in the eddy. These correlations also suggest that respiration processes by heterotrophic organisms in the study area are also important. Moreover, a significant negative correlation with $\Delta p\text{CO}_2$ were found for θ , cryptophytes, and Chl *a* (Table3 and Fig. 23), which reveal the role of primary producers and solubility in CO_2 uptake.

Table 3: Pearson’s correlation coefficient of potential temperature (θ ; °C), salinity, total alkalinity (Alk; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), dissolved inorganic carbon (DIC; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), chlorophyll a (Chl *a*; mg m^{-3}), grazing and senescence index with the difference in $p\text{CO}_2$ between ocean and atmosphere ($\Delta p\text{CO}_2$; μatm). The p-values are in parentheses, and bold values depict a significance level of 95%. Here we used a total of 11 oceanographic stations for each physical (i.e., θ , salinity) and biological (i.e., Chl *a*, Grazing and senescence index, cryptophytes, diatoms, dinoflagellates, *Phaeocystis antarctica* and green flagellates) parameter and a total of 10 oceanographic stations for each chemical parameter (i.e., Alk, DIC and $\Delta p\text{CO}_2$).

Seawater properties	Correlation (<i>p</i> -values) with the $\Delta p\text{CO}_2$
θ (°C)	-0.93 (0.00)
Salinity	0.88 (0.02)
Alk ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	0.42 (0.40)
DIC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	0.98 (0.00)
Grazing index (%)	0.82 (0.04)
Senescence index (%)	0.79 (0.06)
Chl <i>a</i> (mg m^{-3})	-0.92 (0.01)
Cryptophytes (mg m^{-3} Chl <i>a</i>)	-0.91 (0.01)
Diatoms (mg m^{-3} Chl <i>a</i>)	-0.42 (0.40)
Dinoflagellates (mg m^{-3} Chl <i>a</i>)	-0.54 (0.26)
<i>Phaeocystis antarctica</i> (mg m^{-3} Chl <i>a</i>)	-0.47 (0.35)
Green flagellates (mg m^{-3} Chl <i>a</i>)	-0.71 (0.11)

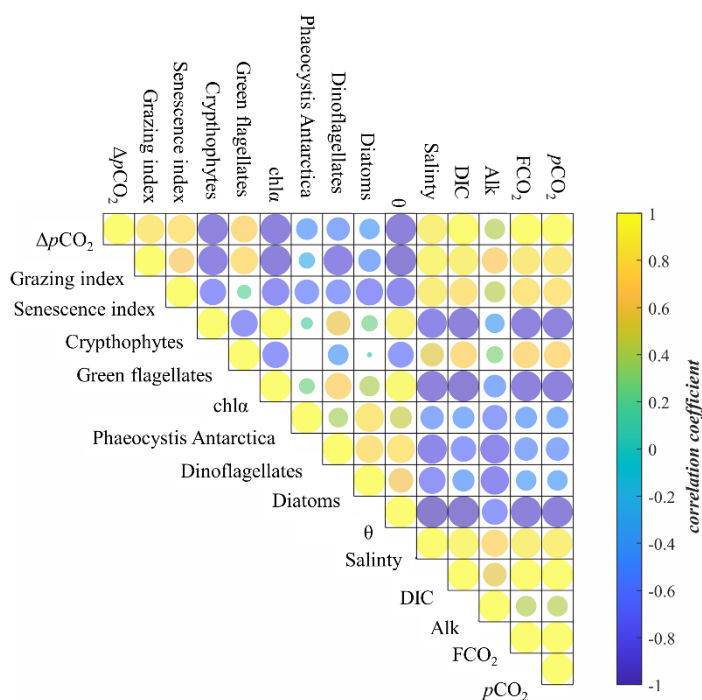


Figure 23: Significant correlations at 95% confidence level between physical, chemical and biological parameters. The physical-chemical parameters used in this correlation were: potential temperature (θ °C), salinity, Dissolved Inorganic Carbon (DIC; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), total alkalinity (Alk; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), net sea-air CO_2 flux (FCO $_2$; $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), sea surface CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2^{\text{SW}}$; μatm), difference in $p\text{CO}_2$ between ocean and atmosphere ($\Delta p\text{CO}_2$; μatm), and the biological: grazing and senescence index (%), Chl a (mg m^{-3}), cryptophytes (%), green flagellates (%), phaeocystis antarctica (%), dinoflagellates (%) and diatoms (%).

4.6. Discussion

The ASFb eddy has been considered a stationary feature in the northern Antarctic Peninsula, between the eastern basin of the Bransfield Strait and the Powell Basin, based on trajectories of drifters from 1989 until 2005 [Thompson *et al.* 2009]. These previous observations are corroborated here by AVISO's new global Mesoscale Eddy Trajectory Atlases product (Video 1). The anticyclonic ASFb eddy was identified from 1 January 2018 to 1 January 2021 (temporal limitation due to data availability). It is important to note that the eddy may not be visible at some times due to a lack of data or parameters used in the track eddies algorithm based on AVISO's product [Fontanet *et al.* 2003] and its displacement is generally towards the Powell basin.

The core of the ASFb eddy is colder (Figs. 13a and 14a) and saltier (Figs. 13b and 14b) than the water at its edge. There is a complex system of surface waters along the northern Antarctic Peninsula, influenced by hydrographic patterns coming from the

Bellingshausen Sea, Drake Passage, and Weddell and Scotia Seas [Holm-Hansen *et al.* 1997; Gille 2002; Zhou *et al.* 2002; Sangrà *et al.* 2017; Dotto *et al.* 2021]. The surface waters and modified Circumpolar Deep Water (mCDW) sourced at the Bellingshausen Sea and modified along the Bransfield Strait, are generally warm, less salty, and highly productive, being dominated by diatoms and/or cryptophytes, whereas intermediate waters from the Weddell Sea (i.e., Warm Deep Water – WDW) are less warm and salty, and less productive, being dominated by smaller cells [e.g., green flagellates such as prasinophytes; Mendes *et al.* 2018a, b; Costa *et al.* 2020, 2021]. Therefore, the characteristics found for the water in the ASFb eddy could be due to the trapping of WDW, which is advected by the ASF [Heywood *et al.* 2014]. Our observations of the phytoplankton community composition of the ASFb eddy's core and edge support this hypothesis (Figs. 19 and 21). The higher concentration of green flagellates (Fig. 21) associated with lower values of Chl *a* in the eddy's core (Fig. 19) could indicate that these colder and saltier waters may be formed in the Weddell Sea [Gonçalves-Araujo *et al.* 2015; Costa *et al.* 2020], emerging in the core of the eddy by upwelling events. These upwelling events, in turn, could be caused by the strong horizontal shear generated by the rise in topography (Taylor Cap, which is an isolated water region trapped above topography with anticyclonic circulation due to conservation of potential vorticity; Lavelle and Mohn 2010). On the other hand, the eddy's edge is characterized by a high concentration of cryptophytes and diatoms, which is associated with warm and less salty waters (i.e., the result of the surface waters mixing with mCDW; Figs. 13b and 14a, b). This is an indication that waters at the edge of the ASFb eddy could be advected from the Bransfield Current, which is influenced and fed by waters coming from the Bellingshausen Sea and/or Drake Passage [Zhou *et al.* 2002].

Hence, we suggest that local surface waters plus mCDW that reach the region of the ASFb eddy, and that have an origin from the Bellingshausen Sea and/or the Drake Passage, might be gradually mixed with the WDW entrained due to the topographic rise. This process modifies hydrographic and biogeochemical properties, thus modifying WDW (mWDW), which will remain retained in the eddy's core (Fig. 24). This is supported by the positive (negative) relationship between surface temperature (salinity) and Chl *a*, which may be indicating a gradual mixture between these waters toward the eddy's core (Fig. 20).

