



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Raquel Avelina da Conceição dos Santos

**Aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da
matéria orgânica dissolvida no oceano Austral**

Rio de Janeiro

2024

Raquel Avelina da Conceição dos Santos

Aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da matéria orgânica dissolvida no oceano Austral



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Dinâmica, ciclicidade e modelagem de processos marinhos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Leticia Cotrim da Cunha

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTCC

S237 Santos, Raquel Avelina da Conceição dos.
Aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da
matéria orgânica dissolvida no oceano Austral / Raquel Avelina da
Conceição dos Santos.– 2024.
127 f. : il.

Orientadora: Leticia Cotrim da Cunha.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Oceanografia.

1. Oceanografia - Teses. 2. Climatologia – Teses. 3. Matéria orgânica -
Teses. 4. Carbono – Teses. 5. Nitrogênio – Teses. 6. El niño – Teses. I.
Cunha, Leticia Cotrim da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Faculdade de Oceanografia. III. Título.

CDU: 551.46

Bibliotecária Responsável: Priscila Freitas Araujo/ CRB-7: 7322

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese,
desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Raquel Avelina da Conceição dos Santos

Aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da matéria orgânica dissolvida no oceano Austral

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Dinâmica, ciclicidade e modelagem de processos marinhos.

Aprovada em 06 de agosto de 2024.

Orientadora: Prof.^a Dra. Leticia Cotrim da Cunha
Faculdade de Oceanografia – UERJ

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Claudia Hamacher
Faculdade de Oceanografia – UERJ

Prof.^a Dra. Gleyci Aparecida Moser
Faculdade de Oceanografia – UERJ

Prof. Dr. Rodrigo Kerr
Universidade Federal do Rio Grande

Dra. Christine Klaas
Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine
Research

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Aos companheiros dessa e de todas as outras vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Leticia Cotrim da Cunha, pela orientação desde a iniciação científica, na graduação, até a defesa dessa tese de doutorado. Agradeço imensamente pela confiança, comprometimento, amizade e por ter me proporcionado a incrível oportunidade de desbravar esse grande mundo através da oceanografia.

À Dra. Christine Klass, por me receber e supervisionar durante o período de Doutorado Sanduíche no Exterior no *Alfred Wegener Institute* (AWI) e por proporcionar toda a estrutura para o desenvolvimento da pesquisa, sob a égide do Projeto *Island Impact*. Também agradeço à Christine e ao Dieter Wolf-Gladrow por toda a amizade, conselhos e acolhimento durante meu período na Alemanha.

Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia (PPG-OCN UERJ), por toda a estrutura para o desenvolvimento do Doutorado e apoio para a participação de eventos científicos internacionais.

Aos professores Gleyci Moser, Rodrigo Kerr, Cássia de Oliveira Farias, Claudia Hamacher, Mauricio Magalhães Mata e Luana Queiroz Pinho por todo o auxílio prestado durante a realização do Doutorado.

Aos colegas do LaGOM/LABOQUI UERJ e “GASOSOS”, pela troca de experiências e todo suporte dado para a construção da tese: Ricardo Keim, Leandro Amorim, Thiago Franklin, Raquel Oliveira, Cíntia Albuquerque, Tainan Fonseca, Michelle Araújo, Helen Soares (*in memoriam*), Raquel Neves e Wendell Barbosa.

A todos os integrantes das equipes do Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes e do Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima (FURG), que participaram dos embarques do projeto NAUTILUS e coletas de dados na Antártica: Carlos Fujita, Iole Orselli, Mariah Borges, Jannine Avila, Thiago Monteiro, Juan Camilo Torres, Ciro Liutti, Ana Carolina Luzardi e Julia Mansur.

Ao Prof. Boris P. Koch, Kai-Uwe Ludwichowski (KUL), Matthias Woll, Kristin Kampen e Frederik Bußmann, por todo o suporte para o desenvolvimento da pesquisa no AWI, desde a coleta dos dados a bordo do RV *Polarstern* até a realização das análises de carbono orgânico dissolvido e nitrogênio dissolvido total. *Ich möchte mich bei Prof. Boris P. Koch, Kai-Uwe Ludwichowski (KUL), Matthias Woll, Kristin Kampen und Frederik Bußmann für die Unterstützung bei der Durchführung der Forschung am AWI bedanken, von der*

Datenerhebung an Bord der RV Polarstern bis zur Durchführung der Analysen des gelösten organischen Kohlenstoffs und des gelösten Gesamtstickstoffs.

Ao Prof. Björn Rost e toda a equipe da *Marine Biogeosciences Section* do AWI, em especial, Lorenz Eckardt, Sebastian Rokita, Bettina Singh, Tina Brenneis, Linda Rehder e Laura Heitmann por todo o suporte técnico e científico para o pleno desenvolvimento da pesquisa durante o estágio de doutorado e os momentos de conversas, cafés e bolos. *Ich möchte mich bei Prof. Björn Rost und dem gesamten Team der Abteilung Marine Biogeowissenschaften des AWI, insbesondere Lorenz Eckardt, Sebastian Rokita, Bettina Singh, Tina Brenneis, Linda Rehder und Laura Heitmann, für die technische und wissenschaftliche Unterstützung bei der vollen Entfaltung der Forschung während des Doktorandenpraktikums und die Momente der Gespräche, Kaffees und Kuchen bedanken.*

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela bolsa de doutorado, Código de Financiamento 001 e N.º 88887.486629/2020-00.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE) referente aos processos N.ºs 200260/2022-7 e 401820/2022-0.

Agradeço, imensamente, aos meus pais, Edenir e Rosangela e meu irmão Rafael pelo amor, cuidado e dedicação dados todos esses anos e ao apoio incondicional à minha carreira.

À Deus, aos guias e espíritos de luz, pela proteção e inspiração. Muito Obrigada!

Being an oceanographer is not quite the same as being a professional sailor. Oceanographers have the best of two worlds—both the sea and the land. Yet many of them, like many sailors, find it extraordinarily satisfying to be far from the nearest coast on one of the small, oily, and uncomfortable ships of their trade, even in the midst of a vicious storm, let alone on one of those wonderful days in the Tropics when the sea and the air are smiling and calm. I think the chief reason is that on shipboard both the past and the future disappear. Little can be done to remedy the mistakes of yesterday; no planning for tomorrow can reckon with the unpredictability of ships and the sea. To live in the present is the essence of being a seaman. The work of an oceanographer, however, is inextricably related to time. To understand the present ocean, he must reconstruct its history, and to test and use his understanding he needs to be able to predict—both what he will find by new observations and future events in the sea.

Roger Revelle

RESUMO

SANTOS, Raquel Avelina da Conceição dos. **Aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da matéria orgânica dissolvida no oceano Austral**. 2024. 127 f. Tese (Doutorado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A matéria orgânica dissolvida (DOM) é o maior estoque orgânico dos oceanos e um importante elo entre os ciclos do carbono e nutrientes. No entanto, ainda existem lacunas significativas na compreensão do papel da DOM em ambientes polares, devido às limitações espaço-temporais de amostragem. Este estudo avaliou, ao longo de três seções, os aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da DOM no norte da Península Antártica (NPA) e no setor Atlântico do oceano Austral, entre 1972 e 2022, considerando uma série de dados observacionais de carbono e nitrogênio orgânico dissolvidos (DOC e DON) e de dados reconstruídos de DOC a partir da correlação entre a produção líquida de DOC e os déficits de nitrato, devido a produção planctônica. Foram utilizados dados coletados pelo Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL, Brasil), pelo *Alfred Wegener Institute* (AWI, Alemanha) e dados de repositórios internacionais. As concentrações de DOC e DON oscilaram entre 33,1–157,6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ e 0,1–13,6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. A cobertura amostral inédita permitiu identificar diferenças regionais significativas nas distribuições de DOC no NPA, durante os verões austrais de 1995 e entre 2015 e 2019, devido a labilidade do DOC. Também foi possível observar que os fluxos advectivos de DOC no NPA são 10^6 vezes maiores do que os fluxos difusivos. Porém, as frentes oceânicas possuem um papel importante para aumentar os fluxos difusivos descendentes e ascendentes. No setor Atlântico do oceano Austral, as diferenças regionais e sazonais nas distribuições de DOC, DON e na razão DOC:DON, entre 2004 e 2022, demonstraram a importância da ilha Georgia do Sul para a biogeoquímica marinha, durante a primavera austral, e da dinâmica das frentes da Corrente Circumpolar Antártica (ACC) para produção de exportação de DOM. Os dados do NPA e do setor Atlântico de oceano Austral ainda foram combinados com dados reconstruídos de DOC para avaliar os efeitos dos modos climáticos El Niño Oscilação Sul (ENSO) e Modo Anular Sul (SAM) na distribuição do DOC, entre 1972 e 2022. Eventos de SAM e ENSO “em fase” afetaram as distribuições de DOC, através da variabilidade dos fluxos da ACC e do mar de Weddell. Entretanto, os resultados dos anos de 1988 e 2017 também indicaram sobre a importância de se avaliar os aportes de DOC em eventos ENSO e SAM “fora de fase” e de intensidade recorde. Dessa forma, a presente tese de doutorado contribui para o entendimento do papel da DOM no complexo ciclo biogeoquímico do oceano Austral.

Palavras-chave: carbono orgânico dissolvido; nitrogênio orgânico dissolvido; fluxos difusivos; fluxos advectivos; el niño oscilação sul; modo anular sul.

ABSTRACT

SANTOS, Raquel Avelina da Conceição dos. **Climate and regional aspects controlling the distribution and fluxes of dissolved organic matter along the Southern Ocean**. 2024. 127 f. Tese (Doutorado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Dissolved organic matter (DOM) is the largest organic stock in the oceans, linking the carbon and nutrient cycles. However, there are still significant gaps in understanding the role of DOM in polar environments, due to spatiotemporal sampling limitations. This study evaluated, over three sections, the climate and regional aspects controlling the distribution and fluxes of DOC in the northern Antarctic Peninsula (NAP) and the Atlantic sector of the Southern Ocean between 1972 and 2022, considering a series of observational data on dissolved organic carbon and nitrogen (DOC and DON) and reconstructed DOC data based on the correlation between net DOC production and nitrate deficits due to planktonic production. Data collected by the Brazilian High Latitude Oceanography Group (GOAL), the Alfred Wegener Institute (AWI, Germany) and data from international repositories were used. DOC and DON concentrations ranged from 33.1-157.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ and 0.1-13.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. The wide sample coverage made it possible to identify significant regional differences in DOC distributions in the NAP during the austral summers of 1995 and between 2015 and 2019, due to the lability of DOC. It was also possible to observe that the advective fluxes of DOC in the NAP are 10^6 times greater than the diffusive fluxes. However, ocean fronts play an important role in increasing upward and downward diffusive fluxes of DOC. Along the Atlantic sector of the Southern Ocean, regional and seasonal differences in the distributions of DOC, DON and the DOC:DON ratio between 2004 and 2022 demonstrated the importance of South Georgia Island for marine biogeochemistry, during the austral spring, and the dynamics of the Antarctic Circumpolar Current (ACC) fronts for the production and export of DOM. The NAP and Atlantic sector of the Southern Ocean data were also combined with reconstructed data to assess the effects of the El Niño Southern Oscillation (ENSO) and Southern Annular Mode (SAM) climate modes on DOC distribution between 1972 and 2022. SAM and ENSO events "in phase" affected the distributions of DOC, through the variability of the fluxes of the ACC and the Weddell Sea. However, the results for 1988 and 2017 also indicate the importance of assessing DOC contributions in "out-of-phase" ENSO and SAM events of record intensity. Therefore, this doctoral thesis contributes to understanding the role of DOM in the complex biogeochemical cycle of the Southern Ocean.

Keywords: dissolved organic carbon; dissolved organic nitrogen; diffusive fluxes; advective fluxes; el niño southern oscillation; southern annular mode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Quadro esquemático sobre o reservatório da matéria orgânica dissolvida no ambiente marinho.	25
Figura 2 –	Mapa do setor Atlântico do oceano Austral e norte da Península Antártica (NPA) e circulação oceânica.	27
Figura 3 –	Mapa da Antártica e do norte da Península Antártica (NPA) com a localização das estações oceanográficas realizadas durante os cruzeiros oceanográficos avaliados neste estudo.	33
Figura 4 –	Compósitos da (a) temperatura da superfície do mar, (b) salinidade da superfície do mar versus porcentagem da água de degelo no norte da Península Antártica e (c, d) Diagramas de dispersão temperatura-salinidade e identificação das massas de água do norte da Península Antártica.	41
Figura 5 –	(a) Compósito da distribuição de carbono orgânico dissolvido (DOC) na superfície do mar versus o excesso de DOC (ΔDOC) produzido no norte da Península Antártica. (b) Distribuição vertical e modelo conceitual do reservatório oceânico de DOC e; (c) diagrama de dispersão temperatura-salinidade, em função das concentrações de DOC e identificação das massas de água do norte da Península Antártica.	45
Figura 6 –	Perfis verticais para os fluxos difusivos de carbono orgânico dissolvido (F_{D-DOC}) ao longo do norte da Península Antártica.	48
Figura 7 –	(a) Mapa da velocidade geostrófica média na superfície do mar e (b) fluxos advectivos de carbono orgânico dissolvido (F_{A-DOC}) para os setores do norte da Península Antártica.	49
Figura 8 –	Mapa da Antártica e do setor Atlântico do oceano Austral e localização das estações oceanográficas realizadas durante os cruzeiros oceanográficos avaliados neste estudo.	59
Figura 9 –	Compósitos da (a) temperatura da superfície do mar (TSM) e (b) salinidade da superfície do mar (SSM) para o setor Atlântico do oceano Austral e da distribuição vertical da (c) temperatura potencial	

	e (d) salinidade.	66
Figura 10 –	Compósitos das concentrações de (a, b) silicato, (c, d) nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN) e; (e, f) fosfato na superfície e ao longo da coluna de água do setor Atlântico do oceano Austral.	68
Figura 11 –	Compósitos das distribuições superficiais de (a) carbono orgânico dissolvido (DOC) e (b) nitrogênio orgânico dissolvido (DON), ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.	70
Figura 12 –	Compósito da distribuição vertical de (a) carbono orgânico dissolvido (DOC) e (b) nitrogênio orgânico dissolvido (DON), nos primeiros 300 m da coluna de água, ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.	72
Figura 13 –	Compósito da razão carbono orgânico dissolvido e nitrogênio orgânico dissolvido (DOC:DON) na (a) superfície do mar e (b) nos primeiros 300 m da coluna de água, ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.	74
Figura 14 –	Mapa com a distribuição dos pontos de amostragem no norte da Península Antártica (NPA) e no setor Atlântico do Oceano Austral.	86
Figura 15 –	Compósitos da temperatura (TSM), salinidade (SSM) e nitrato na superfície do mar, entre o norte da Península Antártica e o setor Atlântico do oceano Austral.	96
Figura 16 –	(a) Gráfico de dispersão das concentrações de carbono orgânico dissolvido medido (DOC_m) versus carbono orgânico dissolvido calculado (DOC_c) e compósitos das distribuições superficiais de (b) DOC_m e (c) DOC_c ao longo do norte da Península Antártica e setor Atlântico do oceano Austral.	98
Figura 17 –	Gráfico de barras com os valores médios de carbono orgânico dissolvido produzido em excesso (ΔDOC) entre 1972 e 2022.	99
Figura 18 –	Série temporal dos índices <i>Bivariate ENSO Timeseries</i> (BEST) e dos índices do Modo Anular Sul (SAM) entre 1972 e 2022.	101
Figura 19 –	Gráfico de barras com os valores médios de carbono orgânico dissolvido produzido em excesso (ΔDOC) latitudinalmente, durante as fases dos modos climáticos (a) El Niño – Oscilação Sul (ENSO) e (b) Modo Anular Sul (SAM).	104

Figura 20 – Gráfico de barras com as médias de carbono orgânico dissolvido produzido em excesso (Δ DOC) mensalmente, durante as fases dos modos climáticos (a) El Niño – Oscilação Sul (ENSO) e (b) Modo Anular Sul (SAM).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista dos cruzeiros oceanográficos realizados no norte da Península Antártica (NPA), sigla de identificação, período de execução e número de estações oceanográficas.	35
Tabela 2 – Estatística descritiva com o n-amostral e as concentrações mínimas, máximas e medianas de carbono orgânico dissolvido (DOC em $\mu\text{mol kg}^{-1}$) nas regiões do norte a Península Antártica, nos respectivos anos de amostragem.	42
Tabela 3 – Valores de p para o teste estatístico de <i>Dwass-Steel-Critchlow-Fligner</i> (Teste-DSCF) para o carbono orgânico dissolvido (DOC).	43
Tabela 4 – Lista dos cruzeiros oceanográficos realizados ao longo do setor Atlântico do oceano Austral, período de execução, número de estações oceanográficas, intervalo de latitude e longitude de coleta, número de amostras de cada parâmetro analisado e a fonte dos dados.	61
Tabela 5 – Estatística descritiva com o n-amostral (N) e as concentrações mínimas, máximas e medianas de carbono orgânico dissolvido (DOC em $\mu\text{mol kg}^{-1}$) e nitrogênio orgânico dissolvido (DON em $\mu\text{mol kg}^{-1}$) nas regiões do norte a Península Antártica, nos respectivos anos de amostragem.	69
Tabela 6 – Teste de correlação de postos de Spearman para os parâmetros físico-químicos medidos ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.	73
Tabela 7 – Lista dos cruzeiros oceanográficos onde ocorreram coletas simultâneas de amostras para análises de carbono orgânico dissolvido (DOC) e de nitrato, com as respectivas fontes dos dados, mês e ano de coleta.	87
Tabela 8 – Lista dos cruzeiros oceanográficos onde ocorreram coletas de amostras para análise de nitrato, com as respectivas fontes dos dados, mês e ano de coleta.	89
Tabela 9 – Estatística descritiva das concentrações de carbono orgânico dissolvido medido (DOC_m) e calculado (DOC_e), em $\mu\text{mol kg}^{-1}$, durante os modos climáticos <i>Southern Annular Mode</i> (SAM) e El Niño – <i>Southern Oscillation</i> (ENSO).	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAIW	<i>Antarctic Intermediate Water</i>
ACC	<i>Antarctic Circumpolar Current</i> (Corrente Circumpolar Antártica)
ADCP	<i>Acoustic Doppler Current Profiler</i>
APF	<i>Antarctic Polar Front</i>
AWI	<i>Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research</i>
CDW	<i>Circumpolar Deep Water</i>
CTD	<i>Conductivity, Temperature, Depth</i>
DIN	<i>Dissolved Inorganic Nitrogen</i> (Nitrogênio Inorgânico Dissolvido)
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i> (Carbono Orgânico Dissolvido)
DOM	<i>Dissolved Organic Matter</i> (Matéria Orgânica Dissolvida)
DON	<i>Dissolved Organic Nitrogen</i> (Nitrogênio Orgânico Dissolvido)
DSW	<i>Dense Shelf Water</i>
ENSO	<i>El Niño – Southern Oscillation</i> (El Niño – Oscilação do Sul)
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
GOAL	Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes
HNLC	<i>High Nutrient, Low Chlorophyll</i>
HSSW	<i>High-Salinity Shelf Water</i>
LCDW	<i>Lower Circumpolar Deep Water</i>
LSSW	<i>Low-Salinity Shelf Water</i>
mCDW	<i>modified Circumpolar Deep Water</i>
NADW	<i>North Atlantic Deep Water</i>
NAUTILUS	Novas tecnologias autônomas na investigação e monitoramento das transformações da Água de Fundo Antártica no mar de Weddell e Península Antártica: uma contribuição para o estudo de suas implicações à circulação oceânica e ao clima
NPA	Norte da Península Antártica
POC	<i>Particulate Organic Carbon</i> (Carbono Orgânico Particulado)
POM	<i>Particulate Organic Matter</i> (Matéria Orgânica Particulada)

SACCF	<i>Southern Antarctic Circumpolar Current Front</i> (Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica)
SAF	<i>Subantarctic Front</i> (Frente Subantártica)
SAM	<i>Southern Annular Mode</i> (Modo Anular Sul)
SAMW	<i>Subantarctic Mode Water</i>
SASW	<i>Subantarctic Surface Water</i>
SBdy	<i>Southern Boundary of Antarctic Circumpolar Current</i> (Limite Sul da Corrente Circumpolar Antártica)
STF	<i>Subtropical Front</i> (Frente Subantártica)
SUM	<i>Summer</i> (Verão)
TDN	<i>Total Dissolved Nitrogen</i> (Nitrogênio Dissolvido Total)
UCDW	<i>Upper Circumpolar Deep Water</i>
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

CO ₂	Dióxido de Carbono
C	Carbono
N	Nitrogênio
μm	Micrômetro
±	Mais ou menos
Pg	Petagrama
%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
<	Menor que
μmol kg ⁻¹	Micro mol por quilograma
°	Grau
S	Sul
W	Oeste
σ	Sigma
>	Maior que
kg m ⁻³	Quilograma por metro cúbico
m	Metro
<i>N</i>	Frequência de Brunt-Väisälä
/	Divisão
=	Igualdade
Hz	Hertz
m s ²	Metro por segundo ao quadrado
<i>g</i>	Gravidade
ρ	Densidade potencial
z	Profundidade
<i>MW%</i>	Porcentagem de água de degelo
<i>S_{sup}</i>	Salinidade na superfície
<i>S_{fundo}</i>	Salinidade no fundo

—	Subtração
×	Multiplicação
®	Marca Registrada
ΔDOC	Excesso de carbono orgânico dissolvido
$F_{D-\text{DOC}}$	Fluxos difusivos de carbono orgânico dissolvido
$\text{mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$	Mili mol por metro quadrado por dia
K_z	Coefficiente de difusão turbulenta
ε	Taxa de dissipação
R	Número de Richardson
$\text{m}^2 \text{ s}^{-3}$	Metro quadrado por segundo ao cubo
°	Grau
$\overline{F_{A-\text{DOC}}}$	Média dos fluxos advectivos de carbono orgânico dissolvido
$\text{mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$	Mol por metro quadrado por dia
$\overline{\text{DOC}}$	Concentração média de carbono orgânico dissolvido
$\overline{u_0}$	Componente zonal da velocidade de corrente
$\overline{v_0}$	Componente meridional da velocidade de corrente
m s^{-1}	Metro por segundo
©	<i>Copyright</i>
θ	Temperatura Potencial
*	Asterisco
σ_θ	Densidade Potencial
~	Aproximadamente
C:N	Razão Carbono-Nitrogênio
P	Fósforo
γ^n	Densidade Neutra
\leq	Menor ou igual
\geq	Maior ou igual
pH	Potencial Hidrogeniônico
KHP	Hidrogenoftalato de potássio
KNO_3	Nitrato de Potássio

mm	Micrômetro
rS	Coefficiente de Correlação
DOC_c	Concentração de carbono orgânico dissolvido calculada
DOC_m	Concentração de carbono orgânico dissolvido medida
DOC_f	Concentração de carbono orgânico dissolvido de águas profundas
RMSE	Raiz quadrada média dos erros
ΔNO_3^-	Déficit de nitrato
$NO_3^-_f$	Concentração de nitrato de águas profundas
NCP	Produção primária líquida
NDPr	Razão líquida da produção de carbono orgânico dissolvido
n	Número de amostras
SAM-	Fase negativa do Modo Anular Sul
SAM+	Fase positiva do Modo Anular Sul
N	Norte
ENSO-	Fase negativa do El Niño Oscilação Sul
ENSO _n	Fase neutra do El Niño Oscilação Sul
ENSO+	Fase positiva do El Niño Oscilação Sul

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	24
1	HIPÓTESE CIENTÍFICA	29
2	OBJETIVOS	30
2.1	Geral	30
2.2	Específicos	30
3	ASPECTOS REGIONAIS CONTROLADORES DAS DISTRIBUIÇÕES E FLUXOS DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO NORTE DA PENÍNSULA ANTÁRTICA DURANTE O FINAL DO VERÃO AUSTRAL	31
3.1	Introdução	31
3.2	Características oceanográficas do norte da Península Antártica	32
3.3	Material e métodos	34
3.3.1	<u>Área de estudo e estratégia de amostragem</u>	34
3.3.2	<u>Carbono orgânico dissolvido</u>	37
3.3.3	<u>Estimativa dos fluxos difusivos de carbono orgânico dissolvido</u>	38
3.3.4	<u>Dinâmica da circulação no NPA e estimativas dos fluxos advectivos de DOC</u>	38
3.3.5	<u>Análises estatísticas</u>	39
3.4	Resultados	40
3.4.1	<u>Condições hidrográficas ao longo do NPA</u>	40
3.4.2	<u>Distribuição do DOC ao longo do NPA</u>	42
3.4.3	<u>Fluxos difusivos de DOC ao longo do NPA</u>	46
3.4.4	<u>Dinâmica da circulação no NPA e estimativas dos fluxos laterais de DOC</u> ...	47
3.5	Discussão	50

3.5.1	<u>Aspectos regionais controladores da distribuição de DOC ao longo do NPA.</u>	50
3.5.2	<u>Importância dos fluxos verticais e horizontais para a exportação de DOC no NPA</u>	53
3.6	Conclusão	55
4	AVALIAÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE CARBONO E NITROGÊNIO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO SETOR ATLÂNTICO DO OCEANO AUSTRAL	56
4.1	Introdução	56
4.2	Características oceanográficas do setor Atlântico do Oceano Austral	58
4.3	Material e métodos	60
4.3.1	<u>Área de estudo e estratégia de amostragem</u>	60
4.3.2	<u>Carbono orgânico dissolvido e nitrogênio dissolvido total</u>	60
4.3.3	<u>Dados de Clorofila <i>a</i></u>	62
4.3.4	<u>Dados de nutrientes inorgânicos dissolvidos</u>	63
4.3.5	<u>Nitrogênio orgânico dissolvido</u>	63
4.3.6	<u>Análises estatísticas</u>	64
4.4	Resultados	64
4.4.1	<u>Condições hidrográficas ao longo do setor Atlântico do oceano Austral</u>	64
4.4.2	<u>Nutrientes inorgânicos dissolvidos</u>	67
4.4.3	<u>Distribuições de DOC e DON ao longo do setor Atlântico do oceano Austral</u>	67
4.4.3.1	Distribuições superficiais de DOC e DON	69
4.4.3.2	Distribuições verticais de DOC e DON	71
4.4.4	<u>Correlação entre as distribuições de DOC e DON com parâmetros oceanográficos</u>	71
4.4.5	<u>Razão DOC/DON ao longo do oceano Austral</u>	73
4.4.6	<u>Efeitos da sazonalidade nas distribuições de DOC e DON</u>	75

4.5	Discussão	75
4.5.1	<u>Panorama das distribuições de DOC e DON no setor Atlântico do oceano Austral</u>	75
4.5.2	<u>Controles físicos e biogeoquímicos das distribuições de DOC e DON</u>	76
4.5.3	<u>Fontes e destinos da DOM no setor Atlântico do oceano Austral</u>	80
4.6	Conclusão	82
5	EFEITOS DOS MODOS CLIMÁTICOS ENSO E SAM NA DISTRIBUIÇÃO SUPERFICIAL DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO OCEANO AUSTRAL	83
5.1	Introdução	83
5.2	Material e métodos	85
5.2.1	<u>Área de estudo e estratégia de amostragem</u>	85
5.2.2	<u>Conjunto de dados de DOC</u>	87
5.2.3	<u>Conjunto de dados de nitrato</u>	88
5.2.4	<u>Reconstrução das concentrações de DOC</u>	92
5.2.5	<u>Abordagem da distribuição temporal e climática do DOC</u>	94
5.2.6	<u>Análises estatísticas</u>	95
5.3	Resultados	95
5.3.1	<u>Condições hidrográficas e distribuição de nitrato</u>	95
5.3.2	<u>Distribuições medidas e calculadas de carbono orgânico dissolvido</u>	97
5.3.3	<u>Efeitos do ENSO e SAM nas propriedades físico-químicas da água do mar..</u>	100
5.3.4	<u>Efeitos do ENSO e SAM na distribuição do DOC</u>	102
5.4	Discussão	106
5.4.1	<u>Aplicabilidade da reconstrução das concentrações de DOC no oceano Austral</u>	106
5.4.2	<u>ENSO e SAM como controladores da distribuição superficial do carbono orgânico dissolvido</u>	107

5.5	Conclusão	112
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
	REFERÊNCIAS.....	116

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento sem precedentes das concentrações de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico e as mudanças climáticas globais (BOUBAKER et al., 2024) têm incentivado os estudos relativos ao ciclo global do carbono (C), o qual envolve todas as reações das frações inorgânicas e orgânicas desse elemento e as trocas que ocorrem entre a atmosfera, o oceano e os continentes (FRIEDLINGSTEIN et al., 2023). Os oceanos são especialmente importantes no ciclo global do carbono, atuando, de médio a longo prazo, como o sumidouro mais importante para o CO₂ antropogênico (LANDSCHÜTZER et al., 2014; HAUCK et al., 2020; DEVRIES, 2022).

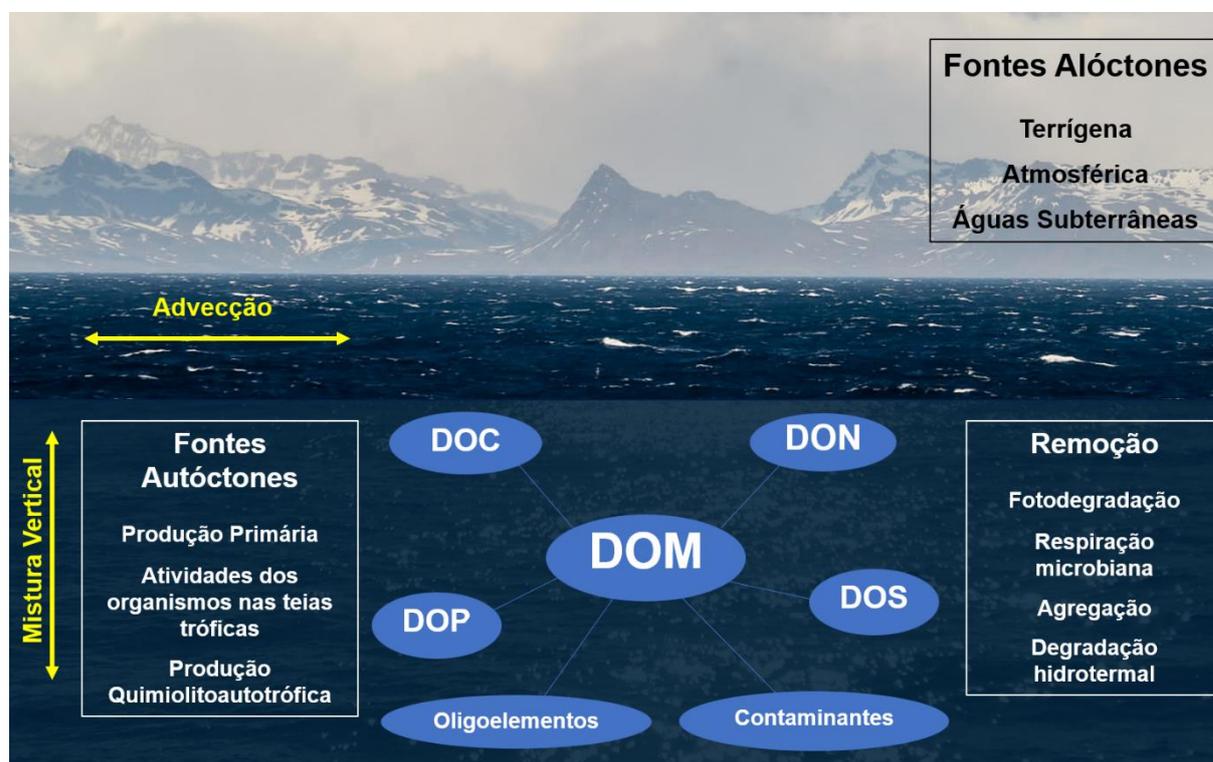
Considerando os complexos processos biogeoquímicos marinhos, o ciclo do carbono também está intimamente ligado aos ciclos dos principais elementos nutrientes (HENLEY et al., 2020). Dentre os elementos nutrientes, o nitrogênio (N) é um elemento fundamental para o desenvolvimento da vida na Terra, compondo estruturas de tecidos de organismos vivos (VOSS et al., 2013). Da mesma forma que ocorre no ciclo global do carbono, o nitrogênio é um elemento que possui espécies orgânicas e inorgânicas em todas as esferas do planeta, sendo seu ciclo controlado por uma série de reações de óxido-redução (LIBES, 2009; VOSS et al., 2013). Portanto, carbono e o nitrogênio são essenciais para a manutenção da produtividade primária, sustentação da teia trófica e formação de matéria orgânica (HANSELL; CARLSON, 1980; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016).

A matéria orgânica corresponde a uma infinidade de compostos de origem biológica, bem como por biomoléculas formadas a partir de processos abióticos, como reações fotoquímicas (LIBES, 2009; LØNBORG et al., 2020). O reservatório oceânico de matéria orgânica engloba tanto a matéria orgânica particulada (POM) quanto a matéria orgânica dissolvida (DOM; LØNBORG et al., 2020). Em termos práticos, as frações de POM e DOM são diferenciadas através do processo de filtração, sendo a DOM, geralmente, menor que 45 µm (HANSELL; CARLSON, 1980).

A DOM é o maior reservatório de matéria orgânica dos oceanos, tendo o carbono como seu principal componente e um estoque com tamanho de cerca de 662 ± 32 Pg C (HANSELL et al., 2009). Além do carbono orgânico dissolvido (DOC), as moléculas de DOM contêm frações de nitrogênio (DON), fósforo, enxofre, bem como, oligoelementos organicamente complexos (e.g., ferro), contaminantes (e.g., mercúrio) e outros compostos

biologicamente relevantes (Figura 1; LØNBORG et al., 2020). A DOM presente nos oceanos pode ter origem autóctone ou alóctone (LIBES, 2009). A DOM autóctone é formada na própria bacia oceânica (HANSELL et al., 2009), a partir de processos biológicos *in situ*, como a produção primária fitoplanctônica, pastoreio do zooplâncton, excreção/exsudação do plâncton, lise celular e produção quimiolitotrófica (Figura 1; MANGANELLI et al., 2009; HERNDL; REINTHALER, 2013; PAN et al., 2014). A DOM alóctone, por sua vez, é produzida principalmente a partir da atividade biológica terrestre, com subsequente transporte para as bacias oceânicas adjacentes, por via atmosférica, fluvial, glacial ou subterrânea (Figura 1; HANSELL; KADKO; BATES, 2004; LØNBORG et al., 2020; JANG et al., 2023).

Figura 1 – Quadro esquemático sobre o reservatório da matéria orgânica dissolvida no ambiente marinho.



Legenda: As siglas correspondem a: Matéria orgânica dissolvida (DOM), carbono orgânico dissolvido (DOC), nitrogênio orgânico dissolvido (DON), fósforo orgânico dissolvido (DOP), enxofre orgânico dissolvido (DOS).

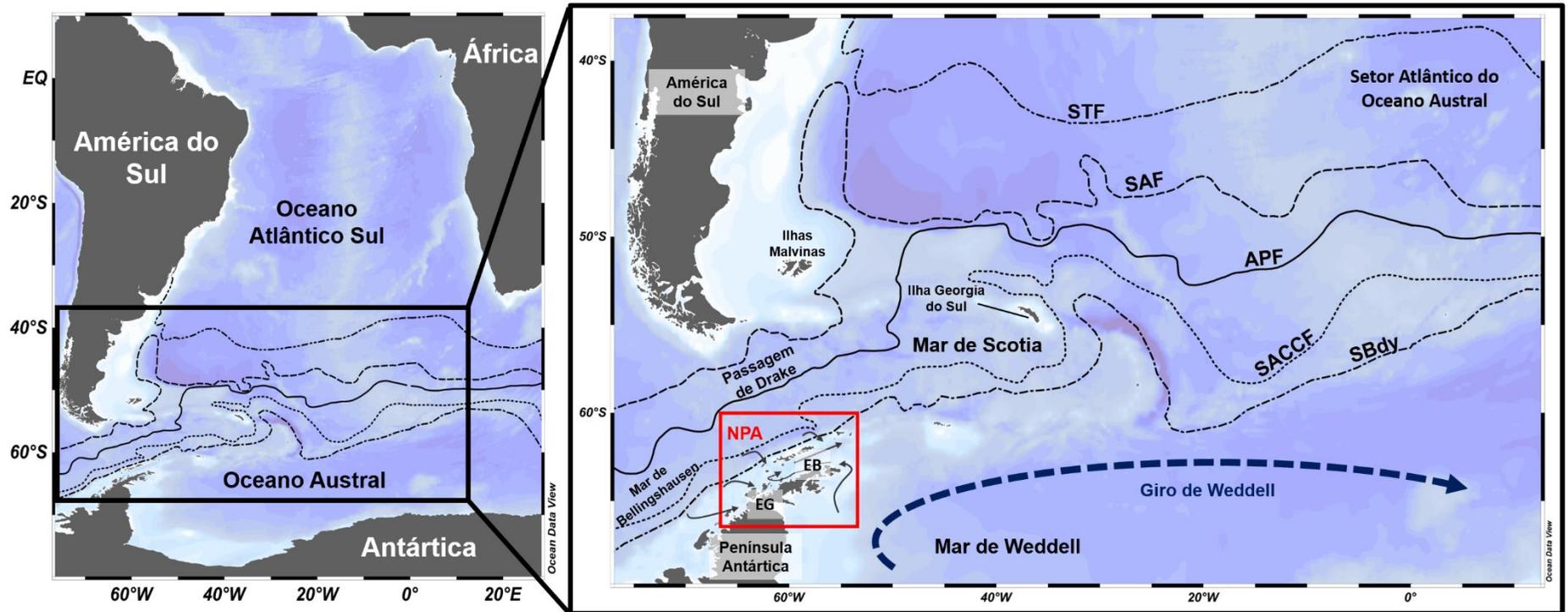
Fonte: A autora, 2024.

O processo de transformar os elementos que compõe a matéria orgânica de volta às formas inorgânicas é denominado como remineralização e ocorre em toda a coluna de água e sedimentos marinhos (HANSELL; WATERHOUSE, 1997; HANSELL; KADKO; BATES, 2004; MOSTOFA et al., 2022). Todos os elementos componentes da matéria orgânica são reciclados, em diferentes escalas de tempo (LØNBORG et al., 2020). As frações lábeis da matéria orgânica são as mais rapidamente degradadas, na zona eufótica, enquanto frações semi-lábeis e refratárias são degradadas mais lentamente, tendendo a permanecer na coluna d'água ou se acumular no fundo do mar (HANSELL; CARLSON, 1980; OGAWA; TANOUE, 2003). O oceano profundo é dominado principalmente pela DOM tipicamente recalcitrante, resistente à degradação microbiana (OGAWA et al., 2001). Além dos processos biogeoquímicos, processos físicos de estratificação, mistura vertical, advecção, subsidência e ressurgência de massas de água e fluxos difusivos são mecanismos controladores da exportação da DOM ao longo da coluna de água (DOVAL et al., 2002; BERCOVICI et al., 2017).

