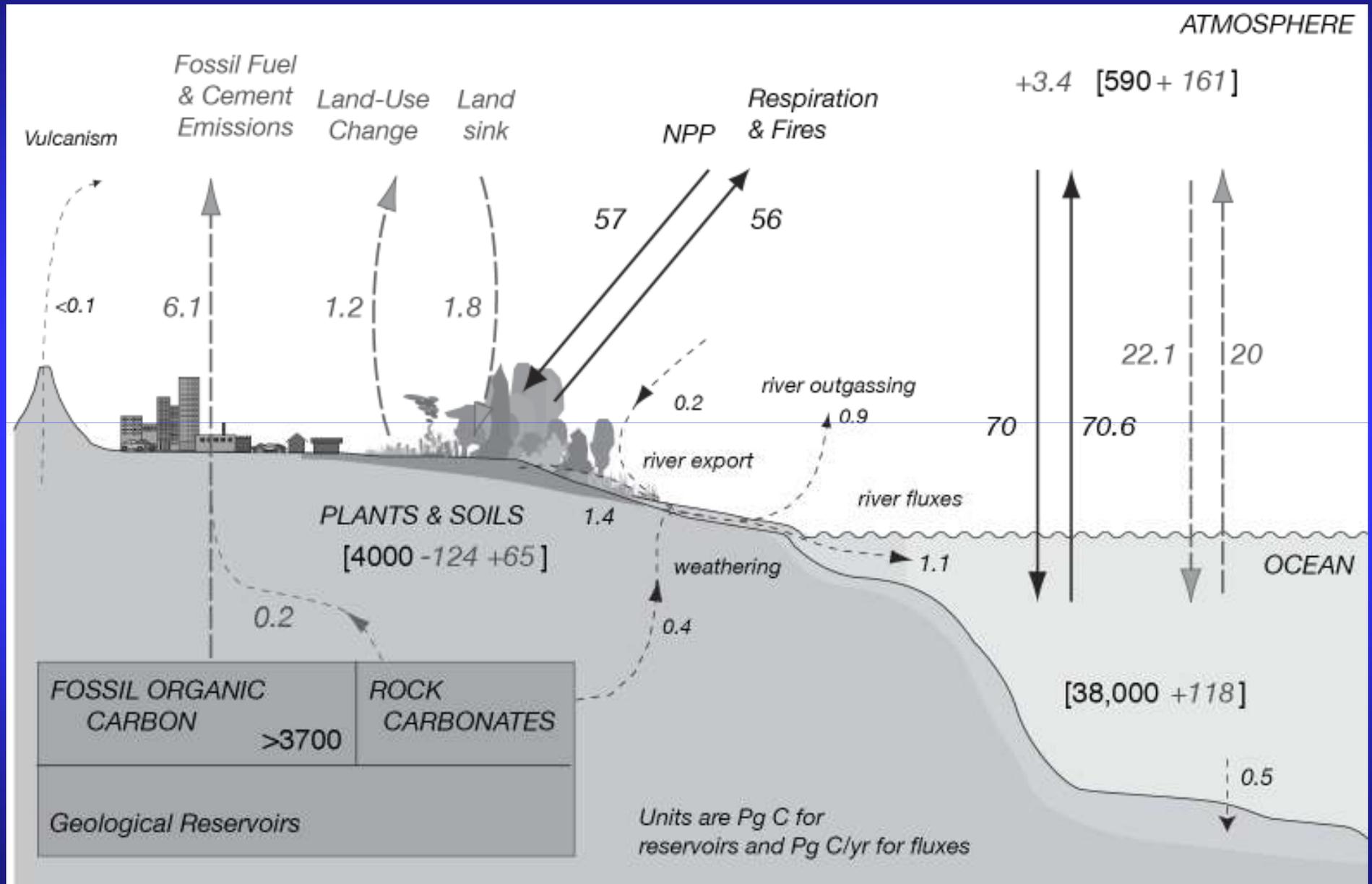


# Ciclo del Carbono natural y perturbado



# Flujos mar-atmósfera de $\text{CO}_2$

1. Método

2. Aplicaciones

Global

Mar Patagónico

Drake



- Cómo se calcula el flujo océano-atmósfera en la superficie del mar.
- El rol del océano como sumidero a nivel global.
- ¿Cuál es la importancia de los mares marginales?
- Flujos mar-aire de  $CO_2$  en el Mar Patagónico. Sumidero
- Flujos  $CO_2$  en el pasaje de Drake. Equilibrio

Método para calcular los flujos  
mar-aire de  $\text{CO}_2$

Para estimar el flujo de  $\text{CO}_2$  entre el mar y la atmósfera se necesitan mediciones de:

- temperatura
- salinidad
- viento
- presión atmosférica, humedad
- presiones parciales de  $\text{CO}_2$  en el mar y la atmósfera

ARGAU

(Projet de Coopération avec l'ARGentine pour  
l'étude de l'Océan Atlantique sud-AUstral

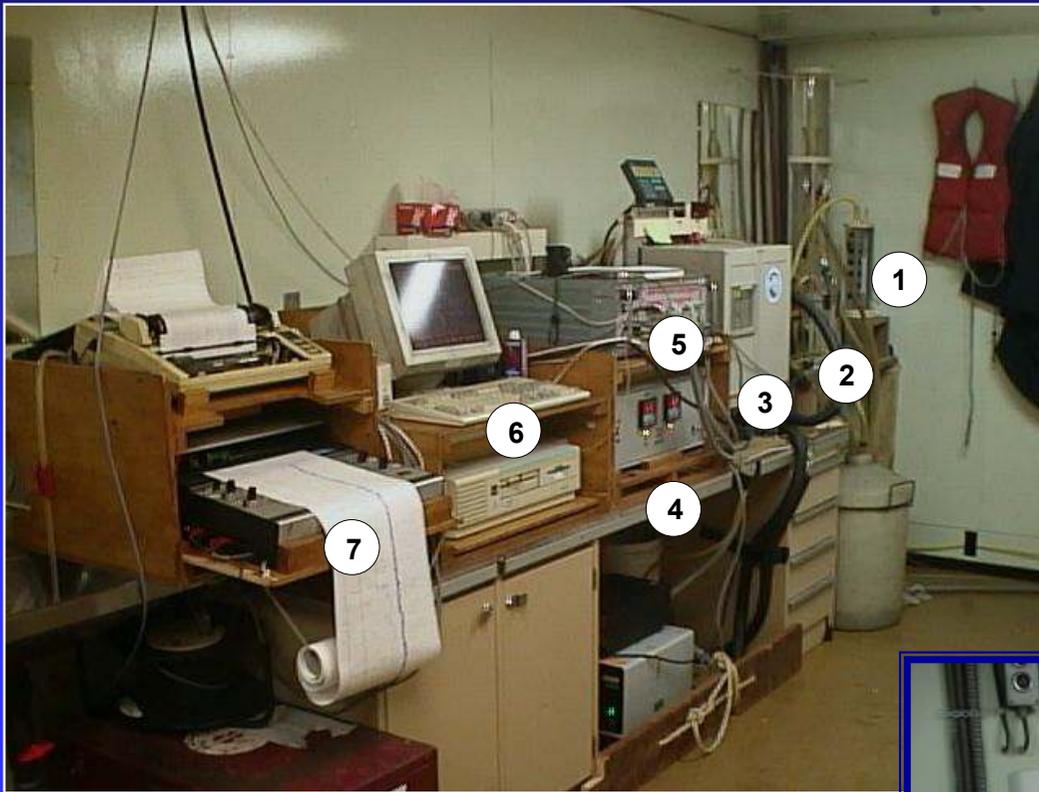


Photo by C. Balestrini

# Condiciones ambientales de base en la superficie del Mar Patagónico



Foto de C. Balestrini



- 1- CT Sea-bird SB-37
- 2- Equilibrador
- 3- Analizador IR
- 4- Sistema de enfriamiento
- 5- Interfase multicanal
- 6- PC
- 7

Medición de alcalinidad total (AT)  
y de carbono inorgánico disuelto (DIC).



# ¿Cómo se estima el flujo de $\text{CO}_2$ entre el mar y la atmósfera?

$$F (\text{mar-aire}) = k_s \cdot k_w \cdot \Delta p \text{ CO}_2$$

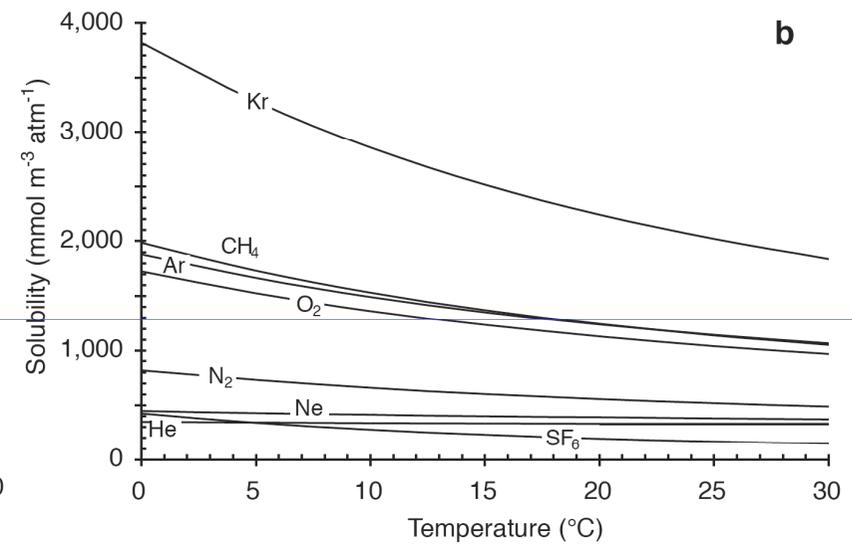
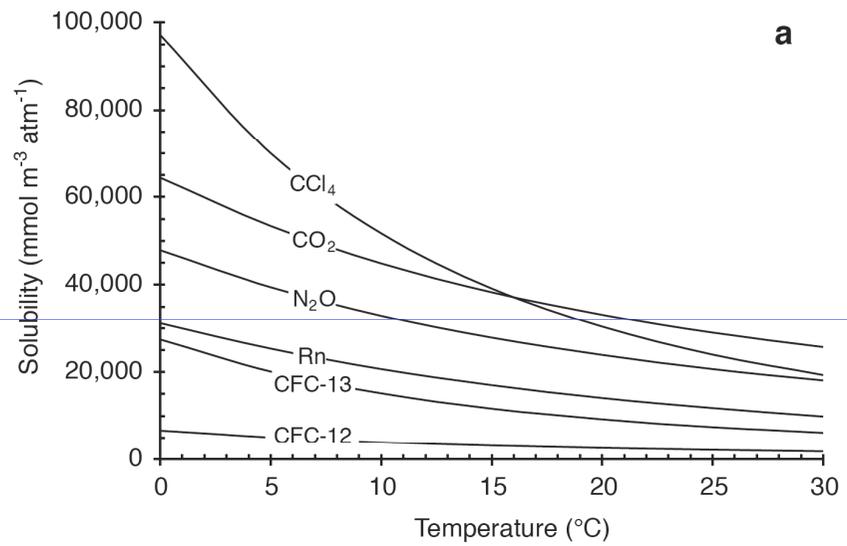
- Estimación de  $K_w$
- Ho et. al 2006