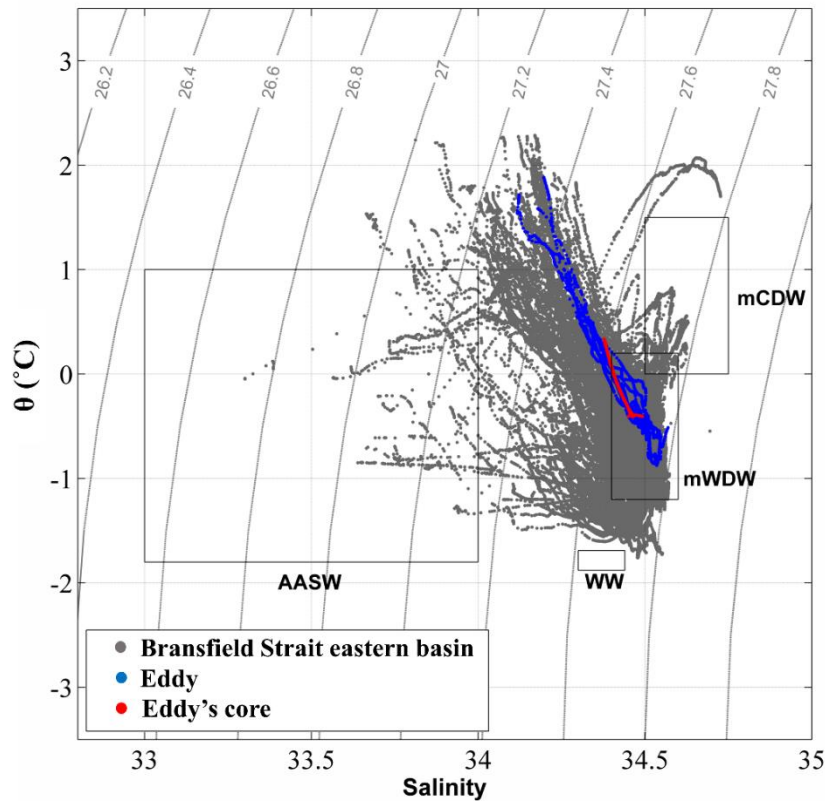
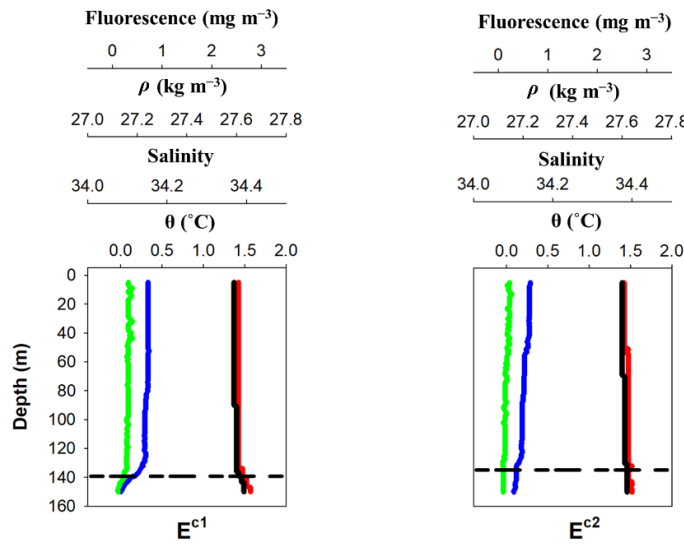


Figure 24: Temperature-salinity diagram of the GOAL database [Mata *et al.* 2018] for eastern basin Bransfield Strait. The blue color represents all data in the eddy (periphery and inside the eddy), whereas the red color represents all data inside eddy.

The upwelling of WDW might bring nutrient-rich waters to the surface (Hoppema *et al.* 2015), which would explain the high concentrations of SiOH_4^- , PO_4^{3-} , and NO_3^- in the core of the eddy (Fig. 16a-c). Indeed, the thinner BLT of the core of the eddy (Fig. 15) allows a vertical mixing between the upper and deeper layers, favoring nutrient entrainment [Dufois *et al.* 2014; Sarma *et al.* 2019; Rohr *et al.* 2020; Cornec *et al.* 2021; Phillips *et al.* 2021]. Furthermore, although no measurements of dissolved iron were performed in this study, the interaction between ASF and the South Scotia Ridge during the formation of the eddy could likely bring waters rich in iron in its bioavailable form to the surface [Ardelan *et al.* 2010; Sanchez *et al.* 2019]. Hence, the high nutrient concentration (macronutrients and dissolved iron) in the surface of the core of the eddy would apparently not be a limiting factor to phytoplankton growth at the time of sampling. However, the core of the ASFb eddy has lower Chl *a* values than does the waters at its edge (Fig. 19a), which can be explained by the physical structure of the water column that varies along the eddy (i.e., stratification of the water column leads to a stable surface layer that allows the maintenance of phytoplankton; Figs. 15 and 25).

(a) Eddy's core



(b) Eddy's edge

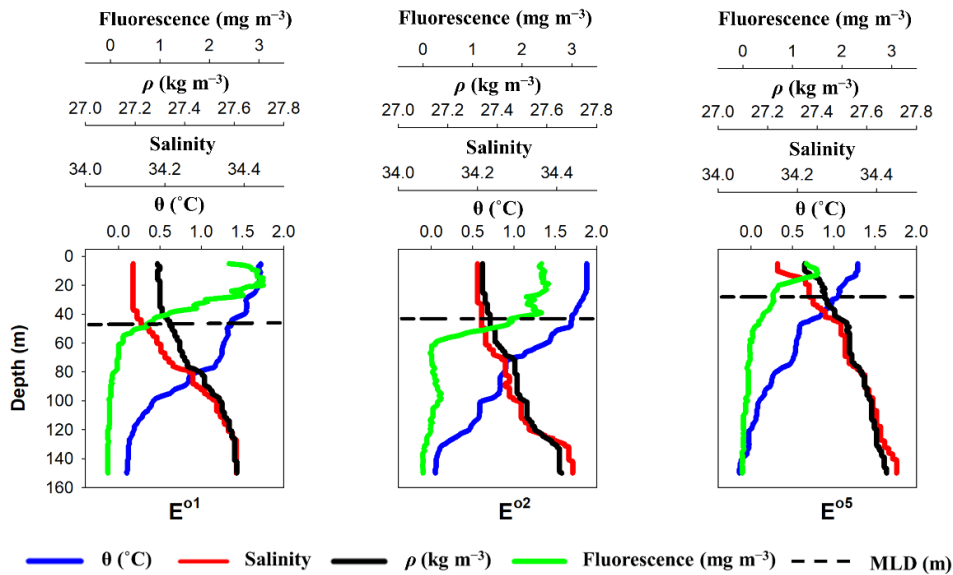


Figure 25: Vertical profiles of water column salinity (red color), potential temperature (θ ; blue line color), potential density (ρ ; black line color), Fluorescence (green line color), and Mixed Layer Depth (dashed black line), at (a) eddy's core stations (E^{c1} and E^{c2}) and (b) eddy's edge (E^{o1} , E^{o2} and E^{o5}).

The waters at the edge of the ASFb eddy were stratified (Figs. 15 and 25b), which created conditions for higher cryptophyte biomass (Fig. 19b). Although cryptophytes also dominated the phytoplankton community composition of the core of the eddy, its biomass is lower than at the edge, which could be due to the unstratified water column (MLD deepens to around 140 m depth; Figs. 15 and 25a). This, therefore, highlights the hypothesis of the greater influence of lateral advection on phytoplankton community composition surrounding and inside of the eddy, as cryptophytes do not grow in unstratified water columns [Mendes *et al.* 2018a, b] such as observed inside the eddy (Fig.

19b). The unstratified condition of the water column in the eddy's core is a favorable fundamental niche for nanoflagellate growth (i.e., green flagellates; Fig. 21), and in agreement with previous observations [Gonçalves-Araújo *et al.* 2015; Costa *et al.* 2020]. In addition, the low Chl *a* biomass of small phytoplankton cells, such as cryptophytes and green flagellates, found in the eddy's core could explain the CO₂ outgassing behavior (Fig. 18b) since these organisms are less efficient at absorbing CO₂ [e.g., Schloss *et al.* 2007; Kobari *et al.* 2010; Ducklow *et al.* 2013; Kerr *et al.* 2018c; Takao *et al.* 2020].

Thus, here we suggest that lateral advection processes bring phytoplankton biomass towards the core of the ASFb eddy from adjacent regions through the Bransfield Current [Zhou *et al.* 2002] from the south zones of the northern Antarctic Peninsula, such as the Gerlache basin and the western and central basins of the Bransfield Straits. In this sense, the ASFb eddy may be a trapping region for the phytoplankton community that has developed in the Gerlache and Bransfield Straits, which explains the dominance of cryptophytes in waters of the eddy's core, even under unfavorable water column conditions (Figs. 19b, 15 and 25).