Nesse contexto, o setor Atlântico do oceano Austral e o norte da Península Antártica (NPA; Figura 2) são regiões-chave para o estudo das principais características regionais e dos impulsores climáticos controladores da distribuição da DOM, a médio e longo prazo.

A Corrente Circumpolar Antártica (ACC), que corresponde a uma sequência de frentes circumpolares (Figura 2; POLLARD; LUCAS; READ, 2002), é o principal sistema oceânico do oceano Austral (ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995; STRASS et al., 2017a; CHAPMAN et al., 2020). As frentes da ACC são importantes para trocas de calor na interface oceano atmosfera, ressurgência e subducção de massas de águas e distribuição de nutrientes ao redor do oceano Austral (CHAPMAN et al., 2020). Apesar do oceano Austral ser conhecido com uma zona HNLC (*High Nutrient, Low Chlorophyll*), o setor Atlântico do oceano Austral é descrito como fundamental para suprimentos de ferro para a zona eufótica, tanto pela presença de massas terrestres quanto por dinâmicas físicas associadas à ressurgência, mistura turbulenta e feições de mesoescala como meandros e vórtices ciclônicos (HOPPE et al., 2017; STRASS et al., 2017b; KIM et al., 2019).

Figura 2 – Mapa do setor Atlântico do oceano Austral e do norte da Península Antártica (NPA) e circulação oceânica.



Legenda: As linhas indicam as posições das frentes da corrente Circumpolar Antártica (ACC) sendo, de norte a sul: Frente Subtropical (STF), Frente Subantártica (SAF), Frente Polar Antártica (APF); Frente Sul da ACC (SACCF) e Frente de Limite Sul da ACC (SBdy; ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995). As setas pretas correspondem à circulação oceânica no NPA, na área do quadrado vermelho (SANGRÀ et al., 2011, 2017; DOTTO et al., 2016). As siglas correspondem ao estreito de Gerlache (EG) e ao estreito de Bransfield (EB). A seta tracejada azul corresponde à direção do Giro de Weddell.

Fonte: Mapa criado no *Ocean Data View* (SCHLITZER, 2024). A autora, 2024.

O NPA (KERR et al., 2018a), região que engloba a porção sul da Passagem de Drake, o mar de Bellingshausen, os estreitos de Gerlache e Bransfield e o setor ocidental do mar de Weddell (Figura 2), apresenta contrastantes padrões de circulação oceânica e misturas de massas de água (DOTTO et al., 2016, 2021; KERR et al., 2018b; DAMINI et al., 2022), aporte de água de degelo (LOEB et al., 2009, 2010) e produção primária (MENDES et al., 2012, 2013; FERREIRA et al., 2020; COSTA et al., 2021) que, por sua vez, afetam a distribuição de DOC ao longo do tempo (e.g., DOVAL et al., 2002; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020). Além das características regionais, os efeitos dos modos climáticos de larga escala, El Niño – Oscilação do Sul (ENSO TRENBERTH, 1997) e o Modo Anular do Sul (SAM; MARSHALL, 2003), também são aspectos que devem ser levados em consideração, uma vez que já foram descritos como fatores potenciais para induzir a variabilidade interanual do DOC no estreito de Bransfield (AVELINA et al., 2020).

A presente tese de doutorado vem contribuir para o melhor entendimento do papel da DOM nos ciclos biogeoquímicos do carbono e do nitrogênio, considerando aspectos regionais e climáticos na variabilidade espaço-temporal do DOC e DON, no oceano Austral. A terceira seção deste documento avalia as distribuições e fluxos difusivos e advectivos do DOC ao longo do NPA durante o verão Austral, considerando os conjuntos de dados do cruzeiro oceanográfico FRUELA 1995 e os conjunto de dados coletados durante o projeto “Novas tecnologias autônomas na investigação e monitoramento das transformações da Água de Fundo Antártica no mar de Weddell e Península Antártica: uma contribuição para o estudo de suas implicações à circulação oceânica e ao clima” (NAUTILUS). O projeto NAUTILUS corresponde à pesquisa científica integrada no oceano Austral, realizadas no final do verão austral, entre os anos de 2015 e 2019, coordenados pelo Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL; MATA; TAVANO; GARCIA, 2018). A quarta seção da tese apresenta novos aspectos sobre as distribuições de DOC e DON e a razão DOC:DON ao longo do setor Atlântico do oceano Austral, considerando dados disponíveis em repositórios internacionais coletados em 2004, 2005, 2010 e 2014 e, como parte do doutorado sanduíche no exterior, dados do *Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research* (AWI), Alemanha de 2012, 2013 e 2022. A quinta seção é dedicada em verificar os efeitos dos modos climáticos ENSO e SAM na distribuição de DOC medidas e concentrações de DOC reconstruídas a partir dos déficits de nitrato, devido a produção planctônica (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016), desde o norte da Península Antártica até o setor Atlântico do oceano Austral, considerando dados de DOC e nitrato obtidos entre 1972 e 2022.

1 HIPÓTESES CIENTÍFICAS

- I. O DOC é uma variável eficiente para o estudo do acoplamento entre processos físicos e biogeoquímicos, ao longo do tempo, em um ambiente sensível às mudanças climáticas.

- II. Existem diferenças significativas regionais e sazonais nas distribuições de DOC e DON, bem como na composição da matéria orgânica dissolvida ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.

- III. Os modos climáticos SAM e ENSO afetam a distribuição interanual das distribuições de DOC do oceano Austral e o impacto dos modos climáticos pode ser verificado tanto em dados medidos quanto em dados de DOC reconstruídos a partir de déficits de nitrato, devido a produção planctônica.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral deste estudo é avaliar os aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da matéria orgânica dissolvida no setor Atlântico do oceano Austral.

2.2 Específicos

A fim de atender o objetivo principal, este estudo tem ainda como objetivos específicos:

- a) Investigar os aspectos regionais controladores da distribuição e fluxos difusivos e advectivos de DOC, ao longo do norte da Península Antártica, considerando os verões austrais de 1995 e entre 2015 e 2019;
- b) Avaliar os aspectos regionais e sazonais controladores da distribuição de DOC e DON e da composição da matéria orgânica dissolvida no setor Atlântico do oceano Austral, entre 2004 e 2022;
- c) Investigar os efeitos dos modos climáticos ENSO e SAM na distribuição de dados medidos e reconstruídos de carbono orgânico dissolvido, no norte da Península Antártica e setor Atlântico do oceano Austral, entre 1972 e 2022.

3 ASPECTOS REGIONAIS CONTROLADORES DAS DISTRIBUIÇÕES E FLUXOS DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO NORTE DA PENÍNSULA ANTÁRTICA DURANTE O FINAL DO VERÃO AUSTRAL

3.1 Introdução

O reservatório de carbono (C) orgânico no ambiente marinho corresponde a cerca de 700 Pg C, englobando tanto o carbono orgânico particulado (POC) quanto o carbono orgânico dissolvido (DOC; FRIEDLINGSTEIN et al., 2019, 2023). Entretanto, aproximadamente 95% de todo o carbono orgânico oceânico está na forma de DOC, correspondendo a um estoque de 662 ± 32 Pg C (HANSELL et al., 2009). O DOC possui um papel fundamental para a bomba biológica oceânica, ligando os processos químicos do ciclo global do carbono e as atividades metabólicas de diferentes organismos (DUCKLOW et al., 1995; HANSELL; CARLSON, 1998a; OGAWA; TANOUE, 2003; REINTHALER et al., 2013). O DOC pode ser classificado segundo suas frações lábil, semi-lábil e refratária (HANSELL; CARLSON; SUZUKI, 2002; ROMERA-CASTILLO et al., 2019), as quais indicam a resistência das moléculas à degradação microbiana, fotoquímica e/ou hidrotermal e, conseqüentemente, o tempo de ciclagem do DOC nos oceanos (ORELLANA; VERDUGO, 2003; HANSELL et al., 2009; LØNBORG et al., 2020). O aumento sem precedentes das emissões atmosféricas de CO₂ e o aquecimento global podem ser fatores importantes para a produção e degradação de DOC ao longo do tempo (LØNBORG et al., 2020).

Além dos processos biogeoquímicos, a circulação oceânica tem um papel fundamental para controle dos fluxos advectivos e convectivos que determinam a exportação global de DOC ao longo da coluna de água (DOVAL et al., 2002; HANSELL; CARLSON; SUZUKI, 2002; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020). As correntes oceânicas superficiais são responsáveis transportar lateralmente o DOC por longas distâncias, redistribuindo tanto o DOC alóctone, oriundo de fontes terrígenas, quanto o DOC autóctone, formado pela atividade biológica na própria bacia oceânica (GUO; SANTSCHI; WARNKEN, 1995; ROSHAN; DEVRIES, 2017). A exportação do DOC da superfície para camadas oceânicas mais profundas depende, principalmente, da mistura convectiva superficial e de fluxos difusivos ao longo da coluna de água (DUCKLOW; STEINBERG; BUESSELER, 2001; HANSELL; CARLSON; SUZUKI, 2002; ROSHAN; DEVRIES, 2017). Por exemplo, águas profundas e

de fundo podem ser enriquecidas com DOC durante processos convectivos de formação de massas de água (HANSELL; CARLSON, 1998b; BERCOVICI et al., 2017). Já a difusão molecular de matéria é responsável por desfazer os gradientes de concentração do DOC, induzindo um transporte líquido da área mais concentrada para a área de menor concentração (GUO; SANTOSCHI; WARNKEN, 1995; DOVAL et al., 2002; SCHAFSTALL et al., 2010; ZHANG et al., 2017; LOGINOVA et al., 2018).

O norte da Península Antártica (NPA), uma zona de transição entre ambientes subpolar-polar e oceânico-costeiro (DOTTO et al., 2021) e sensível às mudanças climáticas (FABRÉS et al., 2000; HUNEKE; HUHNS; SCHRÖEDER, 2016; KERR et al., 2018a), é um cenário-chave para o monitoramento das distribuições e fluxos de DOC a longo prazo. O primeiro estudo sobre as distribuições e fluxos de DOC no NPA ocorreu em 1995, no âmbito do cruzeiro oceanográfico FRUELA (DOVAL et al., 2002). Apesar de alguns esforços para as observações das distribuições de DOC ao longo dos anos (e.g., RUIZ-HALPERN et al. 2011, 2014), as amostragens ao longo do NPA ainda foram muito baixas.

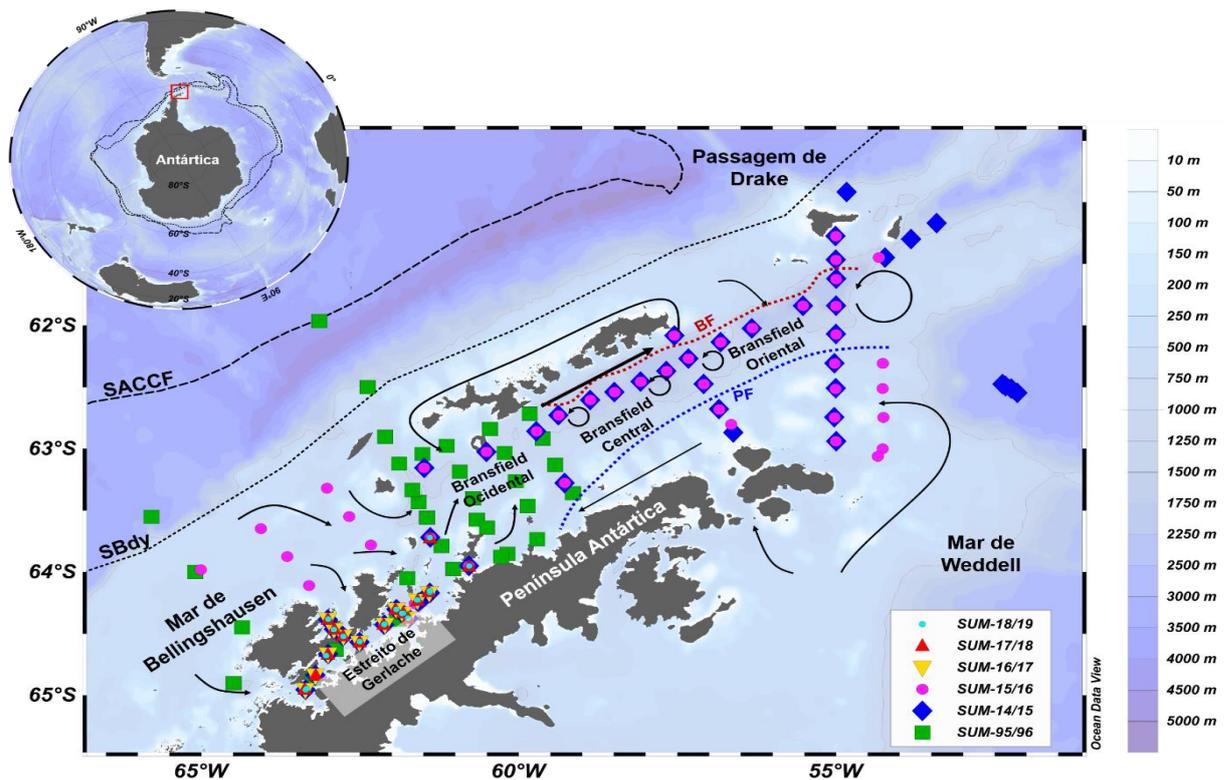
A fim de mitigar as lacunas sobre o papel do DOC na biogeoquímica do NPA, o Grupo Brasileiro de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL; MATA; TAVANO; GARCIA, 2018) vem realizando um esforço contínuo de observações do DOC no NPA desde o verão austral de 2015. As observações de longo prazo do DOC, em ambientes como o NPA, são importantes para reduzir as incertezas sobre os impactos das mudanças climáticas nos ciclos biogeoquímicos do oceano Austral (HENLEY et al., 2020; LØNBORG et al., 2020). Portanto, neste estudo, avaliamos os principais aspectos regionais que controlam a distribuição e os fluxos difusivos e advectivos de DOC ao longo do NPA durante o verão austral, considerando os dados do FRUELA 1995 e o conjunto de dados do GOAL coletados entre 2015 e 2019.

3.2 Características oceanográficas do norte da Península Antártica

O NPA engloba a porção sul da Passagem de Drake, o mar de Bellingshausen, os estreitos de Gerlache e Bransfield e a porção ocidental do mar de Weddell (Figura 3; KERR et al., 2018a; DOTTO et al., 2021). A circulação oceânica ao longo do NPA depende da Corrente Circumpolar Antártica (ACC) e das suas frentes posicionadas ao sul da Passagem de Drake (Figura 3), respectivamente a Frente Sul da ACC (SACCF) e o Limite Sul da ACC (SBdy; ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995). Ao longo do Estreito de Bransfield, uma área de

circulação complexa e mistura de massas de água no NPA (GARCÍA et al., 2002; SANGRÀ et al., 2011; DAMINI et al., 2022), há duas frentes oceânicas (Figura 3): (i) a Frente de Bransfield, que está posicionada em subsuperfície e ligada à Corrente de Bransfield, próxima ao talude continental sul das ilhas Shetland do Sul e; (ii) a Frente da Península, que está posicionada próxima à Península Antártica, entre a superfície e 100 m, aproximadamente (SANGRÀ et al., 2011, 2017).

Figura 3 – Mapa da Antártica e do norte da Península Antártica (NPA) com a localização das estações oceanográficas realizadas durante os cruzeiros oceanográficos avaliados neste estudo.



Legenda: O retângulo vermelho, no mapa do polo sul, corresponde à área do NPA. Os símbolos correspondem as comissões oceanográficas: FRUELA, SUM-95/96 (quadrado verde; DOVAL et al., 2002; HANSELL et al., 2021) e os cruzeiros NAUTILUS, respectivamente, SUM-14/15 (losango azul), SUM-15/16 (círculo rosa), SUM-16/17 (triângulo invertido amarelo), SUM-17/18 (triângulo vermelho) e, SUM-18/19 (ponto azul claro). As linhas correspondem, respectivamente, à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF), ao Limite Sul da ACC (SBdy), à Frente de Bransfield (BF, linha vermelha) e à Frente da Península (PF, linha azul). As setas pretas correspondem à circulação oceânica no NPA (SANGRÀ et al., 2011, 2017; DOTTO et al., 2016). A batimetria está representada na escala de cores à direita.

Fonte: Mapa criado no *Ocean Data View* (SCHLITZER, 2024). A autora, 2024.

A região é caracterizada pela complexa mistura de massas de água, devido aos diferentes níveis de intrusão da *modified Circumpolar Deep Water* (mCDW), da *Dense Shelf Water* (DSW) (RUIZ BARLETT et al., 2018; DAMINI et al., 2022), bem como do aporte da água de degelo (LOEB et al., 2010). A mCDW é uma massa de água relativamente quente formada pela mistura da CDW (temperaturas > 1 °C e concentrações de oxigênio dissolvido $< 225 \mu\text{mol kg}^{-1}$) com águas costeiras e de plataforma, mais frias e com baixa salinidade, presentes no NPA (RUIZ BARLETT et al., 2018; SANTOS-ANDRADE et al., 2023). A DSW é composta pela *High-Salinity Shelf Water* (HSSW) e pela *Low-Salinity Shelf Water* (LSSW) massas de água recentemente ventiladas, com temperaturas < -1 °C e concentrações de oxigênio dissolvido $> 225 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (DOTTO et al., 2016; RUIZ BARLETT et al., 2018; SANTOS-ANDRADE et al., 2023).

Os volumes de mCDW e DSW observados ao longo do NPA podem ser modificados devido à variabilidade dos modos climáticos de larga escala El Niño – Oscilação Sul (ENSO) e o Modo Anular Sul (SAM; DOTTO et al., 2016; RUIZ BARLETT et al., 2018; DAMINI et al., 2022; SANTOS-ANDRADE et al., 2023). Maiores intrusões de mCDW estão relacionadas a períodos de SAM positivo (SAM+) devido à intensificação dos ventos de oeste e/ou ENSO negativo (ENSO–), quando a ACC é fortalecida (LOEB et al., 2009; DOTTO et al., 2016; DAMINI et al., 2022; SANTOS-ANDRADE et al., 2023). Em contrapartida, maiores entradas de DSW podem ocorrer durante eventos de SAM negativos (SAM–), devido ao enfraquecimento dos ventos de oeste e/ou ENSO positivo (ENSO+), devido à intensificação do Giro de Weddell (LOEB et al., 2009; DOTTO et al., 2016; DAMINI et al., 2022; SANTOS-ANDRADE et al., 2023).

3.3 Materiais e métodos

3.3.1 Área de estudo e estratégia de amostragem

A área de estudo englobou as regiões costeiras e oceânicas do NPA (KERR et al., 2018a; DOTTO et al., 2021) sendo: (i) a porção sul da Passagem de Drake; (ii) o Mar de Bellingshausen; (iii) o Estreito de Gerlache; (iv) o Estreito de Bransfield e; (v) o setor

ocidental do Mar de Weddell (Figura 3). As estações oceanográficas foram distribuídas entre as latitudes 60,9°S e 65°S e longitudes 62,4°W e 65,8°W.

O conjunto de dados hidrográficos (i.e., temperatura potencial, salinidade prática e densidade potencial) e os dados DOC analisados neste estudo incluíram dados do cruzeiro FRUELA 1995 (ANADÓN; ESTRADA, 2002; DOVAL et al., 2002) disponíveis no DOM *Compilation v2.2021* (HANSELL et al., 2021) bem como, o conjunto de dados GOAL, obtido durante a realização do projeto NAUTILUS, em quatro verões austrais consecutivos, entre 2015 e 2019 (Tabela 1). Este estudo revisitou os conjuntos de dados para os estreitos Gerlache (DA CUNHA et al., 2018) e Bransfield (AVELINA et al., 2020), coletados entre 2015 e 2016 e também apresenta resultados inéditos coletados pelo GOAL, em 2015 e 2016, na porção sul da Passagem de Drake e nos mares de Bellingshausen e Weddell e dados do estreito de Gerlache coletados em 2017, 2018 e 2019. Todos os conjuntos de dados de DOC do projeto NAUTILUS estão disponíveis no banco de dados PANGAEA (<https://doi.org/10.1594/PANGAEA.971679>; AVELINA et al., 2024b). Para melhor compreensão dos resultados e da discussão, os cruzeiros foram renomeados, de acordo com os anos dos respectivos verões austrais (SUM; Tabela 1).

Tabela 1 – Lista dos cruzeiros oceanográficos estudados no norte da Península Antártica (NPA), sigla de identificação, período de execução e número de estações oceanográficas.

Cruzeiro Oceanográfico	Sigla	Período	Número de estações oceanográficas por região				
			D	I	G	B	W
FRUELA 95	SUM-95/96	Dezembro de 1995	02	03	13	22	--
NAUTILUS I	SUM-14/15	Fevereiro de 2015	01	--	15	29	04
NAUTILUS II	SUM-15/16	Fevereiro de 2016	--	09	15	27	05
NAUTILUS III	SUM-16/17	Fevereiro de 2017	--	--	13	--	--
NAUTILUS IV	SUM-17/18	Fevereiro de 2018	--	--	15	--	--
NAUTILUS IV	SUM-18/19	Janeiro de 2019	--	--	15	--	--

Legenda: As siglas correspondem à porção sul da passagem de Drake (D), ao mar de Bellingshausen (I), ao estreito de Gerlache (G), ao estreito de Bransfield (B) e ao setor ocidental do mar de Weddell (W).

Os cruzeiros oceanográficos do projeto NAUTILUS foram realizados a bordo do NPo Almirante Maximiano da Marinha do Brasil. O conjunto CTD-Rosette da *Sea Bird Electronics® Inc.* (SBE) modelo SBE 911plus foi usado para medir os parâmetros hidrográficos na coluna de água. A precisão dos sensores de temperatura e salinidade utilizados corresponderam a $\pm 0,001$ °C e $\pm 0,003$, respectivamente (DOTTO et al., 2021). Detalhes sobre o cruzeiro FRUELA 1995 e a aquisição de dados hidrográficos do CTD estão disponíveis em estudos de Doval et al. (2002) e García et al. (2002).

A profundidade da camada superior de mistura foi estimada considerando um desvio na diferença de densidade de potencial $\left(\frac{d\rho}{dz}\right)$, considerando uma variação de $\sigma > 0,03$ kg m⁻³ em um intervalo de 10 m de profundidade (DE BOYER MONTÉGUT et al., 2004). A frequência de Brunt-Väisälä (N em Hz) foi determinada por:

$$N = \sqrt{\left(\frac{g}{\rho}\right) \left(\frac{d\rho}{dz}\right)} \quad (1)$$

onde, g é a gravidade (m s⁻²), ρ é a densidade potencial da água do mar (kg m⁻³) e z é a profundidade (m).

Para avaliar os efeitos da entrada de água doce no NPA, a porcentagem de água de degelo ($MW\%$) foi estimada por:

$$MW\% = \left(1 - \frac{S_{sup} - 6}{S_{fundo} - 6}\right) \times 100 \quad (2)$$

onde, S_{sup} é a salinidade da água do mar medida na superfície e S_{fundo} é a salinidade no fundo. Para o cálculo da $MW\%$ assumiu-se que o valor médio de salinidade do gelo marinho é igual a 6 (ACKLEY et al, 1979). A equação acima para estimar a porcentagem de água de degelo é amplamente utilizada na região de estudo (e.g.; MENDES et al., 2018; DE LIMA et al., 2019; AVELINA et al., 2020; COSTA et al., 2020).

3.3.2 Carbono orgânico dissolvido

Os métodos de amostragem e análises das concentrações de DOC, durante o cruzeiro FRUELA 1995, estão disponíveis em Doval et al. (2002). Já a amostragem e as análises de DOC realizadas durante os cruzeiros oceanográficos do projeto NAUTILUS, entre 2015 e 2018, seguiram o mesmo método já descrito em da Cunha et al. (2018) e Avelina et al. (2020), para os estreitos de Gerlache e Bransfield, respectivamente. Todas as amostras de DOC dos cruzeiros NAUTILUS foram analisadas nos Laboratórios de Geoquímica Orgânica Marinha e Oceanografia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020)

Durante o cruzeiro FRUELA, todas as amostras de água do mar para análise de DOC foram filtradas em filtros com poros de 0,7 μm (DOVAL et al., 2002). Durante os cruzeiros do NAUTILUS, enquanto as amostras de DOC coletadas na camada superior de mistura também foram filtradas em filtros com poros de 0,7 μm (DA CUNHA et al. 2018), as amostras de DOC coletadas abaixo da camada de mistura (profundidade > 100 m) não foram filtradas, uma vez que as concentrações de POC são baixas em águas profundas (CARLSON et al. 2000, DICKSON et al. 2007, DA CUNHA et al. 2018). As amostras de água do mar para análises de DOC do cruzeiro FRUELA e dos cruzeiros NAUTILUS foram mantidas congeladas até serem analisadas nos respectivos laboratórios.

Todas as amostras foram conservadas por congelamento até o momento das análises nos respectivos laboratórios. As amostras de DOC foram analisadas usando um analisador TOC L® *Series Shimadzu*, como carbono orgânico não purgável, em combustão catalisada à alta temperatura (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007). As amostras de DOC foram acidificadas e purgadas com O₂ de grau científico antes da análise para garantir que todo o carbono inorgânico fosse perdido como CO₂ (DICKSON et al. 2007, DA CUNHA et al. 2018). Além disso, cada amostra foi submetida a uma quantidade de três a cinco injeções de replicação (coeficiente de variação aceitável < 1%). Os analisadores de carbono foram calibrados com soluções de hidrogenoftalato de potássio (KHP) em água Milli-Q®. O branco do instrumento foi verificado medindo o DOC em água Milli-Q® com baixo teor de carbono (DOC < 8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). O excesso de DOC (ΔDOC) produzido foi calculado subtraindo as concentrações de DOC em superfície e a concentração média de DOC em águas profundas (44 $\mu\text{mol kg}^{-1}$; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016).

3.3.3 Estimativa dos fluxos difusivos de carbono orgânico dissolvido

Os fluxos difusivos de DOC (F_{D-DOC} em $\text{mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) foram estimados seguindo a equação da primeira lei de Fick (GUO; SANTOSCHI; WARNKEN, 1995; DOVAL et al., 2002), considerando o gradiente vertical de DOC ($\frac{\Delta DOC_z}{\Delta z}$), ou seja, intervalo entre duas amostras de DOC coletadas:

$$F_{D-DOC} = -K_z \frac{\Delta DOC_z}{\Delta z} \quad (3)$$

onde K_z é o coeficiente de difusão turbulenta, que pode ser calculado pela equação:

$$K_z = \frac{\varepsilon}{N^2} \times \frac{R}{(1-R)} \quad (4)$$

onde, a taxa de dissipação (ε) e o número de Richardson (R) foram definidos para valores constantes de $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$ e 0,2, respectivamente, para o mar aberto (DOVAL et al., 2002).

Para a visualização dos fluxos verticais foram definidos 7 transectos ao longo do NPA. Valores positivos de F_{D-DOC} resultam de concentrações de DOC que diminuíram com o aumento da profundidade, indicando transporte líquido descendente (LIBES, 2009). O processo oposto ocorreu quando houve valores negativos de F_{D-DOC} , ou seja, um aumento nas concentrações de DOC com o aumento da profundidade, indicando um transporte líquido ascendente (LIBES, 2009).

3.3.4 Dinâmica da circulação no NPA e estimativas dos fluxos advectivos de DOC

Para entender os principais padrões de circulação oceânica ocorridos no NPA nos períodos de amostragem do DOC, foram utilizados dados de reanálise mensais das componentes zonal e meridional da velocidade de correntes, obtidos no GLORYS12V1 (<https://doi.org/10.48670/moi-00021>), produto do *Copernicus Marine Environment Monitoring Service*. O produto foi escolhido devido a disponibilidade de dados desde 1993, cobrindo todo o período estudado. O GLORYS12V1 possui resolução horizontal de $1/12^\circ$ e 50

níveis verticais. Os dados do modelo também foram consistentes, em comparação com os dados de velocidade de corrente medidos a partir do *Acoustic Doppler Current Profiler* (ADCP) ao longo do estreito de Gerlache (SU et al., 2022).

A média dos fluxos advectivos de DOC ($\overline{F_{A-DOC}}$ em mol m⁻² dia⁻¹) nos primeiros 250 m da coluna d'água foram estimados, para cada região do NPA, a partir da equação (VETROV; ROMANKEVICH, 2019):

$$\overline{F_{A-DOC}} = \overline{DOC} \times (\overline{u_0^2} + \overline{v_0^2})^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

onde, \overline{DOC} (μmol kg⁻¹) é a concentração média de DOC e, $\overline{u_0}$ e $\overline{v_0}$ (m s⁻¹) são, respectivamente, os valores médios das componentes zonal e meridional da velocidade de correntes.

3.3.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas usando o software JAMOVI© versão 2.4.14 de 2023. Os dados foram primeiramente testados quanto à normalidade usando o teste estatístico Shapiro-Wilk (Teste-W), com um nível de confiança de 95%. As variáveis oceanográficas, no entanto, não apresentaram uma distribuição normal (p-valor < 0,05), tornando necessário o uso de métodos estatísticos não paramétricas e a mediana como medida de tendência central. Para avaliar as diferenças entre as condições hidrográficas (ou seja, temperatura e salinidade) entre as regiões, foi usado o teste de MANOVA. O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (Teste-H) foi usado para comparar as concentrações medianas de DOC em diferentes regiões do NPA. O teste post hoc não paramétrico *Dwass-Steel-Critchlow-Fligner* (Teste-DSCF) também foi aplicado para avaliar diferenças específicas entre as regiões.

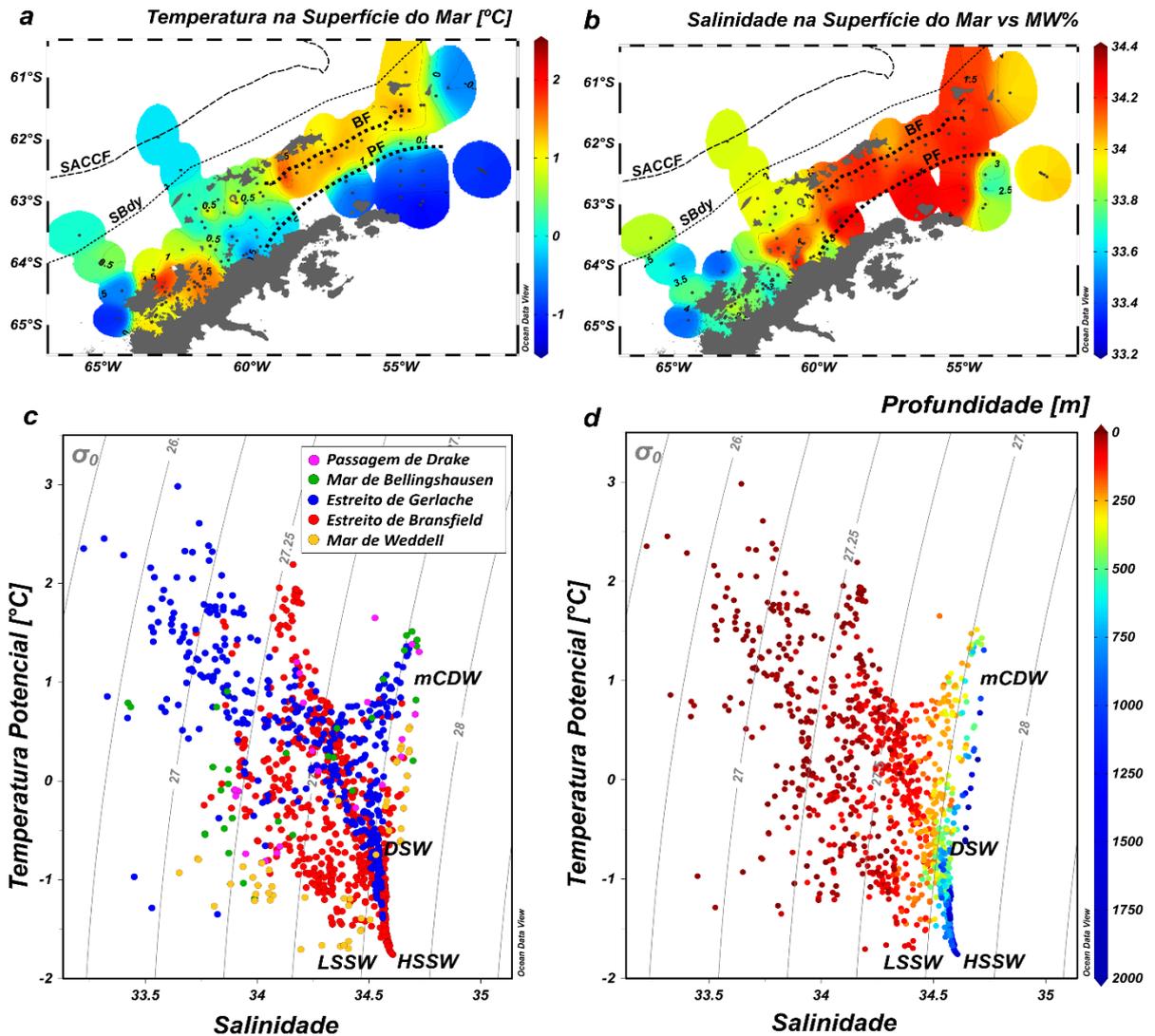
3.4 Resultados

3.4.1 Condições hidrográficas ao longo do NPA

A superfície do mar do NPA teve as maiores temperaturas potenciais ($\theta > 1,0$ °C; figura 4a) no estreito de Gerlache e na porção norte do estreito de Bransfield, entre as bacias central e oriental. As temperaturas superficiais menores que 1,0 °C foram identificadas a partir do canal entre a passagem de Drake e a bacia ocidental do estreito de Bransfield, no setor sudoeste do mar de Bellingshausen e na porção sul do estreito de Bransfield, em direção ao mar de Weddell (Figura 4a). As salinidades superficiais $< 33,8$ (Figura 4b) ocorreram, principalmente, no mar de Bellingshausen e no estreito de Gerlache, juntamente com os maiores valores de MW%. A bacia ocidental do estreito de Bransfield funcionou como zona de transição para o aumento da salinidade superficial em direção as bacias central e oriental do estreito de Bransfield. Entretanto, o aumento da salinidade foi interrompido por um núcleo de baixa salinidade próximo ao mar de Weddell, associado ao aumento da MW%.

Os diagramas de dispersão temperatura potencial–salinidade (Figuras 4c e 4d) indicaram que todas as regiões do NPA apresentaram sinal da intrusão e mistura da mCDW e da DSW, abaixo de 100 m de profundidade. Entretanto, o maior volume da mCDW ($\theta > -0,5$ °C e salinidade $> 34,5$; RUIZ BARLETT et al., 2018) pode ser observado na porção sul da Passagem de Drake, no mar de Bellingshausen e no estreito de Gerlache, em uma profundidade máxima de 300 m. A DSW ocupou principalmente as camadas intermediárias e profundas dos estreitos de Gerlache e Bransfield. Também foi possível identificar a presença da HSSW ($\theta < -1,5$ °C e salinidade $> 34,5$; DOTTO et al., 2016) no fundo da bacia central do estreito de Bransfield e da LSSW ($\theta < -1,5$ °C e salinidade $< 34,5$; DOTTO et al., 2016) no mar de Weddell, entre 50 e 80 m de profundidade. Os resultados estatísticos confirmaram que as regiões do NPA apresentam condições hidrográficas distintas (MANOVA, p-valor $< 0,05$).

Figura 4 – Compósitos da (a) temperatura da superfície do mar, (b) salinidade da superfície do mar versus porcentagem da água de degelo no norte da Península Antártica e (c, d) Diagramas de dispersão temperatura-salinidade e identificação das massas de água do norte da Península Antártica.



Legenda: As escalas de cores correspondem à: (a) temperatura da superfície do mar (TSM; °C); (b) salinidade da superfície do mar (SSM). As isolinhas pretas indicam (a) as isotermas entre $-0,5$ e $2,5$ °C e; (b) a porcentagem de água de degelo (MW%). As linhas correspondem, respectivamente, à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF), ao Limite Sul da ACC (SBdy), à Frente de Bransfield (BF) e à Frente da Península (PF). Os pontos pretos indicam a localização das estações oceanográficas. (c) Os pontos indicam as amostras coletadas na porção sul da Passagem de Drake (rosa), no mar de Bellingshausen (verde), nos estreitos de Gerlache (azul) e Bransfield (vermelho) e no mar de Weddell (amarelo). (d) A escala de cor corresponde à profundidade da coluna d'água (m). As linhas cinzas marcam as isopicnais de densidade potencial (σ_0). As siglas correspondem à *modified Circumpolar Deep Water* (mCDW), *Dense Shelf Water* (DSW), *High-Salinity Shelf Water* (HSSW) e *Low-Salinity Shelf Water* (LSSW).

Fonte: A autora 2024.

3.4.2 Distribuição do DOC ao longo do NPA

As concentrações de DOC no NPA variaram de 33,1 a 157,6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, com uma concentração mediana de 48,7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Tabela 2). A bacia ocidental do estreito de Bransfield foi a região do NPA com maior concentração mediana de DOC, seguido pelo estreito de Gerlache e o mar de Bellingshausen, todos com concentrações medianas de DOC > 50 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Tabela 2). As concentrações medianas de DOC < 50 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram na porção sul da passagem de Drake, nos setores central e oriental do estreito de Bransfield e no setor ocidental do mar de Weddell (Tabela 2).

Tabela 2 – Estatística descritiva com o n-amostral e as concentrações mínimas, máximas e medianas de carbono orgânico dissolvido (DOC em $\mu\text{mol kg}^{-1}$) nas regiões do norte a Península Antártica, nos respectivos anos de amostragem.