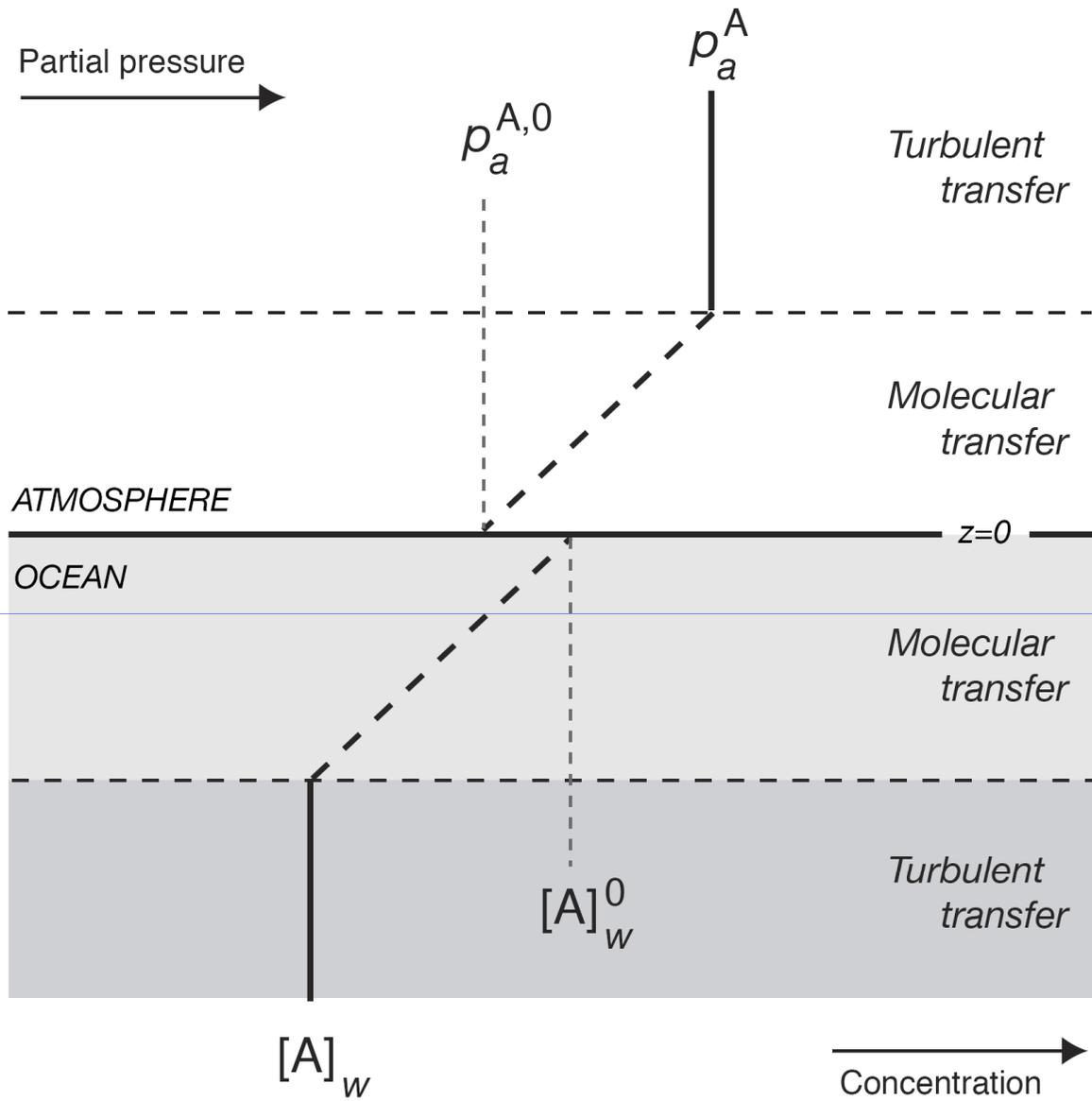
$$K_w = 0.266 \cdot U_{10}^2 \cdot \left( \frac{S_n}{660} \right)^{-1/2}$$

- $S_n$ : es el Schmidt Number, Viscosidad cinemática del agua/Coeficiente de difusión del gas en el agua (Polinomio de tercer grado función de la temperatura )

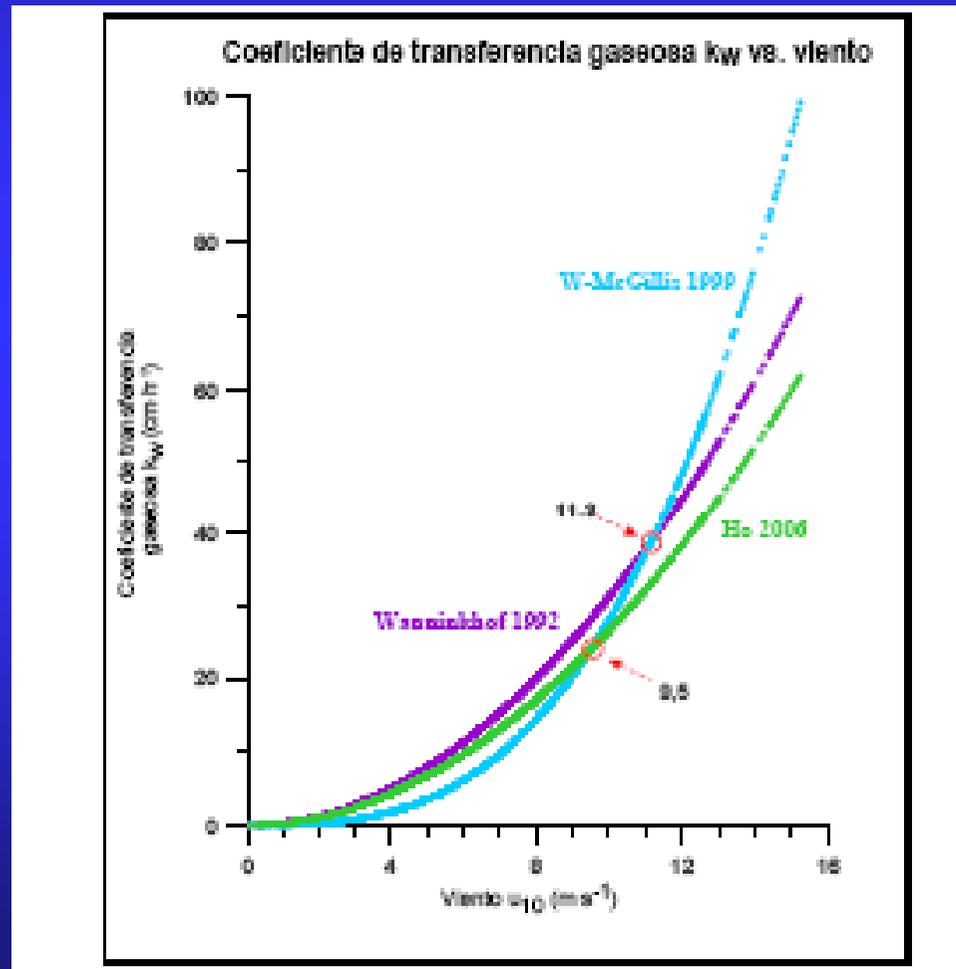
**$K_s$** :(Coef. de Solubilidad) depende de la solubilidad de  $\text{CO}_2$  en agua de mar, de la presión Atmosférica, de la temperatura y de la salinidad.

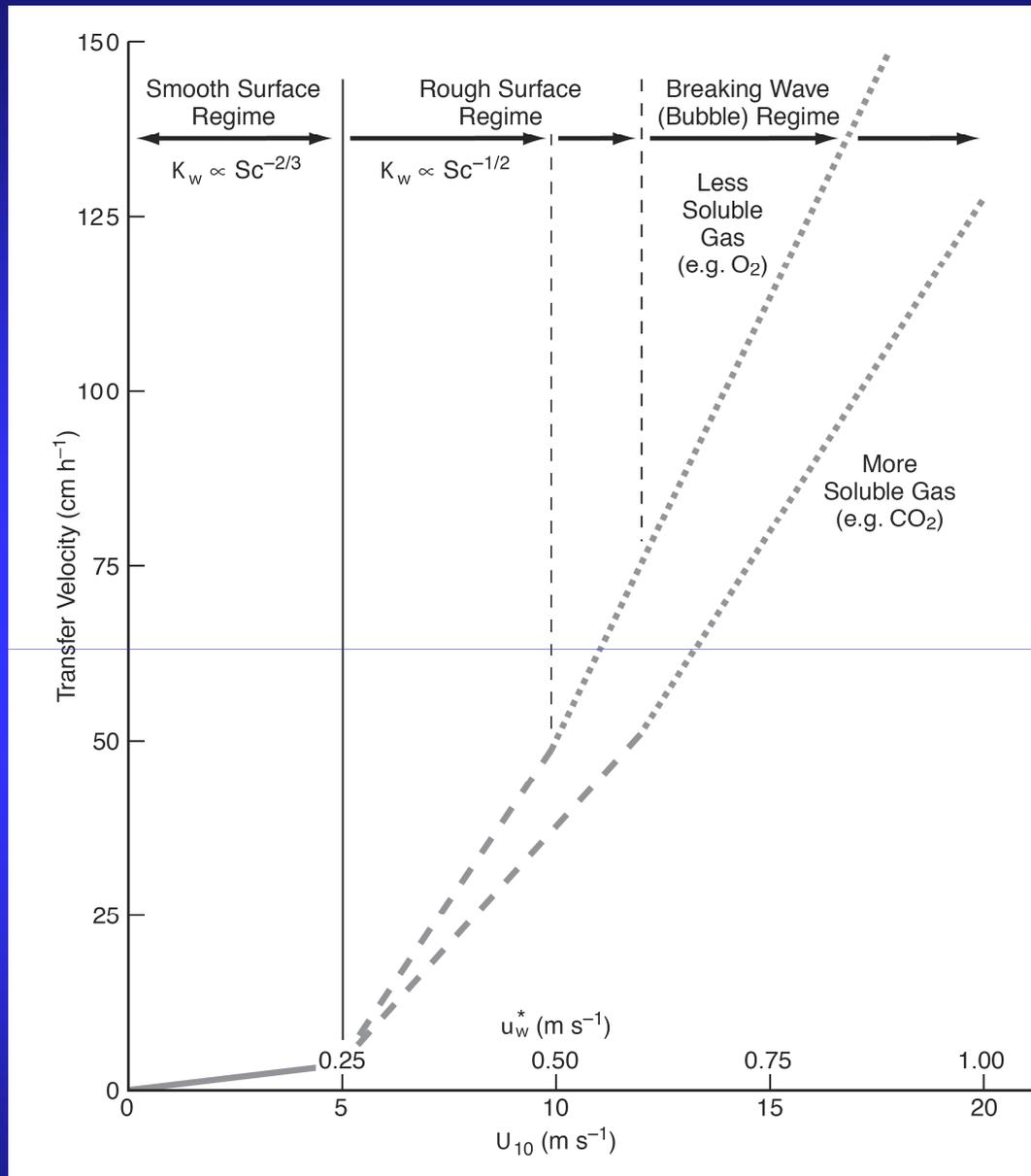
**$K_w$**  [cm/h] :(Velocidad de transferencia gaseosa): depende de la intensidad del viento.