Zooplankton assemblages would also be susceptible to lateral advection processes toward the region of the eddy [Zhou *et al.* 2002]. In this context, we speculate that a top-down effect caused by the zooplankton community also plays a role in lowering the Chl *a* in the core of the ASFb eddy (Fig. 19a). Presumably, this zooplankton community arrives at the ASFb eddy and remains within it because of physical forces of the eddy's core and due to its foraging activities [Heywood and Priddle 1987]. We assessed this case by pigment degradation products and physico-chemical parameters because no measurements of zooplankton community composition were made here. Hence, it is possible to observe an increase in grazing and senescence indexes in the eddy's core (Fig. 19c, d), indicating a greater degradation of cells [Chenillat *et al.* 2015]. In line with these results, there is also an increase in AOU and DIC in the core of the eddy, which contrasts with a decrease in O₂ (Fig. 17a, b and d), and may indicate a greater respiration process caused by zooplankton activity (Fig. 26).

Mesoscale eddies can affect DIC distribution in oceans [e.g., Wang *et al.* 2013; Song *et al.* 2016; Sarma *et al.* 2019]. According to Song *et al.* [2016], anticyclonic eddies in the Drake Passage, sampled during 2002–2015, had lower DIC than the surrounding waters. Here, we found the opposite behavior: higher DIC values in the core of the ASFb eddy compared to its edge. This distribution is due to the entrainment of old-ventilated and CO₂-rich waters of WDW at the core of the eddy (Fig. 24). In addition, heterotrophic

organisms trapped in the core of the ASFb eddy could lead to higher DIC due to respiration processes (Fig. 17d). In support of this hypothesis, the grazing index indicates a high positive correlation with $\Delta p\text{CO}_2$ (Table 3 and Fig. 23), which suggests that net community metabolism, including heterotrophic organisms, seems to modulate AOU, O_2 , and DIC concentrations in the eddy's core (Fig. 17a, b and d). This is also corroborated by the fact that net respiration is the dominant process in $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ control in the core of the eddy (Fig. 26).

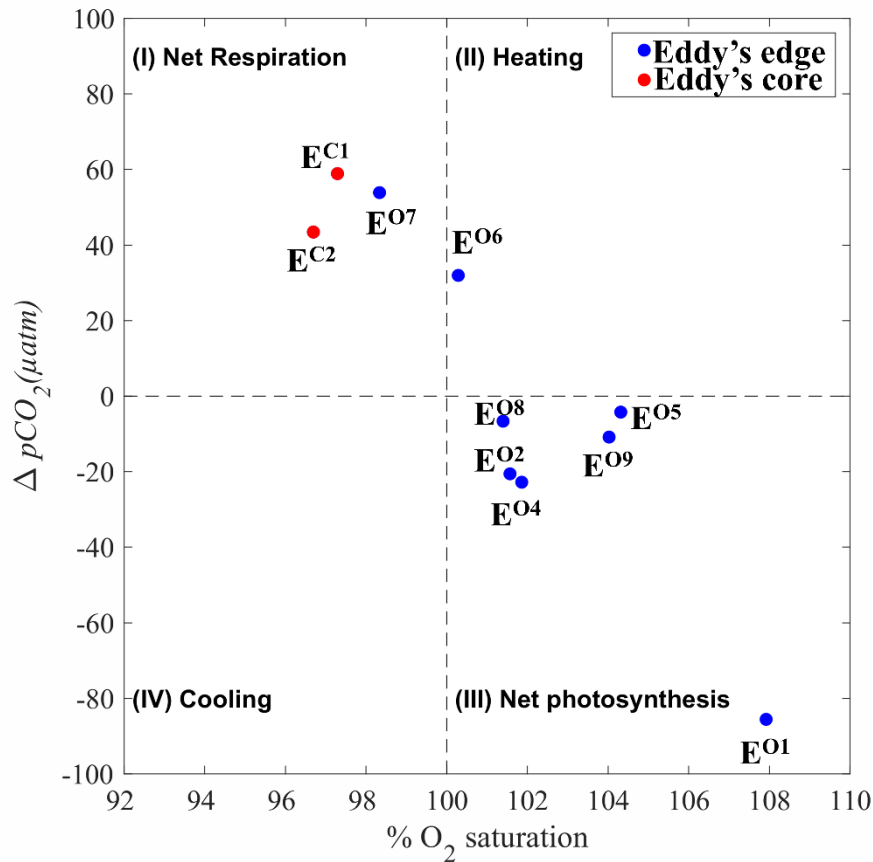


Figure 26: Scatter plot between % O₂ saturation and ΔpCO₂ (μatm) for the surface of ASFb eddy. The graph is divided into four quadrants [e.g., Moreau *et al.* 2013]. Quadrant I represents simultaneous positive ΔpCO₂ and O₂ undersaturation. Quadrant II corresponds to simultaneous positive ΔpCO₂ and O₂ supersaturation. Quadrant III corresponds to simultaneous negative ΔpCO₂ and O₂ supersaturation. Quadrant IV corresponds to simultaneous negative ΔpCO₂ and O₂ undersaturation. If biological processes (i.e., respiration and primary production) are the dominant drivers of seawater pCO₂ and % O₂ saturation, one would expect ΔpCO₂ and O₂ values to be distributed between quadrants I and III. Conversely, if physical processes (e.g., water temperature, water origin) are the dominant drivers of seawater ΔpCO₂ and % O₂ saturation, one would expect ΔpCO₂ and O₂ values to be distributed between quadrants II and IV.

In this sense, we highlight that the cold-salty-core anticyclonic ASFb eddy acted as a net source of CO₂ to the atmosphere in association with the following drivers: (i) the region of low productivity, which is dominated by heterotrophic organisms and small phytoplankton cells, such as cryptophytes and green flagellates, which are less efficient in uptake CO₂ [Schloss *et al.* 2007; Kobari *et al.* 2010; Ducklow *et al.* 2013; Moreau *et al.* 2015; Kerr *et al.* 2018c; Takao *et al.* 2020]; and (ii) the entrainment of CO₂-rich intermediate waters that increase the pCO₂ of the ocean surface.

It is worth mentioning that the CO₂ dynamics described here correspond to conditions in the late austral summer season, when phytoplankton biomass is low due to an unstratified water column (MLD is deeper by around 40 m; Figs. 15 and 25a), and apparently due to grazing pressure caused by the zooplankton community in the eddy's core (Fig. 19c). However, a different CO₂ scenario associated with the eddy-induced Ekman pump mechanism [Gaubé *et al.* 2019; Rohr *et al.* 2020] may happen in this eddy during early phytoplankton bloom (i.e., late austral spring and early summer season). Previous studies have shown that this pump mechanism facilitates phytoplankton growth in stratified water environments [i.e., shallow MLD; Martin and Richards 2001], consequently leading to elevated Chl *a* in structures such as anticyclonic eddies in the Southern Ocean [Frenger *et al.* 2018; Gaubé *et al.* 2019; Rohr *et al.* 2020]. This, then, results in a decrease in $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ due to photosynthesis processes being higher than grazing pressure, which leads to a rise in CO₂ uptake by the ocean. Therefore, changes in the seasonal dynamics of ocean currents, and their effects on the phytoplankton community and zooplankton behavior, can modify the marine carbon cycle seasonally and its regional variability in this eddy, which highlights the need for further investigation through combined observation, satellite and modelling strategies.

4.7. Concluding remarks

The ASFb eddy consists of a large body of water with a cold and salty core due to WDW entrainment and advection of local surface waters. The WDW present in the top layers undergoes modifications through mixture with local surface waters and mCDW advected from the Bellingshausen Sea and/or the Drake Passage through Bransfield Current. This mixture remains within the boundaries of the eddy. This is further evidenced by phytoplankton community composition in the ASFb eddy, with a higher concentration of green flagellate biomass being found in its core. However, the entire ASFb eddy was found dominated by cryptophytes, even under unstratified water column conditions in its core. This is possibly explained by processes of lateral advection through the Bransfield Current. Furthermore, our analysis indicated a higher nutrient concentration at the core of the ASFb eddy, although the unstratified water column conditions (deeper MLD) and grazing pressure in the region potentially inhibited phytoplankton growth.

The ASFb eddy showed a CO₂ source behavior and its variability is due to the entrainment of CO₂-rich intermediate waters and biological processes (e.g., grazing pressure, respiration processes) caused by heterotrophic organisms (i.e., zooplankton),

which remain within the core of the eddy. It should be considered that we studied a cold-salty-core anticyclonic eddy during the late austral summer season. Thus, CO₂ behavior could be different at the beginning of the phytoplankton bloom season in spring caused by the eddy-induced Ekman pump mechanism. Hence, we recommend that the carbon chemistry of the ASFb eddy be further investigated during other seasons through *in situ*, satellite, and/or modelling experiments. Finally, we showed that the effects of phytoplankton community composition on CO₂ dynamics differ spatially within the eddy. There are still many gaps to be filled in understanding the role of phytoplankton community composition in the modulation of FCO₂. Thus, further investigations on the relationship between $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ and different phytoplankton functional groups are still needed.