Região	Período	N-amostral	Mínimo	Máximo	Mediana
Porção sul da Passagem de Drake	SUM-95/96	14	38,9	112,0	55,0
	SUM-14/15	9	38,1	64,0	47,1
	Total	23	38,1	112,0	49,6
Mar de Bellingshausen	SUM-95/96	17	40,9	126,6	58,4
	SUM-15/16	23	36,8	62,3	44,9
	Total	40	36,8	126,6	50,7
Estreito de Gerlache	SUM-95/96	46	36,0	155,8	54,5
	SUM-14/15	88	43,5	84,0	48,9
	SUM-15/16	106	35,3	116,1	50,2
	SUM-16/17	75	41,9	157,6	78,1
	SUM-17/18	82	43,2	90,0	50,7
	SUM-18/19	35	35,1	81,4	52,2
Total	432	35,1	157,6	51,6	
Estreito de Bransfield Ocidental	SUM-95/96	110	36,0	131,4	57,9
	SUM-14/15	14	46,5	65,5	52,3
	SUM-15/16	13	39,4	54,4	44,0
	Total	137	36,0	131,4	54,4
Estreito de Bransfield	SUM-95/96	23	38,9	77,9	54,5

Região	Período	N-amostral	Mínimo	Máximo	Mediana
Central	SUM-14/15	97	39,0	88,4	47,3
	SUM-15/16	97	33,3	106,1	45,0
	Total	217	33,3	106,1	46,2
Estreito de Bransfield Oriental	SUM-14/15	104	37,9	115,8	46,6
	SUM-15/16	82	33,1	90,5	42,6
	Total	186	33,1	115,8	44,7
Mar de Weddell Ocidental	SUM-14/15	34	38,6	88,4	44,0
	SUM-15/16	26	33,3	66,1	48,4
	Total	60	33,3	88,4	44,5
NPA	Total	1095	33,1	157,6	48,7

Fonte: A autora, 2023.

De maneira geral, houve diferenças nas distribuições de DOC entre as regiões do NPA (Kruskal-Wallis, p-valor < 0,05). Os resultados das análises estatísticas do Teste-DSCF são apresentados na Tabela 3. Os valores de p < 0,05 indicam diferenças regionais na distribuição de DOC.

Tabela 3 – Valores de p para o teste estatístico de *Dwass-Steel-Critchlow-Fligner* (Teste-DSCF) para o carbono orgânico dissolvido (DOC).

	Porção Sul da Passagem Drake	Mar de Bellingshausen	Estreito de Gerlache	Estreito de Bransfield Ocidental	Estreito de Bransfield Central	Estreito de Bransfield Oriental
Mar de Bellingshausen	1,000	-	-	-	-	-
Estreito de Gerlache	0,898	0,725	-	-	-	-
Estreito de Bransfield Ocidental	0,731	0,481	0,910	-	-	-
Estreito de Bransfield Central	0,329	0,125	< 0,001*	< 0,001*	-	-
Estreito de Bransfield Oriental	0,036*	0,006*	< 0,001*	< 0,001*	0,200	-

	Porção Sul da Passagem Drake	Mar de Bellingshausen	Estreito de Gerlache	Estreito de Bransfield Ocidental	Estreito de Bransfield Central	Estreito de Bransfield Oriental
Setor ocidental do mar de Weddell	0,399	0,181	< 0,001*	< 0,001*	0,977	0,999

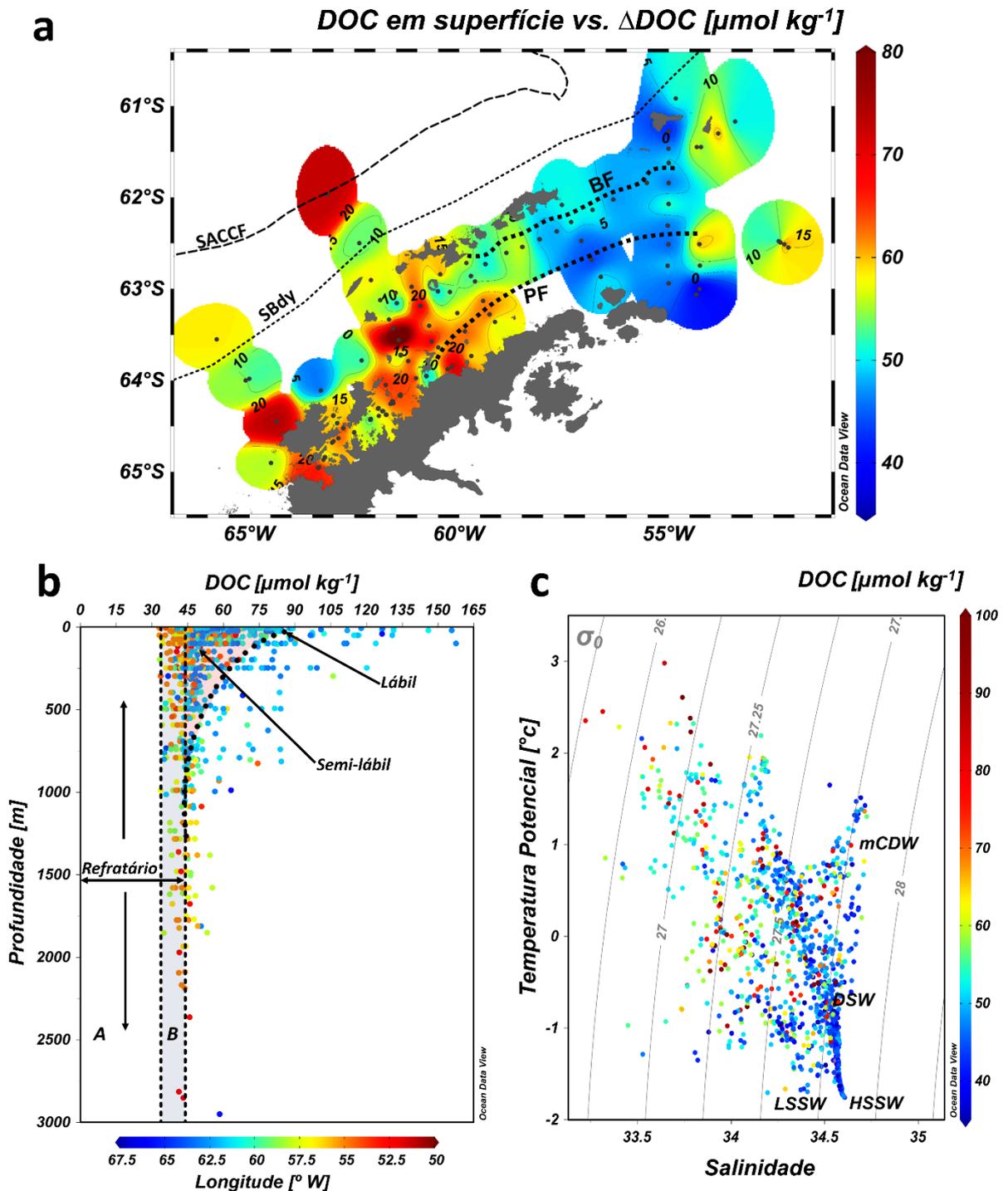
Nota: (*) Os valores com asterisco indicam diferenças nas distribuições de DOC entre as regiões do Norte da Península Antártica (p-valor < 0,05).

Fonte: A autora, 2023.

Em superfície (Figura 5a), ficou evidenciado que o acúmulo de DOC ocorreu especialmente nos estreitos de Gerlache e Bransfield ocidental, produzindo um excesso de DOC (ΔDOC) de $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$, em comparação ao DOC disponível em águas profundas ($\sim 44 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Também foi possível observar altas concentrações de DOC ($> 50 \mu\text{mol kg}^{-1}$) na bacia central do estreito de Bransfield e no mar de Bellingshausen, especialmente próximas às porções costeiras (Figura 5a). Um pico de alta concentração de DOC, em superfície, também ocorreu no ponto próximo à SACCF, na porção sul da passagem de Drake (Figura 5a). Baixas concentrações de DOC ($< 45 \mu\text{mol kg}^{-1}$) foram observadas, principalmente, na superfície da bacia oriental do estreito de Bransfield, entretanto, as concentrações voltaram a aumentar em direção ao mar de Weddell ($\Delta\text{DOC} \sim 15 \mu\text{mol kg}^{-1}$; figura 5a).

Concentrações de DOC entre 33 e $45 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram em toda a coluna de água do NPA (Figura 5b). As concentrações de DOC $> 45 \mu\text{mol kg}^{-1}$ foram dominantes desde a superfície até ~ 2000 m de profundidade. O setor oeste do NPA (longitudes $> 60^\circ\text{W}$) teve as maiores concentrações de DOC ($> 75 \mu\text{mol kg}^{-1}$) da superfície até, aproximadamente, 800 m, com concentrações que desviaram do modelo conceitual do reservatório de DOC para as áreas oceânicas (Figura 5b; CARLSON, 2002). Considerando profundidades > 250 m, as concentrações de DOC foram geralmente mais altas na mCDW ($\sim 51 \mu\text{mol kg}^{-1}$) do que na DSW ($\sim 47,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$; Figura 5c).

Figura 5 – (a) Compósito da distribuição de carbono orgânico dissolvido (DOC) na superfície do mar versus o excesso de DOC (ΔDOC) produzido no norte da Península Antártica. (b) Distribuição vertical e modelo conceitual do reservatório oceânico de DOC e; (c) diagrama de dispersão temperatura-salinidade, em função das concentrações de DOC e identificação das massas de água do norte da Península Antártica.



Legenda: (a) O compósito foi criado considerando os dados de DOC de 1995 e entre 2015 e 2019. A escala de cor corresponde à concentração de carbono orgânico dissolvido (DOC; $\mu\text{mol kg}^{-1}$). As isolinhas pretas indicam o excesso de DOC produzido, entre 0 e 20 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. As linhas correspondem,

respectivamente, à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF), ao Limite Sul da ACC (SBdy), à Frente de Bransfield (BF) e à Frente da Península (PF). Os pontos pretos indicam a localização das estações oceanográficas. (b) A escala de cor corresponde à longitude (°W). O modelo conceitual do reservatório de DOC é baseado em Carlson (2002). As setas pretas indicam os reservatórios de DOC lábil (área pontilhada), semi-lábil (área rosa) e refratário (áreas branca e cinza). O reservatório refratário é dividido em: (A) DOC refratário com tempo de residência maior que o tempo da circulação termohalina (milênar) e; (B) DOC refratário com tempo de residência equivalente ao tempo da circulação termohalina (secular). (c) A escala de cor corresponde à concentração de DOC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). As linhas cinzas marcam as isopicnais de densidade potencial (σ_θ). As siglas correspondem à *modified Circumpolar Deep Water* (mCDW), *Dense Shelf Water* (DSW), *High-Salinity Shelf Water* (HSSW) e *Low-Salinity Shelf Water* (LSSW).

Fonte: A autora 2024.

3.4.3 Fluxos difusivos de DOC ao longo do NPA

Os resultados de F_{D-DOC} na coluna d'água do NPA variaram entre $-624,1$ e $1629,9$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, com F_{D-DOC} mediano de $0,24$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$. Nos primeiros 250 m da coluna de água do NPA, (i.e., intervalo de profundidade com maior n-amostral e maior concentração mediana de DOC) o valor mediano do transporte líquido descendente de DOC foi ligeiramente maior, $0,30$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$. A camada intermediária ($250 \text{ m} < \text{profundidade} \leq 750 \text{ m}$) e a camada profunda ($\text{profundidade} > 750 \text{ m}$) do NPA tiveram um transporte líquido ascendente de DOC, com F_{D-DOC} medianos de $-0,17$ e $-0,37$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, respectivamente.

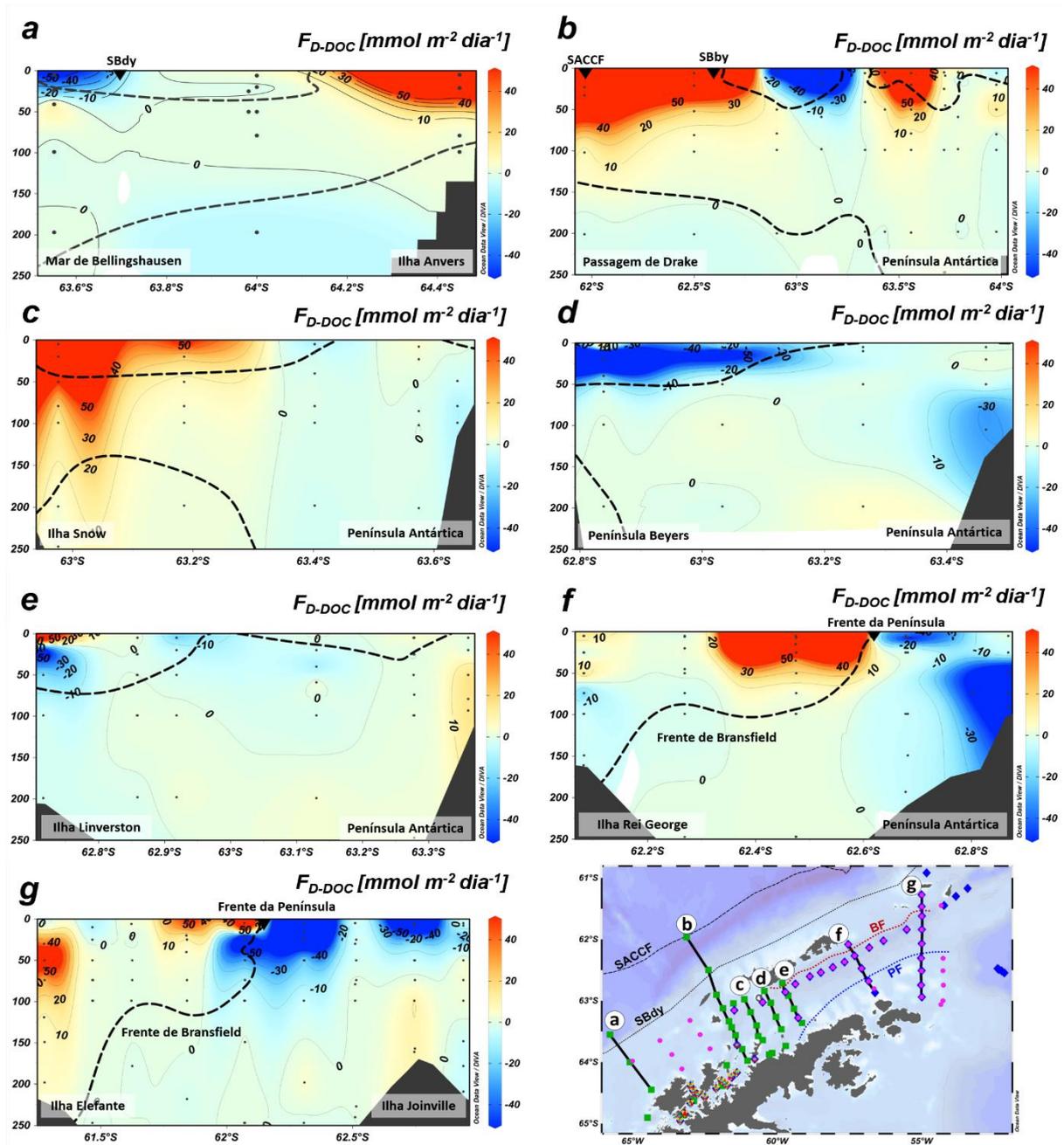
A análise regional dos primeiros 250 m da coluna de água mostrou que a porção sul da Passagem de Drake tinha o maior valor mediano para o transporte líquido descendente de DOC ($1,70$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$), seguido pelo mar de Bellingshausen ($0,60$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$) e pelo estreito de Bransfield ($0,38$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$). O estreito de Gerlache apresentou o valor mediano mais baixo para o transporte líquido de DOC para baixo ($0,24$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$). O setor ocidental do mar de Weddell foi a única região do NPA que apresentou um transporte líquido ascendente de DOC nos primeiros 250 m da coluna d'água ($-0,37$ $\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$). No entanto, não houve diferenças regionais entre os fluxos difusivos de DOC (Kruskal-Wallis, $p\text{-valor} \geq 0,05$).

Os perfis verticais de F_{D-DOC} (Figura 6), nos primeiros 250 m da coluna d'água, mostraram que próximo às frentes oceânicas do NPA (isoterma de 0 °C) ocorreram os maiores fluxos difusivos descendentes e/ou ascendentes de DOC. Os maiores fluxos descendentes de DOC ($F_{D-DOC} > 10 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) estiveram associados à frente próxima à ilha Anvers (Figura 6a), a SACCF e a Península Antártica (Figura 6b) e a ilha Snow (Figura 6c). Por outro lado, a SBdy (Figuras 6a e 6b) esteve associada à fluxos ascendentes de DOC ($F_{D-DOC} < -10 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$). Fluxos ascendentes de DOC também ocorreram próximo à Península Beyers e a ilha Linverston (Figuras 6d e 6e). Nos transectos localizados nas bacias central (Figura 6f) e oriental do estreito de Bransfield (Figura 6g), onde as frentes da Península e de Bransfield estão bem estabelecidas, os altos fluxos descendentes de DOC estiveram posicionados ao norte da Frente da Península, enquanto os altos fluxos ascendentes estiveram ao sul da Frente da Península.

3.4.4 Dinâmica da circulação no NPA e estimativas dos fluxos laterais de DOC

Durante o período de estudo, o NPA teve as velocidades geostróficas médias mais altas ($> 0,2 \text{ m s}^{-1}$) na porção sul da Passagem de Drake, entre SACCF e SBdy, enquanto as velocidades mais baixas ($< 0,15 \text{ m s}^{-1}$) ocorreram, principalmente, no setor ocidental do mar de Weddell (Figura 7a). Nesse cenário, o NAP teve um fluxo advectivo médio de DOC de $276,3 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ nos primeiros 250 m (Figura 7b). Nessa faixa de profundidade (Figura 7b), a porção sul da Passagem de Drake teve a maior média de transporte horizontal de DOC de $515,1 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, seguida pelo mar de Bellingshausen com $275,5 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, o estreito de Bransfield com $191,5 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e o estreito de Gerlache com $128,2 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. O menor fluxo advectivo médio de DOC, de $75,2 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, ocorreu no setor ocidental do mar de Weddell (Figura 7b).

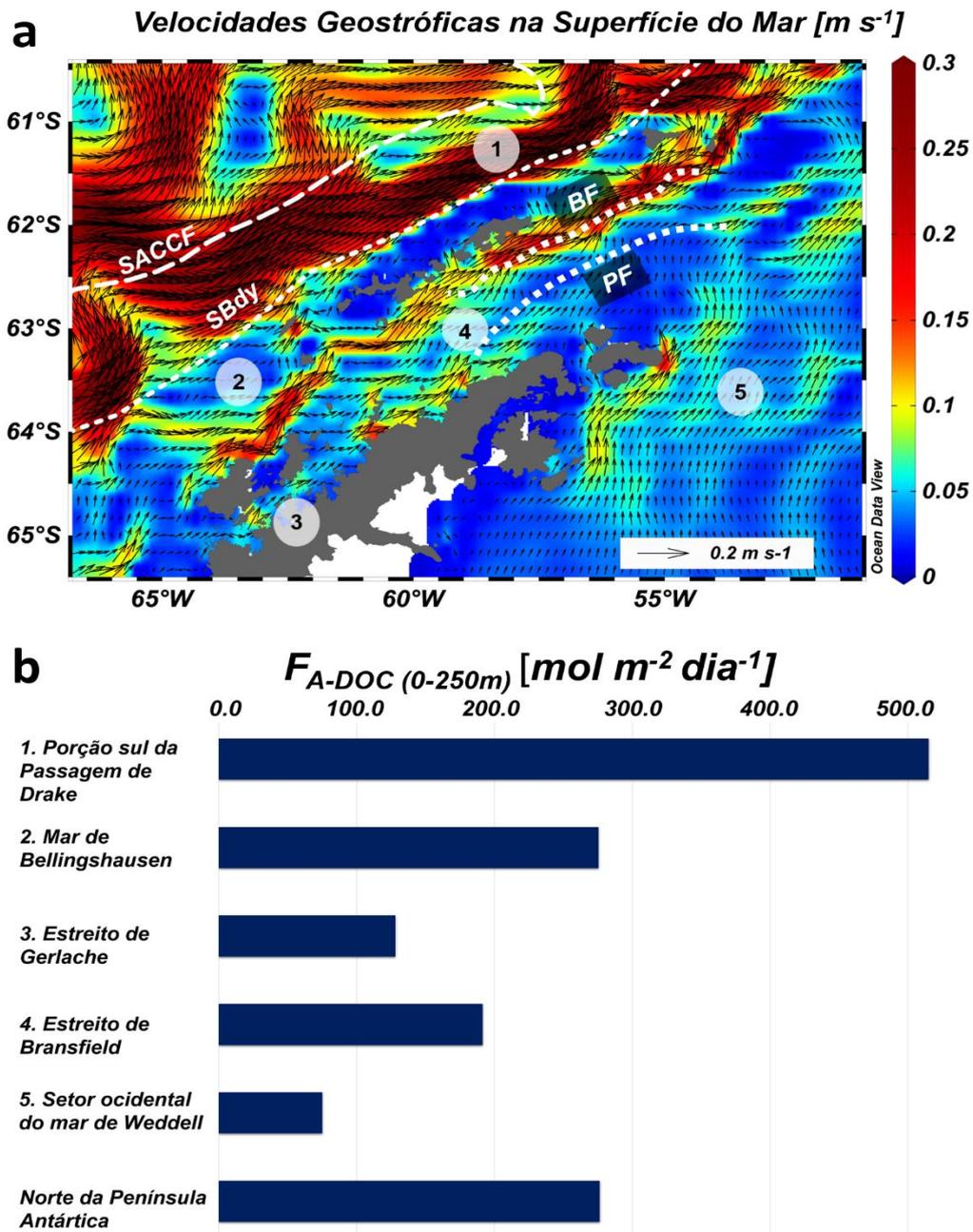
Figura 6 – Perfis verticais para os fluxos difusivos de carbono orgânico dissolvido (F_{D-DOC}) ao longo do norte da Península Antártica.



Legenda: As letras indicam as posições dos transectos, de acordo com o mapa. A escala de cor corresponde ao F_{D-DOC} ($\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$). Os pontos pretos indicam os pontos de amostragem. As isolinhas pretas indicam o F_{D-DOC} , entre -50 e $50 \text{ mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$. As linhas grossas pretas tracejadas marcam a posição da isoterma de 0°C . As linhas no mapa correspondem, respectivamente, à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF), ao Limite Sul da ACC (SBdy), à Frente de Bransfield (BF, linha vermelha) e à Frente da Península (PF, linha azul).

Fonte: A autora 2024.

Figura 7 – (a) Mapa da velocidade geostrófica média na superfície do mar e (b) fluxos advectivos de carbono orgânico dissolvido (F_{A-DOC}) para os setores do norte da Península Antártica.



Legenda: (a) A escala de cor corresponde à velocidade geostrófica média na da superfície do mar ($m s^{-1}$) e os vetores correspondem à intensidade e sentido da corrente superficial. As linhas correspondem, respectivamente, à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF), ao Limite Sul da ACC (SBdy), à Frente de Bransfield (BF) e à Frente da Península (PF). Os números correspondem à: (1) porção sul da Passagem de Drake; (2) mar de Bellingshausen; (3) estreito de Gerlache; (4) estreito de Bransfield e; (5) setor ocidental do mar de Weddell. (b) O gráfico de barras corresponde aos fluxos advectivos de carbono orgânico dissolvido (F_{A-DOC} em $mol m^{-2} dia^{-1}$).

Fonte: A autora 2024.

3.5 Discussão

3.5.1 Aspectos regionais controladores da distribuição de DOC ao longo do NPA

As concentrações de DOC, apresentadas nesse estudo ($33,1 - 157,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$), estiveram dentro da faixa de concentração comumente encontrada em outros setores do oceano Austral, entre $33 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $195 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (e.g.; WIEBINGA; DE BAAR, 1998; OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999; BERCOVICI; HANSELL, 2016; BERCOVICI et al., 2017; FANG et al., 2020, 2023). Três fatores principais podem ser considerados responsáveis pela distribuição e controle do DOC ao longo da coluna d'água: (i) a intensidade da atividade biológica na camada superior de mistura, responsável pela formação de matéria orgânica (DUCKLOW et al., 1995, 2007; DOVAL et al., 2002); (ii) a estratificação vertical da coluna d'água, importante para permitir o acúmulo de DOC na camada superior de mistura, durante a produção primária (DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020) e; (iii) a exportação vertical e degradação da matéria orgânica, importante nos processos de transporte e remoção de DOC lábil, semi-lábil e recalcitrante da coluna d'água (BERCOVICI; HANSELL, 2016; BERCOVICI et al., 2017; FANG et al., 2020).

Este estudo observou diferenças regionais significativas ao longo do NPA, tanto em suas condições hidrográficas quanto na distribuição de DOC ao longo dos 6 anos de observações, o que reflete a alta variabilidade interanual e a fragmentação das províncias físicas e biogeoquímicas ao longo da área de estudo (TESTA; PIÑONES; CASTRO, 2021). Estudos anteriores realizados no NPA (e.g., DOVAL et al., 2002; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020; JANG et al., 2020) avaliaram a variabilidade espacial e/ou temporal do DOC somente nos estreitos de Gerlache e Bransfield, sem considerar outras regiões ao redor do NPA. Por outro lado, Testa; Piñones; Castro (2021) avaliaram a regionalização física e biogeoquímica do oceano Austral, porém, sem considerar a distribuição do DOC. Dessa forma, este estudo avança ao apresentar uma avaliação integrada desse complexo sistema ambiental usando o DOC como um proxy biogeoquímico.

O teste de comparações múltiplas mostrou que há três sistemas que governam a distribuição de DOC no NPA. O primeiro sistema conectou a distribuição de DOC entre a porção sul da Passagem de Drake, o mar de Bellingshausen, o estreito de Gerlache e a bacia

ocidental do estreito de Bransfield. O acoplamento regional foi caracterizado pelas maiores concentrações de DOC do NPA (mediana de $52,03 \mu\text{mol kg}^{-1}$; DOVAL et al., 2002; DA CUNHA et al., 2018), bem como concentrações de DOC que se desviaram do modelo conceitual de reservatório de DOC para o oceano aberto ($\text{DOC} > 80 \mu\text{mol kg}^{-1}$; CARLSON, 2002).

Na porção sul da Passagem de Drake, a SACCF e seus meandros e vórtices podem ter produzido um excesso de DOC através da formação de biomassa de fitoplâncton (KAHRU et al., 2007) e zooplâncton (WARD et al., 2002). O mar de Bellingshausen, o estreito de Gerlache e a bacia ocidental do estreito de Bransfield são as áreas mais rasas e geograficamente mais próximas do NPA. A alta produção de DOC nesses três setores pode refletir a atividade biológica na zona eufótica e a estratificação da coluna de água devido à presença da mCDW (MENDES et al., 2012, 2018; COSTA et al., 2023). Doval et al. (2002) consideraram que o excesso de DOC produzido em uma camada de mistura rasa no estreito de Gerlache e na bacia ocidental do estreito de Bransfield, durante o SUM-95/96, era, provavelmente, de origem fitogênica. Além disso, o DOC foi o principal contribuinte para a exportação de matéria orgânica (DOVAL et al., 2002). da Cunha et al. (2018) descreveram que o acúmulo de DOC na camada superficial da coluna de água do estreito de Gerlache em SUM-14/15 e SUM-15/16 estava relacionado à maior produção líquida da comunidade planctônica e ao maior déficit de nitrato devido à produção primária (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016; MONTEIRO et al., 2023). No SUM-15/16, houve também uma grande floração de diatomáceas (COSTA et al., 2020, 2021), associada a um El Niño e a um maior influxo de águas frias do mar de Weddell (COSTA et al., 2021). Além disso, a mCDW, oriunda do mar de Bellingshausen, estava presente na bacia ocidental do estreito de Bransfield, aumentando as concentrações de DOC durante o SUM-15/16 (AVELINA et al., 2020).

A entrada de água de degelo da Península Antártica e das ilhas adjacentes também pode afetar a produção de DOC na superfície. Durante o SUM-16/17, o estreito de Gerlache teve a maior concentração mediana de DOC ($78 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Para esse mesmo período, Lopez; Hansell (2023) identificaram que, no setor do Pacífico do oceano Austral, o alto derretimento do gelo marinho enriqueceu as águas superficiais com ferro, aumentando a exportação de partículas e a liberação de DOC no oceano profundo. Assim, as condições costeiras e a circulação restrita do estreito de Gerlache (GARCÍA et al., 2002; ZHOU; NIILER; HU, 2002; DA CUNHA et al., 2018), associadas ao derretimento do gelo no oceano Austral, provocado por um El Niño de intensidade recorde, que ocorreu ao longo de 2016 (VERA; OSMAN,

2018), podem ter causado uma exportação sem precedentes de partículas e DOC. Além disso, o reequilíbrio das condições dos modos climáticos pode ter favorecido a diminuição das concentrações de DOC observadas em SUM-17/18 e SUM-18/19.

O segundo sistema de distribuição de DOC conectou a porção sul da Passagem de Drake e o mar de Bellingshausen com a bacia central do estreito de Bransfield e o setor ocidental do mar de Weddell. A presença de DOC com concentrações de, aproximadamente, $47 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ao longo da coluna de água (CARLSON, 2002; AVELINA et al., 2020) parece ser a principal responsável pela aparente semelhança na distribuição de DOC entre Bellingshausen–Drake com a bacia central do estreito de Bransfield e o mar de Weddell. De forma semelhante ao que ocorreu no setor ocidental do NAP, o gelo marinho também aumentou as concentrações de DOC ao longo do mar de Weddell, por meio do afundamento de partículas (FANG et al., 2023). No entanto, a atividade dos microrganismos pode remineralizar parte da matéria orgânica exportada, diminuindo as concentrações de DOC em toda a coluna d'água (SIGNORI et al., 2014, 2018; AVELINA et al., 2020; CAI; JIAO, 2023).

As diferenças nas distribuições de DOC também foram interessantes para confirmar um desacoplamento entre condições biogeoquímicas das bacias ocidental e central do estreito de Bransfield. Essa dinâmica indica que, embora a bacia ocidental do estreito de Bransfield produza DOC em excesso na superfície, a bacia central parece ser dominada principalmente pelos processos de decomposição de matéria orgânica (AVELINA et al., 2020), associados ao aumento dos níveis de CO_2 (SANTOS-ANDRADE et al., 2023) e nutrientes inorgânicos dissolvidos (MONTEIRO et al., 2023), em direção ao fundo. Parâmetros como a biomassa fitoplanctônica e POC também indicaram um padrão de desacoplamento entre as bacias ocidental e central do estreito de Bransfield (TESTA; PIÑONES; CASTRO, 2021).

Além das diferenças regionais, a variabilidade interanual na distribuição de DOC também é um fator importante ao longo do estreito de Bransfield. Por exemplo, Avelina et al. (2020) mostraram que as diferenças significativas entre as concentrações de DOC e outros parâmetros físico-químicos da água do mar no estreito de Bransfield entre SUM-14/15 e SUM-15/16 estavam relacionadas a mudanças na estrutura da coluna de água, causadas pela ação combinada de ENSO e SAM. Durante o SUM-14/15, o NPA teve as maiores intrusões de mCDW, durante um El Niño e SAM+, ambos de intensidade fraca. Por outro lado, no SUM-15/16 houve maiores contribuições de DSW (AVELINA et al., 2020), favorecendo até mesmo a intrusão de HSSW ao longo da bacia profunda do estreito de Bransfield (DOTTO et al., 2016; DAMINI et al., 2022) em um El Niño e SAM+, de alta intensidade (VERA; OSMAN, 2018).

O terceiro sistema de distribuição de DOC conectou as camadas profundas (> 800 m) do setor ocidental do mar de Weddell com as bacias central e oriental do estreito de Bransfield (sentido leste-oeste). O acoplamento mostrou uma concentração média de DOC de $45,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Apesar do enriquecimento ocasional de DOC por meio do afundamento de partículas (FANG et al., 2023; LOPEZ; HANSELL, 2023), as concentrações de DOC abaixo de 400 m, ao longo do NAP, geralmente mostram distribuições constantes ($\sim 44 \mu\text{mol kg}^{-1}$) e que podem sugerir o predomínio da matéria orgânica recalcitrante (DOVAL et al., 2002; BERCOVICI; HANSELL, 2016; AVELINA et al., 2020).

De maneira geral, nossos resultados indicaram que há três padrões de distribuição de DOC ao longo do NPA. As regiões mais rasas da porção sul da Passagem de Drake, o Mar de Bellingshausen, o estreito de Gerlache e o estreito de Bransfield ocidental foram as áreas com maior produção de DOC e alta exportação de DOC para camadas profundas. As águas intermediárias da porção sul da Passagem de Drake, o mar de Bellingshausen, o Estreito de Bransfield central e o mar de Weddell ocidental tiveram concentrações de DOC relativamente mais baixas que a camada superficial, com provável predominância processos de degradação da matéria orgânica. Por fim, nas águas profundas do mar de Weddell ocidental e Bransfield oriental e central, predominaram concentrações de DOC tipicamente recalcitrantes, com baixas concentrações e resistente à degradação microbiana.

As particularidades oceanográficas de cada região do NPA e a variabilidade nas distribuições de DOC refletiram a influência dos fluxos da ACC e do Giro de Weddell nas regiões oceânicas do NPA (DOTTO et al., 2016, 2021; KERR et al., 2018b; RUIZ BARLETT et al., 2018; DAMINI et al., 2022), bem como a ocorrência de água de degelo perto das regiões costeiras (LOEB et al., 2010; DA CUNHA et al., 2018; MONTEIRO et al., 2023). Nossa regionalização do NPA a partir da distribuição de DOC corroborou os resultados descritos por Testa; Piñones; Castro (2021), para diferentes parâmetros biogeoquímicos e sobre os efeitos da cobertura de gelo marinho e da profundidade da coluna de água.

3.5.2 Importância dos fluxos verticais e horizontais para a exportação de DOC no NPA

O valor mediano dos fluxos difusivos de DOC ($F_{D-DOC} = 0,24 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) mostrou que existe uma tendência geral de transporte líquido descendente ao longo do

NPA. Os resultados desse estudo confirmaram que o NPA tende a manter os valores de F_{D-DOC} extremamente baixos, da mesma forma que foi observado por Doval et al. (2002), ao longo do estreito de Gerlache e a bacia ocidental do estreito de Bransfield, durante o SUM-95/96. Lovecchio et al. (2023) mostraram que os fluxos difusivos de DOC corresponderam a $< 0,1\%$ do carbono orgânico total exportado perto da ilha Georgia do Sul. Os valores de F_{D-DOC} observados no NPA também foram semelhantes aos observados por GUO; SANTSCHI; WARNKEN (1995) no Golfo do México ($0,36 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) e no *Mid-Atlantic Bight* ($0,18 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).

Guo; Santschi; Warnken (1995), Doval et al. (2002) e Lovecchio et al. (2023) justificaram seus resultados considerando que o POC possui papel importante para exportação vertical de DOC. Todos também consideraram que os fluxos laterais eram, provavelmente, a principal via de exportação de DOC, entretanto, eles não chegaram a quantificar o transporte horizontal. Dessa forma, este estudo vem confirmar que o fluxo advectivo médio de DOC ($276,3 \text{ mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) é de uma ordem de grandeza 10^6 vezes maior que os fluxos difusivos de DOC. Nossos resultados ainda sugerem que, os fluxos laterais médios de DOC no NPA, nos primeiros 250 m de profundidade, correspondem entre 5% a 35% dos fluxos advectivos máximos de DOC observados no oceano Ártico, uma região de circulação oceânica mais restrita que o oceano Austral, porém com grande aporte de matéria orgânica oriunda dos rios (VETROV; ROMANKEVICH, 2019). Os padrões de transporte horizontal de DOC são importantes para entender o fornecimento de energia química para áreas com baixa produção de DOC (SANTINELLI et al., 2021).

Apesar da tendência de baixo transporte líquido descendente, nossos resultados também apontaram que as frentes oceânicas do NPA possuem um papel fundamental para aumentar os fluxos difusivos de DOC. A SACCF (ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995), na porção sul da Passagem de Drake, a frente da Península, no estreito de Bransfield (GARCÍA et al., 2002; SANGRÀ et al., 2011), e os gradientes formados pelo aporte de água de degelo, foram responsáveis por produzir fluxos difusivos descendentes de DOC $> 50 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, ao longo do NPA. Esses valores ultrapassam o valor máximo do transporte líquido descendente observado no sistema de ressurgência peruano, no Pacífico Sul ($F_{D-DOC} = 31 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; LOGINOVA et al., 2018). A entrada de águas frias, ao longo das plataformas do NPA, foi responsável, por sua vez, por induzir um fluxo ascendente de DOC. O fluxo da DSW, pelo mar de Weddell, produziu um transporte ascendente de DOC de $-0,37 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. A SBdy (ORSI; WHITWORTH; NOWLIN,

1995) e o setor sul da Frente da Península produziram os maiores fluxos difusivos ascendentes de DOC ($F_{D-DOC} < -50 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$). Por tanto, da mesma forma que as frentes oceânicas são importantes para o acoplamento físico-biológico (CHAPMAN et al., 2020), as frentes também tem um papel fundamental para os ciclos biogeoquímicos do DOC.

3.6 Conclusão

Ao longo desta seção, nós investigamos os aspectos regionais que controlam a distribuição e os fluxos difusivos e advectivos de DOC ao longo da porção sul da Passagem de Drake, do mar de Bellingshausen, dos estreitos de Gerlache e Bransfield e do setor ocidental do mar de Weddell, durante seis verões austrais. Assim, apresentamos uma nova avaliação integrada da distribuição de DOC e dos fluxos verticais/advectivos ao longo dos ambientes NPA. A ampla cobertura dos pontos de amostragem ao longo do NPA e a continuidade do monitoramento anual do GOAL possibilitaram a apresentação de uma visão geral da distribuição de DOC e dos principais aspectos físicos e biogeoquímicos predominantes em cada sub-região. O NPA apresentou diferenças regionais significativas tanto em suas condições hidrográficas quanto na distribuição de DOC. A variabilidade nas distribuições de DOC entre as regiões do NPA refletiram a disponibilidade de frações de DOC lábeis, semi-lábeis e refratárias em toda a coluna d'água, associada aos fluxos da ACC, do Giro de Weddell e dos aportes de água de degelo. Os fluxos difusivos de DOC ao longo do NPA foram extremamente baixos, confirmando que a exportação de DOC depende dos fluxos de partículas para o oceano profundo. No entanto, as várias frentes oceânicas presentes ao longo do NAP provaram ser áreas importantes para observações de fluxos descendentes e ascendentes de DOC. Além disso, o fluxo advectivo foi um mecanismo eficiente para transportar DOC ao longo do NAP. Esses resultados mostram que o DOC pode ser usado como um importante indicador para avaliar o acoplamento entre processos físicos, biogeoquímicos e climáticos ao longo do tempo.