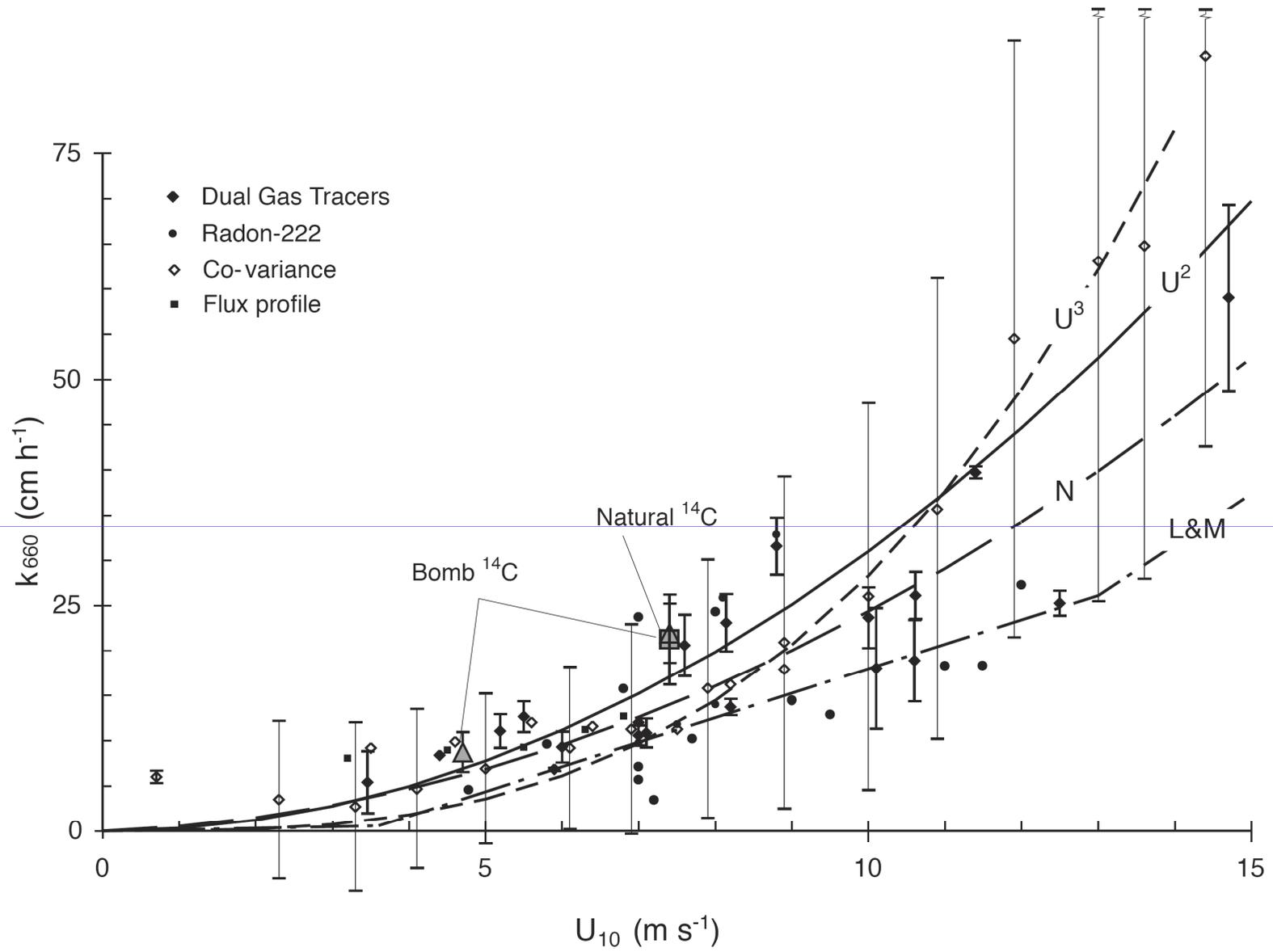




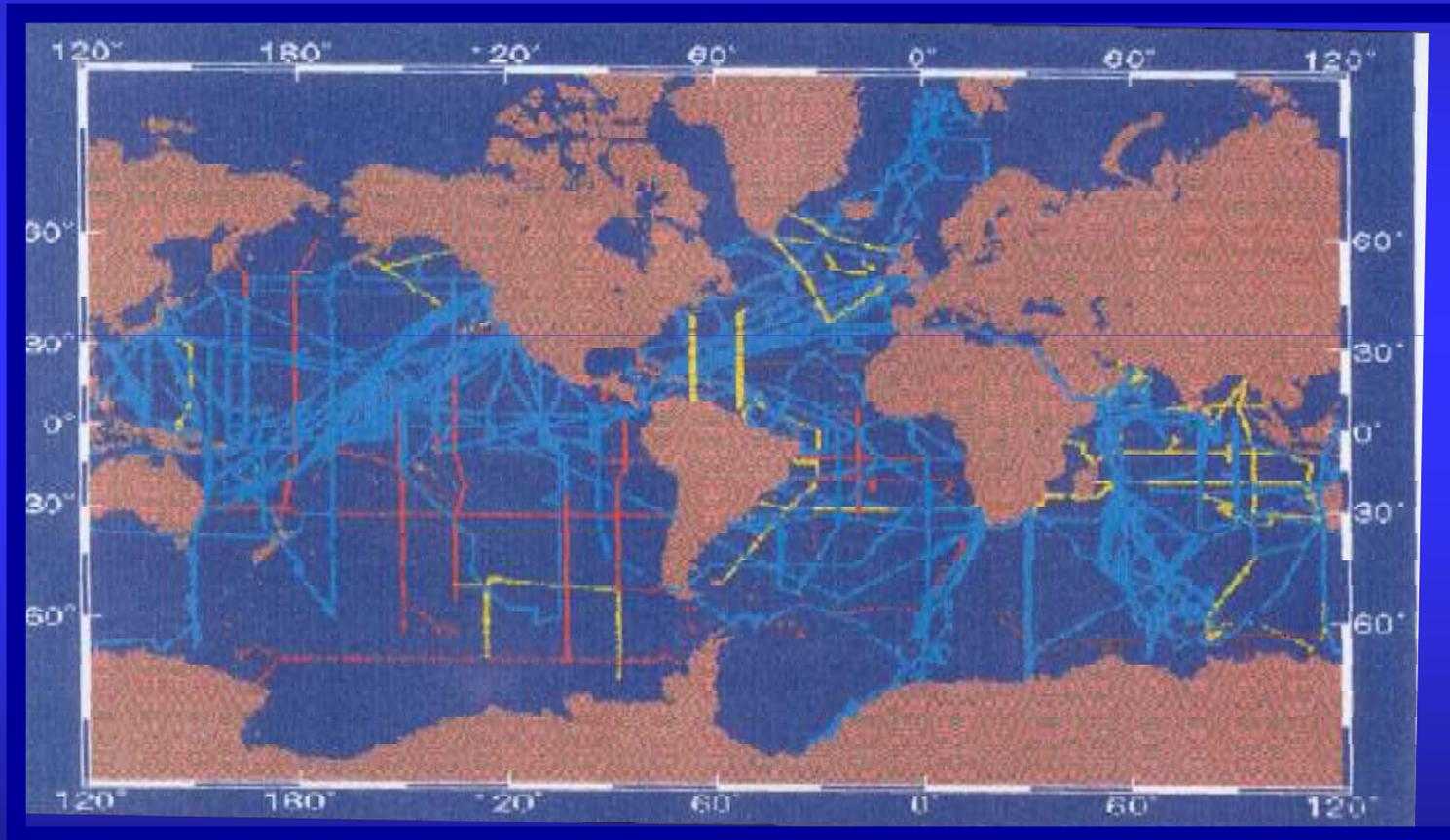
# Existen distintas estimaciones del coeficiente de transferencia gaseosa