Capítulo V: Síntese da Discussão e Conclusões

O oceano Austral é uma região-chave para entender os fatores ambientais que regulam as trocas de CO₂ oceano-atmosfera, e que podem ser influenciadas por estruturas de mesoescala (e.g., meandros e vórtices). Neste sentido, estudos recentes mostraram como o comportamento dos fluxos de CO₂ se modifica dentro de vórtices de mesoescala no oceano Austral [e.g., [Jones et al. 2017](#); [Moreau et al. 2017](#); [Su et al. 2021](#)]. Todavia, ainda não há um consenso sobre o comportamento esperado em vórtices ciclônicos e anticiclônicos, ou seja, se tais feições podem ser caracterizadas como sumidouros de CO₂ para os oceanos ou como fontes de CO₂ para a atmosfera [[Moreau et al. 2017](#); [Orselli et al. 2019](#); [Ríos et al. 2003](#); [Woosley et al. 2016](#)]. Portanto, este trabalho visou obter uma compreensão mais profunda dos potenciais fatores físico-químicos e biológicos que podem desempenhar um papel crítico nas trocas de CO₂ oceano-atmosfera

em um vórtice localizado no oceano Austral. Para isso, usamos medições físicas, químicas e biológicas *in situ* obtidas durante as condições do final do verão (fevereiro de 2020) ao longo de um vórtice estacionário anticiclônico (nomeado neste trabalho como vórtice ASFb devido as características de sua formação).

Os resultados deste estudo mostram que o vórtice ASFb constitui-se de um grande corpo de água com um núcleo frio e salgado. Esse comportamento pode ocorrer devido à ressurgência e permanência de WDW no interior do vórtice, a qual é advectada pela ASF [Heywood *et al.* 2014]. A WDW sofre modificação ao chegar na superfície por se misturar com águas superficiais locais e mCDW advectadas do mar de Bellingshausen e/ou da passagem de Drake através da Corrente de Bransfield (Figs. 24 e 27). Esta característica é evidenciada pela composição da comunidade fitoplanctônica no vórtice ASFb, onde uma menor concentração de chl *a* associada com a maior concentração de biomassa de flagelados verdes foram observadas dentro do vórtice. Isto sugere a presença de águas com características do mar de Weddell no núcleo do vórtice. Por outro lado, uma maior concentração de chl *a* (Fig. 19a) associada a maiores concentrações de biomassa de criptófitas (Fig. 19b) e diatomáceas (Fig. 21a) foram reportadas nas águas periféricas do vórtice (Fig. 27), o que sugere a presença de águas com características do mar de Bellingshausen nesta região.

Ao longo deste trabalho foi sugerido duas hipóteses para explicar a baixa concentração de clorofila encontrada no núcleo do vórtice. A primeira hipótese está relacionada com a estrutura física da coluna d'água que varia ao longo do vórtice (ou seja, a estratificação da coluna d'água, no qual leva a uma camada superficial mais estável e permite o desenvolvimento dos organismos fitoplanctônicos; Figs. 15, 25 e 27).

Apesar da abundância de flagelados verdes no núcleo do vórtice, as criptófitas ainda foram o grupo dominante em toda a feição do vórtice (Figs. 19b e 27). A dominância de criptófitas no núcleo do vórtice é um fato curioso, já que o núcleo do vórtice, apesar de apresentar altas concentrações de nutrientes (i.e., NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , e SiOH_4^-), apresenta condições de instabilidade da coluna de água (i.e., MLD de ~140 m; Figs. 15 e 27). Este fato curioso pode ser explicado por processos de advecção lateral, que ocorrem através da corrente de Bransfield, em que esta fica responsável por transportar biomassa fitoplanctônica desde os estreitos de Gerlache e Bransfield para a região do vórtice. Outros organismos pertencentes a assembleias zooplanctônicas também seriam suscetíveis a processos de advecção lateral em direção à região do vórtice [Zhou *et al.* 2002, 2006]. Portanto, a outra hipótese sugerida neste trabalho para explicar a baixa concentração de clorofila no núcleo do vórtice está relacionada com o efeito de *top-down* exercido pela comunidade zooplanctônica que também ficaria retida no núcleo do vórtice devido a sua atividade de pastejo e as forças físicas geradas pelo vórtice. Essa hipótese é evidenciada através do aumento nos índices de pastagem e senescência, além do incremento na AOU em direção ao interior do vórtice, indicando assim uma maior atividade zooplanctônica e degradação das células nesta região.

Em relação ao comportamento do vórtice com a dinâmica de CO_2 , este trabalho destacou que o vórtice atua como uma estrutura de liberação de CO_2 (atingindo uma emissão de $\sim 1,50 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ de CO_2 para a atmosfera; Figs. 18 e 27). A explicação a esse padrão se dá ao aumento do carbono inorgânico dissolvido no núcleo do vórtice, que é modulado (i) pela ressurgência de águas intermediárias ricas em CO_2 , (ii) a baixa produtividade primária dentro da

estrutura, em que está associada a pequenas células fitoplanctônicas como criptófitas e flagelados verdes, e (iii) processo de respiração causado por organismos heterotróficos.

[Moreau *et al.* \[2017\]](#) reportaram fluxos de CO₂ de 25 mmol m⁻² d⁻¹ para a atmosfera de um vórtice ciclônico de ~ 190 km de diâmetro formado na Frente Subantártica. [Jones *et al.* \[2017\]](#) relataram fluxos de CO₂ de – 15 mmol m⁻² d⁻¹ em vórtices ciclônicos e anticiclônicos amostrados na Bacia da Geórgia (setor atlântico do Oceano Austral) de ~400 km e ~200 km de diâmetro, respectivamente. Este estudo, reportou que um vórtice anticiclônico estacionário de ~50 km de diâmetro formado pela bifurcação da corrente ASF na região leste do estreito de Bransfield está emitindo 1,50 mmol m⁻² d⁻¹. A diferença encontrada na magnitude dos valores observados neste estudo em comparação com os citados anteriormente pode ser atribuída a diferença das dimensões (i.e., diâmetro, área) dessas feições.

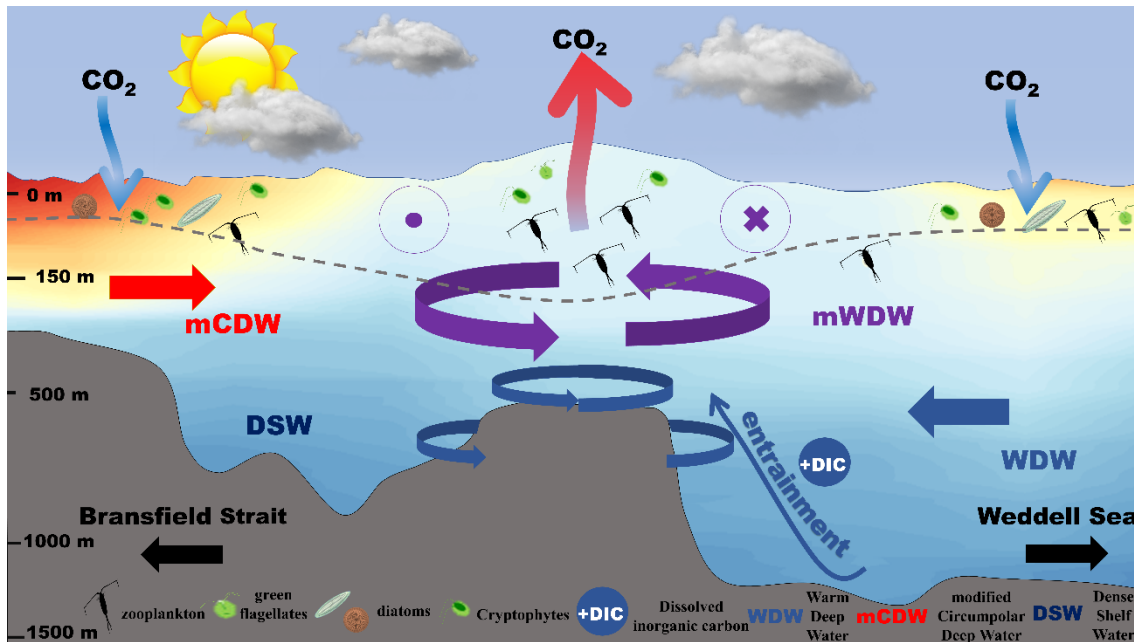


Figura 27: Resumo esquemático dos processos que ocorrem na região vórtice. Com as regiões de captação e liberação de CO_2 sendo indicadas pelas setas em azul claro e em vermelho claro, respectivamente. A advecção da Água Profunda Cálida (WDW) pela Frente de Talude Antártico (ASF) é retratada pela seta em azul. Esta água sofre o processo de ressurgência e leva nutrientes e carbono inorgânico dissolvido (DIC) para a superfície, esse processo fica representado por *entrainment* na figura. Já as águas superficiais e a Água Profunda Circumpolar modificada (mCDW) que são advectadas pela corrente de Bransfield são representadas pela seta em vermelho. As setas em roxo representam o resultado da mistura entre as águas superficiais e a mCDW com a WDW. Esta mistura permanece retida acima da feição topográfica. A água densa de plataforma que advecta para dentro do estreito de Bransfield através da bacia leste é indicada na figura por DSW. A distribuição dos diferentes grupos fitoplanctônicos também é representada na figura, onde é possível observar a dominância de criptófitas em toda a região. Por fim, a linha pontilhada representa a profundidade da camada de mistura (MLD).