4 AVALIAÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE CARBONO E NITROGÊNIO ORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO SETOR ATLÂNTICO DO OCEANO AUSTRAL

4.1 Introdução

O carbono (C) e o nitrogênio (N) são importantes componentes do reservatório marinho da matéria orgânica dissolvida (DOM; OGAWA; TANOUE, 2003; HANSELL et al., 2009; LETSCHER et al., 2013) e dos ciclos biogeoquímicos marinhos. Os estoques oceânicos de carbono orgânico dissolvido (DOC) e nitrogênio orgânico dissolvido (DON) são controlados por uma série de processos biológicos *in situ*, como a produção primária fitoplanctônica, pastoreio do zooplâncton, excreção/exudação do plâncton, produção quimiolitotrófica e respiração microbiana (DUCKLOW; STEINBERG; BUESSELER, 2001; OGAWA; TANOUE, 2003; HERNDL; REINTHALER, 2013; LETSCHER et al., 2013). Os processos de acúmulo e degradação de DOC e DON ocorrem, principalmente, nos primeiros 200 m da coluna d'água (BIF et al., 2022). Nessa faixa de profundidade, os estoques de DOC correspondem a cerca de 47 Pg C (HANSELL et al., 2009), sendo, aproximadamente, 15 vezes maior que o reservatório da biota marinha (3 Pg C; FRIEDLINGSTEIN et al., 2023). O DON, por sua vez, corresponde ao maior estoque permanente do nitrogênio (N) fixado nos oceanos (LETSCHER et al., 2013).

No oceano Austral, a distribuição da DOM varia de acordo com a sazonalidade. Durante o inverno e o início da primavera, a mistura convectiva profunda (BREARLEY et al., 2017) é responsável por homogeneizar as concentrações de DOM ao longo da coluna de água (KÄHLER et al., 1997; CARLSON, 2002). Por outro lado, as florações fitoplanctônicas de primavera e a estratificação da coluna de água, durante o aquecimento verão, promovem o acúmulo da matéria orgânica em superfície (DUCKLOW et al., 1995; HANSELL et al., 2009; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020). O excesso da DOM produzida pode ser rapidamente consumido pela ação microbiana (KÄHLER; KOEVE, 2001), sofrer fotodegradação (LØNBORG et al., 2020) ou então, ser exportado para camadas profundas pela mistura vertical e pelo afundamento da matéria orgânica particulada (LOPEZ; HANSELL, 2023) e formação de massas de água (HANSELL et al., 2009). Outros processos também são considerados relevantes para a distribuição da matéria orgânica no oceano Austral como a concentração de gelo marinho (THOMAS et al., 2001), formação de feições

de mesoescala, como meandros e vórtices, além de processos de larga escala como os modos climáticos El Niño Oscilação Sul (ENSO) e Modo Anular Sul (SAM; AVELINA et al., 2020).

A avaliação da razão molar carbono-nitrogênio (C:N) é comumente utilizada para avaliar as fontes da DOM no ambiente marinho (WILLIAMS, 1995; KÄHLER; KOEVE, 2001). Considerando como referência a proporção molar média da composição do plâncton marinho de 106C:16N:1P (REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963), a DOM de origem fitoplanctônica, rica em carboidratos, é descrita por elevar a razão DOC:DON da matéria orgânica (WILLIAMS, 1995). Por outro lado, águas dominadas pela atividade zooplanctônica apresentam altas concentrações de DON, reduzindo a razão DOC:DON (OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999; SABA; STEINBERG; BRONK, 2011).

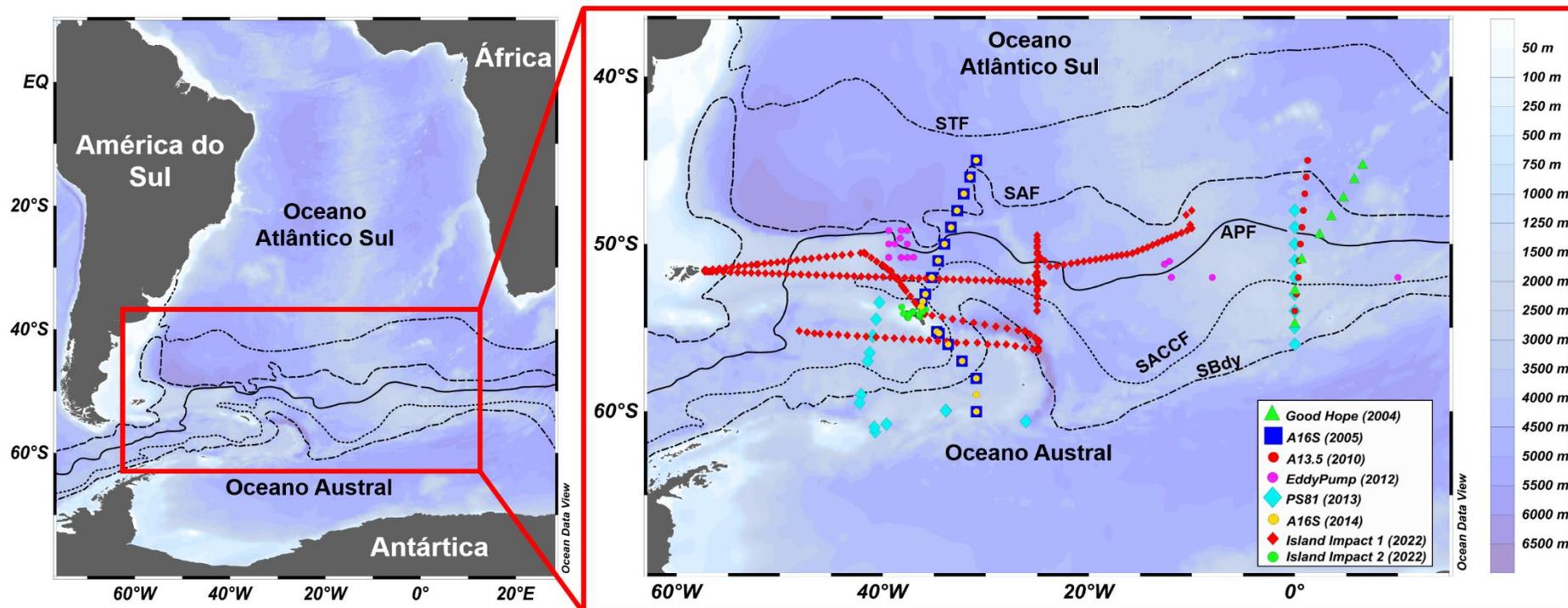
Apesar dos recentes avanços no conhecimento sobre a distribuição da DOM no ambiente marinho e do seu papel nos ciclos biogeoquímicos e no sequestro de carbono, muitos estudos sobre a dinâmica do DOC e DON (e.g., CHRISTIAN; ANDERSON, 2002; HANSELL et al., 2009; LETSCHER et al., 2015; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016) ainda são resultado de estimativas matemáticas e modelos biogeoquímicos, baseados em uma quantidade muito restrita de dados observacionais, principalmente no oceano Austral. O uso de modelos globais e estimativas podem camuflar o impacto que diferentes processos sazonais e de mesoescala podem ter na biogeoquímica marinha do oceano Austral. Ademais, por uma questão de logística, a maioria dos dados de DOC e DON são coletados no final da primavera e no verão austral, o que dificulta o entendimento da dinâmica do DOM durante o outono, inverno e início da primavera. Por tanto, essa seção tem como objetivo avaliar os principais processos oceanográficos e biogeoquímicos controladores das distribuições de DOC e DON e da razão DOC:DON no setor Atlântico do oceano Austral entre 2004 e 2022, a partir de dados de repositórios internacionais e dos dados inéditos coletados sob a égide do *Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research* (AWI), Alemanha.

4.2 Características oceanográficas do setor Atlântico do Oceano Austral

A Corrente Circumpolar Antártica (ACC; Figura 8) corresponde a uma sequência de frentes circumpolares com diferentes gradientes hidrográficos e biogeoquímicos (POLLARD; LUCAS; READ, 2002). De norte a sul, são descritas a Frente Subtropical (STF), a Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), a Frente Sul da ACC (SACCF) e a Frente de Limite Sul da ACC (SBdy; ORSI; WHITWORTH III; NOWLIN, 1995; MEREDITH, 2003). O sistema da ACC possui ainda diferentes massas de água (SPEER; RINTOUL; SLOYAN, 2000; RINTOUL; HUGHES; OLBERS, 2001). A *Subantarctic Surface Water* (SASW) está posicionada entre a STF e a SAF e é caracterizada pelo aumento das temperaturas, em direção as baixas latitudes e por salinidades baixas em superfície, devido ao excesso de precipitação, e altas salinidades em subsuperfície. A *Subantarctic Mode Water* (SAMW) é formada durante a convecção profunda de inverno, sendo caracterizada por ser bem misturada e saturada em oxigênio dissolvido. A *Antarctic Intermediate Water* (AAIW) se estabelece ao longo da coluna de água a partir dos processos de bombeamento e transporte de Ekman, sendo caracterizada pelos valores mínimos de salinidade. A *Upper Circumpolar Deep Water* (UCDW) é uma massa de água profunda com baixas concentrações de oxigênio dissolvido. A UCDW está posicionada logo abaixo da AAIW, porém, é caracterizada por fluir em sentido contrário à AAIW, sofrendo ressurgência próximo à Antártica. A *Lower Circumpolar Deep Water* (LCDW) é formada pela mistura da UCDW com a *North Atlantic Deep Water* (NADW) e é caracterizada pelas maiores salinidades observadas ao longo do sistema da ACC.

O oceano Austral é descrito como uma região HNLC (*High Nutrient Low Chlorofila*), onde, apesar das altas concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos, a produtividade é limitada por micronutrientes essenciais como o ferro (KIM et al., 2019). Entretanto, o setor Atlântico do oceano Austral (Figura 8) pode registrar altas taxas de produtividade, devido ao suprimento de ferro oriundo da plataforma Patagônica, da ilha Georgia do Sul e da Península Antártica (STRASS et al., 2017a). Além disso, feições de mesoescala como meandros e vórtices e a mistura turbulenta induzida pela topografia podem favorecer o suprimento de nutrientes e ferro para a zona eufótica, bem como, a captação de CO₂ e a produção de matéria orgânica (JONES et al., 2017).

Figura 8 – Mapa da Antártica e do setor Atlântico do oceano Austral e localização das estações oceanográficas realizadas durante os cruzeiros oceanográficos avaliados neste estudo.



Legenda: Os símbolos correspondem as comissões oceanográficas: *Good Hope* de 2004 (triângulo verde), A16S de 2005 (quadrado azul), A13.5 de 2010 (círculo vermelho), *Eddy Pump* de 2012 (círculo rosa), PS81 de 2013 (losango azul claro), A16S de 2014 (círculo amarelo) e *Island Impact* de 2022, com as pernas 1 e 2 (losango vermelho e círculo verde, respectivamente). As linhas indicam as posições das frentes da corrente Circumpolar Antártica (ACC) sendo, de norte a sul: Frente Subtropical (STF); Frente Subantártica (SAF), Frente Polar Antártica (APF); Frente Sul da ACC (SACCf) e Frente de Limite Sul da ACC (SBdy; ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995). A escala da batimetria é plotada à direita.

Mapa criado no *Ocean Data View* (SCHLITZER, 2024).

Fonte: A autora 2024.

4.3 Material e métodos

4.3.1 Área de estudo e estratégia de amostragem

A área de estudo englobou o setor Atlântico do oceano Austral, entre as latitudes 45°S e 61°S e longitudes 11°E e 60°W (Figura 8; Tabela 4). Dados hidrográficos (i.e., temperatura potencial e salinidade prática) e os dados de DOC, nitrogênio dissolvido total (TDN), nutrientes inorgânicos dissolvidos (i.e., nitrato, nitrito, amônio, fosfato e silicato) e clorofila *a* analisados neste estudo (Tabela 4) incluíram dados dos cruzeiros *Good Hope* (primavera de 2004) e as seções “*US Global Ocean Carbon and Repeat Hydrography*” A13.5 (verão de 2010) e A16S (verões de 2005 e 2014) disponíveis no *DOM Compilation v2.2021* (HANSELL et al., 2021). Este estudo também utilizou dados coletados sob a égide do AWI, coletados durante os cruzeiros *Eddy Pump* (verão de 2012), PS81 (inverno/início da primavera de 2013) e duas pernadas do cruzeiro *Island Impact* (primavera 2022).

Para melhor compreensão dos conjuntos de dados, os primeiros 300m da coluna d'água foram divididos de acordo com as massas de água encontradas na área de estudo, a partir do intervalo de densidade neutra (γ^n) descrito em estudos no oceano Austral, como Speer; Rintoul; Sloyan (2000) e Rintoul; Hughes; Olbers (2001). As massas de água identificadas foram a SASW ($\gamma^n < 26,6 \text{ kg m}^{-3}$), a SAMW ($26,6 \leq \gamma^n < 27,0 \text{ kg m}^{-3}$), a AAIW; ($27,0 \leq \gamma^n < 27,5 \text{ kg m}^{-3}$); a UCDW ($27,5 \leq \gamma^n < 28,0 \text{ kg m}^{-3}$) e a LCDW ($\gamma^n \geq 28,0 \text{ kg m}^{-3}$).

4.3.2 Carbono orgânico dissolvido e nitrogênio dissolvido total

Com exceção dos cruzeiros oceanográficos *Good Hope* (2004) e A16S (2005), os quais coletaram amostras de água do mar apenas para análises de DOC (Tabela 4), todos os cruzeiros oceanográficos quantificaram as concentrações de DOC e TDN, simultaneamente, através de um analisador TOC L® *Series Shimadzu* (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007).

Tabela 4 – Lista dos cruzeiros oceanográficos realizados ao longo do setor Atlântico do oceano Austral considerados nesse estudo, período de execução, número de estações oceanográficas, intervalo de latitude e longitude de coleta, número de amostras de cada parâmetro analisado e a fonte dos dados.

Cruzeiro Oceanográfico	Período	Nº EO	LAT	LON	N-amostal												Fonte
					TEMP	SAL	DOC	TDN	Nitrato	Nítrito	Amônio	DON	DOC:DON	Fosfato	Silicato	Chl <i>a</i>	
<i>Good Hope</i>	NOV de 2004	8	-54,74; -45,27	0,01; 6,58	55	55	39	--	55	55	--	--	--	55	55	--	Hansell et al. (2021)
A16S	JAN de 2005	16	-60,01; -45,00	-36,21; -30,89	212	212	121	--	182	182	--	--	--	173	182	--	Hansell et al. (2021)
A13.5	MAR de 2010	10	-54,00; -45,00	0,00; 1,25	63	63	62	55	61	61	--	54	54	61	61	--	Hansell et al. (2021)
<i>Eddy Pump</i>	JAN-FEV- MAR de 2012	23	-52,00; -49,20	-39,41; 10,01	139	139	130	139	138	138	--	134	126	138	138	138	<i>Alfred Wegener Institute</i>
PS81	AGO-SET- OUT de 2013	22	-61,23; -48,00	-42,23; 0,01	197	197	195	197	159	159	--	149	148	185	191	179	<i>Alfred Wegener Institute</i>
A16S	JAN de 2014	18	-60,01; -45,00	-36,24; -30,90	142	142	140	126	140	140	--	126	126	140	140	--	Hansell et al. (2021)
<i>Island Impact 1</i>	OUT-NOV de 2022	258	-56,40; -48,00	-57,85; -9,99	388	388	167	168	292	292	292	138	138	303	303	--	Este Estudo
<i>Island Impact 2</i>	NOV-DEZ de 2022	21	-54,40; -53,77	-38,14; -35,83	230	230	122	122	228	228	228	117	43	228	228	--	Este Estudo
Total		376	-61,23; -45,00	-57,85; 10,01	1426	1426	976	807	1255	1255	520	718	635	1283	1298	317	

Legenda: As siglas correspondem à: Estações oceanográficas (EO); latitude (LAT); longitude (LON); temperatura (TEMP); salinidade (SAL); carbono orgânico dissolvido (DOC); nitrogênio dissolvido total (TDN); nitrogênio orgânico dissolvido (DON) e clorofila *a* (Chl *a*).

As amostras de DOC e/ou TDN coletadas nas seções A13.5 e A16S foram analisadas no laboratório D. A. Hansell na Universidade de Miami e possuem métodos de coletas e análises descritos nos relatórios “*US Global Ocean Carbon and Repeat Hydrography*” (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016). As amostras de DOC do cruzeiro *Good Hope* foram filtradas e acidificadas a $\text{pH} < 2$ e armazenadas em ampolas de vidro seladas termicamente e armazenadas a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, com análises realizadas no laboratório X. A. Álvarez-Salgado do *Instituto de Investigaciones Marinas-Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, Vigo, Espanha (GUERRERO-FEIJÓO et al., 2014; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016). Amostras de DOC e TDN coletadas pelo AWI foram filtradas e posteriormente congeladas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento das respectivas análises no laboratório do *Ecological Chemistry Department*. A padronização foi realizada utilizando hidrogenoftalato de potássio (KHP) e nitrato de potássio (KNO_3), respectivamente, para DOC e TDN. O branco do instrumento foi verificado medindo o DOC e o TDN em água Milli-Q®. A acurácia do sistema foi testada com águas profundas de referência com baixo teor de carbono, fornecidas pelo “*Hansell CRM Program*” da Universidade de Miami.

4.3.3 Dados de Clorofila a

Concentrações de clorofila *a* foram medidas durante os cruzeiros do AWI *Eddy Pump* e PS81. Detalhes sobre as análises de clorofila *a* podem ser encontrados em trabalhos como Meyer; Auerswald (2014), Hoppe et al. (2017) e Meyer et al. (2017). Resumidamente, as amostras de água do mar para medições da clorofila *a* foram filtradas em filtros GF/F de $0,7\text{ }\mu\text{m}$ de porosidade sob baixa pressão de vácuo. Os filtros foram transferidos para tubos de centrífuga e a clorofila *a* foi extraída com a adição de 6 ml de acetona a 90%. Os tubos foram selados e armazenados a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante um intervalo de tempo entre 30 minutos até 24 horas. As amostras foram centrifugadas e após o procedimento, foi utilizado fluorímetro Turner 10-AU. Então, as concentrações de clorofila *a* foram mensuradas conforme Knap et al. (1996).

4.3.4 Dados de nutrientes inorgânicos dissolvidos

Os dados de nutrientes inorgânicos dissolvidos, nitrito, nitrato, fosfato e silicato também foram obtidos no *DOM Compilation v2.2021* (HANSELL et al., 2021), para os cruzeiros *Good Hope* e as seções A13.5 e A16S. Os dados de nitrito, nitrato, fosfato e silicato dos cruzeiros do AWI foram medidos por colorimetria, usando um Technicon TRAACS 800 *Auto-analyzer* para os cruzeiros Eddy Pump (*Seal Analytical*; HOPPE et al., 2017). As amostras de nutrientes do cruzeiro PS 81 foram medidas através de um QuAAtro e um AA3-*Analyzer* (*Seal Analytical*; MEYER; AUERSWALD, 2014). Além das espécies nutrientes supracitadas, os cruzeiros AWI *Island Impact* também realizam medições de amônio utilizando um *Seal 500 Auto-analyser*. De maneira geral, os limites de detecção dos nutrientes inorgânicos dissolvidos estiveram entre 0,01 e 0,1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, enquanto os limites de determinação entre 0,01 e 0,4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

4.3.5 Nitrogênio orgânico dissolvido

As concentrações de DON ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) foram calculadas a partir da equação:

$$DON = TDN - DIN \quad (6)$$

onde, o TDN ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) é a concentração de nitrogênio dissolvido total e DIN ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) é a concentração de nitrogênio inorgânico dissolvido.

O DIN correspondeu ao somatório das concentrações de nitrato e nitrito para todos os cruzeiros oceanográficos, exceto as duas pernadas do *Island Impact*, onde o DIN foi calculado a partir do somatório das concentrações de nitrato, nitrito e amônio. De maneira geral, o amônio correspondeu a 2% da concentração de DIN nos cruzeiros *Island Impact*, dessa forma, os anos em que não houve medições de amônio as concentrações de DIN podem estar subestimados em, aproximadamente, 2%.

4.3.6 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas usando o *software* JAMOVI© versão 2.4.14 de 2023. Os dados foram primeiramente testados quanto à normalidade, usando o teste estatístico Shapiro-Wilk (Teste-W), com nível de confiança de 95%. As variáveis oceanográficas, no entanto, não apresentaram distribuição normal ($p\text{-valor} < 0,05$), sendo necessária a utilização de estatísticas não paramétricas e da mediana como medida de tendência central.

As distribuições de DOC e DON foram avaliadas considerando as diferentes massas de água encontradas ao longo do setor Atlântico do oceano Austral. Para avaliar os efeitos da sazonalidade sob os parâmetros analisados, os dados foram organizados conforme a estação do ano onde ocorreram as coletas (i.e., inverno, primavera e verão). O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (Teste-H) foi utilizado para comparar as concentrações medianas de DOC e DON entre as massas de água e entre as diferentes estações do ano. O teste post hoc não paramétrico *Dwass-Steel-Critchlow-Fligner* (Teste-DSCF) também foi aplicado para avaliar diferenças específicas entre grupos.

As associações entre as variáveis oceanográficas foram testadas pelo teste não paramétrico de correlação de postos de Spearman, baseado na avaliação do coeficiente de correlação (r_s). As correlações foram consideradas significativas quando $p\text{-valor} < 0,05$ e não significativas se $p\text{-valor} \geq 0,05$, sendo que o valor positivo indica uma correlação direta e um valor negativo uma correlação inversa.

4.4 **Resultados**

4.4.1 Condições hidrográficas ao longo do setor Atlântico do oceano Austral

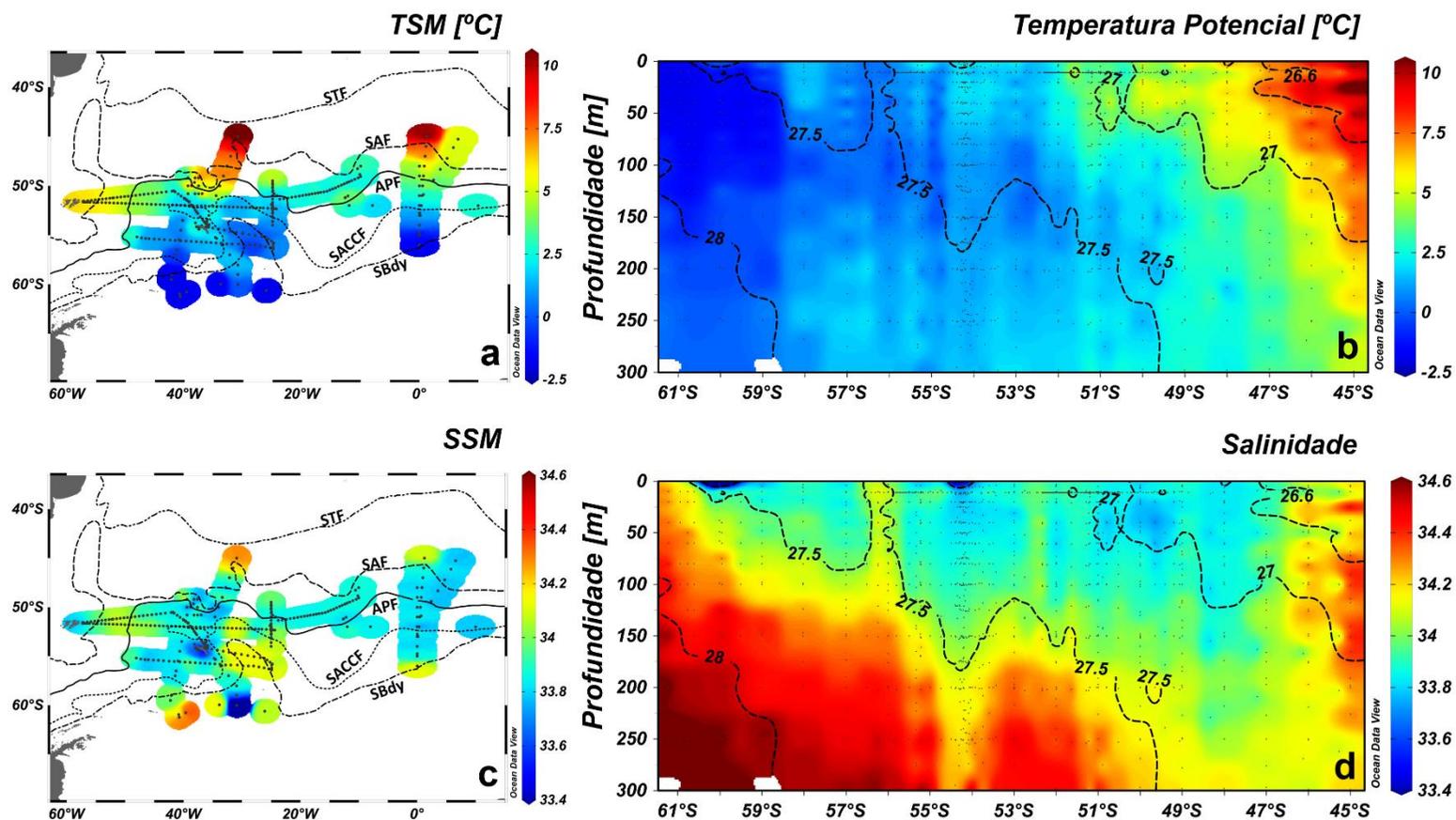
Durante os anos avaliados neste estudo, a temperatura da superfície do mar (TSM; Figura 9a) variou entre $-1,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A TSM seguiu o gradiente latitudinal, com temperaturas mínimas em altas latitudes e aumentando em direção ao Equador (Figura 9a). Temperaturas $> 4,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ também foram observadas próximo às ilhas Malvinas (Figura 9a). A

salinidade da superfície do mar (SSM; figura 9b) oscilou entre 32,05 e 34,44. De maneira geral, a SSM foi mais alta (> 34) ao norte da SAF e ao sul da SACCF (Figura 9b).

Próximo à APF, as salinidades oscilaram entre 33,8 e 34. A exceção ocorreu em uma estação oceanográfica, em 60° S, e ao redor da ilha Georgia do Sul onde a salinidade superficial foi $< 33,8$ (Figura 9b), devido a presença de água de degelo. A distribuição vertical da temperatura potencial (θ) e da salinidade (Figuras 9c e 9d) associados aos limites de γ^n descritos na literatura para as massas de água da ACC (SPEER; RINTOUL; SLOYAN, 2000; RINTOUL; HUGHES; OLBERS, 2001), indicaram que a SASW ocupou profundidades ≤ 75 m, em baixas latitudes ($< 47^\circ$ S), tendo a maior θ mediana da região ($6,9^\circ\text{C}$).

A SAMW ocupou a coluna de água da superfície até ~ 170 m, com valores medianos de θ e salinidade de $5,1^\circ\text{C}$ e 33,8, respectivamente. A AAIW e a UCDW foram identificadas ao longo dos 300 m de profundidade. Enquanto a AAIW teve valores medianos de θ e salinidade de $1,9^\circ\text{C}$ e 33,9, respectivamente, a UCDW teve θ mediana de $0,9^\circ\text{C}$ e salinidade mediana de 34,2. O sinal da LCDW foi identificado em altas latitudes, em profundidades > 80 m, sendo a massa de água com maior salinidade mediana (34,5) e menor θ mediana ($0,7^\circ\text{C}$). As águas de baixa salinidade, observadas em 60° S e ao redor da ilha Georgia do Sul em ($\sim 54^\circ$ S) tiveram $\gamma^n < 26,6 \text{ kg m}^{-3}$, próximo à superfície (Figuras 9c e 9d) e foram diferenciadas em função da temperatura (Figura 9c).

Figura 9 – Compósitos da (a) temperatura da superfície do mar (TSM) e (b) salinidade da superfície do mar (SSM) para o setor Atlântico do oceano Austral e da distribuição vertical da (c) temperatura potencial e (d) salinidade.



Legenda: O compósito foi criado considerando os dados de (a, b) TSM (°C) e (c, d) SSM entre 2004 e 2022. As linhas (em a, c) correspondem, respectivamente, Frente Subtropical (STF), a Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e ao Limite Sul da ACC (SBdy). Os pontos pretos indicam a localização das estações oceanográficas. As linhas tracejadas (em b, d) indicam os limites de densidade neutra (γ^{σ_t}) descritos na literatura para as massas de água da ACC (SPEER; RINTOUL; SLOYAN, 2000; RINTOUL; HUGHES; OLBERS, 2001).

Fonte: A autora 2024.

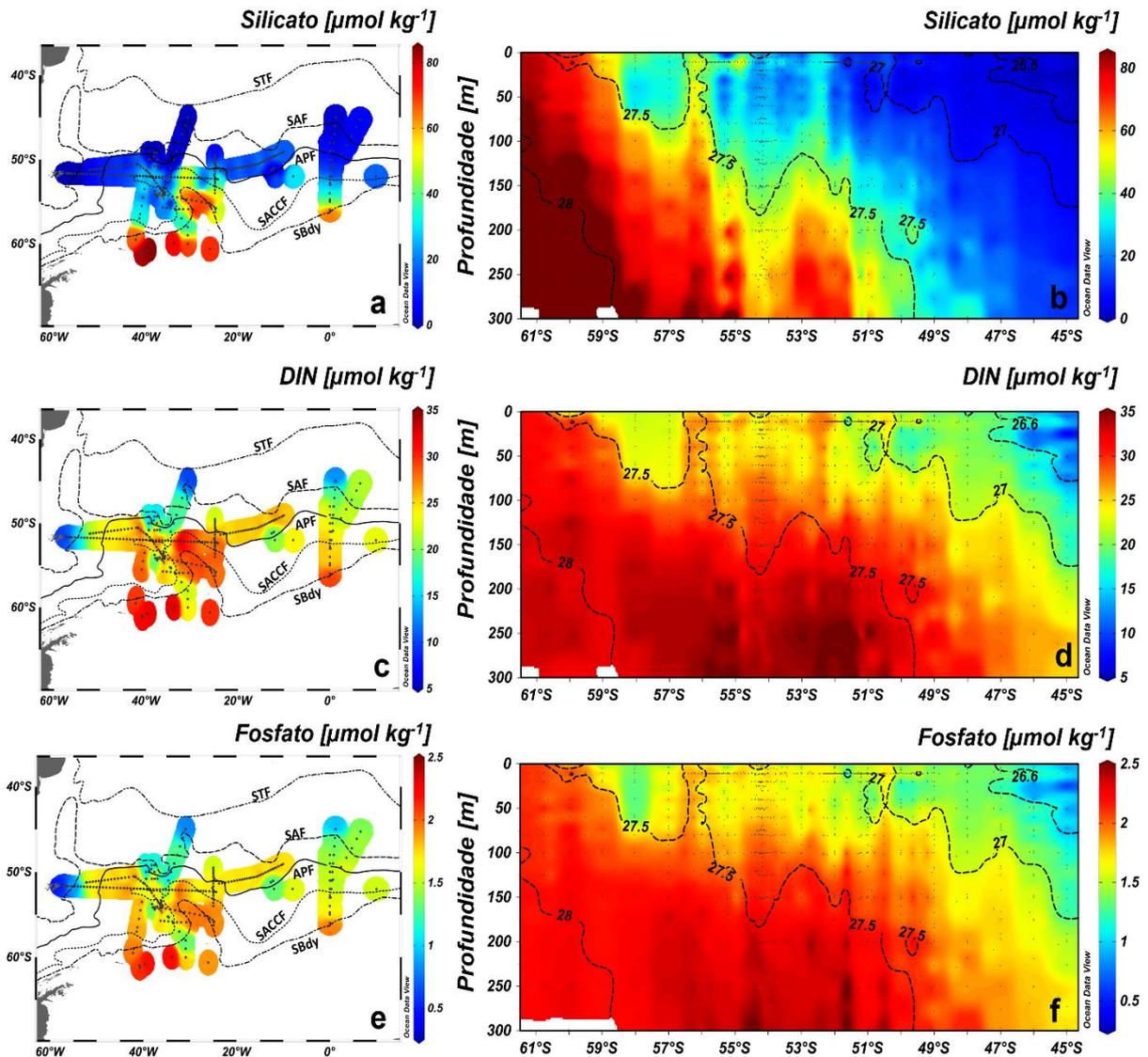
4.4.2 Nutrientes inorgânicos dissolvidos

De maneira geral, as concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos foram mais elevadas em altas latitudes e menores em baixas latitudes (Figura 10). As concentrações de silicato (Figuras 10a e 10b) foram menores que $40 \mu\text{mol kg}^{-1}$ em praticamente todo o setor Atlântico do oceano Austral, exceto ao sul da SACCF, onde dominaram concentrações maiores que $40 \mu\text{mol kg}^{-1}$. As concentrações de DIN (Figuras 10c e 10d) e fosfato (Figuras 10e e 10f), por sua vez, apresentaram distribuições semelhantes, com mínimos de DIN e fosfato ao norte da SAF e concentrações máximas associadas à UCDW.

4.4.3 Distribuições de DOC e DON ao longo do setor Atlântico do oceano Austral

As concentrações de DOC no setor Atlântico do oceano Austral variaram de 38,8 a $78,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$, com concentração mediana de $47,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Tabela 5). As maiores concentrações medianas de DOC ocorreram durante os cruzeiros *Island Impact 1* (2022), *Eddy Pump* (2004) e *Island Impact 2* (2022; Tabela 5). Por outro lado, concentrações de DOC menores que a mediana foram observadas ao longo dos demais cruzeiros oceanográficos, sendo a menor concentração mediana durante o cruzeiro A13.5 (2010; Tabela 5). Já as concentrações de DON variaram de $0,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ a $13,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$, com concentração mediana de $4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Tabela 5). A maior concentração mediana de DON, de $6,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, ocorreu durante o cruzeiro *Island Impact 1* (2022), realizado ao redor da ilha Georgia do Sul. Os demais cruzeiros oceanográficos tiveram concentrações medianas entre 3,1 e $4,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Figura 10 – Composições das concentrações de (a, b) silicato, (c, d) nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN) e; (e, f) fosfato na superfície e ao longo da coluna de água do setor Atlântico do oceano Austral.



Legenda: As escalas de cores correspondem à: (a, b) silicato, (c, d) nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN); e (e, f) fosfato, todos em $\mu\text{mol kg}^{-1}$. As linhas (em a, c, e) correspondem, respectivamente, a Frente Subtropical (STF), a Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e ao Limite Sul da ACC (SBdy). Os pontos pretos indicam a localização das estações oceanográficas. As linhas tracejadas (em b, d, f) indicam os limites de densidade neutra (γ^n) descritos na literatura para as massas de água da ACC (SPEER; RINTOUL; SLOYAN, 2000; RINTOUL; HUGHES; OLBERS, 2001).

Fonte: A autora 2024.

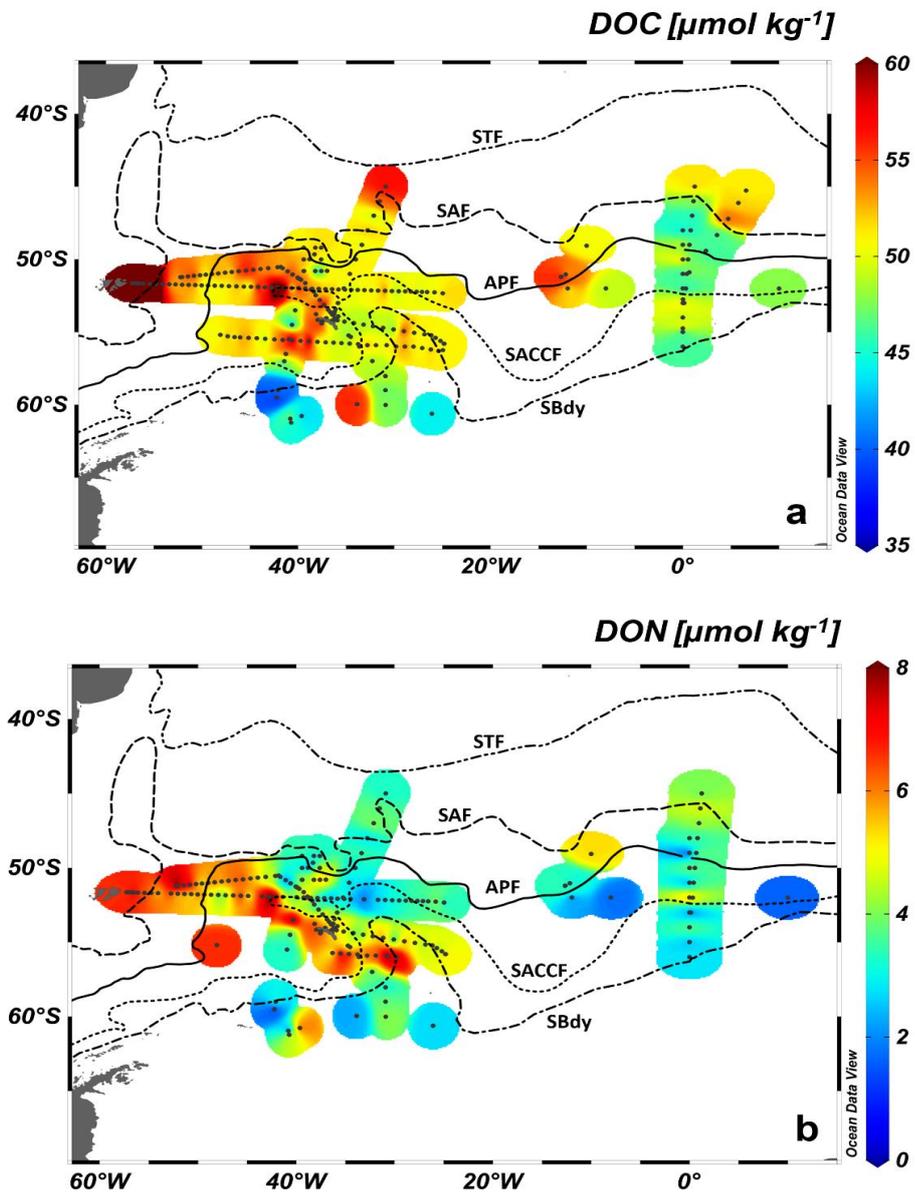
Tabela 5 – Estatística descritiva com o n-amostral (N) e as concentrações mínimas, máximas e medianas de carbono orgânico dissolvido (DOC em $\mu\text{mol kg}^{-1}$) e nitrogênio orgânico dissolvido (DON em $\mu\text{mol kg}^{-1}$) nas regiões do norte a Península Antártica, nos respectivos anos de amostragem.