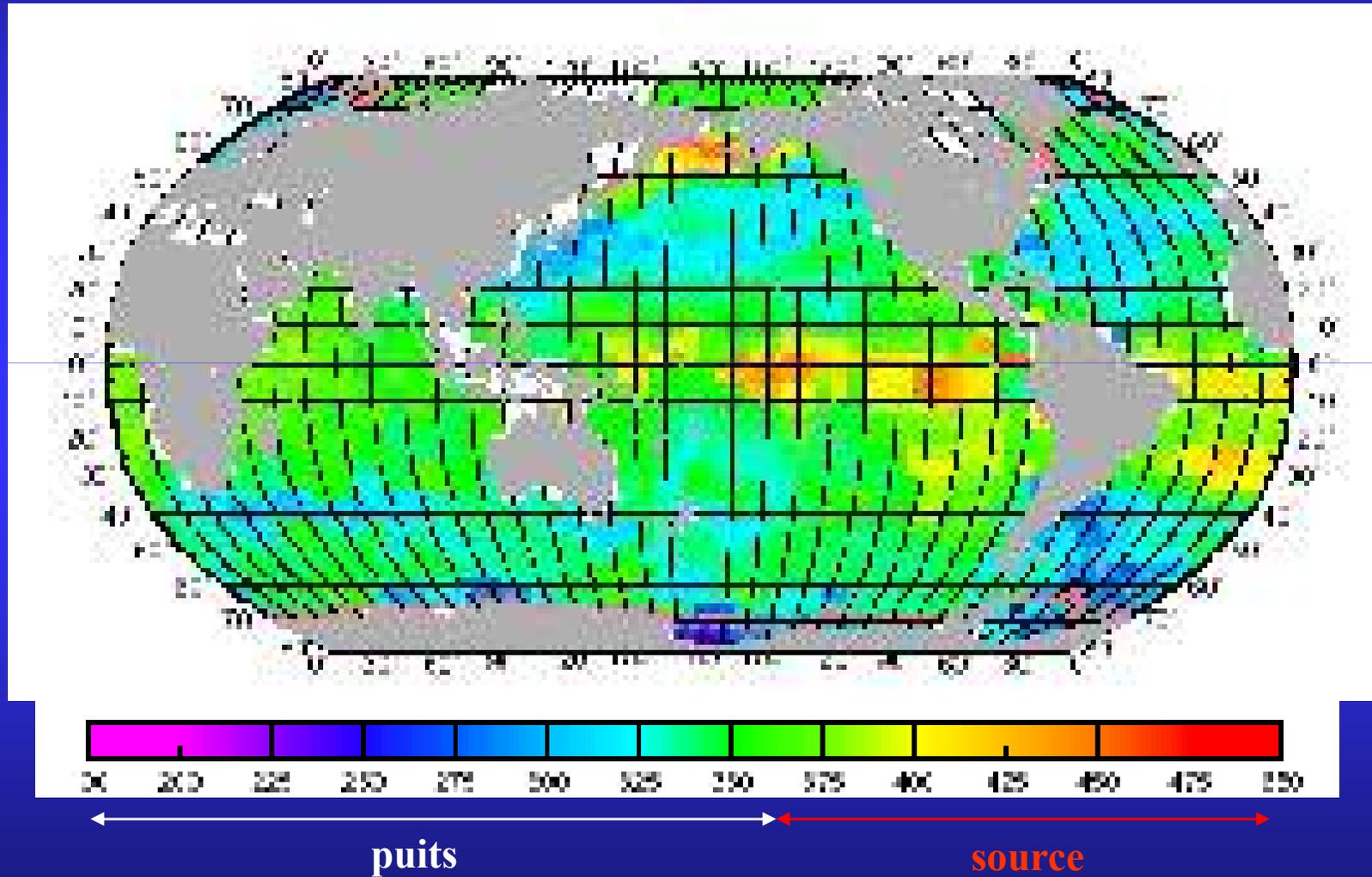


# Why to study the CO<sub>2</sub> in the Weddell Sea ?



**Until 1999**  
**Very few pCO<sub>2</sub> data**

# Datos históricos pCO2



Climatology Febrero 1995 (*Takahashi, 2001*)

## Flujo medio anual de $\text{CO}_2$ océano-atmósfera (de Takahashi et al, 2002)

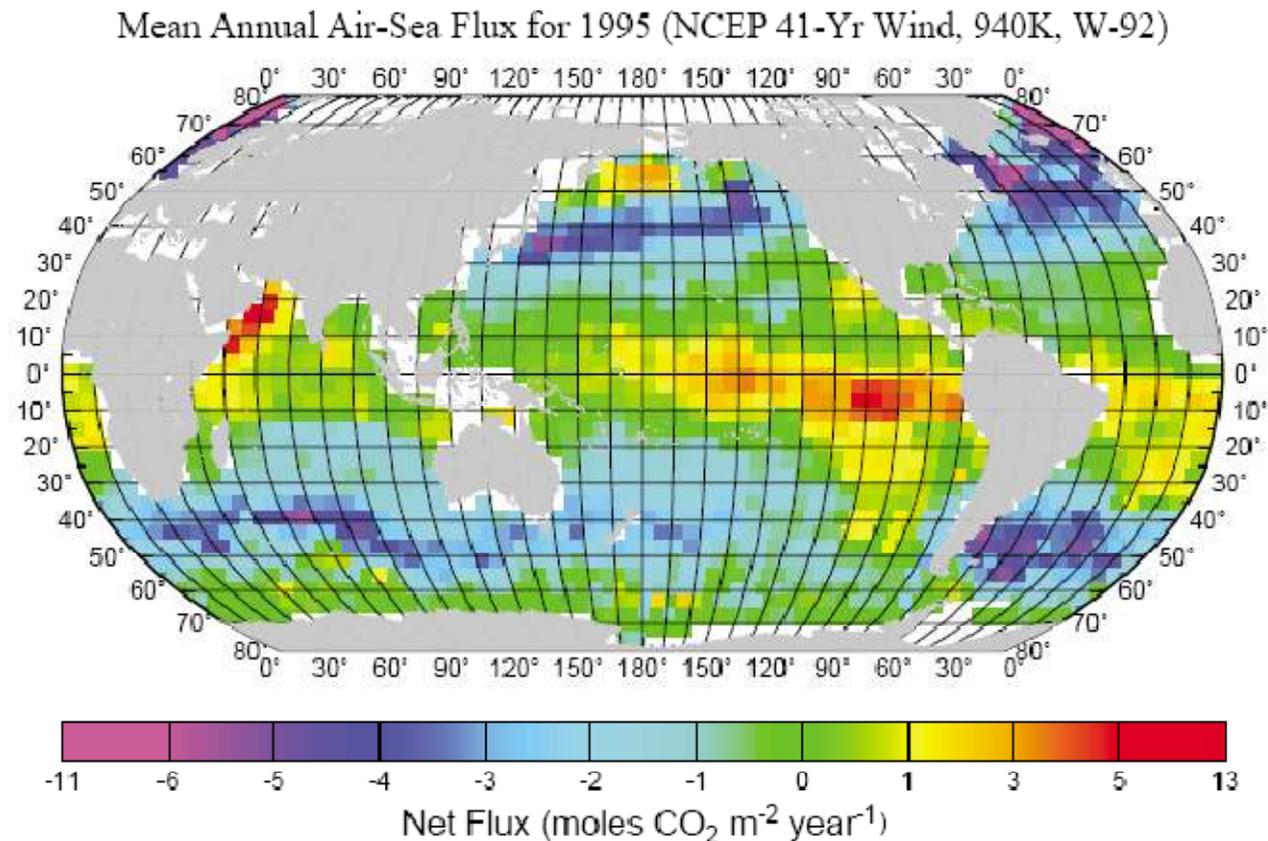
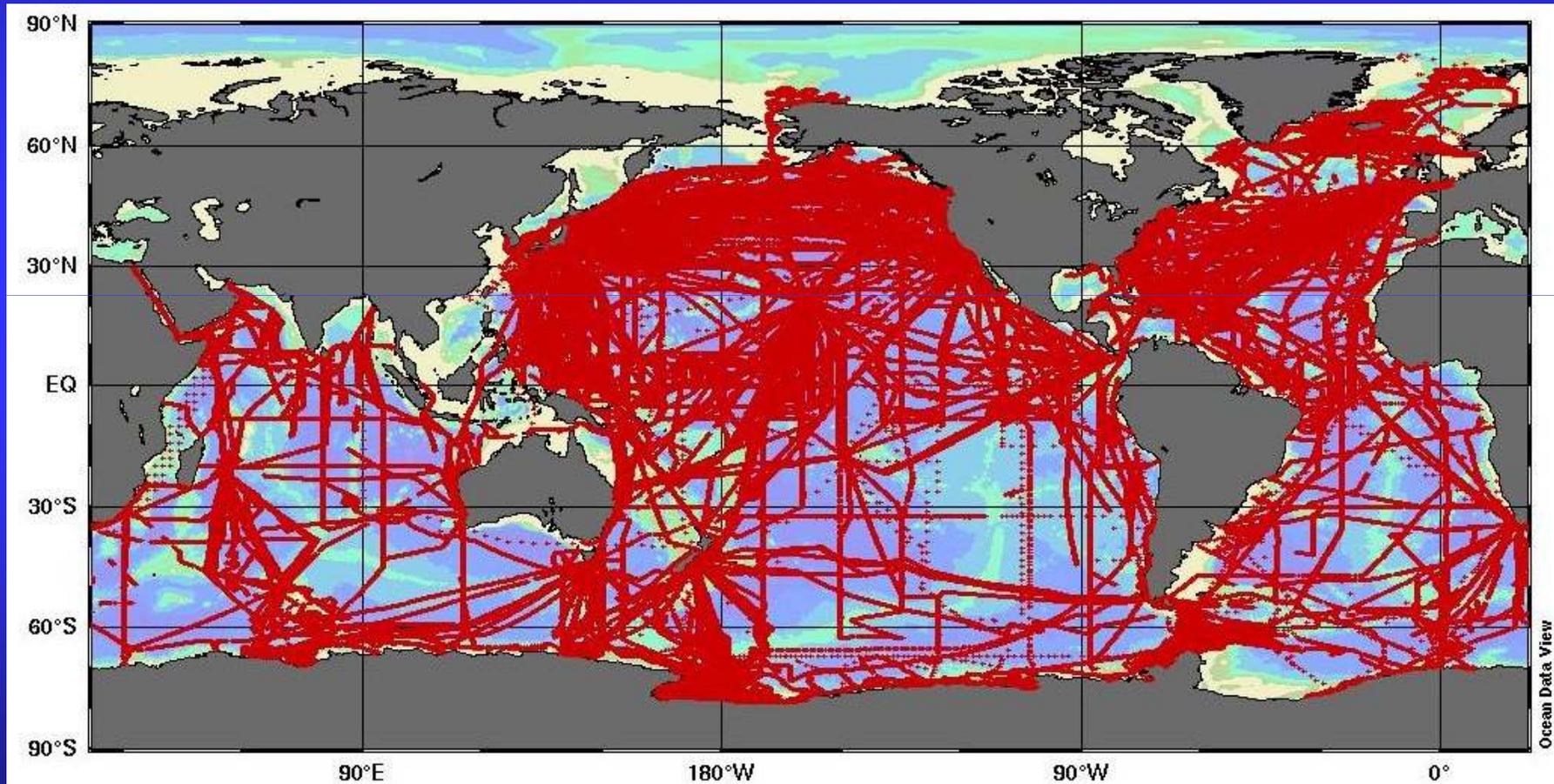


Fig. 2. Mean annual net air-sea flux for  $\text{CO}_2$  (mole  $\text{CO}_2$   $\text{m}^{-2}$   $\text{yr}^{-1}$ ) for 1995. The following information has been used; (a) climatological distribution of surface-water  $p\text{CO}_2$  for the reference year 1995, (b) the NCEP/NCAR 41-year mean wind speeds, (c) the long-term wind-speed dependence of the sea-air  $\text{CO}_2$  transfer velocity by Wanninkhof (1992), (d) the concentration of atmospheric  $\text{CO}_2$  in dry air in 1995 (GLOBALVIEW-CO<sub>2</sub>, 2000), and (e) the climatological barometric pressure and sea-surface temperature (Atlas of Surface Marine Data, 1994). Red-yellow areas indicate that the ocean is a source for atmospheric  $\text{CO}_2$ , and blue-purple areas indicate that the ocean is a  $\text{CO}_2$  sink.