5.1. Perspectivas e recomendações para trabalhos futuros

Apesar do vórtice ASFb apresentar um comportamento de fonte de CO_2 , ainda é necessário considerar que os dados utilizados para este estudo foram coletados durante o final do verão austral. Assim, enfatiza-se que o comportamento do CO_2 encontrado aqui pode ser diferente durante o final da primavera e início do verão austral, onde é esperado que ocorra uma floração de fitoplâncton devido a estratificação da coluna d'água gerada pelo mecanismo *eddy-induced Ekman pump*. Portanto, é recomendado que o sistema carbonato seja investigado no vórtice ASFb durante outras estações do ano.

Outrossim, este trabalho mostrou que a composição da comunidade fitoplanctônica pode diferir espacialmente os efeitos na dinâmica do CO₂ dentro do vórtice. Todavia, ainda há muitas lacunas a serem preenchidas na compreensão do papel da composição da comunidade fitoplanctônica na modulação do FCO₂. Portanto, ainda são necessárias mais investigações sobre a relação entre a pCO₂^{mar} e os diferentes grupos funcionais.

Capítulo VI: Referências Bibliográficas

- Angel-benavides IM, Pilo G, Dias, FB and Garcia, CAE (2016) Influência de vórtices de mesoescala na concentração de clorofila da confluência Brasil-Malvinas: mecanismos inferidos por sensoriamento remoto. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, 20(1):10–20. doi:10.14210/bjast.v20n1
- Alvarez M, Ríos AF, Rosón G (2002) Spatio-temporal variability of air – sea fluxes of carbon dioxide and oxygen in the Bransfield and Gerlache Straits during. *Deep-Sea Research* 49, 643–662
- Ardelan, M. v., Holm-Hansen, O., Hewes, C.D., Reiss, C.S., Silva, N.S., Dulaiova, H., Steinnes, E., Sakshaug, E., 2010. Natural iron enrichment around the Antarctic Peninsula in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 7, 11–25. <https://doi.org/10.5194/BG-7-11-2010>
- Azaneu M, Heywood KJ, Queste BY, *et al.* (2017) Variability of the Antarctic Slope current system in the Northwestern Weddell Sea. *J Phys Oceanogr* 47, 2977–2997. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-17-0030.1>
- Bakker, D.C.E., Hoppema, M., Schröder, M., Geibert, W., de Baar, H.J.W., 2008. A rapid transition from ice covered CO₂–rich waters to a biologically mediated CO₂ sink in the eastern Weddell Gyre. *Biogeosciences* 5, 1373–1386. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1373-2008>
- Benson BB, Krause D (1984) The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere' Determination of the Henry coefficient. *Limnol. Oceanogr* 29, 620–632
- Bolinesi F, Saggiomo M, Ardini F, *et al.* (2020) Spatial-Related Community Structure and Dynamics in Phytoplankton of the Ross Sea, Antarctica. *Front Mar Sci* 7,

-
1092. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2020.574963/BIBTEX>
- Brix, H., Currie, K.I., Mikaloff Fletcher, S.E., 2013. Seasonal variability of the carbon cycle in subantarctic surface water in the South West Pacific. *Global Biogeochemical Cycles* 27, 200–211. <https://doi.org/10.1002/GBC.20023>
- Brown MS, Munro DR, Feehan CJ, *et al.* (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>
- Cavalieri DJ, Gloersen P, Campbell WJ (1984) Determination of sea ice parameters with the NIMBUS 7 SMMR. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 89, 5355–5369. <https://doi.org/10.1029/JD089ID04P05355>
- Chelton DB, Schlax MG, Samelson RM (2011) Global observations of nonlinear mesoscale eddies. *Prog Oceanogr* 91, 167–216. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2011.01.002>
- Chelton DB, Schlax MG, Samelson RM, *et al.* (2007) Global observations of large oceanic eddies. *Geophys Res Lett* 34, 15606. <https://doi.org/10.1029/2007GL030812>
- Chenillat, F., Franks, P.J.S., Rivière, P., Capet, X., Grima, N., Blanke, B., 2015. Plankton dynamics in a cyclonic eddy in the Southern California Current System. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 120, 5566–5588. <https://doi.org/10.1002/2015JC010826>
- Ciais P, Sabine CL, Bala G, *et al.* (2013) Carbon and Other Biogeochemical Cycles, in: Intergovernmental Panel on Climate Change (Ed.) ,Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 465–570. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.015>
- CO2SYS v 1.1, MATLAB program developed for CO₂ system calculations [WWW Document] (n.d.). URL https://www.researchgate.net/publication/282354342_CO2SYS_v_11_MATLAB_program_developed_for_CO2_system_calculations (accessed 8.25.22).
- Cooley, S.R., Kite\ Powell, H.L., Doney, S.C., 2009. Ocean Acidification's Potential to Alter Global Marine Ecosystem Services. *Oceanography* 22, 172–181. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.106>
- Cornec, M., Laxenaire, R., Speich, S., Claustre, H., 2021. Impact of Mesoscale Eddies on Deep Chlorophyll Maxima. *Geophysical Research Letters* 48, e2021GL093470. <https://doi.org/10.1029/2021GL093470>
- Costa RR, Mendes CRB, Tavano VM, *et al.* (2020) Dynamics of an intense diatom bloom in the Northern Antarctic Peninsula, February 2016. *Limnol Oceanogr.* <https://doi.org/10.1002/lno.11437>
- Costa R, Rafael C, Mendes B, *et al.* (2021) Large diatom bloom off the Antarctic Peninsula during cool conditions associated with the 2015/2016 El Niño. *Communications Earth & Environment* 2:1 2, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00322-4>
- Damini BY, Kerr R, Dotto TS, *et al.* (2022) Long-term changes on the Bransfield Strait deep water masses: Variability, drivers and connections with the northwestern Weddell Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 179, 103667. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2021.103667>
- de Boyer Montégut C, Madec G, Fischer AS, *et al.* (2004) Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology. *J Geophys Res Oceans* 109, 1–20. <https://doi.org/10.1029/2004JC002378>
- de Boyer Montégut C, Mignot J, Lazar A, *et al.* (2007) Control of salinity on the