Cruzeiro Oceanográfico	DOC				DON			
	N	Mínimo	Máximo	Mediana	N	Mínimo	Máximo	Mediana
<i>Good Hope</i> (2004)	39	39,9	54,4	46,3	--	--	--	--
A16S (2005)	121	39,3	60,6	45,1	--	--	--	--
A13.5 (2010)	62	39,1	51,7	42,8	54	1,14	5,3	3,4
<i>Eddy Pump</i> (2012)	130	39,6	69,7	49,2	134	1,0	13,6	4,1
PS81 (2013)	195	38,8	62,0	46,1	149	0,1	10,7	3,1
A16S (2014)	140	40,0	52,9	45,0	126	2,6	5,0	3,4
<i>Island Impact 1</i> (2022)	167	41,9	78,3	51,1	137	0,3	11,3	4,7
<i>Island Impact 2</i> (2022)	122	41,1	75,1	47,5	117	1,2	8,2	6,1
Setor Atlântico do oceano Austral	976	38,8	78,3	47,4	717	0,1	13,6	4,0

4.4.3.1 Distribuições superficiais de DOC e DON

Em superfície (Figura 11a), as concentrações de DOC oscilaram entre $38,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $71,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, com tendência de aumento gradativo das concentrações em direção às baixas latitudes. A concentração superficial máxima de DOC ocorreu próximo às ilhas Malvinas. O setor do Meridiano de Greenwich (longitude 0°) teve concentrações de DOC entre $44 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $52 \mu\text{mol kg}^{-1}$ mais baixas que o setor ocidental (longitudes $> 20^\circ\text{W}$), onde predominaram concentrações de $\text{DOC} > 52 \mu\text{mol kg}^{-1}$. A distribuição de DON em superfície (Figura 11b) variou entre $0,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $11,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$. As concentrações superficiais de DON se mantiveram menores que $4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ em praticamente todo o setor Atlântico do oceano Austral, exceto para uma extensão de água superficial que entre o limite norte da SBdy ($\sim 30^\circ\text{W}$), o noroeste da ilha Georgia do Sul até as ilhas Malvinas, onde foram observadas concentrações de $\text{DON} > 4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Figura 11 – Compósitos das distribuições superficiais de (a) carbono orgânico dissolvido (DOC) e (b) nitrogênio orgânico dissolvido (DON), ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.



Legenda: As escalas de cores correspondem ao (a) DOC e ao (b) DON, ambos em $\mu\text{mol kg}^{-1}$. O compósito foi criado considerando os dados de (a) DOC entre 2004 e 2022 e (b) DON entre 2010 e 2022. As linhas correspondem, respectivamente, a Frente Subtropical (STF), Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e ao Limite Sul da ACC (SBdy). Os pontos pretos indicam a localização das estações oceanográficas.

Fonte: A autora 2024.

4.4.3.2 Distribuições verticais de DOC e DON

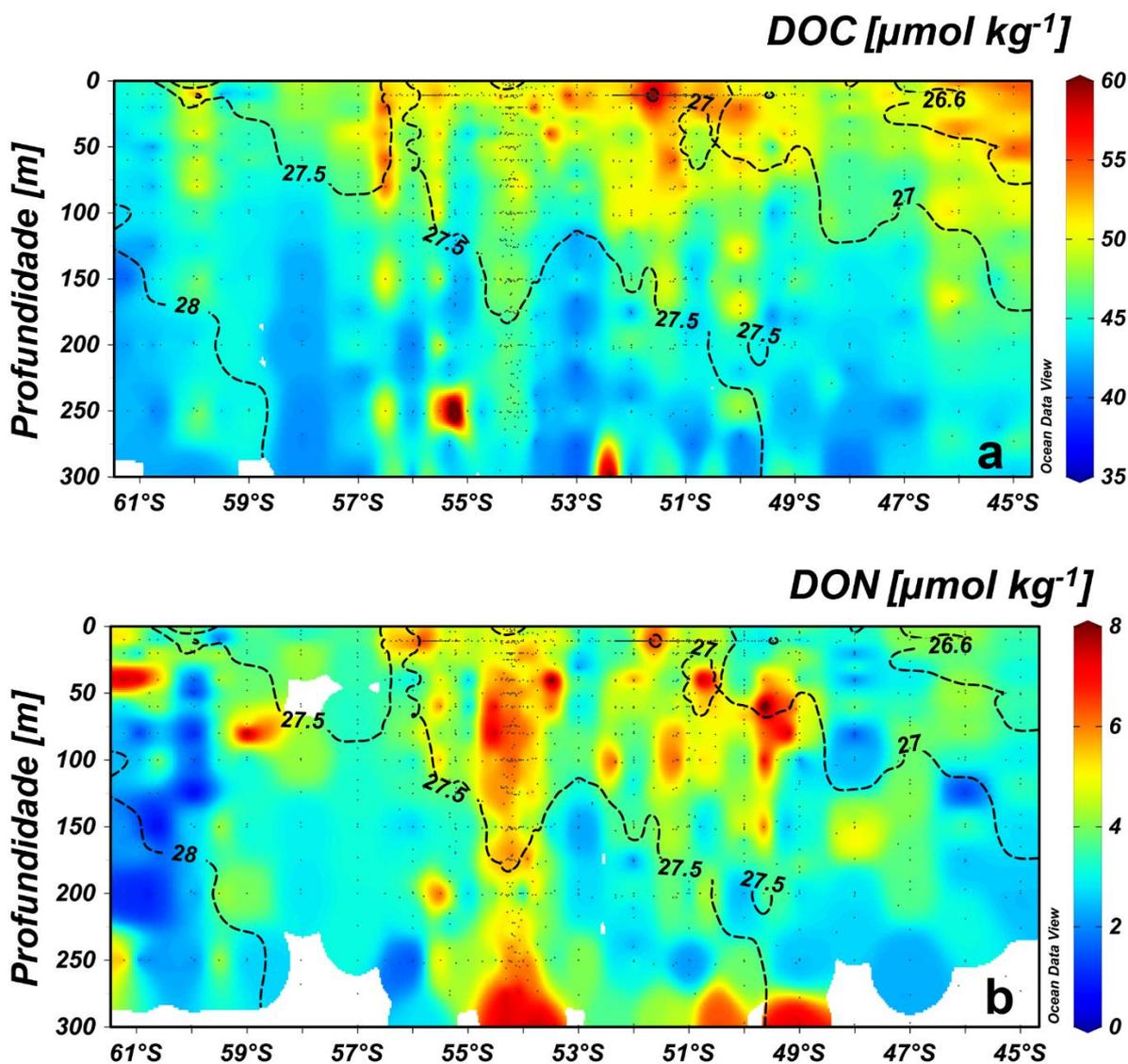
O perfil vertical de DOC (Figura 12a) evidenciou que as concentrações $> 50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram principalmente nos primeiros 100 m da coluna d'água, enquanto nas camadas mais profundas dominaram as concentrações $< 45 \mu\text{mol kg}^{-1}$. As concentrações de DOC, nos primeiros 300 m da coluna d'água, foram $> 45,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ nas águas de degelo em 54°S e 60°S , bem como, na SASW, SAMW e AAIW (Figura 12a). A UCDW e a LCDW tiveram concentrações de DOC $< 45,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Entretanto, ainda foi possível observar, pontualmente, concentrações de DOC de até $\sim 60 \mu\text{mol kg}^{-1}$ entre 200 e 300 m, especialmente na UCDW, entre 53°S e 57°S (Figura 12a). Através do perfil vertical de DON (Figura 12b), foi possível observar que as concentrações $< 4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram especialmente nas altas latitudes. As menores concentrações medianas de DON ($< 4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$) foram observadas na SASW, UCDW, sendo a menor concentração mediana na LCDW ($2,35 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Também houve baixas concentrações de DON em latitudes $> 49^\circ\text{S}$, na camada mais profunda da AAIW (profundidade $> 100\text{ m}$) e em praticamente toda a SAMW e SASW. As maiores concentrações de DON ocorreram principalmente na camada superior da AAIW (profundidade $< 150\text{ m}$; Figura 12b). Em 54°S , próximo a ilha Georgia do Sul, concentrações de DON $> 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ocuparam toda a coluna d'água, entre a AAIW e a UCDW (Figura 12b).

4.4.4 Correlação entre as distribuições de DOC e DON com parâmetros oceanográficos

O teste de correlação de postos de Spearman (Tabela 6) indicou que houve correlação positiva e significativa entre as concentrações de DOC e DON. Ademais, DOC e DON tiveram correlação direta com a clorofila *a* e a temperatura. Por outro lado, DOC e DON tiveram correlação inversa com a profundidade, o silicato e a salinidade. O DOC também teve correlação inversa com o DIN. A correlação entre DON e DIN não foi considerada, uma vez que não são variáveis independentes. Cabe destacar ainda que as correlações dos parâmetros supracitados foram mais fortes com o DOC do que com o DON (Tabela 6). A exceção ocorreu com a longitude, onde a correlação com o DON foi mais forte do que com o DOC. O DOC

ainda teve correção positiva com a latitude e correlação negativa com o fosfato. Entretanto, o DON não se correlacionou com esses dois parâmetros (Tabela 6).

Figura 12 – Compósito da distribuição vertical de (a) carbono orgânico dissolvido (DOC) e (b) nitrogênio orgânico dissolvido (DON), nos primeiros 300 m da coluna de água, ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.



Legenda: As escalas de cores correspondem ao (a) DOC e ao (b) DON, ambos em $\mu\text{mol kg}^{-1}$. O compósito foi criado considerando os dados de (a) DOC entre 2004 e 2022 e (b) DON entre 2010 e 2022. As linhas correspondem a densidade neutra (γ^n) descrito em estudos no oceano Austral, de acordo com SPEER; RINTOUL; SLOYAN (2000) e RINTOUL; HUGHES; OLBERS (2001).

Fonte: A autora, 2024.

Tabela 6 – Teste de correlação de postos de Spearman para os parâmetros físico-químicos medidos ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.

	DOC	DON	Temp. Pot.	Chl <i>a</i>	Prof.	Sal	Fosfato	Silicato	DIN	LAT
DON	0,28 ***	—								
Temp. Pot.	0,28 ***	0,09 *	—							
Chl <i>a</i>	0,52 ***	0,18 **	0,42 ***	—						
Prof.	-0,54 ***	-0,10 **	-0,22 ***	-0,74 ***	—					
Sal	-0,38 ***	-0,18 ***	-0,37 ***	-0,80 ***	0,61 ***	—				
Fosfato	-0,48 ***	-0,01	-0,63 ***	-0,88 ***	0,68 ***	0,66 ***	—			
Silicato	-0,41 ***	-0,11 **	-0,84 ***	-0,74 ***	0,48 ***	0,66 ***	0,84 ***	—		
DIN	-0,44 ***	--	-0,68 ***	-0,85 ***	0,64 ***	0,69 ***	0,95 ***	0,88 ***	—	
LAT	0,14 ***	-0,07	0,72 ***	0,30 ***	0,00	-0,20 ***	-0,44 ***	-0,69 ***	-0,44 ***	—
LON	-0,16 ***	-0,33 ***	0,03	0,21 ***	0,06 *	0,05	-0,18 ***	-0,05	-0,09 **	0,21 ***

Nota: (*) Correlação significativa, onde: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.

(--) A correlação entre DON e DIN foi desconsiderada, pois não são variáveis independentes.

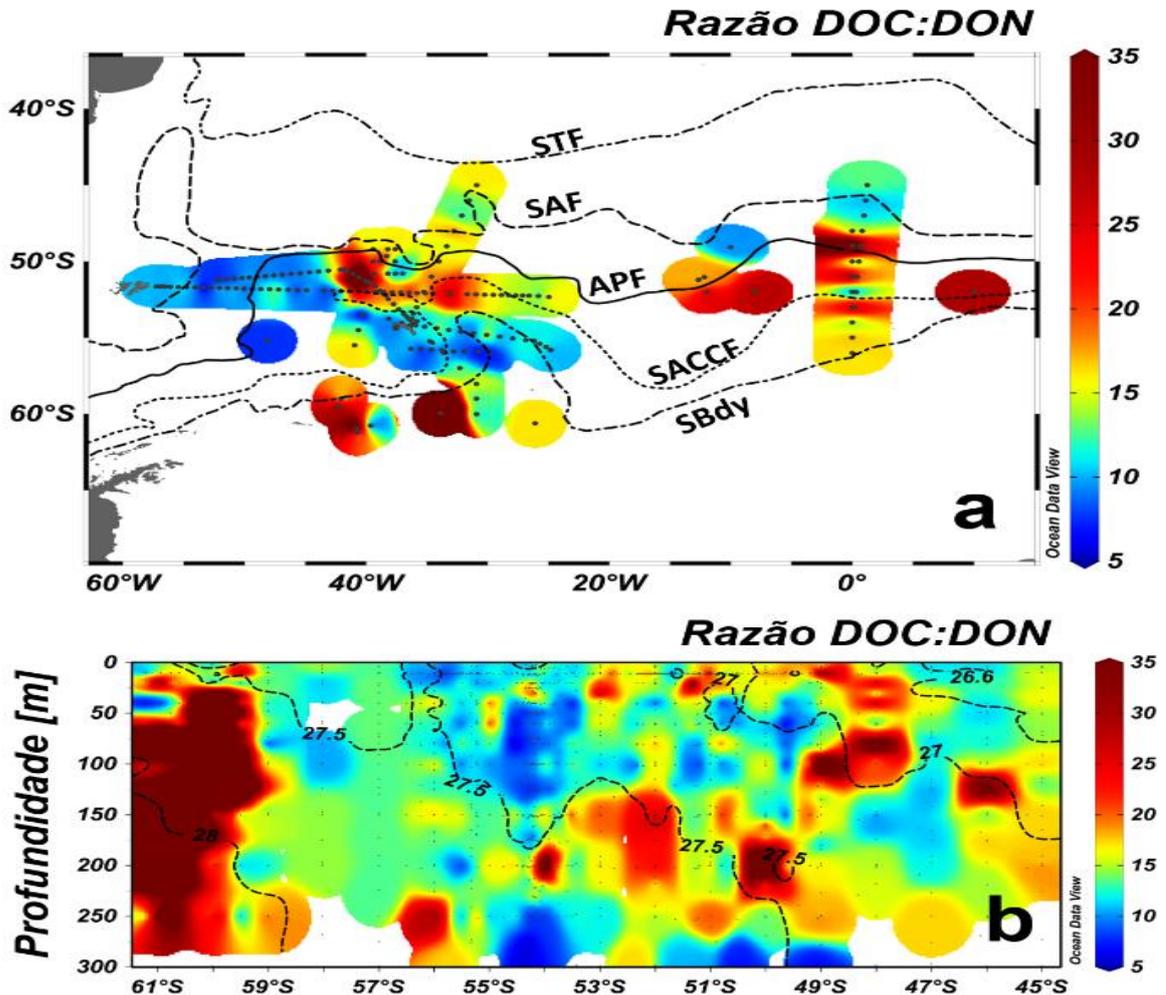
Legenda: As siglas correspondem ao: carbono orgânico dissolvido (DOC); nitrogênio orgânico dissolvido (DON); temperatura potencial (Temp. Pot.); clorofila *a* (Chl *a*); profundidade (Prof.); salinidade (Sal); nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN); latitude (LAT) e; longitude (LON).

4.4.5 Razão DOC:DON ao longo do oceano Austral

A razão DOC:DON mediana para o setor Atlântico do oceano Austral foi de 12,7. Em superfície (Figura 13a), razões DOC:DON > 12 ocorreram principalmente à leste de 20°W, ao sul da SBdy e ao norte da SACCF, entre as longitudes 20°W e 45°W. Entretanto, uma faixa de baixa razão DOC:DON, < 12, se estendeu entre o limite norte da SBdy (~30°W), o noroeste da ilha Georgia do Sul até as ilhas Malvinas. Ao redor da ilha Georgia do Sul, a razão DOC:DON teve o menor valor mediano para todo o setor Atlântico do oceano Austral, de 7,52, durante o cruzeiro *Island Impact 2* (2022). Através do perfil vertical (Figura 13b), foi possível observar razões DOC:DON > 20, principalmente, em altas latitudes (> 59°S). Razões DOC:DON > 12 dominaram praticamente toda a coluna de água, exceto os primeiros 100 m

de profundidade entre 53°S e 56°S, onde ocorreram razões DOC:DON < 12. Ademais, as razões DOC:DON > 20 estiveram associadas a concentrações de DON < 2,0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, enquanto razões DOC:DON < 6,625 ocorreram com concentrações de DON > 2,0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Figura 13c).

Figura 13 – Compósito da razão carbono orgânico dissolvido e nitrogênio orgânico dissolvido (DOC:DON) na (a) superfície do mar e (b) nos primeiros 300 m da coluna de água, ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.



Legenda: As escalas de cores correspondem à (a, b) razão DOC:DON e (c) concentração de clorofila a (mg m^{-3}). O compósito foi criado considerando as razões de DOC:DON entre 2010 e 2022. As linhas (em a) correspondem, respectivamente, a Frente Subtropical (STF), Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e ao Limite Sul da ACC (SBdy). As linhas correspondem a densidade neutra (γ^n) descrito em estudos no oceano Austral, de acordo com SPEER; RINTOUL; SLOYAN (2000) e RINTOUL; HUGHES; OLBERS (2001). (c) As linhas tracejadas finas indicam diferentes razões DOC:DON e a linha tracejada grossa indica a razão estequiométrica de Redfield, 106C:16N.

Fonte: A autora 2024.

4.4.6 Efeitos da sazonalidade nas distribuições de DOC e DON

Durante a primavera austral, foram observadas as maiores concentrações medianas de DOC e DON, respectivamente, $49,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $5,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, bem como a menor relação DOC:DON, de 11,2. As concentrações de DOC e DON na primavera também foram estatisticamente diferentes (Teste DSCF, p-valor $< 0,05$) dos resultados medianos de inverno ($45,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $3,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e 14,3) e de verão ($45,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $3,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e 13,1). No entanto, não houve diferenças entre as distribuições de DOC e DON durante o inverno e o verão.

4.5 **Discussão**

4.5.1 Panorama das distribuições de DOC e DON no setor Atlântico do oceano Austral

As concentrações de DOC nos primeiros 300 m do setor Atlântico do oceano Austral, durante o período estudado, variaram entre $38,8$ a $78,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Essas concentrações se mantiveram dentro da faixa de concentração comumente encontrada ao longo do oceano Austral, entre $33 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $195 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (WIEBINGA; DE BAAR, 1998; BERCOVICI et al., 2017; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020). A concentração mediana de DOC de $47,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ indicou ainda que, de maneira geral, a camada superior da coluna de água pode ter um excesso de DOC (ΔDOC) de cerca de 8% em comparação a concentração média de DOC observada em águas profundas, de $44 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (HANSELL et al., 2009; BERCOVICI; HANSELL, 2016). A produção do ΔDOC também esteve em conformidade com as concentrações de DOC observadas ao longo do sistema da ACC nos setores Índico, Pacífico e australiano do oceano Austral (OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999; HANSELL et al., 2009). Entretanto, as concentrações de DOC no setor Atlântico do oceano Austral são consideravelmente mais baixas do que as concentrações observadas na camada superficial do norte da Península Antártica (NPA; DOVAL et al., 2002; DA CUNHA et al., 2018; AVELINA et al., 2020; JANG et al., 2020), onde podem ser encontradas concentrações de DOC de até $\sim 158 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (AVELINA et al., 2024.; seção 3 deste documento). Dessa forma, é possível

considerar que a camada superficial do setor Atlântico do oceano Austral possui, predominantemente, frações de DOC semi-lábil e recalcitrante, devido à pouca variabilidade nas concentrações (OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999; CARLSON, 2002; HANSELL et al., 2009).

O DON, por sua vez, teve concentrações variando entre 0,1 a 13,6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. A concentração mínima observada esteve abaixo da concentração mínima até então observada no oceano Austral, $\sim 1,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (KARL et al., 1996; BERMAN; BRONK, 2003). A concentração máxima foi mais alta do que a observada nos setores Pacífico (LETSCHER et al., 2013) e australiano (OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999) do oceano Austral, porém, esteve abaixo da concentração média de DON encontrada no NPA de $\sim 29 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (JANG et al., 2020). A grande variabilidade das concentrações de DON pode ser associada, em parte, as incertezas analíticas em amostras contendo altas concentrações de nitrato (HANSELL, 1993; LETSCHER et al., 2013). Apesar dos valores extremos, a concentração mediana de DON, de $4,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$, está em conformidade com a média global de DON na superfície do mar de $4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (LETSCHER et al., 2015), bem como, com as concentrações observadas em águas superficiais de outros setores do oceano austral, entre 4,0 e $9,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999; BERMAN; BRONK, 2003). Considerando a concentração média de DON em águas profundas ($\sim 3,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$; BERMAN; BRONK, 2003) a produção de DON em excesso (ΔDON) é, geralmente, baixa no setor Atlântico do oceano Austral, produzindo um ΔDON de $0,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

4.5.2 Controles físicos e biogeoquímicos das distribuições de DOC e DON

Em superfície, as maiores concentrações de DOC e DON foram observadas, principalmente, no setor ocidental do Atlântico Austral (longitudes $> 20^\circ$ W), especialmente devido aos dados inéditos de DOC e DON coletados durante os cruzeiros *Island Impact*, na primavera austral de 2022. Esses resultados são importantes para mitigar a subamostragem dessa região ao longo dos anos, uma vez que a maior parte das coletas ocorreram durante o final da primavera e verão austrais e ao longo do Meridiano de Greenwich (e.g., HANSELL et al., 2009; GUERRERO-FEIJÓO et al., 2014). O acúmulo de DOC e DON no setor ocidental do Atlântico Austral parece ser especialmente importante para confirmar a ligação entre a

produção da DOM com a proximidade de áreas fornecedoras de ferro, da mesma forma que ocorre com outros parâmetros biogeoquímicos (e.g.; MINAS; MINAS, 1992; BLAIN et al., 2007; WADLEY; JICKELLS; HEYWOOD, 2014; KIM et al., 2019; SANCHEZ et al., 2019; LOPEZ; HANSELL, 2023). Durante o cruzeiro *Eddy Pump*, que avaliou o sistema de meandros e vórtices de mesoescala do Atlântico Austral no verão de 2012 (STRASS et al., 2017b), a produção de clorofila *a* foi mais eficiente na região mais próxima da ilha Georgia do Sul (39°W) do que nas áreas mais a Leste (12°W), sugerindo que o aporte de ferro da ilha pode ser um impulsionador da floração fitoplanctônica (HOPPE et al., 2017). A ilha Georgia do Sul contribui de forma significativa para o aporte de ferro na região, micronutriente essencial para o desenvolvimento fitoplanctônico, sustentação da teia trófica, produção de matéria orgânica e sequestro de carbono para camadas oceânicas profundas, durante a primavera e o verão austral (KIM et al., 2019; MINAS; MINAS, 1992). Os resultados também confirmaram que tanto o DOC quanto o DON possuem correlação positiva com as concentrações de clorofila *a* e correlação inversa com as concentrações de silicato do setor Atlântico do oceano Austral.

A exportação de partículas também é um importante mecanismo para o transporte vertical da DOM ao longo da coluna de água (DOVAL et al., 2002; LETSCHER et al., 2015; DA CUNHA et al., 2018; LOPEZ; HANSELL, 2023; LOVECCHIO et al., 2023). Durante cruzeiro *Eddy Pump* ocorreu um afundamento de diatomáceas que causou uma eficiência de 60% na produção de POC (ROCA-MARTÍ et al., 2017). Devido as fortes correlações entre as concentrações de DOC, clorofila *a* e POC, DOVAL et al. (2001) sugeriram que até 30 % da matéria orgânica disponível na camada de mistura tenha sido produto da síntese e subsequente degradação da produção primária, entre o norte da Passagem de Drake e o norte do mar de Weddell. Em contraste, as áreas mais próximas ao meridiano de Greenwich, zona com maior característica HNLC de todo o Atlântico Austral (LE MOIGNE et al., 2013; KIM et al., 2019), foram dominadas por concentrações de DOC e DON menores que 50,0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ e 4,0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. Nessa área do Atlântico Austral, as baixas concentrações de DOC observadas no cruzeiro *Good Hope* (2004) foram responsáveis por uma utilização aparente do oxigênio (AOU) relativamente baixa, em comparação a outras bacias oceânicas do planeta (GUERRERO-FEIJÓO et al., 2014), indicando que a remineralização da matéria orgânica não foi o principal responsável pelo consumo do oxigênio dissolvido (GUERRERO-FEIJÓO et al., 2014; PAN et al., 2014; DA CUNHA et al., 2018).

A água de degelo, observada em 54°S, teve concentrações de DOC e DON de, aproximadamente, 55 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ e 5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. Em 60°S, houve uma

pequena região onde a concentração de DOC foi de $\sim 48 \mu\text{mol kg}^{-1}$, valor mais alto que as parcelas de água adjacentes. O enriquecimento dessas águas com DOM pode sugerir um mecanismo semelhante ao observado no setor Pacífico do oceano Austral, onde a fertilização por ferro, via derretimento de gelo, estimulou a produção de partículas e o subsequente enriquecimento de águas profundas com DOC (LOPEZ; HANSELL, 2023). Lovecchio et al. (2023) também identificou que a exportação de DOC próximo à ilha Georgia do Sul foi dependente dos fluxos de POC.

A retroflexão da SACCF, próximo à plataforma noroeste da ilha Georgia do Sul (MEREDITH, 2003), também pareceu favorecer o acúmulo da DOM em superfície, entre as ilhas Malvinas e a Georgia do Sul. Matano et al. (2020) descreveram que a SACCF bombeia águas enriquecidas com ferro do oceano profundo para as camadas mais profundas da plataforma da Gergia do Sul favorecendo a floração fitoplanctônica ao longo do setor noroeste da ilha Georgia do Sul.

Estudos prévios no setor Atlântico do oceano Austral (e.g., HANSELL et al., 2009; LETSCHER et al., 2013; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016) foram especialmente focados em avaliar distribuições de DOC ou DON durante o verão austral (e.g., linhas A16S e A13.5) ou ao longo do Meridiano de Greenwich, em diferentes estações do ano (*Good Hope*, A13.5 e PS81). Para os cruzeiros oceanográficos supracitados, houve uma tendência geral de homogeneidade nas distribuições de DOC e DON (teste DSCF $\geq 0,05$). As semelhanças nas distribuições podem estar relacionadas ao padrão de amostragem, perpendicular as frentes da ACC, confirmando a importância da circulação meridional e a ventilação de massas de água para a distribuição da DOM no oceano Austral (HANSELL; CARLSON; SUZUKI, 2002; HANSELL et al., 2009). Em altas latitudes, as baixas concentrações de DOC e DON foram associadas à UCDW e LCDW, as quais são descritas pelo domínio de DOM tipicamente recalcitrante (BERCOVICI; HANSELL, 2016; BERCOVICI et al., 2017) e elevadas concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos (MINAS; MINAS, 1992). Entretanto, o enriquecimento pontual de DOC e DON, especialmente na UCDW, pode estar associado tanto à mistura vertical quanto à solubilização das partículas (BERCOVICI; HANSELL, 2016), uma vez que a ressurgência transporta essa massa de água para profundidades mais rasas (ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995; SPEER; RINTOUL; SLOYAN, 2000; MARSHALL; SPEER, 2012), injetando nutriente novo na zona eufótica (MINAS; MINAS, 1992).

Os dados também mostraram que as concentrações de DOC aumentaram gradativamente, em direção às baixas latitudes. A distribuição meridional de DOC foi

amplamente discutida em trabalhos como Hansell et al. (2009), Pan et al. (2014) e Romera-Castillo; Letscher; Hansell (2016). Todos os trabalhos mostraram que a distribuição de DOC é dependente dos gradientes latitudinais, bem como, do aumento da temperatura da água do mar e da estratificação da coluna de água em direção aos giros subtropicais. Além disso, a subducção de massas de água via bombeamento e transporte de Ekman (SPEER; RINTOUL; SLOYAN, 2000; MARSHALL; SPEER, 2012) e os fluxos isopícnais (LOVECCHIO et al., 2023) são importantes mecanismos para a exportação vertical de fitoplâncton, POC (BATHMANN et al., 1997) e, conseqüentemente, de DOC, nas zonas da Frente Polar e Subantártica, durante a formação de massas de água (ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995; MARSHALL; SPEER, 2012).

O DON, por sua vez, não teve correlação com os gradientes latitudinais, tendo suas maiores concentrações associadas à zona de formação da AAIW, na APF (ORSI; WHITWORTH; NOWLIN, 1995) e, principalmente, a ilha Georgia do Sul, um ambiente singular para atividade biológica o setor Atlântico do oceano Austral (WHITEHOUSE; PRIDDLE; SYMON, 1996; WARD et al., 2002; LOVECCHIO et al., 2023). O pastoreio do fitoplâncton e a liberação de matéria orgânica pelo zooplâncton são descritos como principais mecanismos de liberação de DON ao longo da coluna de água (STEINBERG; SABA, 2008; SABA; STEINBERG; BRONK, 2011; TURNER, 2015; DE CORTE et al., 2023). Ademais, as concentrações de $\text{DON} > 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ observadas ao longo de toda a coluna de água em 54°S pode sugerir que o zooplâncton pode ser um agente ativo para o transporte vertical de DON (STEINBERG; GOLDTHWAIT; HANSELL, 2002).

A sazonalidade foi outro fator controlador das distribuições da DOM. As altas concentrações de DOC e DON durante a primavera austral confirmaram a importância dessa estação do ano para a produção e acúmulo da matéria orgânica na zona eufótica, devido à disponibilidade de luz e nutrientes para o fitoplâncton (BATHMANN et al., 1997) com subsequente atividade secundária do zooplâncton (CARLSON et al., 1998) e produção de matéria orgânica biodisponível para a comunidade microbiana (SIGNORI et al., 2018; DE CORTE et al., 2023). Em contraste, o inverno e o verão não tiveram diferenças nas concentrações de DOC e DON, sugerindo que, durante as duas estações do ano, há baixa produção de matéria orgânica, especialmente, o DON (WILLIAMS, 1995). Durante o inverno, a mistura conectiva é responsável por homogeneizar a coluna de água, mantendo as concentrações de DOM baixas (CARLSON, 2002). Devido as fontes escassas de alimentos, as áreas de gelo marginais são as principais fontes de matéria orgânica para o krill antártico (*Euphausia superba*; MEYER et al., 2017). Já no verão, é provável que a maior parte da

matéria orgânica lábil, produzida durante a primavera, tenha sido regenerada, sobrando a DOM recalcitrante (GUO; SANTSCHI; WARNKEN, 1995; WILLIAMS, 1995; AVELINA et al., 2020; HACH et al., 2020).

Em suma, nossos resultados indicaram que as distribuições de DOC e DON podem ser relacionadas, assim como outros parâmetros biogeoquímicos, as áreas com os maiores suprimentos de ferro, no setor ocidental Atlântico Austral, devido à alta intensidade da atividade biológica para a formação de matéria orgânica, bem como as altas concentrações de clorofila *a* observadas nesse estudo. A estratificação da coluna d'água pareceu ser mais eficiente para o acúmulo de DOC do que o DON, especialmente em direção as baixas latitudes. Já a exportação vertical da DOM, pode ocorrer tanto pela exportação de partículas quanto pelos processos de subducção de massas de água do sistema da ACC. Por fim, a primavera se confirmou como a estação do ano mais importante para produção de DOM, especialmente o DON.

4.5.3 Fontes e destinos da DOM no setor Atlântico do oceano Austral

A razão DOC:DON mediana para o setor Atlântico do oceano Austral foi de 12,7. Apesar desse valor ser significativamente mais alto do que a relação C:N de Redfield para a produção do plâncton marinho (6,6; REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963), corroboram com as razões DOC:DON observadas ao longo do setor australiano do oceano Austral, variando entre 10 e 16 (OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999). Nos campos de gelo ao redor da Antártica, Thomas et al. (2001) observaram uma razão DOC:DON média de 11, valor semelhante ao observado em outras bacias oceânicas do planeta (WILLIAMS, 1995; BIF et al., 2022). Por tanto, há um consenso na literatura de que a composição da DOM se desvia da relação C:N de Redfield, tanto no oceano superior quanto o oceano profundo, onde dominam as frações de DOM tipicamente recalcitrantes (WILLIAMS, 1995; KÄHLER; KOEVE, 2001). O valor elevado da razão DOC:DON pode ser associada a uma matéria orgânica rica em carbono ou pobre em nitrogênio (WILLIAMS, 1995; OGAWA; FUKUDA; KOIKE, 1999; OGAWA et al., 2001; OGAWA; TANOUE, 2003).

A DOM rica em carbono pode ser formada em um período após uma floração fitoplanctônica, devido a rápida ciclagem das frações nitrogenadas por microrganismos heterotróficos (WILLIAMS, 1995; HACH et al., 2020). De fato, os dados indicaram que as

concentrações de clorofila $a > 1,0 \text{ mg m}^{-3}$ estiveram associadas, principalmente, a concentrações de DOC $> 45 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, porém as concentrações de DON se mantiveram baixas. Nossos resultados também podem sugerir que o DOC e o DON disponíveis nas águas do setor Atlântico do oceano Austral podem ser de fontes distintas, pois, apesar do DOC e DON se correlacionarem positivamente, as correlações entre o DOC com os demais parâmetros físico-químicos eram sempre mais fortes do que as correlações com o DON. Dessa forma, podemos considerar o papel do zooplâncton para a produção de DON (STEINBERG; GOLDTHWAIT; HANSELL, 2002; STEINBERG; SABA, 2008). Por exemplo, Saba; Steinberg; Bronk (2011) descreveram que uma determinada espécie de copépodos pode liberar, proporcionalmente, mais DON do que DOC para a coluna d'água. Esses resultados destacam a importância de estudos que associem a abundância zooplânctônica e a produção de DON, especialmente ao redor da ilha Georgia do Sul, uma área chave para o desenvolvimento do zooplâncton no oceano Austral (WARD et al., 2002).

Os resultados também mostraram razões DOC:DON maiores que > 50 , associadas a valores de DOC tipicamente recalcitrantes, aproximadamente $44 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, e valores DON próximos ao limite de detecção, especialmente em altas latitudes e durante o inverno, provavelmente devido as altas concentrações de DIN que ocorrem nessas áreas (BERMAN; BRONK, 2003; LETSCHER et al., 2013). O domínio do bacterioplâncton especializado na remineralização do DON também pode um fator importante para o aumento das razões DOC:DON (LETSCHER et al., 2013).

A primavera foi o período de menor razão DOC:DON, no valor de 11,2 e que apresentou diferença estatística das condições de inverno e verão. Além disso, a plataforma da ilha Georgia do Sul, observada durante o cruzeiro *Island Impact 2* (2022), foi a região do setor Atlântico do oceano Austral que apresentou o maior suprimento de nitrogênio orgânico dissolvido, o que permitiu que a área fosse a única área com valor mediano da razão DOC:DON de 7,52, ou seja, valor mais próximo da proporção estequiométrica de Redfield para a produção primária planctônica de 6,625 (REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963). Esses resultados confirmam a importância da ilha Georgia do Sul para estudos sobre a biogeoquímica da DOM no oceano Austral.

4.6 Conclusão

Ao longo desta seção, nós revisitamos uma série de dados de repositórios internacionais e trouxemos dados inéditos de DOC e DON ao longo do setor Atlântico do oceano Austral entre 2004 e 2022, com o objetivo de avaliar os principais fatores controladores das distribuições desses dois parâmetros de forma integrada. Nossos resultados indicaram que as distribuições de DOC e DON, ao longo do setor Atlântico do oceano Austral, podem ser associadas, assim como os demais parâmetros biogeoquímicos, ao aporte de ferro do setor ocidental do Atlântico Austral. Além disso, o sistema da ACC funciona como o principal agente dos fluxos verticais da DOM, através do sistema de circulação meridional e da ventilação de massas de água, atuando como um dos principais fluxos de carbono do planeta.

A sazonalidade também regeu os processos de produção e degradação da DOM no Atlântico Austral. As maiores concentrações de DOC e DON confirmaram que a primavera é importante para a produção e acúmulo de DOM na zona eufótica, devido à disponibilidade de luz e nutrientes para o fitoplâncton. Também corroboramos estudos em outros setores do oceano Austral mostrando que a DOM se desvia da relação C:N de Redfield para a produção de plâncton (6,6). No entanto, a liberação de matéria orgânica rica em nitrogênio, especialmente pelo zooplâncton, pode contribuir para a diminuição da relação DOC:DON na primavera. Dessa forma, destacamos a importância da ilha Georgia do Sul para estudos futuros sobre a distribuição do DOC e DON, associados a atividade do fitoplâncton e do zooplâncton e seu papel para ligar os ciclos do carbono e de nutrientes.

5 EFEITOS DOS MODOS CLIMÁTICOS ENSO E SAM NA DISTRIBUIÇÃO SUPERFICIAL DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO OCEANO AUSTRAL

5.1 Introdução

Nas últimas décadas, o oceano Austral foi descrito como uma das regiões da Antártica mais sensíveis às mudanças climáticas globais (e.g.; FABRÉS et al., 2000; HUNEKE; HUH; SCHRÖEDER, 2016; KERR et al., 2018a), sendo os modos climáticos de larga escala *Southern Annular Mode* (SAM; MARSHALL, 2003b) e *El Niño – Southern Oscillation* (ENSO; TRENBERTH, 1997) conhecidos por estarem relacionados a essas mudanças no clima (TRENBERTH; HOAR, 1997; MARSHALL et al., 2006; CLEM; FOGT, 2013; CLEM et al., 2016). O SAM é definido como uma variabilidade da diferença de pressão atmosférica no nível médio do mar, entre as latitudes 40°S e 65°S, o que influencia a intensidade dos ventos do oeste (MARSHALL, 2003; MARSHALL et al., 2006). O ENSO, por sua vez, é caracterizado por flutuações em larga escala da pressão atmosférica e da temperatura da superfície do mar no Pacífico Equatorial, possuindo uma fase positiva (El Niño), uma fase neutra e uma fase negativa (La Niña; TRENBERTH, 1997). No oceano Austral, como efeito de teleconexão, é observado que, em anos de El Niño ocorre a intensificação do Giro de Weddell e a redução da intensidade da Corrente Circumpolar Antártica. Por outro lado, em períodos de La Niña ocorre o processo oposto (LOEB et al., 2009, 2010).

Além dos aspectos físicos, SAM e ENSO têm sido cada vez mais associados a mudanças nas propriedades biogeoquímicas e estruturas ecológicas do oceano Austral (LA et al., 2019; HENLEY et al., 2020). Por exemplo, no norte da Península Antártica (NPA), uma região com grande influência costeira, devido ao aporte de água de degelo, e caracterizada por receber diferentes níveis de intrusão da *modified Circumpolar Deep Water* (mCDW) e da *Dense Shelf Water* (DSW; RUIZ BARLETT et al., 2018; DAMINI et al., 2022), SAM e ENSO podem ser observados influenciando os fluxos de CO₂ e o sistema carbonato marinho (MONTEIRO; KERR; MACHADO, 2020; ORSELLI et al., 2022; SANTOS-ANDRADE et al., 2023) e a distribuição de macronutrientes inorgânicos dissolvidos (MONTEIRO et al., 2023). ENSO e SAM também impactam a comunidade fitoplanctônica (e.g.; MENDES et al., 2012; GONÇALVES-ARAUJO et al., 2015; COSTA et al., 2020, 2021; FERREIRA et al., 2020) e a ecologia de organismos marinhos como o krill antártico (*Euphausia superba*; LOEB

et al., 2009, 2010), chegando ao topo da teia trófica, com as baleias jubarte (*Megaptera novaeangliae*; SCHALL et al., 2021).