# Takahashi et al. (2008) Base de datos 1968-2006



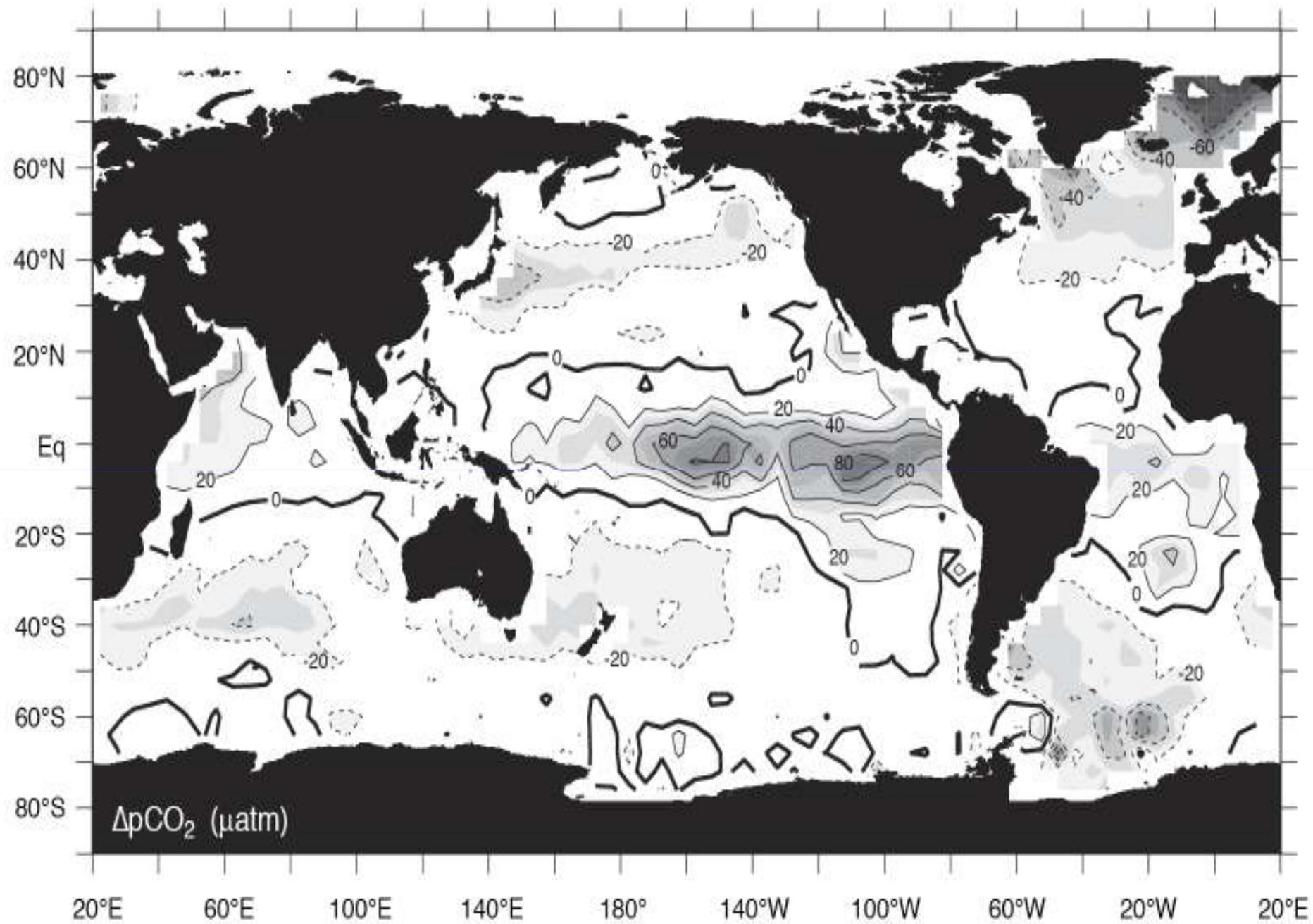


Table 3.1.1 Atmospheric composition given in units of the ratio of moles of each gas to the total number of moles of gas in dry air (the mixing ratio)

(a) Atmospheric Composition				(b) Influenced by Chemical & Biological Processes		
				ppm	No	Yes
N <sub>2</sub>	0.78084 ± 0.00004	CO <sub>2</sub>	365		Ar	N <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	0.20946 ± 0.00002	Ne	18.18 ± 0.04		Ne	O <sub>2</sub>
Ar	0.00934 ± 0.00001	He	5.240 ± 0.004		He	CO <sub>2</sub>
		CH <sub>4</sub>	1.745		Kr	CH <sub>4</sub>
		Kr	1.14 ± 0.01		Xe	H <sub>2</sub>
		H <sub>2</sub>	0.55			N <sub>2</sub> O
		N <sub>2</sub> O	0.314			CO
		Xe	0.087 ± 0.001			O <sub>3</sub>
		CO	0.05-0.20			
		O <sub>3</sub>	0.01-0.50			

Sources: [*Weast and Astle*, 1982] for all gases except CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O, which are 1998 concentrations taken from [*Ramaswamy et al.*, 2001].

Source	Equation	Global mean $k_w$ at $Sc = 660^a$ (cm hr <sup>-1</sup> )
[ <i>Liss and Merlivat</i> , 1986]	$k_w = 0.17 \cdot U \cdot (Sc/600)^{-2/3}$ , $U \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$ $k_w = (U - 3.4) \cdot 2.8 \cdot (Sc/600)^{-0.5}$ , $3.6 < U \leq 13 \text{ m s}^{-1}$ $k_w = (U - 8.4) \cdot 5.9 \cdot (Sc/600)^{-0.5}$ , $U > 13 \text{ m s}^{-1}$	11.2
[ <i>Nightingale et al.</i> , 2000b]	$k_w = (0.333 \cdot U + 0.222 \cdot U^2) \cdot (Sc/600)^{-0.5}$	14.9
[ <i>Wanninkhof</i> , 1992]	$k_w = 0.31 \cdot U^2 \cdot (Sc/660)^{-0.5}$	20.0
[ <i>Wanninkhof and McGillis</i> , 1999]	$k_w = 0.0283 \cdot U^3 \cdot (Sc/660)^{-0.5}$	18.7

<sup>a</sup>The transfer velocities are normalized to a Schmidt number of 660, which is the value for CO<sub>2</sub> at 20°C.

Table 3.2.1 Conversion of Bunsen Coefficient ( $\text{atm}^{-1}$ ) and Solubility Function ( $\text{mol l}^{-1}$ ) parameters to solubility parameter  $S_A$  for use in calculating the seawater concentration from  $[A] = S_A \cdot p^A$ . The units of  $[A]$  are  $\text{mmol m}^{-3}$ , those for  $S_A$  are  $\text{mmol m}^{-3} \text{atm}^{-1}$ , and those for  $p^A$  are  $\text{atm}$ . The conversion from Bunsen Coefficient to  $S_A$  ignores the correction for non-ideality. This assumption is good to about 0.1% or better for most of the gases. Other gases with larger non-ideal behavior ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and the CFC's) have the correction included in the solubility function  $F$ .

Solubility Parameter	Symbol	Conversion to $S_A$
For use with $p_{moist}^A = p_{dry}^A \cdot (1 - p_{\text{H}_2\text{O}}/P)$		
Bunsen Coefficient	$\beta_A$	$S_A \approx \left( \frac{\beta_A}{V_A} \right) \times 10^6 \frac{\text{mmol m}^{-3}}{\text{mol l}^{-1}}$
Solubility Function	$F_A$	$S_A = \left[ \frac{F_A}{(P - p_{\text{H}_2\text{O}})} \right] \times 10^6 \frac{\text{mmol m}^{-3}}{\text{mol l}^{-1}}$
For use with $p_{dry}^A$		
Bunsen Coefficient	$\beta_A$	$S_A \approx \left[ \frac{\beta_A}{V_A} \cdot \left( 1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right) \right] \times 10^6 \frac{\text{mmol m}^{-3}}{\text{mol l}^{-1}}$
Solubility Function	$F_A$	$S_A = \left( \frac{F}{P} \right) \times 10^6 \frac{\text{mmol m}^{-3}}{\text{mol l}^{-1}}$

Table 3.2.2 Coefficients for the fit of solubility to the following equation:

$$\ln(\ ) = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100)^2 + S \cdot [B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2]$$

where  $T$  is the temperature in °K and  $S$  is the salinity in ‰,  $(\ ) = \beta$  is the Bunsen solubility coefficient in units of l gas (l solution)<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>, and  $(\ ) = F$  is the volumetric solubility function in units of mol l<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>.