-
- mixed layer depth in the world ocean: 1. General description. *J Geophys Res Oceans* 112, 6011. <https://doi.org/10.1029/2006JC003953>
- DeJong, H.B., Dunbar, R.B., 2017. Air-sea CO₂ exchange in the Ross Sea, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Oceans*.
- Denman KL, Brasseur GP, Chidthaisong A, *et al.* (2015) Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry
- Dickson AG (1990) Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273 . 15 to 318 . 15 K 37, 755–766
- Dickson AG, Afghan JD, Anderson GC (2003) Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar Chem* 80, 185–197. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00133-0)
- Dickson AG, Sabine CL, R CJ (2007) Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication. <https://doi.org/10.1159/000331784>
- Djurhuus A, Read JF, Rogers AD (2017) The spatial distribution of particulate organic carbon and microorganisms on seamounts of the South West Indian Ridge. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 136, 73–84. <https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2015.11.015>
- Doney SC, Busch DS, Cooley SR, *et al.* (2020) The impacts of ocean acidification on marine ecosystems and reliant human communities. *Annu Rev Environ Resour* 45, 83–112. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-012320-083019>
- Doney SC, Fabry VJ, Feely RA, *et al.* (2009) Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Ann Rev Mar Sci* 1, 169–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>
- Ducklow, H.W., Fraser, W.R., Meredith, M.P., Stammerjohn, S.E., Doney, S.C., Martinson, D.G., Saille, S.F., Schofield, O.M., Steinberg, D.K., Venables, H.J., Amsler, C.D., 2013. West Antarctic peninsula: An ice-dependent coastal marine ecosystem in transition. *Oceanography* 26, 190–203. <https://doi.org/10.5670/OCEANOGRAPHY.2013.62>
- Dufois, F., Hardman-Mountford, N.J., Greenwood, J., Richardson, A.J., Feng, M., Herbette, S., Matear, R., (2014). Impact of eddies on surface chlorophyll in the South Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 119, 8061–8077. <https://doi.org/10.1002/2014JC010164>
- Eden, C., Dietze, H., (2009). Effects of mesoscale eddy/wind interactions on biological new production and eddy kinetic energy. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JC005129>
- Fabry VJ, Langdon CJ, Balch WM (2008) Present and future impacts of ocean acidification on marine ecosystems and biogeochemical cycles. ...on Ocean Acidification
- Frenger, I., Münnich, M., Gruber, N., Knutti, R., (2015). Southern Ocean eddy phenomenology. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 120, 7413–7449. <https://doi.org/10.1002/2015JC011047>
- Frenger, I., Münnich, M., Gruber, N., (2018). Imprint of Southern Ocean mesoscale eddies on chlorophyll. *Biogeosciences* 15, 4781–4798. <https://doi.org/10.5194/BG-15-4781-2018>
- Ferreira A, Costa RR, Dotto TS, *et al.* (2020) Changes in Phytoplankton Communities Along the Northern Antarctic Peninsula: Causes, Impacts and Research Priorities. *Front Mar Sci* 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.576254>
- Friedlingstein P, Sullivan MO, Jones MW, *et al.* (2020) Global Carbon Budget 2020, 3269–3340
- Frölicher, T.L., Sarmiento, J.L., Paynter, D.J., Dunne, J.P., Krasting, J.P., Winton,

-
- M., (2015). Dominance of the Southern Ocean in Anthropogenic Carbon and Heat Uptake in CMIP5 Models. *Journal of Climate* 28, 862–886.
<https://doi.org/10.1175/JCLI-D-14-00117.1>
- Garcia, H.E., Gordon, L.I., (1992). Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnology and Oceanography* 37, 1307–1312.
<https://doi.org/10.4319/LO.1992.37.6.1307>
- Garzoli, S.L., Richardson, P.L., Duncombe Rae, C.M., Fratantoni, D.M., Goñi, G.J., Roubicek, A.J., (1999). Three Agulhas rings observed during the Benguela Current Experiment.
- Gaube P, J. McGillicuddy D, Moulin AJ (2019) Mesoscale Eddies Modulate Mixed Layer Depth Globally. *Geophys Res Lett* 46, 1505–1512.
<https://doi.org/10.1029/2018GL080006>
- Gille ST (2002) Warming of the Southern Ocean since the 1950s. *Science* (1979) 295, 1275–1277.
https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1065863/SUPPL_FILE/1065863S1_THUMB.GIF
- Goyet C, Poisson A (1989) New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Research* 30, 1635–1654
- Gonçalves Ito, R., Tavano, V.M., Borges Mendes, C.R., Eiras Garcia, C.A., (2018). Sea-air CO₂ fluxes and pCO₂ variability in the Northern Antarctic Peninsula during three summer periods (2008–2010). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 149, 84–98.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.09.004>
- Gonçalves-Araujo, R., de Souza, M.S., Tavano, V.M., Eiras Garcia, C.A., Garcia, C.A.E., (2015). Influence of oceanographic features on spatial and interannual variability of phytoplankton in the Bransfield Strait, Antarctica. *Journal of Marine Systems* 142, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.09.007>
- Grasshoff K, Ehrhardt M and Kremling K. (1983). *Methods of seawater analysis*, 2nd, Verlag Chemie, New York, 317 p.
- Gruber N, Clement D, Carter BR, *et al.* (2019a) The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science* (1979) 363, 1193–1199.
<https://doi.org/10.1126/science.aau5153>
- Gruber N, Landschützer P, Lovenduski NS (2019b) The Variable Southern Ocean Carbon Sink. *Ann Rev Mar Sci* 11, 159–186. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121916-063407>
- Henley SF, Schofield OM, Hendry KR, *et al.* (2019) Variability and change in the west Antarctic Peninsula marine system: Research priorities and opportunities. *Prog Oceanogr* 173, 208–237. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2019.03.003>
- Heywood KJ, Garabato ACN, Stevens DP, *et al.* (2004) On the fate of the Antarctic Slope Front and the origin of the Weddell Front 109, 1–13.
<https://doi.org/10.1029/2003JC002053>
- Heywood KJ, Schmidtko S, Heuzé C, *et al.* (2014) Ocean processes at the Antarctic continental slope. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 372, 20130047.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0047>
- Hooker SB, van Heukelem L, Thomas CS, *et al.* (2005) The Second SeaWiFS HPLC Analysis Round-Robin Experiment (SeaHARRE-2)
- Holm-Hansen O, Hewes CD, Villafañe VE, *et al.* (1997) Distribution of phytoplankton and nutrients in relation to different water masses in the area around Elephant

-
- Island, Antarctica. *Polar Biology* 1997 18:2 18, 145–153.
<https://doi.org/10.1007/S003000050169>
- Huppert, H. (1975). Some remarks on the initiation of inertial Taylor Columns. *J. Fluid Mech.*, 67:397–412.
- Huppert, H. and Bryan, K. (1976). Topographically generated eddies. *Deep-Sea Res.*,32:655–679
- Holm-hansen O, Naganobu M, Kawaguchi S, *et al.* (2004) Factors influencing the distribution , biomass , and productivity of phytoplankton in the Scotia Sea and adjoining waters 51, 1333–1350. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.06.015>
- Hoppema M, Fahrbach E, Schröder M, *et al.* (1995) Winter-summer differences of carbon dioxide and oxygen in the Weddell Sea surface layer. *Mar Chem* 51, 177–192. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00065-8)
- Hoppema M, Stoll MHC, de Baar HJW (2000) CO₂ in the Weddell Gyre and Antarctic Circumpolar Current: austral autumn and early winter. *Mar Chem* 72, 203–220. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00082-7)
- Jones EM, Hoppema M, Strass V, *et al.* (2017) Mesoscale features create hotspots of carbon uptake in the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 138, 39–51.
<https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2015.10.006>
- Kerr R, Goyet C, da Cunha LC, *et al.* (2018a) Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): II. Anthropogenic CO₂ and seawater acidification. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 149, 182–192.
<https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2017.07.007>
- Kerr R, Heywood KJ, Mata MM, *et al.* (2012) On the outflow of dense water from the Weddell and Ross Seas in OCCAM model. *Ocean Science* 8, 369–388.
<https://doi.org/10.5194/os-8-369-2012>
- Kerr R, Orselli IBM, Lencina-Avila JM, *et al.* (2018b) Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): I. Sea–Air CO₂ fluxes. *Deep Sea Res 2 Top Stud Oceanogr* 149, 171–181.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.02.008>
- Khaliwala S, Tanhua T, Mikaloff Fletcher SE, *et al.* (2013) Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences* 10, 2169–2191.
<https://doi.org/10.5194/bg-10-2169-2013>
- Kim, H., Ducklow, H.W., Abele, D., Ruiz Barlett, E.M., Buma, A.G.J., Meredith, M.P., Rozema, P.D., Schofield, O.M., Venables, H.J., Schloss, I.R., (2018). Inter-decadal variability of phytoplankton biomass along the coastal West Antarctic Peninsula. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 376, 20170174.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0174>
- Kobari, T., Mitsui, K., Ota, T., Ichinomiya, M., Gomi, Y., (2010). Response of heterotrophic bacteria to the spring phytoplankton bloom in the Oyashio region. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 57, 1671–1678.
<https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2010.03.011>
- Laika HE, Goyet C, Vouve F, *et al.* (2009) Interannual properties of the CO₂ system in the Southern Ocean south of Australia. *Antarct Sci* 21, 663–680.
<https://doi.org/10.1017/S0954102009990319>
- le Quéré, C., Buitenhuis, E.T., Moriarty, R., Alvain, S., Aumont, O., Bopp, L., Chollet, S., Enright, C., Franklin, D.J., Geider, R.J., Harrison, S.P., Hirst, A.G., Larsen, S., Legendre, L., Platt, T., Prentice, I.C., Rivkin, R.B., Sailley, S.,