No estreito de Bransfield, área de complexa circulação no NPA (GARCÍA et al., 2002; SANGRÀ et al., 2011), Avelina et al. (2020) sugeriram de que o efeito combinado dos modos climáticos ENSO e SAM, nos anos de 2015 e 2016, podem ter induzido a variabilidade do carbono orgânico dissolvido (DOC). As diferentes intensidades de El Niño e SAM positivo, que ocorreram em cada ano de estudo, modificaram a estrutura física e biogeoquímica da coluna de água e, conseqüentemente, a distribuição do DOC (AVELINA et al., 2020). Apesar dos recentes avanços no conhecimento sobre a dinâmica do DOC no oceano Austral, limitações espaço-temporais de amostragem ainda são um desafio. Como forma de mitigar as lacunas sobre a distribuição superficial do DOC, Romera-Castillo; Letscher; Hansell (2016) demonstraram, ao longo do oceano Atlântico, que é possível estimar concentrações de DOC a partir da correlação causal entre a taxa de produção líquida de DOC e o consumo de nitrato novo. O nitrato é introduzido na zona eufótica durante a mistura convectiva de inverno e em áreas de frentes oceânicas e, então, é utilizado durante a produção primária, para formar biomassa fitoplanctônica (VOSS et al., 2013; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016).

A identificação das áreas oceânicas que atuam como fontes ou sumidouros de DOC têm grande relevância para o entendimento do clima global (ROMERA-CASTILLO et al., 2019). Modelos climáticos e hipóteses científicas sugerem, por exemplo, que no passado geológico do planeta pode ter havido grandes eventos climáticos de aquecimento, impulsionados pela alta remineralização do DOC lábil em dióxido de carbono (CO₂), enquanto os eventos de glaciação podem ter sido induzidos pelo rápido sequestro de CO₂ como DOC recalcitrante, resistente à degradação microbiana (PELTIER et al., 2007; SEXTON et al., 2011). Nos atuais e sem precedentes cenários de mudanças climáticas globais (MASSON-DELMOTTE et al., 2021), os processos de produção, distribuição e degradação do DOC podem ser sensivelmente afetados por uma série de estressores climáticos, impulsionados pelo aquecimento global e o aumento das emissões de CO₂ atmosférico (LØNBORG et al., 2020).

Portanto, para aprofundar o entendimento sobre os efeitos dos modos climáticos SAM e ENSO na variabilidade interanual do DOC, nós apresentamos nesse estudo uma análise da distribuição de DOC no NPA e no setor Atlântico do oceano Austral, utilizando um conjunto de dados observacionais coletados entre os anos de 1992 e 2022 e uma reconstrução das concentrações superficiais de DOC através da correlação entre a produção líquida de DOC e

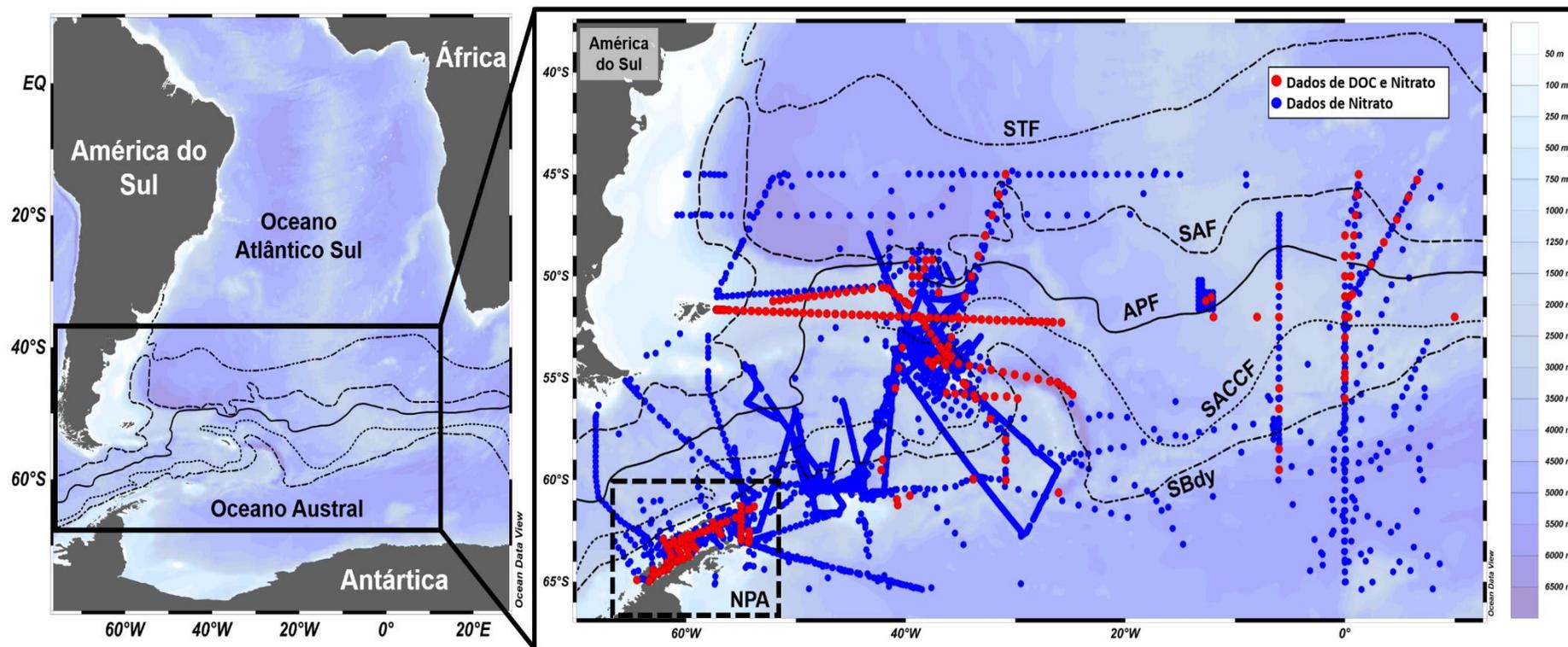
os déficits de nitrato (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016), considerando o conjunto de dados de nitrato coletados entre 1972 e 2022.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Área de estudo e estratégia de amostragem

A área de estudo está localizada entre as latitudes 44°S e 67°S e longitudes 11°E e 70°W (Figura 14). No setor Atlântico do oceano Austral, as estações oceanográficas estavam distribuídas ao longo da na Frente Subantártica (SAF), da Frente Polar Antártica (APF), da Frente Sul da ACC (SACCF) e da Frente de Limite Sul da ACC (SBdy; ORSI; WHITWORTH III; NOWLIN, 1995; WARD et al., 2002; MEREDITH, 2003). No norte da Península Antártica, as estações oceanográficas estavam distribuídas ao longo da Passagem de Drake, no mar de Bellingshausen, nos estreitos de Gerlache Bransfield e nos mares de Scotia e Weddell. Os dados foram coletados na camada superficial da coluna de água (até 25 m de profundidade) em diferentes meses, entre os anos de 1972 e 2022. Os dados hidrográficos (i.e.; temperatura potencial e salinidade), DOC e nitrato incluíram a revisão dos conjuntos de dados disponíveis no banco de dados GLODAPv2.2023, no banco de dados do *British Antarctic Survey*, no *DOM Compilation v2.2021* (HANSELL et al., 2021), bem como um conjunto de dados do Grupo Brasileiro de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL) e do *Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research* (AWI).

Figura 14 – Mapa com a distribuição dos pontos de amostragem no norte da Península Antártica (NPA) e no setor Atlântico do Oceano Austral.



Legenda: Os pontos em vermelho correspondem às análises simultâneas de amostras de carbono orgânico dissolvido (DOC) e de nitrato, entre 1992 e 2022. Os pontos em azul correspondem às coletas de nitrato, entre 1972 e 2022. As linhas correspondem, respectivamente de norte para sul: a Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), a Frente Sul da ACC (SACCF) e a Frente de Limite Sul (SB). A área do retângulo tracejado corresponde ao NPA. A escala da batimetria é plotada à direita.

Fonte: A autora 2024.

5.2.2 Conjunto de dados de DOC

As amostras de água para a determinação de DOC foram coletadas, na área de estudo, entre os anos de 1992 e 2022 (Tabela 7). Os métodos de amostragem e análises das concentrações de DOC, durante o cruzeiro ANTX/6 de 1992, estão disponíveis em Rommets et al. (1997). As coletas do cruzeiro FRUELA 1995, estão disponíveis em Doval et al. (2002). Os métodos de amostragem e análises das concentrações de DOC, durante os cruzeiros *Good Hope* (2004), e as seções “*US Global Ocean Carbon and Repeat Hydrography*” A13.5 (2010) e A16S (2005 e 2014) estão disponíveis em trabalhos como Romera-Castillo et al. (2016). Já a amostragem e as análises de DOC realizadas durante os cruzeiros oceanográficos do projeto NAUTILUS, entre 2015 e 2019, realizados sob a égide do GOAL, seguiram os mesmos métodos já descritos em da Cunha et al. (2018) e Avelina et al. (2020). Os dados de DOC do GOAL estão disponíveis no banco de dados PANGAEA (<https://doi.org/10.1594/PANGAEA.971679>; AVELINA et al., 2024b). Nós também utilizamos dados coletados nos cruzeiros oceanográficos “*Eddy Pump*” (2012), PS81 (2013) e “*Island Impact*” (2022), realizados sob a égide do AWI e descritos na seção 4 do presente documento.

Tabela 7 – Lista dos cruzeiros oceanográficos onde ocorreram coletas simultâneas de amostras para análises de carbono orgânico dissolvido (DOC) e de nitrato, com as respectivas fontes dos dados, mês e ano de coleta.

Cruzeiro Oceanográfico	Fonte dos Dados	Mês	Ano
ANTX/6	GLODAPv2.2023.odv	Outubro, Novembro	1992
FRUELA 1995	Hansell et al. (2021)	Dezembro	1995
<i>Good Hope</i>	Hansell et al. (2021)	Novembro	2004
CLIVAR A16S	Hansell et al. (2021)	Janeiro	2005
CLIVAR A13.5	Hansell et al. (2021)	Março	2010
<i>EddyPump</i>	AWI	Janeiro, Fevereiro, Março	2012
PS81	AWI	Agosto, Setembro, Outubro	2013

Cruzeiro Oceanográfico	Fonte dos Dados	Mês	Ano
CLIVAR A16S	Hansell et al. (2021)	Janeiro	2014
NAUTILUS I	Avelina et al. (2024b)	Fevereiro	2015
NAUTILUS II	Avelina et al. (2024b)	Fevereiro	2016
NAUTILUS III	Avelina et al. (2024b)	Fevereiro	2017
NAUTILUS IV	Avelina et al. (2024b)	Fevereiro	2018
NAUTILUS V	Avelina et al. (2024b)	Janeiro	2019
<i>Island Impact</i>	AWI	Outubro, Novembro, Dezembro	2022

Fonte: A autora, 2024.

5.2.3 Conjunto de dados de nitrato

Durante a realização de todos os cruzeiros oceanográficos citados na Tabela 7, também foram coletadas amostras para a determinação de nitrato. Para o período entre 1972 e 2022, onde não há dados de DOC disponíveis para o NAP e para o setor Atlântico do Oceano austral, as concentrações de DOC na camada superficial da coluna d'água foram estimadas a partir da correlação entre a taxa de produção líquida de DOC e o consumo de nitrato novo durante a produção primária (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016).

Para a realização das estimativas, foram utilizados os dados de nitrato disponíveis no GLODAPv2.2023, coletados entre os anos de 1972 e 2019 (Tabela 8). No banco de dados do *British Antarctic Survey* (BAS), utilizamos o conjunto de dados de macronutrientes inorgânicos dissolvidos, disponíveis para o período entre 1981 e 2009 (WHITEHOUSE et al., 2022; Tabela 8). Nós também utilizamos o conjunto de dados de macronutrientes inorgânicos dissolvidos para o NPA (MONTEIRO et al., 2023; Tabela 8) o qual contempla o conjunto de dados do Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL), coletados entre 2003 e 2019, Carina (1995 e 1996) e CLIVAR A21-33LG (2006 e 2009). De maneira geral, as amostras de nitrato foram determinadas a bordo ou foram congeladas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a respectiva análise laboratorial. Dentre os métodos de análises estão a colorimetria e a espectrofotométrica. De

maneira geral, as análises de nitrato tiveram precisão menor que 3% e limite de detecção de em torno de $0,11 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Tabela 8 – Lista dos cruzeiros oceanográficos onde ocorreram coletas de amostras para análise de nitrato, com as respectivas fontes dos dados, mês e ano de coleta.

Cruzeiro Oceanográfico	Fonte dos Dados	Mês	Ano
GEOSECS ATL	GLODAPv2.2023.odv	Dezembro, Janeiro	1972/1973
JB3	Whitehouse et al. (2022)	Dezembro, Janeiro, Fevereiro	1981/1982
JB4	Whitehouse et al. (2022)	Julho, Agosto, Setembro	1983
AJAX	GLODAPv2.2023.odv	Outubro, Janeiro, Fevereiro	1983/1984
MARATHON-7	GLODAPv2.2023.odv	Outubro	1984
JB5	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro	1985
JB6	Whitehouse et al. (2022)	Dezembro, Janeiro	1985/1986
ANT-V/2	GLODAPv2.2023.odv	Julho, Agosto, Setembro	1986
JB8	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro, Março	1988
316N19871123	GLODAPv2.2023.odv	Dezembro, Fevereiro	1988/1989
SWEDARP 88/89	GLODAPv2.2023.odv	Março	1989
06AQANTVIII_2	GLODAPv2.2023.odv	Setembro, Outubro	1989
JB10	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro	1990
06MT11_5, WOCE A21/A12	GLODAPv2.2023.odv	Janeiro, Fevereiro	1990
06AQANTIX_2	GLODAPv2.2023.odv	Novembro, Dezembro	1990
06AQANTX_4, ANTX/4	GLODAPv2.2023.odv	Junho, Julho	1992
06ANTX_6, ANTX/6	GLODAPv2.2023.odv	Outubro, Novembro	1992
JR2	Whitehouse et al. (2022)	Novembro, Dezembro	1992
06AQANTX_7, ANTX/7	GLODAPv2.2023.odv	Dezembro, Janeiro	1992/1993
A11_1992, 74DI199_1	GLODAPv2.2023.odv	Dezembro, Janeiro	1992/1993

Cruzeiro Oceanográfico	Fonte dos Dados	Mês	Ano
WOCE A17N, 3230CITHER2_1-2	GLODAPv2.2023.odv	Janeiro	1994
JR6	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro	1994
WOCE A14/A13, 35A3CITHER3_3	GLODAPv2.2023.odv	Fevereiro	1995
CARINA	Monteiro et al. (2023)	Dezembro, Janeiro	1995/1996
FRUELA-96	GLODAPv2.2023.odv	Janeiro	1996
JR11	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro	1996
06AQANTXIII_4, ANTXIII/4	GLODAPv2.2023.odv	Abril, Maio	1996
JR17	Whitehouse et al. (2022)	Dezembro, Janeiro	1996/1997
JR25	Whitehouse et al. (2022)	Outubro, Novembro	1997
JR28	Whitehouse et al. (2022)	Fevereiro	1998
06AQANTXV_4, WOCE SR04E	GLODAPv2.2023.odv	Abril	1998
JR38	Whitehouse et al. (2022)	Dezembro, Janeiro	1998/1999
JR40, ALBATROSS, A23	GLODAPv2.2023.odv	Março, Abril	1999
JR57	Whitehouse et al. (2022)	Dezembro, Janeiro	2000/2001
JR70	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro	2002
CLIVAR A12/SR4, ANTXX_2	GLODAPv2.2023.odv	Novembro, Dezembro	2002
JR82	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro	2003
GOAL_I	Monteiro et al. (2023)	Janeiro, Fevereiro	2003
JR116	Whitehouse et al. (2022)	Dezembro, Janeiro	2004/2005
GOAL_II	Monteiro et al. (2023)	Janeiro	2004
GOAL_III	Monteiro et al. (2023)	Janeiro, Fevereiro	2005
CLIVAR A12/SR4, ANT_XXII/3	GLODAPv2.2023.odv	Janeiro, Fevereiro, Março, Abril	2005
CLIVAR_A21_33LG_2006 _LMG	Monteiro et al. (2023)	Março	2006

Cruzeiro Oceanográfico	Fonte dos Dados	Mês	Ano
CLIVAR A12, ANT-XXIII_7	GLODAPv2.2023.odv	Setembro, Outubro	2006
JR161	Whitehouse et al. (2022)	Outubro, Novembro	2006
JR177	Whitehouse et al. (2022)	Janeiro, Fevereiro	2008
CLIVAR A12, ANT-XXIV_3	GLODAPv2.2023.odv	Fevereiro, Março, Abril	2008
CLIVAR A12, BONUS GOODHOPE 2008, LEG 1; MD166	GLODAPv2.2023.odv	Março	2008
CLIVAR A12, JC30; ANDREX-1	GLODAPv2.2023.odv	Janeiro	2009
CLIVAR_A21_740H_2009_JC	Monteiro et al. (2023)	Fevereiro	2009
CLIVAR_A21_2009 (SR1, SR1B), JC031	GLODAPv2.2023.odv	Fevereiro	2009
JR200	Whitehouse et al. (2022)	Março, Abril	2009
CLIVAR_A21_33LG_2009_LMG	Monteiro et al. (2023)	Setembro	2009
CLIVAR A12/A21, MOC2AUSTRAL2010	GLODAPv2.2023.odv	Fevereiro	2010
CLIVAR A12, JR239; ANDREX-2	GLODAPv2.2023.odv	Março, Abril	2010
CLIVAR A12, ANT_XXVII_2	GLODAPv2.2023.odv	Dezembro, Janeiro	2010/2011
POLARCANION_I	Monteiro et al. (2023)	Fevereiro, Março	2011
POLARCANION_II	Monteiro et al. (2023)	Fevereiro, Março	2013
CLIVAR A17_2013, FICARAM-XV	GLODAPv2.2023.odv	Março	2013
PS89; ANT-XXX/2	GLODAPv2.2023.odv	Dezembro, Janeiro	2014/2015
POLARCANION_III	Monteiro et al. (2023)	Fevereiro	2014
JR15003	GLODAPv2.2023.odv	Janeiro	2016
GO-SHIP SR01B	GLODAPv2.2023.odv	Novembro	2018
FICARAM_XIX, A17	GLODAPv2.2023.odv	Abril	2019

Fonte: A autora, 2024.

5.2.4 Reconstrução das concentrações de DOC

Antes de iniciar a reconstrução das concentrações de DOC (doravante DOC calculado; DOC_c), nós verificamos que o DOC medido (DOC_m) teve correlação inversa e significativa com o nitrato (teste de Spearman = -0,14 e p-valor < 0,05), cumprindo a premissa inicial para calcular o DOC_c (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016). Nos anos em houve coleta de dados de DOC (i.e., entre 1992 e 2022), nós estimamos o excesso de DOC ($\Delta DOC; \mu\text{mol kg}^{-1}$) devido a produção primária na camada superficial da coluna de água:

$$\Delta DOC = DOC_m - DOC_f \quad (7)$$

onde, DOC_m ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) é a concentração de DOC medida na superfície. DOC_f ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) correspondeu à concentração DOC nas águas profundas do oceano Austral. Aqui consideramos $DOC_f = 44,94 \mu\text{mol kg}^{-1}$, uma vez que as águas fontes do oceano Austral são descritas na literatura com concentrações variando entre 44 e 45 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016).

O déficit de nitrato ($\Delta NO_3^-; \mu\text{mol kg}^{-1}$) devido à produção primária na camada superficial da coluna de água foi definido através da equação:

$$\Delta NO_3^- = NO_3^-_f - NO_3^-_m \quad (8)$$

Para a realização do cálculo do ΔNO_3^- foi considerada uma concentração de nitrato para a água fonte ($NO_3^-_f$) de 35,38 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, uma vez que esse valor teve a maior aplicabilidade para a área de estudo, considerando os resultados do *RMSE*. O $NO_3^-_m$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) corresponde à concentração de nitrato medido na superfície.

O déficit de nitrato foi, então, convertido em unidades de carbono:

$$NCP = \Delta NO_3^- \times 6,625 \quad (9)$$

onde, a NCP ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) é a produção primária líquida, indicando que a produção autotrófica líquida excedeu os processos heterotróficos líquidos (HANSELL; CARLSON, 1998a) e $6,625$ é a razão molar de média de carbono e nitrogênio para o plâncton marinho 106C:16N (REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963)

Considerando apenas os anos em que houve coletas simultâneas de DOC e nitrato, nós calculamos a razão líquida da produção de DOC ($NDPr$), a partir da equação:

$$NDPr = \frac{\Delta DOC}{NCP} \quad (10)$$

Baseado nos valores de $NDPr$ encontrados, nós definimos 0,082 como o valor de $NDPr$ com maior aplicabilidade para a área de estudo, considerando os resultados do $RMSE$. Nós também estimamos as concentrações de DOC (DOC_c ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tanto para os anos em que houve coleta de dados de DOC quanto para o período em que houve apenas coleta de dados de nitrato (i.e., de 1972 a 2022) utilizando a equação:

$$DOC_c = DOC_f + (NDPr_{m\u00e9dia} \times NCP) \quad (11)$$

A fim de checar a aplicabilidade do modelo, um teste de sensibilidade foi realizado para garantir o menor erro entre os valores de DOC_{medido} e $DOC_{calculado}$, a partir da raiz quadrada média dos erros ($RMSE$).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (DOC_{m_i} - DOC_{c_i})^2} \quad (12)$$

onde, n é o número de amostras.

5.2.5 Abordagem da distribuição temporal e climática do DOC

Para avaliar os possíveis efeitos dos modos climáticos na variabilidade do DOC, foram considerados os índices SAM e ENSO, respectivamente, dos 4 e 6 meses que antecederam as coletas de dados oceanográficos. Esses intervalos de tempo foram escolhidos considerando estudos anteriores que avaliaram os efeitos dos modos climáticos sobre as condições climáticas e oceanográficas no oceano Austral (e.g.; JULLION et al., 2010; DOTTO et al., 2016; DAMINI et al., 2022).

Os índices mensais do SAM foram baixados do site *British Antarctic Survey* (<http://www.nercbas.ac.uk/icd/gjma/sam.html>). O índice SAM consiste em diferenças entre médias zonais mensais normalizadas de observações de pressão ao nível do mar, entre 40°S e 65°S (MARSHALL, 2003). Períodos de SAM negativo (SAM-) apresentaram índices < 0,0 e períodos de SAM positivo (SAM+) apresentaram índices > 0,0 (MARSHALL, 2003).

Os eventos de ENSO foram identificados através da análise do índice *Bivariate ENSO Timeseries* (BEST; Smith and Sardeshmukh, 2000), disponível no NOAA – *Physical Sciences Laboratory* (<https://psl.noaa.gov/enso/dashboard.html>). O índice BEST corresponde à combinação normalizada dos componentes atmosféricos e oceânicos do fenômeno ENSO (SMITH; SARDESHMUKH, 2000). Enquanto a componente atmosférica é definida pelo Índice de Oscilação Sul (SOI), o componente oceânico é definido pelas anomalias de temperatura da superfície do mar na região Niño 3.4 (ou seja, 5°N - 5°S e 120°W - 170°W (SMITH; SARDESHMUKH, 2000). Os períodos de ENSO negativo (ENSO-) apresentaram índices < -0,5, períodos de ENSO neutro (ENSON) tiveram índices entre -0,5 e 0,5 e períodos de ENSO positivo (ENSO+) apresentaram índices > 0,5 (TRENBERTH, 1997).

Ao longo do período estudado, 59% das amostras de DOC_m e 63% das amostras de nitrato (que deram origem ao DOC_c) foram coletadas em períodos influenciados por SAM-, enquanto 41% das amostras de DOC_m e 37% das amostras de nitrato foram coletadas em períodos sob a influência de SAM+. Considerando os efeitos do ENSO, 46% das amostras de DOC_m foram coletadas em períodos sob a influência do ENSO-, 22% durante o ENSON e 32% sob a influência do ENSO+. Por outro lado, 19% das amostras de nitrato foram coletadas em períodos de ENSO-, 44% durante o ENSON e 37% durante o ENSO+.

5.2.6 Análises estatísticas

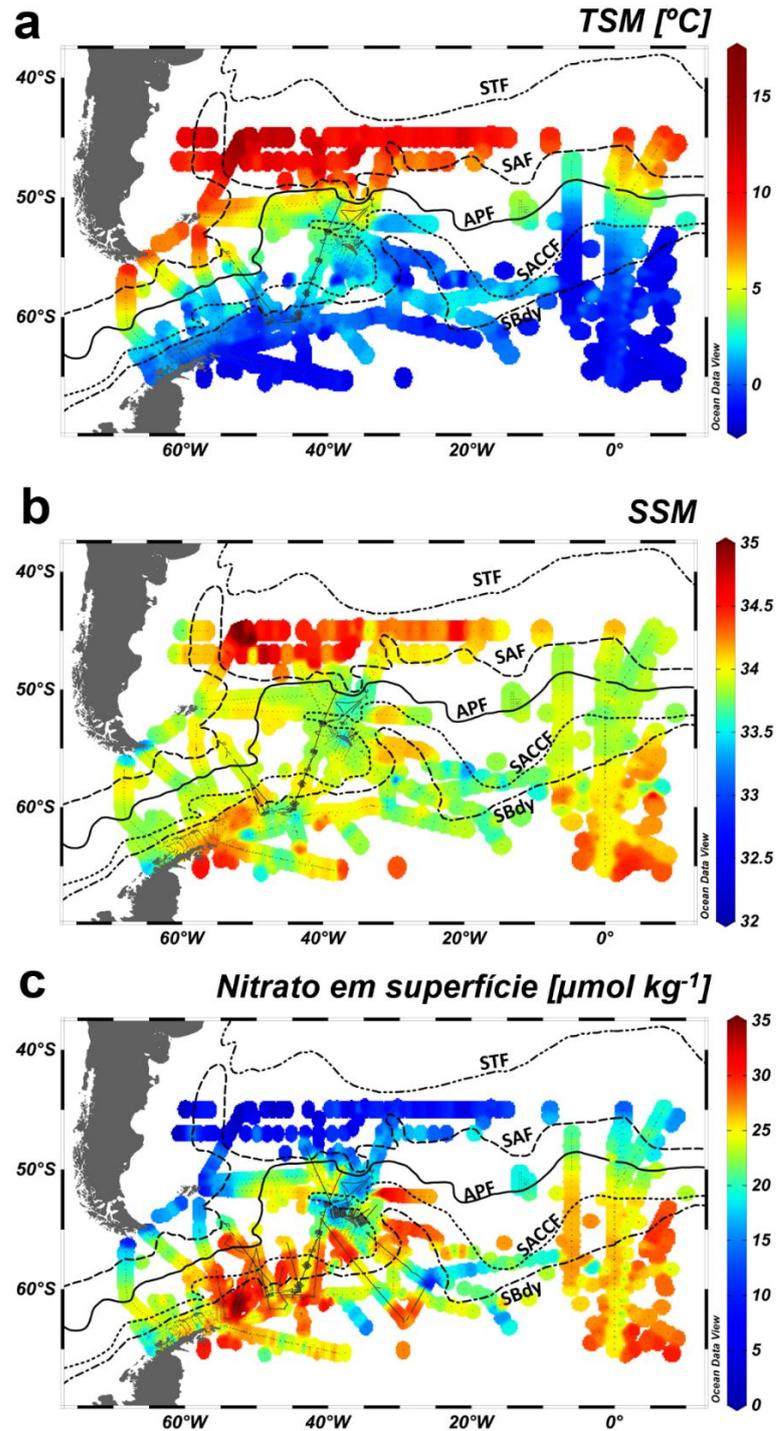
As análises estatísticas foram realizadas usando os softwares JAMOV[©] versão 2.4.14 de 2023. As concentrações de DOC_m e DOC_c foram avaliadas pelo teste não paramétrico de correlação de postos de Spearman, baseado na avaliação do coeficiente de correlação (rS). O teste não paramétrico de Mann-Whitney (Teste-U) foi utilizado para comparar as distribuições dos parâmetros físico-químicos durante as fases de SAM positivo e negativo e o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (Teste-H) foi utilizado para comparar, as distribuições dos parâmetros físico-químicos durante as fases de ENSO-, ENSOn e ENSO+. O teste post hoc não paramétrico *Dwass-Steel-Critchlow-Fligner* (Teste-DSCF) também foi aplicado para avaliar diferenças específicas entre as fases de ENSO.

5.3 **Resultados**

5.3.1 Condições hidrográficas e distribuição de nitrato

Entre 1972 e 2022, os valores medianos de TSM, SSM e as concentrações de nitrato ao longo da área de estudo foram de, respectivamente, 2,4 °C, 33,8 e 23,2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. A TSM seguiu o gradiente latitudinal, com temperaturas mínimas em altas latitudes e aumentando em direção ao Equador (Figura 15a). Temperaturas > 5,0 °C ocorreram principalmente ao norte da APF. A SSM foi mais alta (> 34) ao sul da SACCF e ao norte da SAF (Figura 15b). Próximo à APF, as salinidades oscilaram entre 33,8 e 34. Os mínimos de SSM (< 33,5) ocorreram próximo ao sul da América do Sul, ao sul do estreito de Gerlache, no NPA, ao redor da ilha Georgia do Sul e em alguns pontos ao sul da SACCF. As concentrações superficiais de nitrato (Figura 15c) foram mínimas (< 15 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) especialmente ao norte da SAF e no setor noroeste da ilha Georgia do Sul. Por outro lado, concentrações de nitrato > 25 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram ao sul da SACCF, entre o setor ocidental do mar de Weddell e o mar de Scotia, e na região do Meridiano de Greenwich.

Figura 15 – Compósitos da temperatura (TSM), salinidade (SSM) e nitrato na superfície do mar, entre o norte da Península Antártica e o setor Atlântico do oceano Austral.



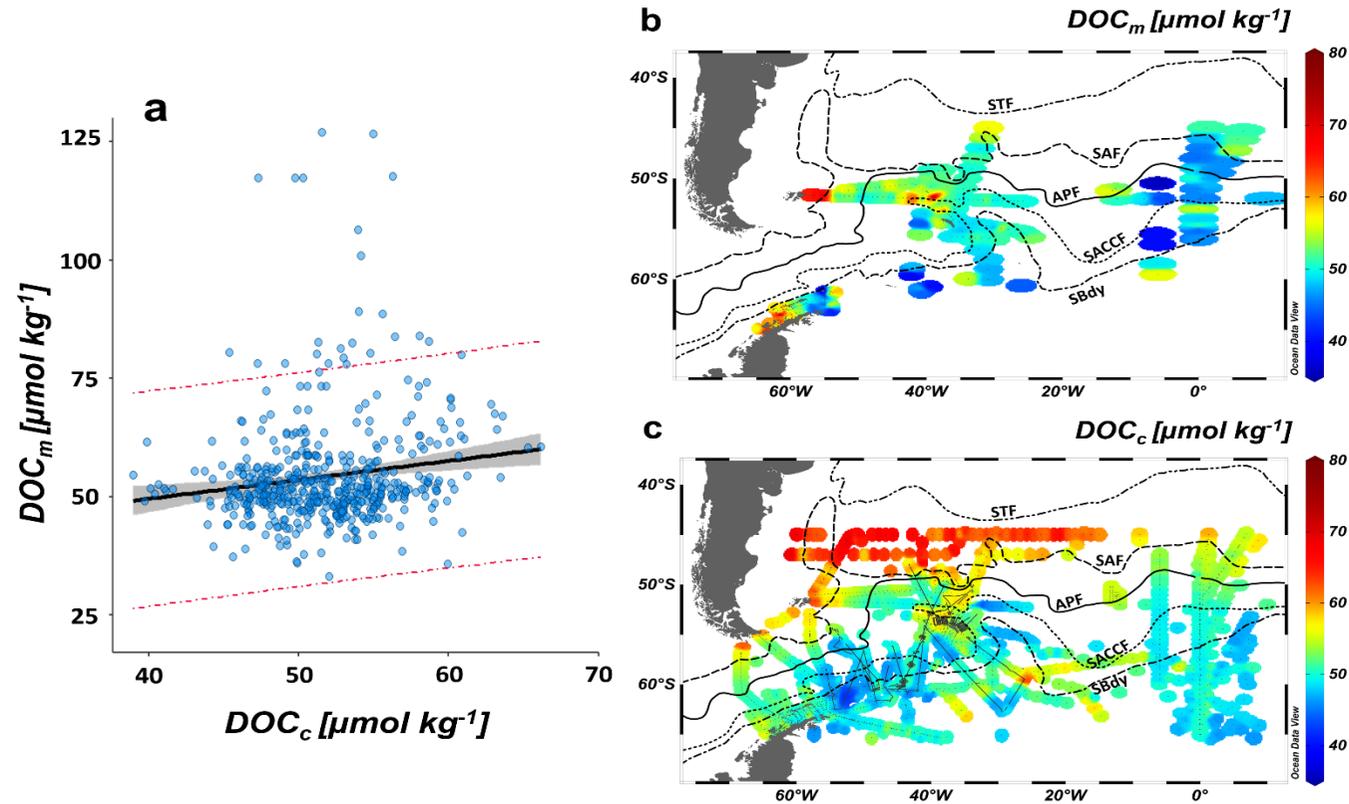
Legenda: O compósito foi criado considerando os dados de (a) TSM ($^{\circ}\text{C}$), (b) SSM e (c) nitrato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) entre 1972 e 2022. As linhas correspondem, respectivamente, a Frente Subtropical (STF), Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e ao Limite Sul da ACC (SBdy). Os pontos pretos indicam a localização das estações oceanográficas.

Fonte: A autora 2024.

5.3.2 Distribuições medidas e calculadas de carbono orgânico dissolvido

Entre 1992 e 2022, as concentrações superficiais de DOC_m , oscilaram entre 33,1 e 127 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, com uma concentração mediana de 51,4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. As concentrações de DOC_c , estimadas para o período entre 1972 e 2022, variaram entre 35,1 e 70,1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ com concentração mediana de 51,7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. O modelo gerou um RMSE de 10,4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, havendo uma correlação positiva e significativa entre o DOC_m e DOC_c (teste de Spearman = 0,14). Entretanto, as concentrações de $DOC_m > 70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ estiveram fora do intervalo de predição do modelo (Figura 16a). A distribuição superficial de DOC_m (Figura 16b) mostrou que as concentrações $> 50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram na porção ocidental do norte da península Antártica e na porção ocidental do setor Atlântico do oceano Austral. Baixas concentrações $DOC_m (< 50 \mu\text{mol kg}^{-1})$ foram observadas principalmente na superfície da bacia oriental do Estreito de Bransfield, ao sul da SBdy e ao longo do Meridiano de Greenwich. A distribuição superficial do DOC_c (Figura 16c) mostrou concentrações $> 50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ especialmente ao norte da SAF, ao redor na ilha Georgia do Sul e ao norte da SACCF, próximo ao Meridiano de Greenwich. Também ocorreu uma faixa de distribuição de DOC_c com concentrações entre 50 e 60 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ao sul da SACCF, entre 7°W e 30°W (Figura 16c). Houve uma tendência de concentrações de DOC_c mais altas na porção ocidental do NPA e mais baixas em direção à porção oriental (Figura 16c), entretanto, esse gradiente foi mais suave em comparação à distribuição de DOC_m (Figura 16b). Concentrações de $DOC_c < 50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ocorreram, principalmente, ao sul da SACCF, sendo os valores mínimos superficiais observados no mar de Scotia (Figura 16c).

Figura 16 – (a) Gráfico de dispersão das concentrações de carbono orgânico dissolvido medido (DOC_m) versus carbono orgânico dissolvido calculado (DOC_c) e compósitos das distribuições superficiais de (b) DOC_m e (c) DOC_c ao longo do norte da Península Antártica e setor Atlântico do oceano Austral.

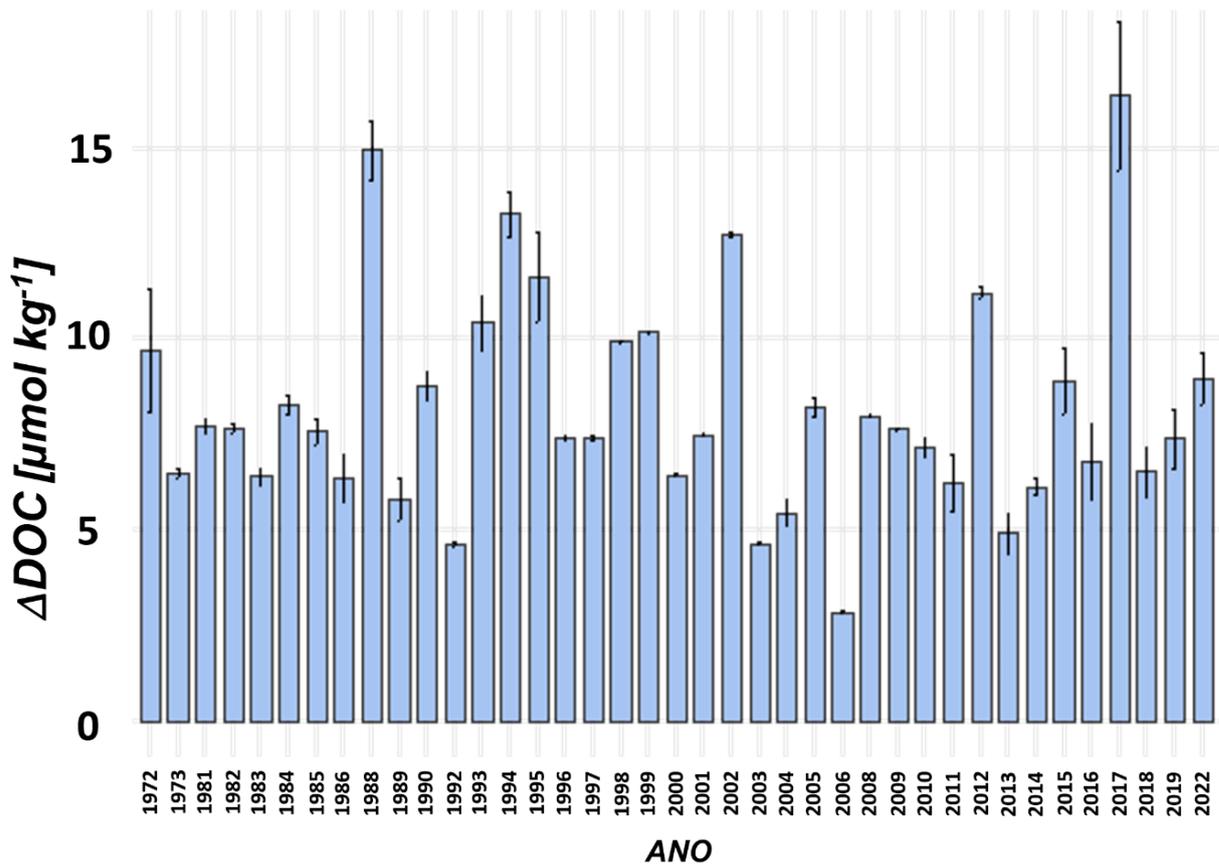


Legenda: (a) O eixo x corresponde ao DOC_c ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e o eixo y ao DOC_m ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). A linha preta corresponde à linha de regressão, a área sombreada preta ao intervalo de confiança de 95% e as linhas vermelhas tracejadas correspondem ao intervalo de predição. Os compósitos foram criados considerando os dados de (b) DOC_m ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) entre 1992 e 2022 e (c) DOC_c ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) entre 1972 e 2022. As linhas correspondem, a Frente Subtropical (STF), Frente Subantártica (SAF), a Frente Polar Antártica (APF), à Frente Sul da Corrente Circumpolar Antártica (SACCF) e ao Limite Sul da ACC (SBdy).