Gas	( )	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	Estimated Accuracy
He	$\beta$	-34.6261	43.0285	14.1391	-	-0.042340	0.022624	-0.0033120	0.5%
Ne	$\beta$	-39.1971	51.8013	15.7699	-	-0.124695	0.078374	-0.0127972	0.5%
N <sub>2</sub>	$\beta$	-59.6274	85.7761	24.3696	-	-0.051580	0.026329	-0.0037252	0.4%
O <sub>2</sub>	$\beta$	-58.3877	85.8079	23.8439	-	-0.034892	0.015568	-0.0019387	0.4%
Ar	$\beta$	-55.6578	82.0262	22.5929	-	-0.036267	0.016241	-0.0020114	0.4%
Kr	$\beta$	-57.2596	87.4242	22.9332	-	-0.008723	-0.002793	0.0012398	0.4%
Rn	$\beta$	-11.95	31.66	-	-	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	$\beta$	-68.8862	101.4956	28.7314	-	-0.076146	0.043970	-0.0068672	1%
CO <sub>2</sub>	$F$	-160.7333	215.4152	89.8920	-1.47759	0.029941	-0.027455	0.0053407	0.3%
N <sub>2</sub> O	$F$	-165.8806	222.8743	92.0792	-1.48425	-0.056235	0.031619	-0.0048472	0.14%
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (CFC-12)	$F$	-218.0971	298.9702	113.8049	-1.39165	-0.143566	0.091015	-0.0153924	1.5%
CCl <sub>3</sub> F (CFC-11)	$F$	-229.9261	319.6552	119.4471	-1.39165	-0.142382	0.091459	-0.0157274	1.5%
SF <sub>6</sub>	$F$	-80.0343	117.232	29.5817	-	0.0335183	-0.0373942	0.00774862	2%
CCl <sub>4</sub>	$F$	-148.247	227.758	62.5557	-	-0.400847	0.265218	-0.0446424	2.5%

Sources: He, Ne, [Weiss, 1971]; N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar, [Weiss, 1970]; Kr, [Weiss and Kyser, 1978]; Rn, [Hackbusch, 1979]; CH<sub>4</sub>, [Wiesenburg and Guinasso, 1979]; CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O; [Weiss and Price, 1980]; CFC-11 and CFC-12, [Warner and Weiss, 1985]; SF<sub>6</sub>, [Bullister et al., 2002]; CCl<sub>4</sub>, [Bullister and Wisegarver, 1998].

Table 3.3.3. Cumulative bomb radiocarbon uptake between 1950 and the GEOSECS program.

	Average $k_w$ at $Sc = 660$ (cm hr <sup>-1</sup> )	Oceanic uptake (x10 <sup>9</sup> atoms cm <sup>-2</sup> )
Model using [ <i>Liss and Merlivat, 1986</i> ] <sup>a</sup>	10.5	4.66
Model using [ <i>Broecker et al., 1985</i> ] <sup>b</sup>	23.5	7.67
Radiocarbon observations <sup>c</sup>	21.9	8.24

Table 3.3.4. Cumulative oceanic uptake of CO<sub>2</sub> between 1750 and 1986. The units of  $k_g$  are mol m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> μatm<sup>-1</sup>, and those of  $k_w$  are cm hr<sup>-1</sup>.

Gas transfer velocity formulation	Average gas transfer velocity <sup>a</sup>			Oceanic uptake	
	$k_g$	$k_w$	Normalized to BR85	Pg C	Normalized to BR85
[ <i>Liss and Merlivat, 1986</i> ]	0.029	10.5	0.45	89.1	0.89
1.0x [ <i>Broecker et al., 1985</i> ] <sup>b</sup> (BR85)	0.065	23.5	1.00	100.6	1.00
1.2x [ <i>Broecker et al., 1985</i> ]	0.078	28.2	1.20	103.1	1.02
2.0x [ <i>Broecker et al., 1985</i> ]	0.130	47.1	2.00	109.8	1.09

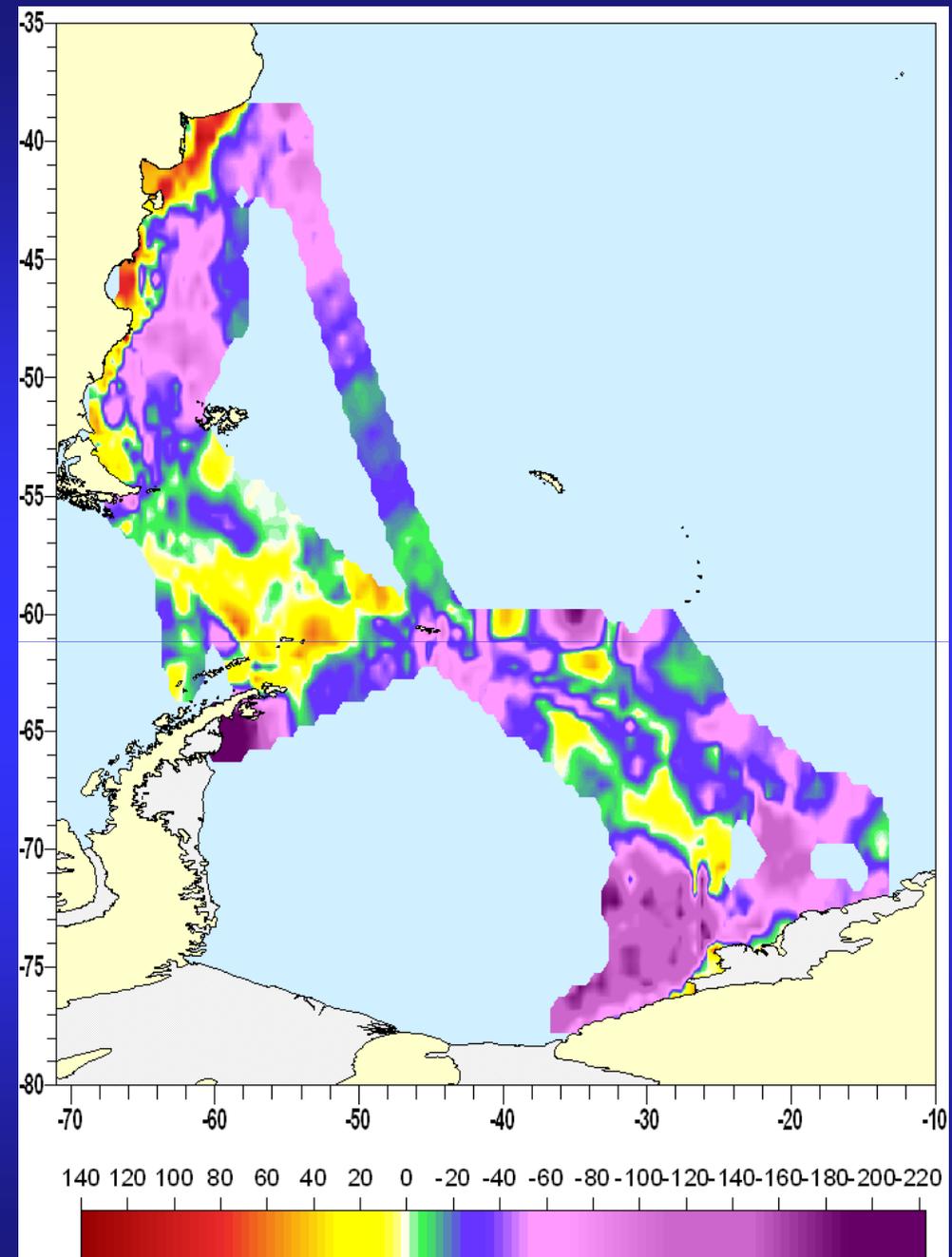
Table 3.4.1. Globally integrated air-sea CO<sub>2</sub> flux based on the partial pressure difference maps of [Takahashi *et al.*, 2002] (Figure 3.1.3). The average gas transfer velocity for each quadrangle in that data set was obtained using the 41-year (1958-1998) monthly average climatological wind speeds of the National Center for Environmental Prediction (NCEP) of NOAA (column a) corrected in column b of the table for the influence of wind speed variance calculated from the 6 hourly NCEP data set for the year 1995 as described in Panel 3.3.1 (S. Doney and R. Wanninkhof, personal communication). The original wind speeds used by [Takahashi *et al.*, 2002] have been updated to adjust for their incorrect use of winds referenced to ~40 m above sea level, rather than 10 m (T. Takahashi, personal communication).

Gas transfer velocity formulation	Globally integrated air-sea CO <sub>2</sub> flux (Pg C yr <sup>-1</sup> )		
	(a) Without wind speed variability	(b) With wind speed variability	(b)/(a)
[Liss and Merlivat, 1986]	-0.88	-1.06	1.21
[Nightingale <i>et al.</i> , 2000b]	-1.06	-1.25	1.19
[Wanninkhof, 1992] <sup>a</sup>	-1.65	-1.58	0.96
[Wanninkhof and McGillis, 1999] <sup>a</sup>	-2.35	-1.94	0.82

$\Delta p\text{CO}_2$

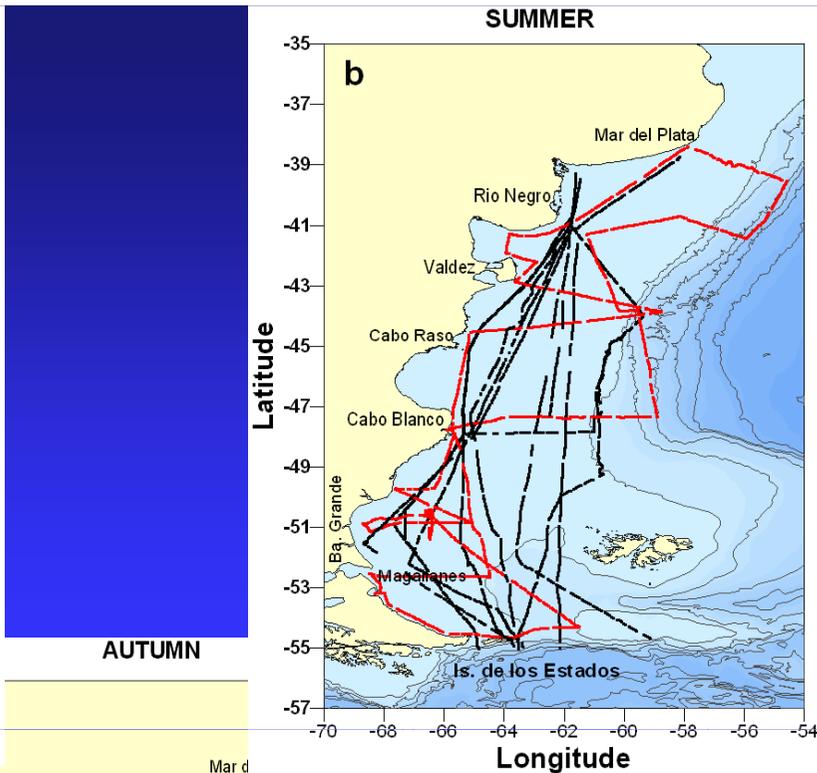
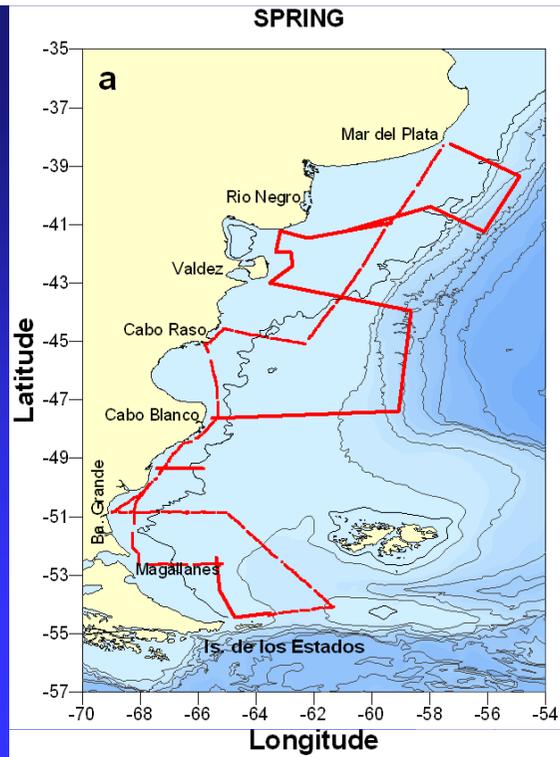
ARGAU+GEF