-
- Sathyendranath, S., Stephens, N., Vogt, M., Vallina, S.M., (2016). Role of zooplankton dynamics for Southern Ocean phytoplankton biomass and global biogeochemical cycles. *Biogeosciences* 13, 4111–4133. <https://doi.org/10.5194/BG-13-4111-2016>
- Lee K, Kim T-W, Byrne RH, *et al.* (2010) The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochim Cosmochim Acta* 74, 1801–1811. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.027>
- Lavelle, J.W., Mohn, C., (2010). Motion, commotion, and biophysical connections at deep ocean seamounts. *Oceanography* 23, 90–103. <https://doi.org/10.5670/OCEANOLOG.2010.64>
- Lenton, A., Metzl, N., Takahashi, T., Kuchinke, M., Matear, R.J., Roy, T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Tilbrook, B., (2012). The observed evolution of oceanic pCO₂ and its drivers over the last two decades. *Global Biogeochemical Cycles* 26, n/a--n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GB004095>
- Lenton, A., Tilbrook, B., Law, R.M., Bakker, D., Doney, S.C., Gruber, N., Ishii, M., Hoppema, M., Lovenduski, N.S., Matear, R.J., McNeil, B.I., Metzl, N., Fletcher, S.E.M., Monteiro, P.M.S., Rödenbeck, C., Sweeney, C., Takahashi, T., (2013). Sea-air CO₂ fluxes in the Southern Ocean for the period 1990-2009. *Biogeosciences* 10, 4037–4054. <https://doi.org/10.5194/bg-10-4037-2013>
- Lenton, T.M., 2006. Climate Change to the End of the Millennium. *Climatic Change* 2006 76:1 76, 7–29. <https://doi.org/10.1007/S10584-005-9022-1>
- Lewis ER, Wallace DWR (1998) Program Developed for CO₂ System Calculations. <https://doi.org/10.15485/1464255>
- Libes S (2009) Introduction to Marine Biogeochemistry, 2nd ed. Elsevier
- Lopez O, Garcia MA, Gomis D, *et al.* (1999) Hydrographic and hydrodynamic characteristics aof the eastern basin of the Bransfield Strait. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 46
- Mata, M. M., Tavano, V. M., & Garcia, C. A. E. (2018). 15 years sailing with the Brazilian High Latitude Oceanography Group (GOAL). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 149, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2018.05.007>
- McGillicuddy DJ (2016) Mechanisms of Physical-Biological-Biogeochemical Interaction at the Oceanic Mesoscale. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-marine-010814-015606> 8, 125–159. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MARINE-010814-015606>
- Mackey, M. D., D. J. Mackey, H. W. Higgins, and S. W. Wright. (1996). CHEMTAX—a Program for Estimating Class Abundances from Chemical Markers: Application to HPLC Measurements of Phytoplankton. *Marine Ecology Progress* 144, 1-3 265–83. <http://www.jstor.org/stable/24857270>.
- Mendes CRB, de Souza MS, Garcia VMT, *et al.* (2012) Dynamics of phytoplankton communities during late summer around the tip of the Antarctic Peninsula. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 65, 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2012.03.002>
- 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. *Limnology and Oceanography: Methods* 5, 363–370. <https://doi.org/10.4319/lom.2007.5.363>
- Mendes CRB, Tavano VM, Dotto TS, *et al.* (2018a) New insights on the dominance of cryptophytes in Antarctic coastal waters: A case study in Gerlache Strait. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 149, 161–170.

-
- <https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2017.02.010>
- Mendes CRB, Tavano VM, Kerr R, *et al.* (2018b) Impact of sea ice on the structure of phytoplankton communities in the northern Antarctic Peninsula. *Deep Sea Res 2 Top Stud Oceanogr* 149, 111–123. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.12.003>
- Menna, M., Poulain, P.M., Zodiatis, G., Gertman, I., (2012). On the surface circulation of the Levantine sub-basin derived from Lagrangian drifters and satellite altimetry data. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 65, 46–58. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2012.02.008>
- Metzl, N., Tilbrook, B., Dargaville, R., (2007). Surface Ocean CO₂ Variability and Vulnerabilities workshop.
- Millero FJ (2007) The Marine Inorganic Carbon Cycle. *Chem Rev* 107, 308–341. <https://doi.org/10.1021/cr0503557>
- Millero FJ, Graham TB, Huang F, *et al.* (2006) Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Mar Chem* 100, 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>
- Millero FJ, Pierrot D, Lee K, *et al.* (2002) Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep-Sea Research* 49, 1705–1723
- Moffat C, Meredith MP (2018) Shelf–ocean exchange and hydrography west of the Antarctic Peninsula: a review. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 376, 20170164. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0164>
- Monteiro T, Kerr R, Machado C (2020a) Seasonal variability of net sea - air CO₂ fluxes in a coastal region of the northern Antarctic Peninsula. *Sci Rep* 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71814-0>
- Monteiro T, Kerr R, Orselli IBM, *et al.* (2020b) Towards an intensified summer CO₂ sink behaviour in the Southern Ocean coastal regions. *Prog Oceanogr* 183, 102267. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2020.102267>
- Moreau S, Penna A della, Llorc J, *et al.* (2017) Eddy-induced carbon transport across the Antarctic Circumpolar Current. *Global Biogeochem Cycles* 31, 1368–1386. <https://doi.org/10.1002/2017GB005669>
- Nissen, C., Timmermann, R., Hoppema, M., Gürses, Ö., Hauck, J., (2022). Abruptly attenuated carbon sequestration with Weddell Sea dense waters by 2100. *Nature Communications* 2022 13:1 13, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30671-3>
- Orr, J.C., Epitalon, J.M., Dickson, A.G., Gattuso, J.P., (2018). Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Marine Chemistry* 207, 84–107. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.10.006>
- Orselli IBM, Kerr R, Azevedo JLL de, *et al.* (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>
- Orsi, A.H., Whitworth, T., Nowlin, W.D., (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research Part I* 42, 641–673. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00021-W](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W)
- Pardo PC, Pérez FF, Khatiwala S, *et al.* (2014) Anthropogenic CO₂ estimates in the Southern Ocean: Storage partitioning in the different water masses. *Prog Oceanogr* 120, 230–242. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.09.005>
- Pegliasco C, Delepouille A, Mason E, *et al.* (2022) META3.1exp: a new global mesoscale eddy trajectory atlas derived from altimetry. *Earth Syst Sci Data* 14, 1087–1107. <https://doi.org/10.5194/ESSD-14-1087-2022>

-
- Perez FF, Fraga F (1987) Association constant of fluoride and hydrogen ions in seawater. *Mar Chem* 21, 161–168. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90036-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90036-3)
- Pezzi, L.P., de Souza, R.B., Santini, M.F., Miller, A.J., Carvalho, J.T., Parise, C.K., Quadro, M.F., Rosa, E.B., Justino, F., Sutil, U.A., Cabrera, M.J., Babanin, A. v., Voermans, J., Nascimento, E.L., Alves, R.C.M., Munchow, G.B., Rubert, J., (2021). Oceanic eddy-induced modifications to air–sea heat and CO₂ fluxes in the Brazil-Malvinas Confluence. *Scientific Reports* 2021 11:1 11, 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89985-9>
- Phillips, H.E., Tandon, A., Furue, R., Hood, R., Ummenhofer, C.C., Benthuisen, J.A., Menezes, V., Hu, S., Webber, B., Sanchez-Franks, A., Cherian, D., Shroyer, E., Feng, M., Wijesekera, H., Chatterjee, A., Yu, L., Hermes, J., Murtugudde, R., Tozuka, T., Su, D., Singh, A., Centurioni, L., Prakash, S., Wiggert, J., (2021). Progress in understanding of Indian Ocean circulation, variability, air-sea exchange, and impacts on biogeochemistry. *Ocean Science* 17, 1677–1751. <https://doi.org/10.5194/OS-17-1677-2021>
- Pillai HUK, Anilkumar N, Achuthankutty CT, *et al.* (2018) Planktonic food web structure at SSTF and PF in the Indian sector of the Southern Ocean during austral summer 2011. *Polar Res* 37. <https://doi.org/10.1080/17518369.2018.1495545>
- Piontek, J., Lunau, M., Händel, N., Borchard, C., Wurst, M., Engel, A., (2010). Acidification increases microbial polysaccharide degradation in the ocean. *Biogeosciences* 7, 1615–1624. <https://doi.org/10.5194/BG-7-1615-2010>
- Pitcher TJ, Morato T, Hart PJB, *et al.* (2008) Seamounts: Ecology, Fisheries & Conservation. *Seamounts: Ecology, Fisheries & Conservation* 1–527. <https://doi.org/10.1002/9780470691953>
- Rahav, E., Herut, B., Stambler, N., Bar-Zeev, E., Mulholland, M.R., Berman-Frank, I., (2013). Uncoupling between dinitrogen fixation and primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 118, 195–202. <https://doi.org/10.1002/JGRG.20023>
- Reynolds CS (2006) The ecology of phytoplankton. *The Ecology of Phytoplankton* 1–535. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511542145>
- Renner, A. H. H., Thorpe, S. E., Heywood, K. J., Murphy, E. J., Watkins, J. L., and Meredith, M. P. (2012). Advective pathways near the tip of the Antarctic Peninsula: Trends, variability and ecosystem implications, *Deep Sea Res. Pt. I*, 63, 91–101, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2012.01.009>
- Ríos AF, Álvarez-Salgado XA, Pérez FF, *et al.* (2003) Carbon dioxide along WOCE line A14: Water masses characterization and anthropogenic entry. *J Geophys Res Oceans* 108. <https://doi.org/10.1029/2000JC000366>
- Rohr, T., Harrison, C., Long, M.C., Gaube, P., Doney, S.C., (2020). Eddy-Modified Iron, Light, and Phytoplankton Cell Division Rates in the Simulated Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 34, e2019GB006380. <https://doi.org/10.1029/2019GB006380>
- Roden, G. (1987). Effects of seamounts and seamounts chains on ocean circulation and thermohaline structure. In: B. Keating, P. Fryer, Batiza R. e G. Boehlert, (Eds.), *Seamounts, Islands and Atolls*. Geophysical Monograph, 43:335–354.
- Sabine CL (2004) The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. *Science* (1979) 305, 367–371. <https://doi.org/10.1126/science.1097403>
- Sanchez, N., Reiss, C.S., Holm-Hansen, O., Hewes, C.D., Bizsel, K.C., Ardelan, M. v, (2019). Weddell-Scotia Confluence Effect on the Iron Distribution in Waters