Fonte: A autora 2024.

Combinando os dados de os dados de DOC_m e DOC_c ficou evidenciado que entre 1972 e 2022, a média do DOC produzido em excesso na superfície (ΔDOC), em comparação as concentrações de DOC de águas profundas ($44 \mu\text{mol kg}^{-1}$; HANSELL et al., 2009), se manteve, na maior parte das observações, abaixo de $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Figura 17). Entretanto, os anos de 1988, 1993, 1994, 1995, 2002, 2012 e 2017 tiveram um $\Delta DOC > 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$. As menores produções de DOC em excesso, $< 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$, ocorreram em 1992, 2004 e 2006 (Figura 17).

Figura 17 – Gráfico de barras com os valores médios de carbono orgânico dissolvido produzido em excesso (ΔDOC) entre 1972 e 2022.



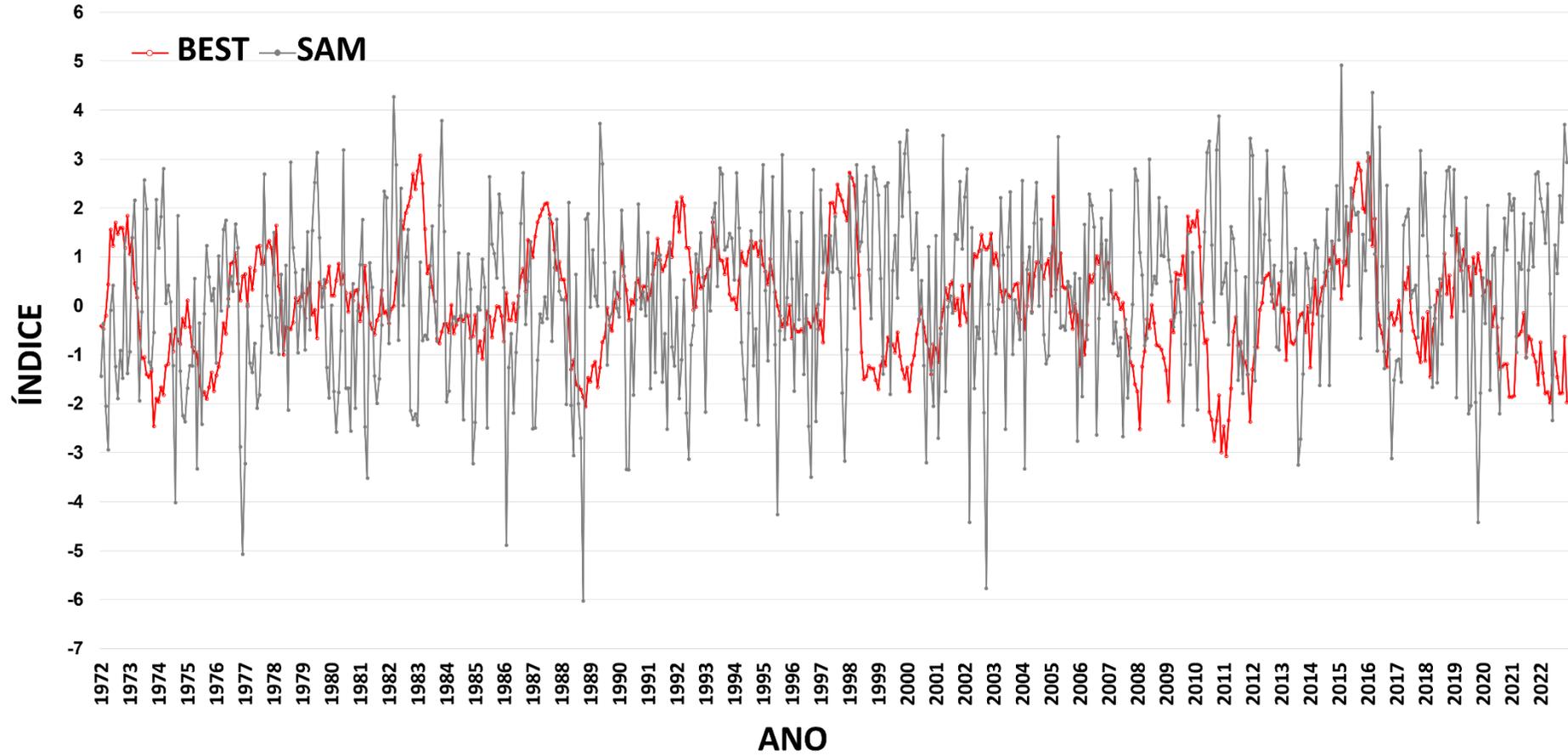
Legenda: O eixo x corresponde ao ano e o eixo y ao ΔDOC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). As barras pretas mostram o desvio padrão.

Fonte: A autora 2024.

5.3.3 Efeitos do ENSO e SAM nas condições hidrográficas da água do mar

Entre 1972 e 2022, o índice BEST para o modo climático ENSO oscilou entre $-3,07$ e $3,08$ enquanto o índice SAM variou entre $-6,03$ e $4,92$ (Figura 18). Os índices ENSO e SAM tiveram correlação significativa e inversa entre si (Teste de Spearman; p -valor $< 0,05$). Em períodos de ENSO $-$, houve o maior valor mediano de TSM ($3,12$ °C) e o menor valor mediano de nitrato superficial ($20,5$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Já o valor mediano da SSM foi o mesmo para os períodos de ENSO $+$ e ENSOn ($33,8$). Durante a fase neutra, os valores medianos da TSM e do nitrato superficial foram de $2,31$ °C e $22,2$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. Em períodos de ENSO $+$, houve o menor valor mediano de TSM ($1,21$ °C) e os maiores valores medianos de SSM ($33,9$) e nitrato superficial ($27,1$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Houve diferenças estatísticas durante todas as fases de ENSO para todos os parâmetros avaliados (Teste-H; p -valor $< 0,05$). Durante as fases de SAM $+$, os valores medianos de TSM, SSM e nitrato na superfície do mar foram, respectivamente $2,36$ °C, $33,8$ e $23,9$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Durante as fases de SAM $-$ os valores medianos de TSM, SSM e nitrato na superfície do mar foram, respectivamente, $2,34$ °C, $33,9$ e $20,9$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Todos os parâmetros apresentaram diferenças estatísticas nas distribuições entre as fases de SAM $+$ e SAM $-$ (Teste-U; p -valor $< 0,05$).

Figura 18 – Série temporal dos índices *Bivariate ENSO Timeseries* (BEST) e dos índices do Modo Anular Sul (SAM) entre 1972 e 2022.



Legenda: A linha vermelha corresponde aos índices BEST e a linha cinza aos índices SAM.

Fonte: A autora 2024.

5.3.4 Efeitos do ENSO e SAM na distribuição do DOC

O resultado estatístico do Teste-U indicou que não houve diferenças nas distribuições de DOC_m entre os períodos de SAM+ e SAM- (p-valor $\geq 0,05$), porém houve diferenças estatísticas nas distribuições de DOC_c entre as duas fases do SAM (p-valor $< 0,05$). Nesse caso, a maior concentração mediana de DOC_c ocorreu durante o SAM+ (Tabela 9). O resultado do Teste-H indicou que houve diferenças estatísticas em ambas as distribuições de DOC_m e DOC_c entre as diferentes fases de ENSO (p-valor $< 0,05$). Avaliando as diferenças entre os grupos, através do Teste-DSCF, as distribuições de DOC_m foram diferentes entre ENSO- e ENSO+ (p-valor $< 0,05$), não havendo diferença estatística entre a fase neutra e as demais fases de ENSO. As distribuições de DOC_c , por sua vez, foram diferentes nas fases de ENSO-, ENSOn e ENSO+ (p-valor $< 0,05$). Durante o ENSO+, as concentrações de medianas de DOC_m e DOC_c foram sempre mais baixas do que nas fases ENSO- e de ENSOn (Tabela 9).

A avaliação em conjunto dos resultados de DOC_m e DOC_c , também indicou uma tendência de maior acúmulo de DOC, em superfície, durante períodos de SAM-, especialmente em latitudes $> 55^\circ\text{S}$ (Figura 19a). Próximo ao NPA, entre $64-65^\circ\text{S}$, houve uma produção de $\Delta\text{DOC} > 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ durante o SAM-. Em direção as latitudes mais baixas, ficou evidenciado uma tendência de maior acúmulo de DOC durante períodos de SAM+, especialmente em latitudes $< 50^\circ\text{S}$ (Figura 19a). Avaliando os efeitos do ENSO na distribuição latitudinal do ΔDOC (Figura 19b), os resultados apontaram uma tendência de acúmulo de DOC durante períodos de ENSO-/ENSOn, em praticamente toda a área de estudo, desde as altas latitudes até 47°S . A tendência de acúmulo de DOC durante fases de ENSO+ ocorreu principalmente em direção ao Equador, a partir de 46°S (Figura 19b). A produção máxima de DOC durante o ENSO+ ocorreu apenas em 45°S ($\Delta\text{DOC} > 15 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

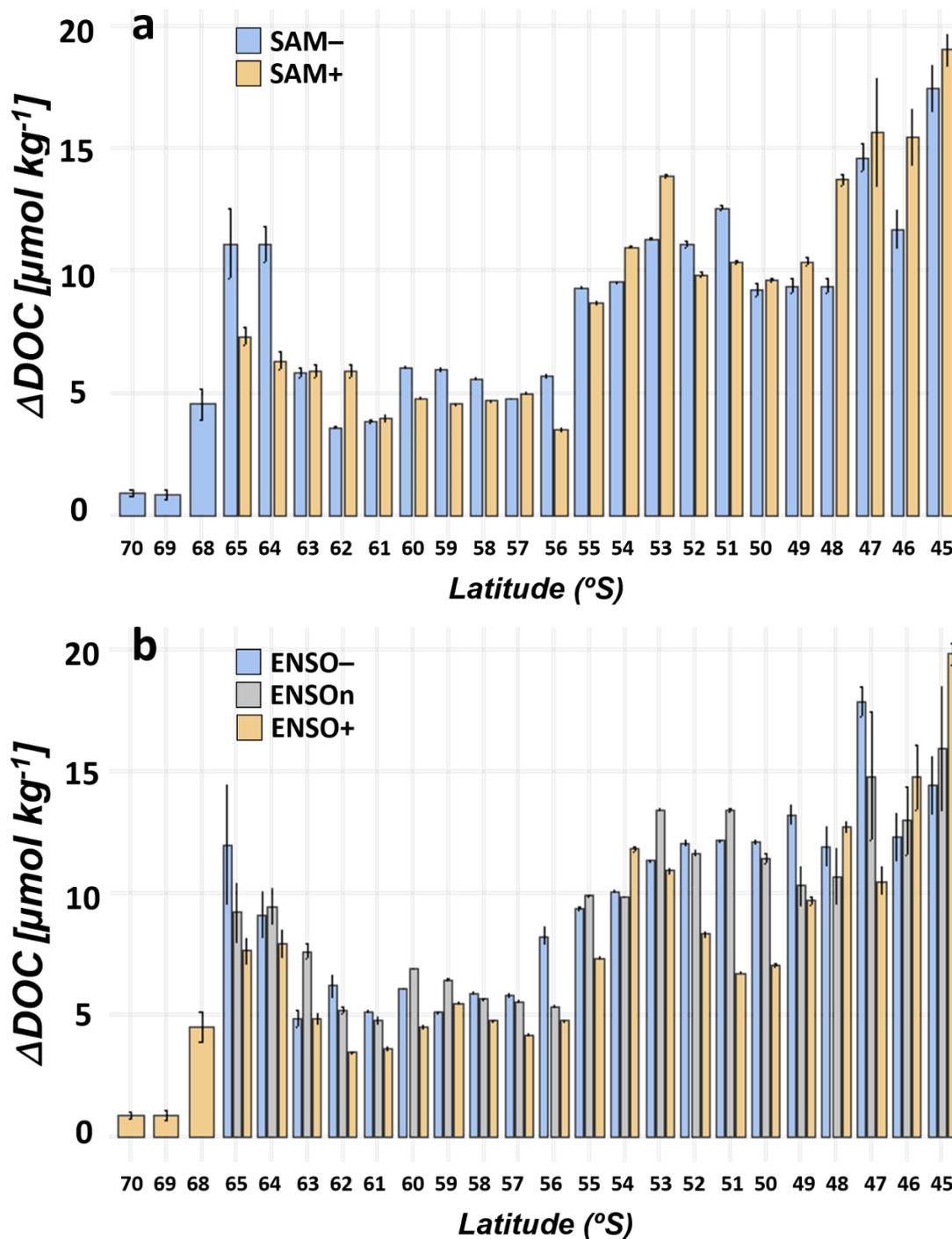
Tabela 9 – Estatística descritiva das concentrações de carbono orgânico dissolvido medido (DOC_m) e calculado (DOC_c), em $\mu\text{mol kg}^{-1}$, durante os modos climáticos *Southern Annular Mode* (SAM) e El Niño – *Southern Oscillation* (ENSO).

Modo Climático	Fase	DOC_m				DOC_c			
		N	Mediana	Mínimo	Máximo	N	Mediana	Mínimo	Máximo
SAM	SAM–	306	51,3	33,1	127,1	57524	51,2	38,1	69,9
	SAM+	212	51,6	39,5	106,4	33610	53,5	35,1	70,1
ENSO	ENSO–	237	51,7	39,5	126,7	17319	53,8	35,1	69,8
	ENSON	116	52,5	38,9	127,1	39936	52,5	39,2	69,5
	ENSO+	165	50,9	33,1	80,5	33879	48,6	38,9	70,1

Nota: Períodos de SAM negativo (SAM–) apresentaram índices $< 0,0$ e períodos de SAM positivo (SAM+) apresentaram índices $> 0,0$. Períodos de ENSO negativo (ENSO–) apresentaram índices $< -0,5$, períodos de ENSO neutro (ENSON) tiveram índices entre $-0,5$ e $0,5$ e períodos de ENSO positivo (ENSO+) apresentaram índices $> 0,5$.

Fonte: A autora, 2024.

Figura 19 – Gráfico de barras com os valores médios de carbono orgânico dissolvido produzido em excesso (ΔDOC) latitudinalmente, durante as fases dos modos climáticos (a) El Niño – Oscilação Sul (ENSO) e (b) Modo Anular Sul (SAM).

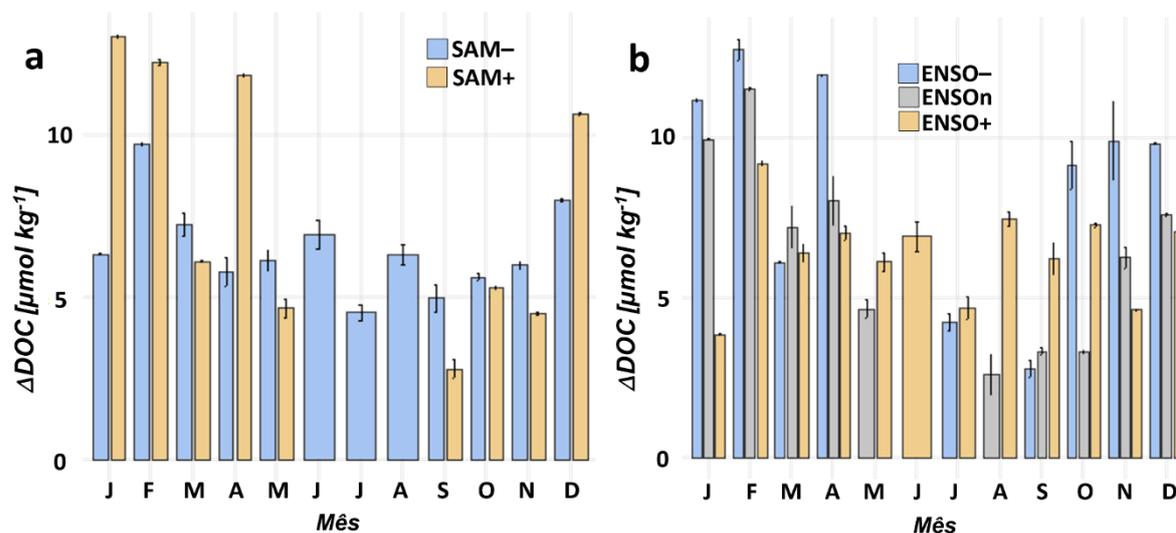


Legenda: O eixo x corresponde a latitude ($^{\circ}\text{S}$) e o eixo y ao ΔDOC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). As siglas correspondem aos períodos de (a) SAM negativo (SAM-) com índices $< 0,0$ e SAM positivo (SAM+) com índices $> 0,0$ (MARSHALL, 2003); (b) ENSO negativo (ENSO-) com índices $< -0,5$, ENSO neutro (ENSO_n) com índices entre $-0,5$ e $0,5$ e ENSO positivo (ENSO+) com índices $> 0,5$ (TRENBERTH, 1997)

Fonte: A autora, 2024.

Avaliando os efeitos dos modos climáticos no acúmulo mensal de DOC, os resultados indicaram que ao longo do verão austral entre dezembro e fevereiro, e no mês de abril, os maiores acúmulos de DOC ocorreram durante o SAM+, enquanto nos meses de março, maio e entre os meses de setembro e novembro os maiores acúmulos de DOC ocorreram durante as fases de SAM- (Figura 20a). Durante os meses de inverno, entre junho e agosto, houve coleta de dados apenas em períodos onde influenciados por SAM- (Figura 20a). Por outro lado, a primavera, o verão e o início do inverno austral, entre outubro e abril, tendem a apresentar os maiores acúmulos de DOC em fases de ENSO-/ENSON (Figura 20b). Entre o outono austral e o início da primavera, entre maio e setembro, porém, há uma tendência de maiores acúmulos de DOC em fases de ENSO+ (Figura 20b).

Figura 20 – Gráfico de barras com as médias de carbono orgânico dissolvido produzido em excesso (ΔDOC) mensalmente, durante as fases dos modos climáticos (a) El Niño – Oscilação Sul (ENSO) e (b) Modo Anular Sul (SAM).



Legenda: O eixo x corresponde ao mês e o eixo y ao ΔDOC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). As siglas correspondem aos períodos de (a) SAM negativo (SAM-) com índices $< 0,0$ e SAM positivo (SAM+) com índices $> 0,0$ (MARSHALL, 2003); (b) ENSO negativo (ENSO-) com índices $< -0,5$, ENSO neutro (ENSON) com índices entre $-0,5$ e $0,5$ e ENSO positivo (ENSO+) com índices $> 0,5$ (TRENBERTH, 1997).

Fonte: A autora, 2024.

5.4 Discussão

5.4.1 Aplicabilidade da reconstrução das concentrações de DOC no oceano Austral

Os resultados desse estudo indicaram que, ao longo do NPA e do setor Atlântico do oceano Austral, o DOC_m e o nitrato tiveram correlação inversa e fraca, porém significativa, o que gerou, por sua vez, uma correlação positiva e fraca, mas significativa entre o DOC_m e DOC_c . da Cunha et al. (2018) também observaram correlações relativamente fracas, porém significativas entre o DOC e os déficits de nitrato ao longo do estreito de Gerlache, região costeira do NPA. As coletas de amostras de DOC e nitrato em períodos que antecederam ou sucederam florações do fitoplâncton foram descritas como um possível fator controlador da força da correlação entre os parâmetros biogeoquímicos (DA CUNHA et al., 2018). Esse resultado também pode sugerir que apesar de parte da produção de DOC ao longo do NPA e do setor Atlântico do oceano Austral possuir origem no déficit de nitrato na camada superior de mistura, devido a utilização para a produção primária (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016; DA CUNHA et al., 2018), as correlações mais baixas podem indicar a existência de outras fontes de DOC, além da produção planctônica (LØNBORG et al., 2020).

Concentrações de $DOC_m > 70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ estiveram fora do intervalo de predição do modelo, se desviando do modelo conceitual do reservatório de DOC para o oceano aberto (CARLSON, 2002; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016). Os desvios podem estar associados à entrada de DOC alóctone no sistema marinho (ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016; LØNBORG et al., 2020), especialmente próximo ao NPA (OPSAHL; BENNER, 1997; JANG et al., 2020). HANSELL; KADKO; BATES (2004) identificaram que a combinação entre DOC de origem marinha e terrígena produziu concentrações de $DOC > 70 \mu\text{mol kg}^{-1}$, no oceano Ártico.

Romera-Castillo; Letscher; Hansell (2016) estimaram o DOC_c no oceano Austral utilizando como referência o DOC_m de apenas 3 transectos ao longo do setor Atlântico do oceano Austral, em áreas dominadas pela presença de DOC semi-lábil e recalcitrante, com concentrações máximas de $78 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (seção 4 deste documento). Além disso, a maior parte dos dados de nitrato foram baseados na climatologia do *World Ocean Atlas* (WOA),

especialmente durante o verão. Portanto, nossos resultados contribuem em utilizar dados observacionais de nitrato em diferentes estações do ano. De maneira geral, podemos considerar que o modelo se mostrou especialmente útil para completar as lacunas observacionais ao longo das 4 décadas de investigação desse estudo e avaliar possíveis variabilidades do DOC produzido pelo plâncton marinho durante os modos climáticos ENSO e SAM. Porém, diferente das concentrações de DOC_m , as estimativas de DOC_c não são capazes de representar possíveis entradas de material alóctone no ambiente marinho, e os possíveis impactos dos modos climáticos ENSO e SAM para a produção de matéria orgânica alóctone e entrada desse material nos oceanos. Assim, para uma interpretação adequada dos resultados fez-se necessário combinar os resultados de DOC_m e DOC_c .

5.4.2 ENSO e SAM como controladores da distribuição superficial do carbono orgânico dissolvido

Ao longo das quatro décadas observadas nesse estudo, ENSO e SAM tiveram correlação significativa e inversa entre si. As condições hidrográficas observadas entre 1972 e 2022 ainda indicaram que os maiores valores medianos de TSM e os menores valores medianos de SSM ocorreram em fases de ENSO– e SAM+. Por outro lado, os menores valores de TSM e os maiores valores de SSM ocorreram em períodos de ENSO+ e SAM–. Dessa forma, eventos de La Niña (ENSO–) foram, geralmente, associados a períodos de SAM+, enquanto eventos de El Niño (ENSO+) ocorreram em conjunto com eventos de SAM–, seguindo o padrão “em fase” já amplamente discutido na literatura (e.g.; FOGT; BROMWICH; HINES, 2011; CLEM; FOGT, 2013; CLEM et al., 2016; VERA; OSMAN, 2018).

Do ponto de vista biogeoquímico, as maiores concentrações medianas de DOC (combinando os resultados de DOC_m e DOC_c) ocorreram, de maneira geral, em fases ENSO–/ENSON e SAM+, enquanto as menores concentrações medianas ocorreram, em períodos de ENSO+ e SAM–. Esses padrões de distribuição são importantes para reforçar a relação entre a distribuição do DOC com os fluxos relativamente mais quentes e menos salinos da ACC e os fluxos relativamente mais frios e salinos do Giro de Weddell (AVELINA et al., 2020; AVELINA et al., 2024a). Avelina et al. (2020) e Avelina et al. (2024a) descreveram que os

maiores acúmulos de DOC ocorreram, principalmente, no setor ocidental do NPA, pela entrada de fluxos de água oriundos da ACC, enquanto as águas oriundas do mar de Weddell, no setor oriental do NPA, tiveram as concentrações de DOC mais baixas do NPA, devido aos fluxos difusivos ascendentes que transportam DOC recalcitrante das águas profundas para camadas mais rasas da coluna d'água. A ACC é fortalecida em períodos de La Niña, devido a formação de um sistema de baixa pressão no setor Pacífico do oceano Austral e o deslocamento do Jato da Frente Polar para norte (LOEB et al., 2009, 2010), e, em períodos de SAM+, devido à intensificação dos ventos de oeste (MARSHALL, 2003; DOTTO et al., 2016; DAMINI et al., 2022). Em contrapartida, o Giro de Weddell é intensificado em períodos de El Niño, devido formação de um sistema de alta pressão no setor Pacífico do oceano Austral, que induz o enfraquecimento da ACC, enquanto o Jato da Frente Polar está deslocado para sul (LOEB et al., 2009, 2010) e, em períodos de SAM-, pelo enfraquecimento dos ventos de oeste (MARSHALL, 2003; DOTTO et al., 2016; DAMINI et al., 2022). Parâmetros do sistema carbonato marinho (ORSELLI et al., 2022; SANTOS-ANDRADE et al., 2023) e os nutrientes inorgânicos dissolvidos (MONTEIRO et al., 2023) também possuem suas distribuições regidas pelas condições de ENSO-/SAM+ e ENSO+/SAM- e os fluxos da ACC e do Giro de Weddell.

Avaliando os excessos de DOC produzidos latitudinalmente, ficou evidenciado, entretanto, uma tendência de maior acúmulo de DOC em superfície, durante períodos influenciados pelo ENSO- e SAM- e menores acúmulos de DOC em períodos de ENSO+ e SAM+ em latitudes > 55°S. Por exemplo, durante os anos 2015/2016 ocorreu um El Niño de intensidade recorde, associado a um SAM+ também de alta intensidade (VERA; OSMAN, 2018; TURNER et al., 2020), o qual gerou baixas concentrações de DOC no estreito de Bransfield (AVELINA et al., 2020). Na sequência, os anos de 2016/2017 foram influenciados por um período de La Niña e SAM- (TURNER et al., 2020). O alto derretimento de gelo marinho entre 2016/2017 produziu uma exportação anômala de DOC para as águas profundas do setor Pacífico do oceano Austral (LOPEZ; HANSELL, 2023) e uma concentração mediana de DOC de $\sim 78 \mu\text{mol kg}^{-1}$ no estreito de Gerlache (AVELINA et al., 2024a; seção 4 deste documento).

Os resultados apontaram ainda que no ano de 1988 ocorreu o segundo maior acúmulo de DOC em superfície, depois de 2017. Cabe destacar que os resultados de 2017 foram baseados em dados de DOC_m , enquanto os resultados de 1988 foram derivados do DOC_c . Esse resultado é especialmente interessante, pois em 1988 também ocorreu um evento “fora de fase” La Niña com um SAM- muito forte (CLEM; FOGT, 2013). Como consequência, a

combinação La Niña/SAM⁻ de 1988 alterou todo o clima da Península Antártica com uma forte anomalia de altura geopotencial positiva no mar de Weddell além de anomalias positivas de temperatura, (CLEM; FOGT, 2013). Apesar de diversos autores considerarem que essas combinações ENSO e SAM “fora de fase” reduzem a magnitude da teleconexão do ENSO/SAM em altas latitudes (e.g.; FOGT; BROMWICH; HINES, 2011; CLEM; FOGT, 2013; CLEM et al., 2016; RUIZ BARLETT et al., 2018), a sucessão entre os eventos combinados El Niño/SAM⁺ e La Niña/SAM⁻, associados às mudanças climáticas globais podem ter um impacto diferenciado para o ciclo biogeoquímico do DOC no oceano Austral.

A ocorrência do ENSO⁺/SAM⁺ e ENSO⁻/SAM⁻ em sequência, gerou um derretimento de gelo sem precedentes ao redor do oceano Austral (TURNER et al., 2020; LOPEZ; HANSELL, 2023). O gelo marinho é uma importante fonte de ferro e matéria orgânica para o ambiente marinho (THOMAS et al., 2001; MEYER et al., 2017; LOPEZ; HANSELL, 2023). Além disso, o recuo de geleiras é outro fator importante para a exposição do solo antártico, o que pode permitir a expansão de comunidades vegetais (AMESBURY et al., 2017; COLESIE et al., 2023) e formação de matéria orgânica. AMESBURY et al. (2017) apontaram que o aquecimento da Península Antártica aumentou a atividade biológica terrestre, tanto de musgos quanto das comunidades microbianas. Como consequência do aquecimento, do degelo e da alteração na ecologia antártica terrestre (AMESBURY et al., 2017) é esperado que no futuro ocorra maior entrada de DOM alóctone nas bacias oceânicas do NPA (JANG et al., 2020), de forma similar ao que vem ocorrendo no oceano Ártico (HANSELL; KADKO; BATES, 2004; GONÇALVES-ARAÚJO et al., 2018). Devido a origem e composição distinta entre a DOM autóctone e alóctone, também é esperado que a biodisponibilidade da matéria orgânica para a atividade microbiana seja alterada impactando o tempo de ciclagem do carbono e nutrientes e as proporções de DOM lábil, semi-lábil e refratária no meio marinho (OPSAHL; BENNER, 1997; HANSELL; KADKO; BATES, 2004; SHEN et al., 2017).

Entre 45°S e 46°S houve uma tendência de maior acúmulo de DOC em superfície, durante períodos influenciados pelo ENSO⁺ e SAM⁺ e menores acúmulos de DOC em períodos de ENSO⁻ e SAM⁻. Nessa região do Atlântico Austral ocorre naturalmente o acúmulo de DOC na camada superficial devido ao aumento das temperaturas e maior estratificação da coluna de água em direção ao giro subtropical (HANSELL et al., 2009; ROMERA-CASTILLO; LETSCHER; HANSELL, 2016), independente da combinação de modos climáticos. Entretanto, o Atlântico Sul tende a ter valores de TSM mais elevados em períodos de El Niño (YEO; KIM, 2015; RAMOS et al., 2021). A estratificação da coluna de

água é um dos pilares para acúmulo de DOC na camada superficial da coluna de água (DOVAL et al., 2002; HANSELL et al., 2009; AVELINA et al., 2020). Por outro lado, períodos de La Niña e neutralidade podem ter concentrações de DOC relativamente mais baixas, de forma similar ao observado por Bif et al. (2022) no oceano Pacífico Sul.

Avaliando os efeitos dos modos climáticos ENSO e SAM, na produção sazonal de DOC em excesso, os resultados apontaram que, a partir da primavera Austral até o outono, entre outubro e abril, os maiores acúmulos de DOC ocorreram em períodos de ENSO-/ENSO_n e SAM+, enquanto o inverno apresentou uma tendência de maiores acúmulos de DOC em períodos de ENSO+/SAM-. A sazonalidade é um fator importante para a produção do DOC no setor Atlântico do oceano Austral, conforme foi destacado ao longo da seção 4. A disponibilidade de luz e nutrientes favorece a produção de matéria orgânica, a partir da primavera (BATHMANN et al., 1997). Em cenários de La Niña/SAM+, entre 1980 e 2004, LOEB et al. (2009, 2010) identificaram altas concentrações de clorofila *a* e dominância de zooplâncton marinho, especialmente copépodos, e alto recrutamento do krill antártico, em razão da intensificação da ACC. Os copépodos já foram descritos como importantes organismos para produção de matéria orgânica no ambiente marinho (SABA; STEINBERG; BRONK, 2011). Já em condições de ENSO+/SAM-, devido ao enfraquecimento da ACC e intensificação do Giro de Weddell, houve concentrações de clorofila *a* mais baixas, maior dominância de zooplâncton costeiro, como salpas, além do baixo recrutamento de krill antártico (LOEB et al., 2009, 2010).

Os meses de fevereiro e março, também indicaram que o El Niño pode ser bastante importante para o acúmulo de DOC em algumas regiões do oceano Austral. Estudos têm apontado uma tendência de diminuição na biomassa de diatomáceas e um aumento na biomassa de criptófitas, organismos fitoplanctônicos de pequeno porte ao longo dos anos (MENDES et al., 2013, 2018; FERREIRA et al., 2020). Entretanto, no verão austral de 2015/2016 ocorreu uma grande floração de diatomáceas (COSTA et al., 2020, 2021), associada a um El Niño de intensidade recorde (HU; FEDOROV, 2017) e a uma maior entrada de águas frias oriundas do mar de Weddell (COSTA et al., 2021). Ao mesmo tempo que esse cenário favoreceu a produção de DOC no estreito de Gerlache (DA CUNHA et al., 2018), as concentrações de DOC ao longo do estreito de Bransfield foram consideravelmente mais baixas (AVELINA et al., 2020). Essas dicotomias reforçam a importância de estudos de longo prazo sobre biogeoquímica do DOC no oceano Austral.

Por fim, o inverno teve, de maneira geral, os maiores excessos de DOC associados a períodos de ENSO+/SAM-. As principais características do inverno são a limitação de luz e

escassez de alimentos, o que induziria a baixa produção de matéria orgânica (WILLIAMS, 1995). Além disso, a mistura convectiva de inverno é responsável por homogeneizar a camada de mistura e manter as concentrações de DOC baixas (KÄHLER et al., 1997; CARLSON, 2002). De fato, excessos de DOC de inverno foram menores do que os produzidos durante a primavera e o verão. A escassez de dados durante o inverno é um limitante para o entendimento completo dessa dinâmica, entretanto algumas questões podem ser levadas em consideração: (i) O enfraquecimento dos ventos de oeste em períodos de SAM- (MARSHALL, 2003; DOTTO et al., 2016; VERA; OSMAN, 2018) poderia ser um mecanismo para acumular matéria orgânica na superfície; (ii) Em períodos de ENSO+/SAM- geralmente ocorre uma anomalia positiva de concentração de gelo marinho no mar de Weddell (DOTTO et al., 2016; WANG et al., 2023). Durante o cruzeiro de inverno em 2013, MEYER et al. (2017) descreveram que as áreas de gelo marginais no mar de Weddell são as principais fontes de matéria orgânica para a alimentação do krill antártico durante o inverno. Dessa forma, podemos considerar que a margem do gelo marinho formado em períodos de ENSO+/SAM- pode ser uma fonte de matéria orgânica no inverno. Esse padrão parece ser uma versão “espelhada” do que foi observado por LA et al. (2019) no mar de Amundsen, em condições de ENSO-/SAM+.

Portanto, as distribuições de DOC entre o NPA e o setor Atlântico do oceano Austral seguem, principalmente, a dinâmica dos fluxos oceânicos da ACC e do mar de Weddell e as variações que esses fluxos sofrem em períodos em que os modos climáticos “em fase”, ou seja, ENSO+/SAM- e ENSO-/SAM+ (FOGT; BROMWICH; HINES, 2011; CLEM; FOGT, 2013; CLEM et al., 2016). Entretanto, a ocorrência de eventos “fora de fase” como ENSO+/SAM+ e ENSO-/SAM-, de alta intensidade (VERA; OSMAN, 2018; TURNER et al., 2020; WANG et al., 2023), em um cenário de mudanças climáticas sem precedentes (TURNER et al., 2005; HENLEY et al., 2020) deve ser levado em consideração para avaliar alterações significativas nos estoques de DOC, especialmente pela entrada de material alóctone no ambiente marinho (LØNBORG et al., 2020).

5.5 Conclusão

Ao longo desta seção, nós investigamos os efeitos dos modos climáticos SAM e ENSO na variabilidade interanual do DOC, entre o NPA e o Atlântico Austral, a partir de uma combinação de dados de DOC medidos, entre 1992 e 2022 e uma reconstrução das concentrações superficiais de DOC, através da correlação entre a produção líquida de DOC e os déficits de nitrato, considerando o conjunto de dados de nitrato coletados entre 1972 e 2022. Os resultados desse estudo mostraram que a reconstrução é uma ferramenta útil para avaliar os principais processos oceanográficos associados a variabilidade do DOC, em períodos em que os modos climáticos ENSO e SAM estão “em fase” (ENSO+/SAM- e ENSO-/SAM+), em função da variabilidade dos fluxos da ACC e do Giro de Weddell. Entretanto, os eventos “fora de fase” de ENSO e SAM, ocorridos nos anos de 1988 e 2017, produziram os maiores acúmulos de DOC na superfície do mar, tanto nos dados medidos quanto nos calculados. Por tanto, os eventos “fora de fase” ENSO+/SAM+ e ENSO-/SAM-, com intensidades recordes, associados ao cenário de mudanças climáticas globais sem precedentes, deve ser levado em consideração para estudos do DOC no oceano Austral, tanto pela alta produção de matéria orgânica de origem planctônica quanto pelas possíveis entradas de matéria orgânica alóctone nos oceanos. Dessa forma, esse estudo contribui com entendimento do papel do DOC para o ciclo biogeoquímico do oceano Austral e reforça a importância de monitoramento a longo prazo desse parâmetro no oceano Austral, inclusive com análises da composição da matéria orgânica dissolvida, a nível molecular.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A DOM é o maior estoque de matéria orgânica dos oceanos e um importante elo entre os ciclos do carbono e nutrientes. A presente tese de doutorado teve como objetivo geral avaliar os aspectos climáticos e regionais controladores da distribuição e fluxos da matéria orgânica dissolvida no NPA e no setor Atlântico de oceano Austral, considerando uma série de dados observacionais de DOC e DON e dados reconstruídos DOC, a partir da correlação entre a produção líquida de DOC e os déficits de nitrato. Essas observações permitiram apresentar, ao longo de três seções, as principais características e o papel do DOC e DON para um ambiente sensível às mudanças climáticas globais e testar três grandes hipóteses científicas: (I) O DOC é um parâmetro eficiente para o estudo do acoplamento entre processos físicos e biogeoquímicos ao longo do tempo em um ambiente sensível às mudanças climáticas; (II) Existem diferenças significativas regionais e sazonais nas distribuições de DOC e DON, bem como, na composição da matéria orgânica dissolvida ao longo do setor Atlântico do oceano Austral e; (III) Os modos climáticos SAM e ENSO afetam a variabilidade interanual das distribuições de DOC do oceano Austral e o impacto dos modos climáticos pode ser verificado tanto em dados medidos quanto em dados de DOC reconstruídos, a partir de concentrações de nitrato.