De 2000 a 2006



# Mares Marginales

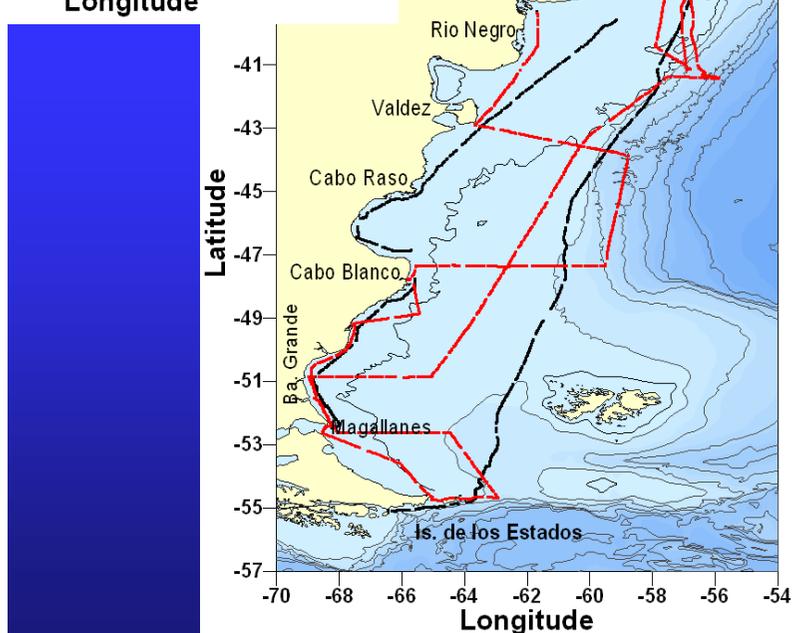
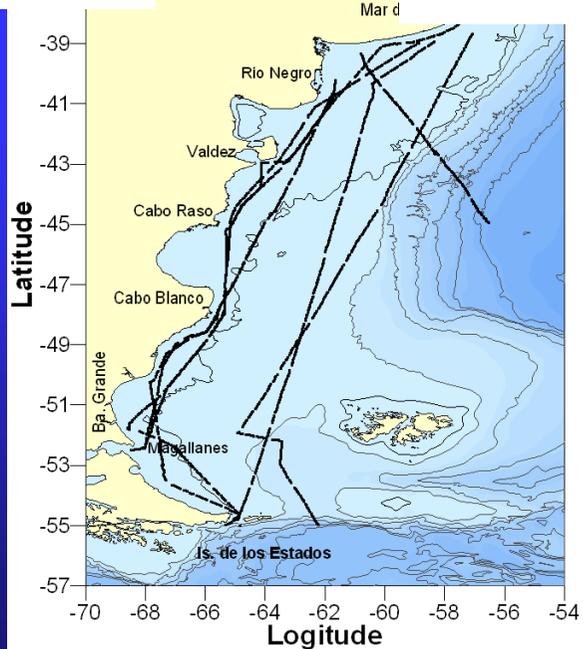
- Biogeoquímicamente, los océanos marginales son una de las regiones más activas de la biosfera, reciben masivos ingresos de C, N y P e intercambian grandes cantidades de los mismos con la atmósfera y el océano abierto. Los mares marginales, aunque frecuentemente no son tenidos en cuenta, representan importantes lazos en el ciclo global del carbono.
- Relativamente pequeñas áreas regionales oceánicas pueden producir fuerte hundimiento o emisión de  $CO_2$ . Recientemente, varios autores han estudiado los flujos mar-aire de  $CO_2$  en plataformas continentales y mares marginales. La extrapolación de sus resultados conduce a que unas  $0.4 \text{ GT C}\cdot\text{año}^{-1}$  podrían ser secuestrados en los mares costeros. No obstante, es necesario obtener muchos más datos para llegar a una extrapolación confiable y rigurosa a escala global.
  - Consecuentemente, una de las claves para identificar el  $CO_2$  faltante en la atmósfera es aumentar el pobre conocimiento del rol de los balances mar-aire de los océanos costeros.



negro: ARGAU  
rojo: GEF

**AUTUMN**

**WINTER**



Datos:  
CO<sub>2</sub>atm y sup. del mar  
Salinidad y temperatura  
Fluorescencia  
Variables meteorologicas  
Especies Fitoplancton  
Clorofila  
Oxígeno y nutrientes  
pH, alcalinidad

# $\Delta pCO_2$

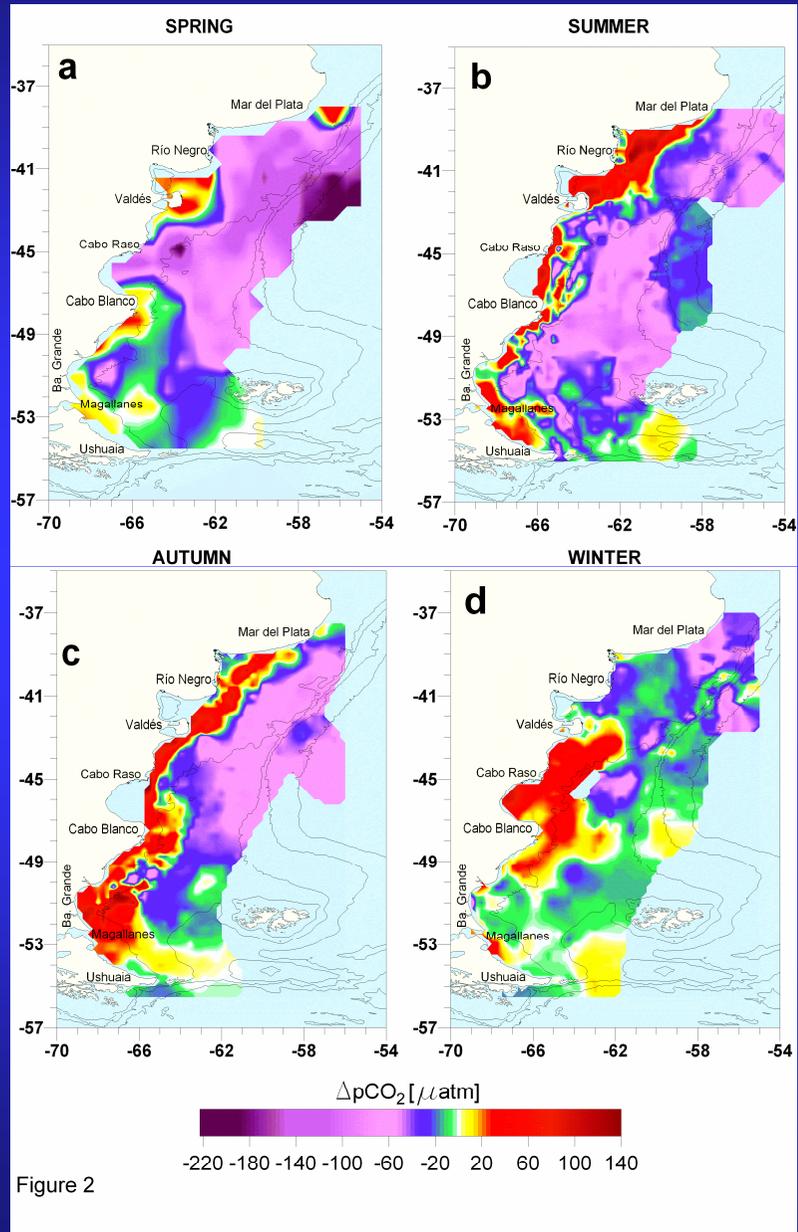


Figure 2

# Clorofila a

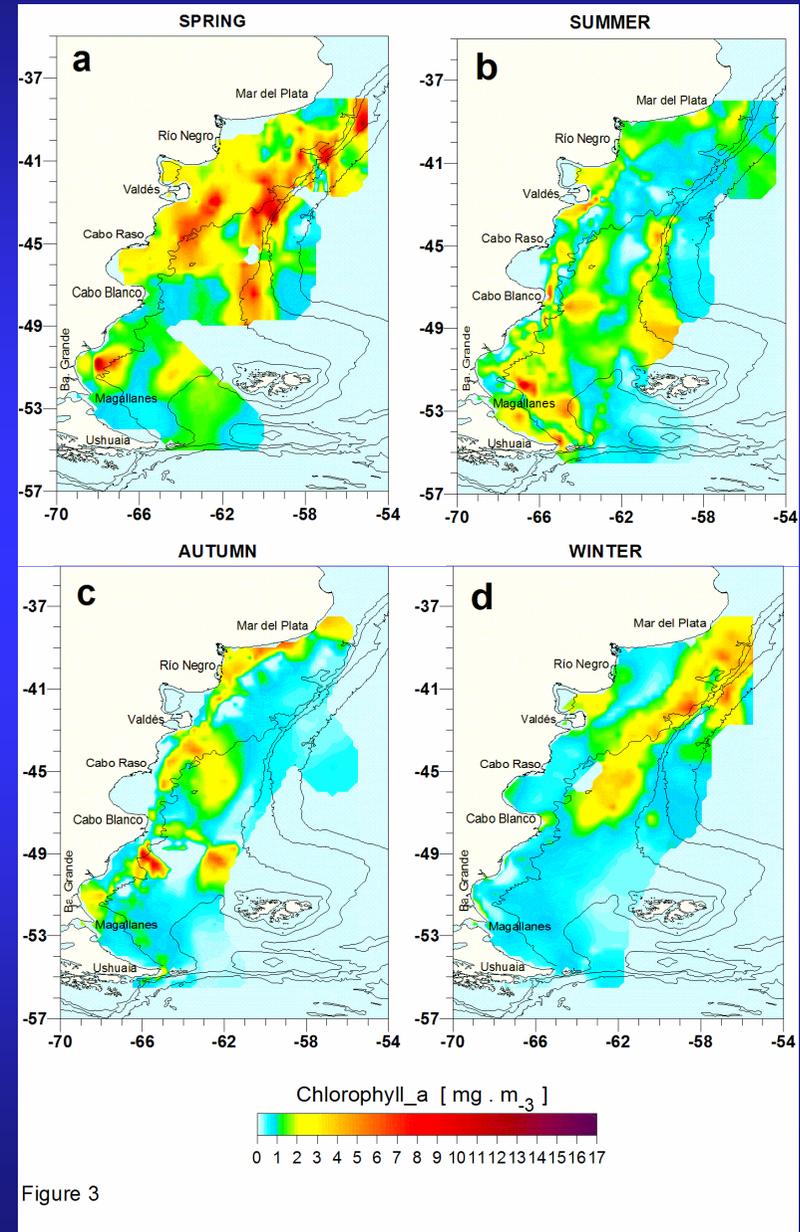


Figure 3

## Valores medios anuales de $\Delta p\text{CO}_2$ , flujos mar-aire de $\text{CO}_2$ y Clorofila *a* en el Mar Patagónico