-
- Surrounding the South Shetland (Antarctic Peninsula) and South Orkney (Scotia Sea) Islands During the Austral Summer in 2007 and 2008. *Front Mar Sci* 6, 1–16. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00771>
- Sangrà P, Stegner A, Hernández-Arencibia M, *et al.* (2017) The Bransfield Gravity Current. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 119, 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2016.11.003>
- Sarma, V.V.S.S., Sampath Kumar, G., Yadav, K., Dalabehera, H.B., Rao, D.N., Behera, S., Loganathan, J., (2019). Impact of eddies on dissolved inorganic carbon components in the Bay of Bengal. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 147, 111–120. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2019.04.005>
- Sarmiento JL, Gruber N (2006) OCEAN BIOGEOCHEMICAL DYNAMICS, CHAPTER 1. OCEAN BIOGEOCHEMICAL DYNAMICS
- Savidge DK, Amft JA (2009) Circulation on the West Antarctic Peninsula derived from 6 years of shipboard ADCP transects. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 56, 1633–1655. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2009.05.011>
- 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. *Marine Ecology Progress Series* 332, 93–106. <https://doi.org/10.3354/MEPS332093>
- Sharp JD, Pierrot D, Humphreys MP, *et al.* (2020) CO₂SYSV3 for MATLAB. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.3952803>
- Siegel DA, Peterson P, McGillicuddy DJ, *et al.* (2011) Bio-optical footprints created by mesoscale eddies in the Sargasso Sea. *Geophys Res Lett* 38. <https://doi.org/10.1029/2011GL047660>
- Song H, Marshall J, Munro DR, *et al.* (2016) Mesoscale modulation of air-sea CO₂ flux in Drake Passage. *J Geophys Res Oceans* 121, 6635–6649. <https://doi.org/10.1002/2016JC011714>
- Su J, Strutton PG, Schallenberg C (2021) The subsurface biological structure of Southern Ocean eddies revealed by BGC-Argo floats. *Journal of Marine Systems* 220, 103569. <https://doi.org/10.1016/J.JMARSYS.2021.103569>
- Sulpis, O., Lauvset, S. K., & Hagens, M. (2020). Current estimates of $K * 1$ and $K * 2$ appear inconsistent with measured CO₂ system parameters in cold oceanic regions. July. <https://doi.org/10.5194/os-16-847-2020>
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Chipman, D.W., Goddard, J.G., Ho, C., Newberger, T., Sweeney, C., Munro, D.R., (2014). Climatological distributions of pH, pCO₂, total CO₂, alkalinity, and CaCO₃ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry* 164, 95–125. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.004>
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N.R., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Sabine, C.L., Olafsson, J., Nojiri, Y., (2002). Global sea–air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49, 1601–1622. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](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.P., Sabine, C.L., Watson, A.J., 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.G.J., 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 Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56, 554–577. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>
- Takao, S., Nakaoka, S.I., Hashihama, F., Shimada, K., Yoshikawa-Inoue, H., Hirawake, T., Kanda, J., Hashida, G., Suzuki, K., (2020). Effects of phytoplankton community composition and productivity on sea surface pCO₂ variations in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 160, 103263. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2020.103263>
- Testa, G., Piñones, A., Castro, L.R., (2021). Physical and Biogeochemical Regionalization of the Southern Ocean and the CCAMLR Zone 48.1. *Front. Mar. Sci.* 8, 251. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2021.592378/BIBTEX>
- Talley LD, Pickard GL, Emery WJ, *et al.* (2011) Descriptive physical oceanography: An introduction: Sixth edition. *Descriptive Physical Oceanography: An Introduction: Sixth Edition* 1–555. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-24322-4>
- Thompson AF, Heywood KJ, Thorpe SE, *et al.* (2009) Surface Circulation at the Tip of the Antarctic Peninsula from Drifters. *J Phys Oceanogr* 39, 3–26. <https://doi.org/10.1175/2008JPO3995.1>
- Thomson RE, Emery WJ (2014) Data analysis in physical oceanography
- Uppström LR (1974) The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 21, 161–162. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(74\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6)
- von Gyldenfeldt, A. B., Fahrbach, E., García, M. A., and Schröder, M. (2002). Flow variability at the tip of the Antarctic Peninsula, *Deep Sea Res. Pt. II*, 49, 4743–4766, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00157-1)
- Wang, Z.A., Wanninkhof, R., Cai, W.J., Byrne, R.H., Hu, X., Peng, T.H., Huang, W.J., (2013). The marine inorganic carbon system along the Gulf of Mexico and Atlantic coasts of the United States: Insights from a transregional coastal carbon study. *Limnology and Oceanography* 58, 325–342. <https://doi.org/10.4319/LO.2013.58.1.0325>
- 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, McGillis WR (1999) A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophys Res Lett* 26, 1889–1892. <https://doi.org/10.1029/1999GL900363>
- Weiss RF (1974) Carbon Dioxide in Water and Seawater: The solubility of a non Ideal Gas. *Mar Chem* 2, 1–11. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.4.1148>
- Wosley RJ (2021) Evaluation of the temperature dependence of dissociation constants for the marine carbon system using pH and certified reference materials. *Mar Chem* 229, 103914. <https://doi.org/10.1016/J.MARCHEM.2020.103914>
- Wosley RJ, Millero FJ, Wanninkhof R (2016) Rapid anthropogenic changes in CO₂ and pH in the Atlantic Ocean: 2003-2014. *Global Biogeochem Cycles* 30, 70–90. <https://doi.org/10.1002/2015GB005248>
- Wright SW, van den Enden RL (2000) Phytoplankton community structure and stocks in the East Antarctic marginal ice zone (BROKE survey, January–March 1996) determined by CHEMTAX analysis of HPLC pigment signatures. *Deep*

-
- Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 47, 2363–2400.
[https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00029-1)
- Wright SW, van den Enden RL, Pearce I, *et al.* (2010) Phytoplankton community structure and stocks in the Southern Ocean (30–80°E) determined by CHEMTAX analysis of HPLC pigment signatures. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 57, 758–778.
<https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2009.06.015>
- Zapata M, Rodríguez F, Garrido JL (2000) Separation of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton: a new HPLC method using a reversed phase C8 column and pyridine-containing mobile phases. *Mar Ecol Prog Ser* 195, 29–45. <https://doi.org/10.3354/MEPS195029>
- Zeebe RE (2012) History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annu Rev Earth Planet Sci* 40, 141–165.
<https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105521>
- Zhou M, Niiler PP, Hu JH (2002) Surface currents in the Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica. *Deep Sea Res 1 Oceanogr Res Pap* 49, 267–280.
[https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00062-0)