A seção 3 deste documento teve como objetivo investigar os aspectos regionais controladores da distribuição e fluxos difusivos e advectivos de DOC ao longo do NPA, considerando os verões austrais de 1995 e entre 2015 e 2019. Os resultados apontaram que o NPA apresentou diferenças regionais tanto nas condições hidrográficas quanto na distribuição do DOC. A variabilidade regional refletiu a labilidade do DOC, a exportação de partículas, bem como, os fluxos da Corrente Circumpolar Antártica e do Giro de Weddell, bem como, a entrada de água de degelo. A intensidade dos fluxos laterais de DOC foi 10^6 vezes maior que os fluxos difusivos. No entanto, as frentes oceânicas ao longo dos ambientes do NPA provaram ser importantes feições de mesoescala para observações de fluxos difusivos descendentes e ascendentes de DOC. Através desses resultados, foi possível confirmar a primeira hipótese dessa tese de doutorado que postulou que o DOC é um parâmetro eficiente para o estudo do acoplamento entre processos físicos e biogeoquímicos ao longo do tempo em um ambiente sensível às mudanças climáticas.

A seção 4 deste documento teve como objetivo avaliar os aspectos sazonais e regionais controladores da distribuição de DOC e DON e da composição da matéria orgânica dissolvida

no setor Atlântico do oceano Austral. Para esse estudo, foram considerados dados disponíveis em repositórios internacionais coletados entre 2004 e 2014 e, como parte do doutorado sanduíche no exterior, dados do AWI – Alemanha, de 2012, 2013 e 2022. Os resultados apontaram diferenças regionais para a distribuição de DOC e DON e razão DOC:DON associadas ao aporte de ferro do setor ocidental do Atlântico Austral e ao sistema de frentes da ACC responsável pela circulação meridional e ventilação de massas de água no oceano Austral. A sazonalidade também foi importante para controlar os processos de produção e degradação da DOM no Atlântico Austral, sendo a primavera Austral o período mais importante para produção e acúmulo de DOM na zona eufótica. Os resultados ainda demonstraram a importância da ilha Georgia do Sul para estudos sobre a composição da DOM no oceano Austral associadas as atividades do fitoplâncton e do zooplâncton. Esses resultados corroboraram a segunda hipótese científica desse projeto, que postulou que existem diferenças significativas regionais e sazonais nas distribuições de DOC e DON, bem como, na composição da matéria orgânica dissolvida ao longo do setor Atlântico do oceano Austral.

A seção 5 foi dedicada à investigação dos efeitos dos modos climáticos ENSO e SAM na distribuição DOC, a partir de um conjunto de dados medidos e reconstruídos a partir dos déficits de nitrato, em função da produção de matéria orgânica fitoplanctônica, entre o NPA e setor Atlântico do oceano Austral, entre 1972 e 2022. Os resultados mostraram que a reconstrução é uma ferramenta útil para avaliar os principais processos oceanográficos associados a variabilidade do DOC em períodos em que os modos climáticos ENSO e SAM estão “em fase” (ENSO+/SAM– e ENSO–/SAM+), em função da variabilidade dos fluxos da ACC e do Giro de Weddell. Entretanto, o monitoramento contínuo das concentrações de DOC ainda foi fundamental para investigar os efeitos do ENSO e SAM na alta produção de material biológico marinho, bem como as possíveis entradas de matéria orgânica alóctone no ambiente marinho, em um cenário de mudanças climáticas globais e os eventos de ENSO e SAM “fora de fase” (ENSO+/SAM+ e ENSO–/SAM–), os quais têm ocorrido nos últimos anos com intensidades recordes. Os anos de 1988 e 2017 foram especialmente importantes para confirmar essas condições, tanto para o DOC medido quanto para o DOC calculado. Portanto, esses resultados também confirmaram a terceira hipótese dessa tese de doutorado que postulou que os modos climáticos SAM e ENSO afetam a variabilidade interanual das distribuições de DOC do oceano Austral e o impacto dos modos climáticos pode ser verificado tanto em dados medidos quanto em dados de DOC reconstruídos, a partir de concentrações de nitrato.

Através da confirmação das três hipóteses científicas, esse trabalho contribui para o entendimento do papel da DOM no complexo ciclo biogeoquímico do oceano Austral, através de uma inédita cobertura amostral. Além da tese de doutorado, documento público disponível para a comunidade acadêmica nacional, em língua portuguesa, essa pesquisa vem permitindo a produção de diferentes produtos científicos. A seção 3 e a colaboração entre o GOAL, a Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e a UERJ produziram o manuscrito intitulado “*Drivers and fluxes of dissolved organic carbon along the northern Antarctic Peninsula during late summer*” aceito para publicação nos Anais da Academia Brasileira de Ciência (AVELINA et al., 2024a). Ademais, os dados da seção 4 também foram publicados no banco de dados PANGAEA, sob o título, “*Dissolved organic carbon along the northern Antarctic Peninsula during Almirante Maximiano cruises NAUTILUS (2015-2019)*” (AVELINA et al., 2024b). Também haverá uma contribuição para o *CLIVAR Exchanges Special Issue Highlighting Ocean Research, Data and Networks of Antarctic Programs*, intitulada “*Advances in observations of dissolved organic carbon (DOC) along the northern Antarctic Peninsula*”, que será publicada em breve. A colaboração entre a UERJ, AWI e GOAL permitirão a submissão de mais dois manuscritos, referentes aos resultados das seções 4 e 5 dessa tese de doutorado e que se encontram em fase de finalização.

Para estudos futuros, é importante ampliar as observações da DOM, considerando diferentes aspectos oceanográficos, como a circulação local, a cobertura de gelo marinho e a intensidade da atividade biológica, bem como ampliar nossa compreensão dos efeitos do ENSO e do SAM sobre a DOM em um cenário de mudanças climáticas globais. As altas concentrações de DOC e DON encontradas em algumas regiões sugeriram que o ambiente marinho poderia estar recebendo uma quantidade importante de DOM alóctone. Dessa forma, é necessário entender melhor processos biogeoquímicos, além das avaliações quantitativas das concentrações de DOC e DON. Então, a caracterização molecular poderia ser um caminho de confirmação das origens da DOM, além de uma tentativa de avaliar a médio prazo se as mudanças climáticas, que estão impactando o clima e a oceanografia da Antártica, também são capazes de impactar a composição da DOM.

REFERÊNCIAS

- ACKLEY, S. F.; BUCKT, K. R.; TAGUCHI, S. Standing crop of algae in the sea ice of the Weddell Sea region. *Deep-Sea Research*. [s.l: s.n.].
- AMESBURY, M. J. et al. Widespread Biological Response to Rapid Warming on the Antarctic Peninsula. *Current Biology*, v. 27, n. 11, p. 1616- 1622.e2, 5 jun. 2017.
- ANADÓN, R.; ESTRADA, M. The FRUELA cruises. A carbon flux study in productive areas of the Antarctic Peninsula (December 1995–February 1996). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 49, n. 4–5, p. 567–583, jan. 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064501001126>>.
- AVELINA, R. et al. Contrasting dissolved organic carbon concentrations in the Bransfield Strait, Northern Antarctic Peninsula: insights into ENSO and SAM effects. *Journal of Marine Systems*, v. 212, p. 103457, dez. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924796320301524>>.
- AVELINA, R. et al. Drivers and fluxes of dissolved organic carbon along the northern Antarctic Peninsula during late summer. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 96, 2024a.
- AVELINA, R. et al. Dissolved organic carbon along the northern Antarctic Peninsula during Almirante Maximiano cruises NAUTILUS (2015-2019). *PANGAEA Data Publisher*, 2024b. Disponível em: <<https://www.pangaea.de/>>.
- BATHMANN, U. V. et al. Spring development of phytoplankton biomass and composition in major water masses of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 44, n. 1–2, p. 51–67, jan. 1997. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096706459600063X>>.
- BERCOVICI, S. K. et al. Dissolved organic carbon in the Ross Sea: Deep enrichment and export. *Limnology and Oceanography*, v. 62, n. 6, p. 2593–2603, 1 nov. 2017.
- BERCOVICI, S. K.; HANSELL, D. A. Dissolved organic carbon in the deep Southern Ocean: Local versus distant controls. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 30, n. 2, p. 350–360, 1 fev. 2016.
- BERMAN, T.; BRONK, D. Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology*, v. 31, p. 279–305, 2003. Disponível em: <<http://www.int-res.com/abstracts/ame/v31/n3/p279-305/>>.
- BIF, M. B. et al. Controls on surface distributions of dissolved organic carbon and nitrogen in the southeast Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, v. 244, 20 jul. 2022.
- BLAIN, S. et al. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature*, v. 446, n. 7139, p. 1070–1074, 26 abr. 2007.
- BOUBAKER, S. et al. Carbon dioxide emissions and environmental risks: Long term and short term. *Risk Analysis*, 2024.

- BREARLEY, J. A. et al. Controls on turbulent mixing on the West Antarctic Peninsula shelf. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 139, p. 18–30, 1 maio 2017.
- CAI, R.; JIAO, N. *Recalcitrant dissolved organic matter and its major production and removal processes in the ocean Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* Elsevier Ltd, 1 jan. 2023.
- CARLSON, C. A. et al. Organic carbon partitioning during spring phytoplankton blooms in the Ross Sea polynya and the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, v. 43, n. 3, p. 375–386, 22 maio 1998. Disponível em: <<https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.1998.43.3.0375>>.
- CARLSON, C. A. Production and Removal Processes. Em: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. [s.l.] Elsevier, 2002. p. 91–151.
- CHAPMAN, C. C. et al. Defining Southern Ocean fronts and their influence on biological and physical processes in a changing climate. *Nature Climate Change*. Nature Research, 1 mar. 2020.
- CHRISTIAN, J. R.; ANDERSON, T. R. Modeling DOM Biogeochemistry. Em: HANSELL, D.; CARLSON, C. (Ed.). *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Oxford: Academic, Oxford, 2002. p. 717.
- CLEM, K. R. et al. The relative influence of ENSO and SAM on Antarctic Peninsula climate. *Journal of Geophysical Research*, v. 121, n. 16, p. 9324–9341, 2016.
- CLEM, K. R.; FOGT, R. L. Varying roles of ENSO and SAM on the Antarctic Peninsula climate in austral spring. *J. Geophys. Res. Atmos*, v. 118, p. 481–492, 2013. Disponível em: <www.cpc.noaa.gov>.
- COLESIE, C. et al. *Antarctica's vegetation in a changing climate Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change* John Wiley and Sons Inc, 1 jan. 2023.
- COSTA, R. R. et al. Dynamics of an intense diatom bloom in the Northern Antarctic Peninsula, February 2016. *Limnology and Oceanography*, v. 65, n. 9, p. 2056–2075, 1 set. 2020.
- COSTA, R. R. et al. Large diatom bloom off the Antarctic Peninsula during cool conditions associated with the 2015/2016 El Niño. *Communications Earth and Environment*, v. 2, n. 1, 1 dez. 2021.
- COSTA, R. R. et al. Physical-biological drivers modulating phytoplankton seasonal succession along the Northern Antarctic Peninsula. *Environmental Research*, v. 231, 15 ago. 2023.
- DA CUNHA, L. C. et al. Contrasting end-summer distribution of organic carbon along the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula: Bio-physical interactions. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 149, p. 206–217, 1 mar. 2018.
- DAMINI, B. Y. et al. 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*, v. 179, 1 jan. 2022.

- DE BOYER MONTÉGUT, C. et al. Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 109, n. 12, p. 1–20, 15 dez. 2004.
- DE CORTE, D. et al. Zooplankton-derived dissolved organic matter composition and its bioavailability to natural prokaryotic communities. *Limnology and Oceanography*, v. 68, n. 2, p. 336–347, 1 fev. 2023.
- DE LIMA, D. T. et al. Abiotic changes driving microphytoplankton functional diversity in Admiralty Bay, King George Island (Antarctica). *Frontiers in Marine Science*, v. 6, n. OCT, p. 1–17, 2019.
- DEVRIES, T. Atmospheric CO₂ and Sea Surface Temperature Variability Cannot Explain Recent Decadal Variability of the Ocean CO₂ Sink. *Geophysical Research Letters*, v. 49, n. 7, 16 abr. 2022.
- DICKSON, A. G.; SABINE, C. L.; CHRISTIAN, J. R. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. [s.l.] North Pacific Marine Science Organization, 2007.
- DOTTO, T. S. et al. Multidecadal freshening and lightening in the deep waters of the Bransfield Strait, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 121, n. 6, p. 3741–3756, 1 jun. 2016.
- DOTTO, T. S. et al. A novel hydrographic gridded data set for the northern Antarctic Peninsula. *Earth System Science Data*, v. 13, n. 2, p. 671–696, 26 fev. 2021.
- DOVAL, D. et al. Dissolved organic carbon distributions in the Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 49, n. 4–5, p. 663–674, jan. 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064501001175>>.
- DOVAL, M. et al. Dissolved and suspended organic carbon in the Atlantic sector of the Southern Ocean. Stock dynamics in upper ocean waters. *Marine Ecology Progress Series*, v. 223, p. 27–38, 2001. Disponível em: <<http://www.int-res.com/abstracts/meps/v223/p27-38/>>.
- DUCKLOW, H.; STEINBERG, D.; BUESSELER, K. Upper Ocean Carbon Export and the Biological Pump. *Oceanography*, v. 14, n. 4, p. 50–58, 2001. Disponível em: <<https://tos.org/oceanography/article/upper-ocean-carbon-export-and-the-biological-pump>>.
- DUCKLOW, H. W. et al. Dissolved organic carbon as a component of the biological pump in the North Atlantic Ocean. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, v. 348, n. 1324, p. 161–167, 30 maio 1995. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstb.1995.0058>>.
- DUCKLOW, H. W. et al. *Marine pelagic ecosystems: The West Antarctic Peninsula* *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* Royal Society, 29 jan. 2007.
- FABRÉS, J. et al. Bransfield Basin fine-grained sediments: late-Holocene sedimentary processes and Antarctic oceanographic conditions. *The Holocene*, v. 10, n. 6, p. 703–718, 27 set. 2000. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1191/09596830094953>>.

- FANG, L. et al. Removal of Refractory Dissolved Organic Carbon in the Amundsen Sea, Antarctica. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, 1 dez. 2020.
- FANG, Z. et al. Top-down control over dissolved organic carbon in the bottom water of the Weddell Sea and its implication for the continental shelf pump. *Progress in Oceanography*, v. 219, 1 dez. 2023.
- FERREIRA, A. et al. Changes in Phytoplankton Communities Along the Northern Antarctic Peninsula: Causes, Impacts and Research Priorities. *Frontiers in Marine Science* Frontiers Media S.A., 28 out. 2020.
- FOGT, R. L.; BROMWICH, D. H.; HINES, K. M. Understanding the SAM influence on the South Pacific ENSO teleconnection. *Climate Dynamics*, v. 36, n. 7, p. 1555–1576, 2011.
- FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global carbon budget 2019. *Earth System Science Data*, v. 11, n. 4, p. 1783–1838, 4 dez. 2019.
- FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2023. *Earth System Science Data*, v. 15, n. 12, p. 5301–5369, 5 dez. 2023.
- GARCÍA, M. A. et al. Water masses and distribution of physico-chemical properties in the Western Bransfield Strait and Gerlache Strait during Austral summer 1995/96. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 49, n. 4–5, p. 585–602, jan. 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064501001138>>.
- GONÇALVES-ARAÚJO, R. et al. Influence of oceanographic features on spatial and interannual variability of phytoplankton in the Bransfield Strait, Antarctica. *Journal of Marine Systems*, v. 142, p. 1–15, 1 fev. 2015.
- GONÇALVES-ARAÚJO, R. et al. High colored dissolved organic matter (CDOM) absorption in surface waters of the central-eastern Arctic Ocean: Implications for biogeochemistry and ocean color algorithms. *PLoS ONE*, v. 13, n. 1, 1 jan. 2018.
- GUERRERO-FEIJÓO, E. et al. Dissolved organic matter cycling in the confluence of the Atlantic and Indian oceans south of Africa. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 83, p. 12–23, jan. 2014.
- GUO, L.; SANTOSCHI, P. H.; WARNKEN, K. W. *Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments* *Limnol. Oceanogr.* [s.l: s.n.].
- HACH, P. F. et al. Rapid microbial diversification of dissolved organic matter in oceanic surface waters leads to carbon sequestration. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, 1 dez. 2020.
- HANSELL, D. et al. Dissolved Organic Matter in the Ocean: A Controversy Stimulates New Insights. *Oceanography*, v. 22, n. 4, p. 202–211, 1 dez. 2009. Disponível em: <<https://tos.org/oceanography/article/dissolved-organic-matter-in-the-ocean-a-controversy-stimulates-new-insights>>.
- HANSELL, D. A. *Results and observations from the measurement of DOC and DON in seawater using a high-temperature catalytic oxidation technique* *Marine Chemistry*. [s.l: s.n.].
- HANSELL, D. A. et al. Compilation of dissolved organic matter (DOM) data obtained from global ocean observations from 1994 to 2020 (NCEI Accession 0227166). *NOAA National*

Centers for Environmental Information, p. 109, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.25921/s4f4-ye35>>.

HANSELL, D. A.; CARLSON, C. A. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. 1st. ed. [s.l: s.n.]

HANSELL, D. A.; CARLSON, C. A. Net community production in dissolved organic carbon. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 12, n. 3, p. 443–453, 1998a.

HANSELL, D. A.; CARLSON, C. A. Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon. *Nature*, v. 395, n. 6699, p. 263–266, set. 1998b. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/26200>>.

HANSELL, D. A.; CARLSON, C. A.; SUZUKI, Y. Dissolved organic carbon export with North Pacific Intermediate Water formation. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 16, n. 1, p. 7-1-7–8, 2002.

HANSELL, D. A.; KADKO, D.; BATES, N. R. *Degradation of Terrigenous Dissolved Organic Carbon in the Western Arctic Ocean New Series*. [s.l: s.n.].

HANSELL, D. A.; WATERHOUSE, T. Y. Controls on the distributions of organic carbon and nitrogen in the eastern Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 44, n. 5, p. 843–857, maio 1997. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063796001288>>.

HAUCK, J. et al. Consistency and Challenges in the Ocean Carbon Sink Estimate for the Global Carbon Budget. *Frontiers in Marine Science*, v. 7, 27 out. 2020.

HENLEY, S. F. et al. Changing Biogeochemistry of the Southern Ocean and Its Ecosystem Implications. *Frontiers in Marine Science*, v. 7, 31 jul. 2020.

HERNDL, G. J.; REINTHALER, T. Microbial control of the dark end of the biological pump. *Nature Geoscience*, set. 2013.

HOPPE, C. J. M. et al. Controls of primary production in two phytoplankton blooms in the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 138, p. 63–73, 1 abr. 2017.

HU, S.; FEDOROV, A. V. The extreme El Niño of 2015–2016 and the end of global warming hiatus. *Geophysical Research Letters*, v. 44, n. 8, p. 3816–3824, 28 abr. 2017.

HUNEKE, W. G. C.; HUHN, O.; SCHRÖEDER, M. Water masses in the Bransfield Strait and adjacent seas, austral summer 2013. *Polar Biology*, v. 39, n. 5, p. 789–798, 1 maio 2016.

JANG, J. et al. Molecular-Level Chemical Characterization of Dissolved Organic Matter in the Ice Shelf Systems of King George Island, Antarctica. *Frontiers in Marine Science*, v. 7, 9 jun. 2020.

JANG, J. et al. Ocean-atmosphere interactions: Different organic components across Pacific and Southern Oceans. *Science of the Total Environment*, v. 878, 20 jun. 2023.

JONES, E. M. et al. Mesoscale features create hotspots of carbon uptake in the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 138, p. 39–51, 1 abr. 2017.

JULLION, L. et al. Wind-controlled ex-port of Antarctic Bottom Water from the Weddell Sea. *Geophysical Research Letters*, v. 37, n. 9, p. 9609, 2010. Disponível em: <<http://www.antarctica.ac.uk/met/>>.

KÄHLER, P. et al. Dissolved organic matter and its utilization by bacteria during spring in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 44, n. 1–2, p. 341–353, jan. 1997. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064596000719>>.

KÄHLER, P.; KOEVE, W. Marine dissolved organic matter: can its C:N ratio explain carbon overconsumption? *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 48, n. 1, p. 49–62, jan. 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063700000340>>.

KAHRU, M. et al. Eddies enhance biological production in the Weddell-Scotia Confluence of the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, v. 34, n. 14, 28 jul. 2007.

KARL, D. M. et al. Microbiological oceanography in the region west of the Antarctic Peninsula: Microbial dynamics, nitrogen cycle and carbon flux. Em: [s.l: s.n.]p. 303–332.

KERR, R. et al. Northern Antarctic Peninsula: a marine climate hotspot of rapid changes on ecosystems and ocean dynamics. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* Elsevier Ltd, 1 mar. 2018a.

KERR, R. et al. Three decades of deep-water mass investigation in the Weddell Sea (1984–2014): Temporal variability and changes. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 149, p. 70–83, 1 mar. 2018b.

KIM, T.-J. et al. Iron Fertilization with Enhanced Phytoplankton Productivity under Minimal Sulfur Compounds and Grazing Control Analysis in HNLC Region. *American Journal of Climate Change*, v. 08, n. 01, p. 14–39, 2019.

KNAP, A. et al. *Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) Core Measurements*. [s.l: s.n.].

LA, H. S. et al. Zooplankton and micronekton respond to climate fluctuations in the Amundsen Sea polynya, Antarctica. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, 1 dez. 2019.

LANDSCHÜTZER, P. et al. Recent variability of the global ocean carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 28, n. 9, p. 927–949, 1 set. 2014.

LE MOIGNE, F. A. C. et al. Description of the biogeochemical features of the subtropical southeastern Atlantic and the Southern Ocean south of South Africa during the austral summer of the International Polar Year. *Biogeosciences*, v. 10, n. 1, p. 281–295, 2013.

LETSCHER, R. T. et al. Dissolved organic nitrogen in the global surface ocean: Distribution and fate. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 27, n. 1, p. 141–153, 2013.

LETSCHER, R. T. et al. Variable C : N : P stoichiometry of dissolved organic matter cycling in the Community Earth System Model. *Biogeosciences*, v. 12, n. 1, p. 209–221, 12 jan. 2015.

LIBES, S. M. *Introduction to marine biogeochemistry*. [s.l.] Elsevier/Academic, 2009.

- LOEB, V. et al. Hydrographic control of the marine ecosystem in the South Shetland-Elephant Island and Bransfield Strait region. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 57, n. 7–8, p. 519–542, abr. 2010.
- LOEB, V. J. et al. ENSO and variability of the Antarctic Peninsula pelagic marine ecosystem. *Antarctic Science*, v. 21, n. 2, p. 135–148, abr. 2009.
- LOGINOVA, A. N. et al. Diapycnal dissolved organic matter supply into the upper Peruvian oxycline. *Biogeosciences*, v. 16, n. 9, p. 2033–2047, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/bg-2018-284>>.
- LØNBORG, C. et al. Impacts of Global Change on Ocean Dissolved Organic Carbon (DOC) Cycling. *Frontiers in Marine Science* Frontiers Media S.A., , 23 jun. 2020. .
- LOPEZ, C. N.; HANSELL, D. A. Anomalous DOC signatures reveal iron control on export dynamics in the Pacific Southern Ocean. *Frontiers in Marine Science*, v. 10, 2023.
- LOVECCHIO, E. et al. Export of Dissolved Organic Carbon (DOC) compared to the particulate and active fluxes near South Georgia, Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 212, 1 dez. 2023.
- MANGANELLI, M. et al. Major role of microbes in carbon fluxes during austral winter in the southern Drake Passage. *PLoS ONE*, v. 4, n. 9, 14 set. 2009.
- MARSHALL, G. J. Trends in the Southern Annular Mode from Observations and Reanalyses. *J. Climate*, v. 16, p. 4134–4143, 15 dez. 2003.
- MARSHALL, G. J. et al. The Impact of a Changing Southern Hemisphere Annular Mode on Antarctic Peninsula Summer Temperatures. *Journal of Climate*, v. 19, n. 20, p. 5388–5404, 15 out. 2006. Disponível em: <<http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/JCLI3844.1>>.
- MARSHALL, J.; SPEER, K. Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nature Geoscience*, mar. 2012.
- MASSON-DELMOTTE, V. P. et al. *IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/>>.
- MATA, M. M.; TAVANO, V. M.; GARCIA, C. A. E. 15 years sailing with the Brazilian High Latitude Oceanography Group (GOAL) *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* Elsevier Ltd, , 1 mar. 2018.
- MATANO, R. P. et al. Modeling the Impact of Ocean Circulation on Chlorophyll Blooms Around South Georgia, Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 125, n. 9, 1 set. 2020.
- MENDES, C. R. B. et al. Dynamics of phytoplankton communities during late summer around the tip of the Antarctic Peninsula. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 65, p. 1–14, jul. 2012.

MENDES, C. R. B. et al. Shifts in the dominance between diatoms and cryptophytes during three late summers in the Bransfield Strait (Antarctic Peninsula). *Polar Biology*, v. 36, n. 4, p. 537–547, abr. 2013.

MENDES, C. R. B. et al. 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*, v. 149, p. 161–170, 1 mar. 2018.

MEREDITH, M. P. Southern ACC Front to the northeast of South Georgia: Pathways, characteristics, and fluxes. *Journal of Geophysical Research*, v. 108, n. C5, 2003.

MEYER, B. et al. The winter pack-ice zone provides a sheltered but food-poor habitat for larval Antarctic krill. *Nature Ecology and Evolution*, v. 1, n. 12, p. 1853–1861, 1 dez. 2017.

MEYER, B.; AUERSWALD, L. *The Expedition of the Research Vessel “Polarstern” to the Antarctic in 2013 (ANT-XXIX/7) Edited by*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.awi.de>.

MINAS, H. J.; MINAS, M. Net community production Nutrients New production Grazing Tropical Ocean Antarctic in “High Nutrient-Low Chlorophyll” waters of the tropical and Antarctic Oceans: grazing vs iron hypothesis. *Oceanologica Acta*, v. 15, n. 2, p. 145–162, 1992.

MONTEIRO, T. et al. Spatiotemporal variability of dissolved inorganic macronutrients along the northern Antarctic Peninsula (1996–2019). *Limnology and Oceanography*, 25 ago. 2023. Disponível em: <<https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/lno.12424>>.

MONTEIRO, T.; KERR, R.; MACHADO, E. da C. Seasonal variability of net sea-air CO₂ fluxes in a coastal region of the northern Antarctic Peninsula. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, 1 dez. 2020.

MOSTOFA, K. M. G. et al. Continuous production-degradation of dissolved organic matter provides signals of biogeochemical processes from terrestrial to marine end-members. *Frontiers in Marine Science* Frontiers Media S.A., 14 nov. 2022.

OGAWA, H. et al. Production of Refractory Dissolved Organic Matter by Bacteria. *Science*, v. 292, n. 5518, p. 917–920, 4 maio 2001. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1057627>>.

OGAWA, H.; FUKUDA, R.; KOIKE, I. Vertical distributions of dissolved organic carbon and nitrogen in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 46, n. 10, p. 1809–1826, out. 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063799000278>>.

OGAWA, H.; TANOUE, E. Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters. *Journal of Oceanography*. [s.l.] Hedges, 2003.

OPSAHL, S.; BENNER, R. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, v. 386, n. 6624, p. 480–482, abr. 1997. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/386480a0>>.

ORELLANA, M. V.; VERDUGO, P. Ultraviolet radiation blocks the organic carbon exchange between the dissolved phase and the gel phase in the ocean. *Limnol. Oceanogr.* [s.l.: s.n.].

- ORSELLI, I. B. M. et al. The marine carbonate system along the northern Antarctic Peninsula: current knowledge and future perspectives. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 94, 2022.
- ORSI, A. H.; WHITWORTH III, T.; NOWLIN, W. D. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research I*, v. 42, n. 5, p. 641–673, 1995.
- ORSI, A. H.; WHITWORTH, T.; NOWLIN, W. D. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 42, n. 5, p. 641–673, maio 1995. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/096706379500021W>>.
- PAN, X. et al. Dissolved organic carbon and apparent oxygen utilization in the atlantic ocean. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 85, p. 80–87, mar. 2014.
- PELTIER, W. R.; LIU, Y.; CROWLEY, J. W. Snowball Earth prevention by dissolved organic carbon remineralization. *Nature*, v. 450, n. 7171, p. 813–818, 6 dez. 2007.
- POLLARD, R. T.; LUCAS, M. I.; READ, J. F. *Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean Deep-Sea Research II*. [s.l: s.n.].
- RAMOS, M. S. et al. Relationships between large-scale climate modes and the South Atlantic Ocean wave climate. *Progress in Oceanography*, v. 197, 1 set. 2021.
- REDFIELD, B.; KETCHUM, A.; RICHARDS, F. *THE INFLUENCE OF ORGANISMS ON THE COMPOSITION OF SEA-WATER*. [s.l: s.n.]v. Vol. 2
- REINTHALER, T. et al. Impact of water mass mixing on the biogeochemistry and microbiology of the Northeast Atlantic Deep Water. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 27, n. 4, p. 1151–1162, dez. 2013.
- RINTOUL, S. R.; HUGHES, C. W.; OLBERS, D. Chapter 4.6 The antarctic circumpolar current system. Em: [s.l.] Academic Press, 2001. p. 271–XXXVI.
- ROCA-MARTÍ, M. et al. High particulate organic carbon export during the decline of a vast diatom bloom in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 138, p. 102–115, 1 abr. 2017.
- ROMERA-CASTILLO, C. et al. Net Additions of Recalcitrant Dissolved Organic Carbon in the Deep Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 33, n. 9, p. 1162–1173, 11 set. 2019. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2018GB006162>>.
- ROMERA-CASTILLO, C.; LETSCHER, R. T.; HANSELL, D. A. New nutrients exert fundamental control on dissolved organic carbon accumulation in the surface Atlantic Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 113, n. 38, p. 10497–10502, 20 set. 2016.
- ROMMETS, J. W. et al. *Database of the JGOFS expedition ANT X/6 aboard R.V. Polarstern*. [s.l: s.n.].
- ROSHAN, S.; DEVRIES, T. Efficient dissolved organic carbon production and export in the oligotrophic ocean. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, 1 dez. 2017.

- RUIZ BARLETT, E. M. et al. On the temporal variability of intermediate and deep waters in the Western Basin of the Bransfield Strait. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 149, p. 31–46, 1 mar. 2018.
- SABA, G. K.; STEINBERG, D. K.; BRONK, D. A. The relative importance of sloppy feeding, excretion, and fecal pellet leaching in the release of dissolved carbon and nitrogen by *Acartia tonsa* copepods. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 404, n. 1–2, p. 47–56, 31 jul. 2011.
- SANCHEZ, N. et al. 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. *Frontiers in Marine Science*, v. 6, 12 dez. 2019.
- SANGRÀ, P. et al. The Bransfield current system. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 58, n. 4, p. 390–402, 2011.
- SANGRÀ, P. et al. The Bransfield Gravity Current. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 119, p. 1–15, 1 jan. 2017.
- SANTINELLI, C. et al. Surface transport of DOC acts as a trophic link among Mediterranean sub-basins. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 170, 1 abr. 2021.
- SANTOS-ANDRADE, M. et al. Drivers of Marine CO₂-Carbonate Chemistry in the Northern Antarctic Peninsula. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 37, n. 3, 1 mar. 2023.
- SCHAFSTALL, J. et al. Tidal-induced mixing and diapycnal nutrient fluxes in the Mauritanian upwelling region. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 115, n. 10, 2010.
- SCHALL, E. et al. Multi-year presence of humpback whales in the Atlantic sector of the Southern Ocean but not during El Niño. *Communications biology*, v. 4, n. 1, p. 790, 25 jun. 2021.
- SCHLITZER, R. *Ocean Data View*, 2024. Disponível em: <<https://odv.awi.de/>>.
- SEXTON, P. F. et al. Eocene global warming events driven by ventilation of oceanic dissolved organic carbon. *Nature*, v. 471, n. 7338, p. 349–353, 17 mar. 2011.
- SHEN, Y. et al. Bioavailable dissolved organic matter and biological hot spots during austral winter in Antarctic waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 122, n. 1, p. 508–520, 1 jan. 2017.
- SIGNORI, C. N. et al. Microbial diversity and community structure across environmental gradients in Bransfield Strait, Western Antarctic Peninsula. *Frontiers in Microbiology*, v. 5, n. DEC, 2014.
- SIGNORI, C. N. et al. Spatiotemporal dynamics of marine bacterial and archaeal communities in surface waters off the northern Antarctic Peninsula. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 149, p. 150–160, 1 mar. 2018.
- SMITH, C. A.; SARDESHMUKH, P. D. The effect of ENSO on the intraseasonal variance of surface temperatures in winter. *International Journal of Climatology*, v. 20, p. 1543–1557, 15 mar. 2000.

SPEER, K.; RINTOUL, S. R.; SLOYAN, B. The Diabatic Deacon Cell*. *Journal of Physical Oceanography*, v. 30, n. 12, p. 3212–3222, dez. 2000. Disponível em: <[http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/1520-0485\(2000\)030<3212:TDDC>2.0.CO;2](http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/1520-0485(2000)030<3212:TDDC>2.0.CO;2)>.

STEINBERG, D. K.; GOLDTHWAIT, S. A.; HANSELL, D. A. *Zooplankton vertical migration and the active transport of dissolved organic and inorganic nitrogen in the Sargasso Sea* *Deep-Sea Research I*. [s.l.: s.n.].

STEINBERG, D. K.; SABA, G. K. Nitrogen Consumption and Metabolism in Marine Zooplankton. Em: *Nitrogen in the Marine Environment*. [s.l.] Elsevier Inc., 2008. p. 1135–1196.

STRASS, V. H. et al. The physical environmental conditions for biogeochemical differences along the Antarctic Circumpolar Current in the Atlantic Sector during late austral summer 2012. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 138, p. 6–25, 1 abr. 2017a.

STRASS, V. H. et al. Eddy-Pump: Pelagic carbon pump processes along the eddying Antarctic Polar Front in the Atlantic Sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* Elsevier Ltd, 1 abr. 2017b.

SU, Z. et al. Long-Term Warm–Cold Phase Shifts in the Gerlache Strait, Western Antarctic Peninsula. *Frontiers in Marine Science*, v. 9, 6 jul. 2022.

TESTA, G.; PIÑONES, A.; CASTRO, L. R. Physical and Biogeochemical Regionalization of the Southern Ocean and the CCAMLR Zone 48.1. *Frontiers in Marine Science*, v. 8, 18 mar. 2021.

THOMAS, D. N. et al. Dissolved organic matter in Antarctic Sea ice. *Annals of Glaciology*, v. 33, p. 297–303, 14 set. 2001. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0260305500264276/type/journal_article>.

TRENBERTH, K. E. The Definition of El Niño. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, v. 48, p. 2771–2778, 1 dez. 1997.

TRENBERTH, K. E.; HOAR, T. J. El Niño and climate change. *Geophysical Research Letters*, v. 24, n. 23, p. 3057–3060, 1997.

TURNER, J. et al. Antarctic climate change during the last 50 years. *International Journal of Climatology*, v. 25, n. 3, p. 279–294, 15 mar. 2005.

TURNER, J. et al. Recent Decrease of Summer Sea Ice in the Weddell Sea, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, v. 47, n. 11, 16 jun. 2020.

TURNER, J. T. Zooplankton fecal pellets, marine snow, phytodetritus and the ocean's biological pump. *Progress in Oceanography* Elsevier Ltd, 1 jan. 2015.

VERA, C. S.; OSMAN, M. Activity of the Southern Annular Mode during 2015–2016 El Niño event and its impact on Southern Hemisphere climate anomalies. *International Journal of Climatology*, v. 38, p. e1288–e1295, 1 abr. 2018.

VETROV, A.; ROMANKEVICH, E. Distribution and fluxes of dissolved organic carbon in the arctic ocean. *Polar Research*, v. 38, 2019.

VOSS, M. et al. The marine nitrogen cycle: Recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 368, n. 1621, 5 jul. 2013.

WADLEY, M. R.; JICKELLS, T. D.; HEYWOOD, K. J. The role of iron sources and transport for Southern Ocean productivity. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 87, p. 82–94, maio 2014.

WANG, J. et al. The Impacts of Combined SAM and ENSO on Seasonal Antarctic Sea Ice Changes. *Journal of Climate*, v. 36, n. 11, p. 3553–3569, 1 jun. 2023. Disponível em: <<https://journals.ametsoc.org/view/journals/clim/36/11/JCLI-D-22-0679.1.xml>>.

WARD, P. et al. The Southern Antarctic Circumpolar Current Front: physical and biological coupling at South Georgia. *Deep-Sea Research I*. [s.l: s.n.].

WHITEHOUSE, M. J. et al. *Macronutrient, temperature and salinity measurements made around the island of South Georgia and the wider Scotia Sea, the Antarctic Peninsula, and in the Bellingshausen Sea between 1980 and 2009 (Version 1.0)* NERC EDS UK Polar Data Centre, 2022.

WHITEHOUSE, M. J.; PRIDDLE, J.; SYMON, C. Seasonal and annual change in seawater temperature, salinity, nutrient and chlorophyll a distributions around South Georgia, South Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 43, n. 4, p. 425–443, abr. 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0967063796000209>>.

WIEBINGA, C. J.; DE BAAR, H. J. W. *Determination of the distribution of dissolved organic carbon in the Indian sector of the Southern Ocean Marine Chemistry*. [s.l: s.n.].

WILLIAMS, P. J. leB. Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate material and the consequential effect on net CN assimilation ratios. *Marine Chemistry*, v. 51, n. 1, p. 17–29, set. 1995. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030442039500046T>>.

YEO, S. R.; KIM, K. Y. Decadal changes in the Southern Hemisphere Sea surface temperature in association with El Niño–Southern Oscillation and Southern Annular Mode. *Climate Dynamics*, v. 45, n. 11–12, p. 3227–3242, 1 dez. 2015.

ZHANG, J. Z. et al. An estimate of diapycnal nutrient fluxes to the euphotic zone in the Florida Straits. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, 1 dez. 2017.

ZHOU, M.; NIILER, P. P.; HU, J.-H. *Surface currents in the Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica* *Deep-Sea Research I*. [s.l: s.n.].