	$\Delta p\text{CO}_2$ ( $\mu\text{atm}$ )	Flujo de $\text{CO}_2$ mar-atmósfera ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	Chl- <i>a</i> ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
<b>Primavera</b>	-67	-7	2.5
<b>Verano</b>	-30	-3.8	1.4
<b>Otoño</b>	-20	-2.9	1.2
<b>Invierno</b>	-8	-1	0.7
<b>Anual</b>	<b>-31</b>	<b>-3.7</b>	<b>1.6</b>

## RESULTADOS

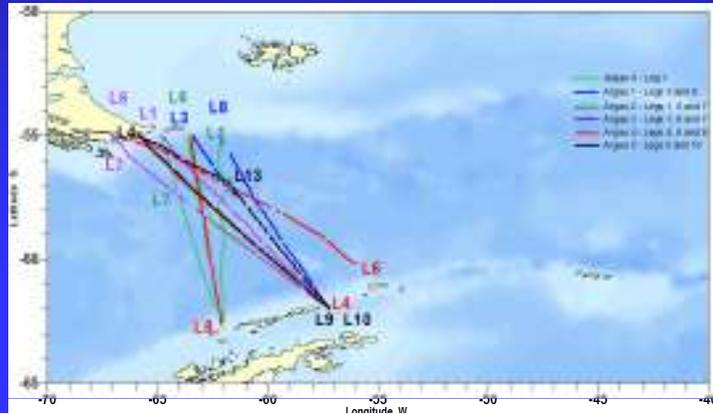
Uno de los principales resultados del proyecto, es que el balance anual mar-aire de  $CO_2$  en el Mar Patagónico promedia  $\sim -4. \text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  y una  $\Delta pCO_2$  de  $-31 \mu\text{atm}$  m. Esto implica un fuerte hundimiento de  $CO_2$  teniendo en cuenta que el  $\Delta pCO_2$  para el Atlántico Norte boreal es  $-47.4 \mu\text{atm}$  y es considerado como el mayor sumidero de  $CO_2$  a nivel global (Sweeney, et al., 2002) mientras que en el Atlántico Sur Templado, adyacente al Mar Patagónico,  $\Delta pCO_2$  es sólo  $-3.1 \mu\text{atm}$ .

## Frentes de marea y de talud

- La amplitud de la marea en la plataforma Patagónica es una de las mayores del océano global y las corrientes de marea son muy energéticas. Consecuentemente, la fricción en el fondo de las corrientes de marea es un mecanismo clave para la generación de los frentes de marea (FM), ya que mezclan verticalmente las aguas costeras. Los FM existen entre primavera y otoño. Estos frentes son un claro ejemplo de la mezcla vertical diferencial y su impacto en la biomasa planctónica.
- El Frente de Talud separa las aguas subantárticas diluidas de la plataforma de las aguas más salinas de la Corriente de Malvinas (HNLC). Este frente se asocia con alta concentración de clorofila e importantes pesquerías (calamar y merluza).
- La zona del Frente Polar asociado a la corriente circumpolar separa las aguas antárticas de las subantárticas.
- El impacto de los frentes en los trazadores biogeoquímicos ( $\text{CO}_2$ , Chl...) es evidente.

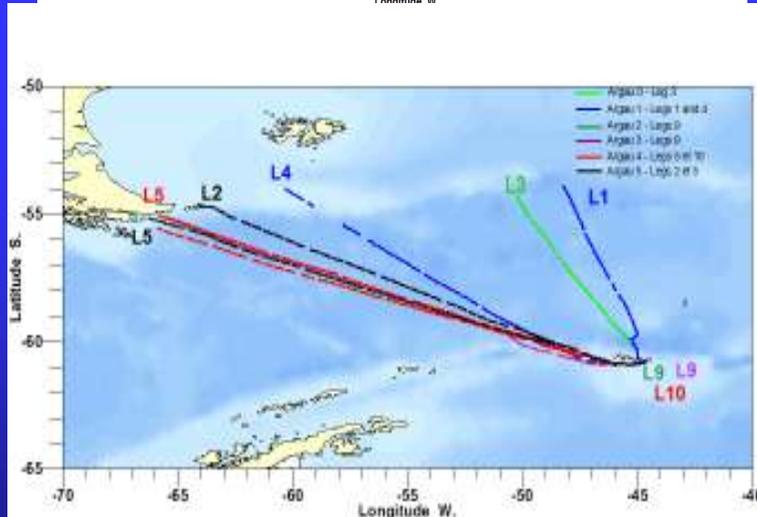
# Enfoque

Programa ARGAU (PI. D. Ruiz-Pino)  
**Datos in situ 2000-2005**



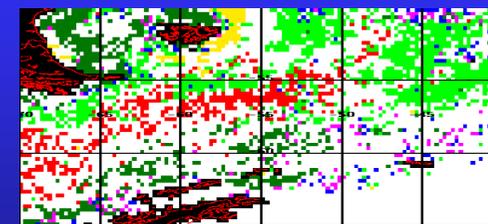
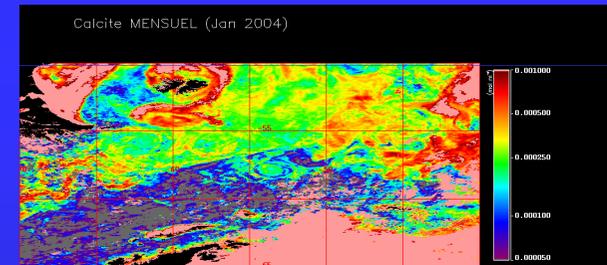
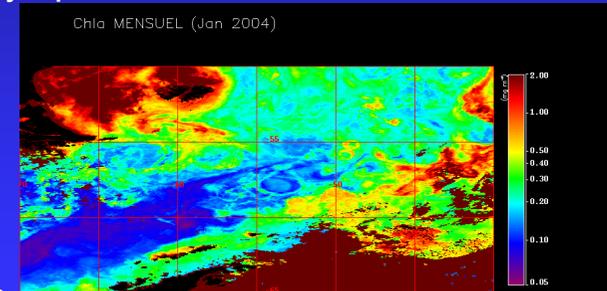
## DRAKE

Continuos superficie  
 Discretos: 3h, 6h  
 Mesoescala



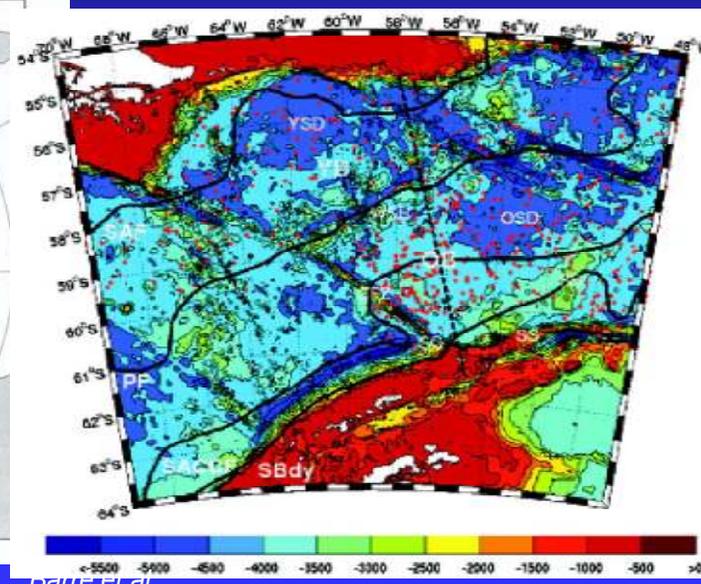
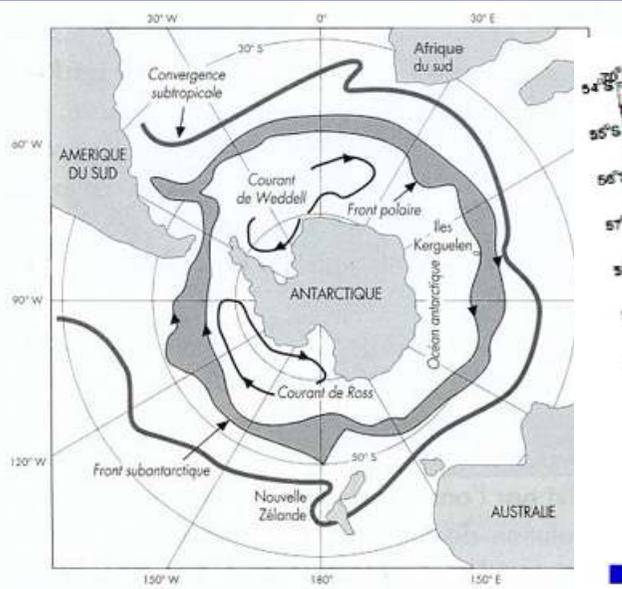
## DRAKE ESTE

**3 Tipos de Datos satelitales:**  
 Clo, calcita, PHYSAT (6 grupos de phytoplankton)

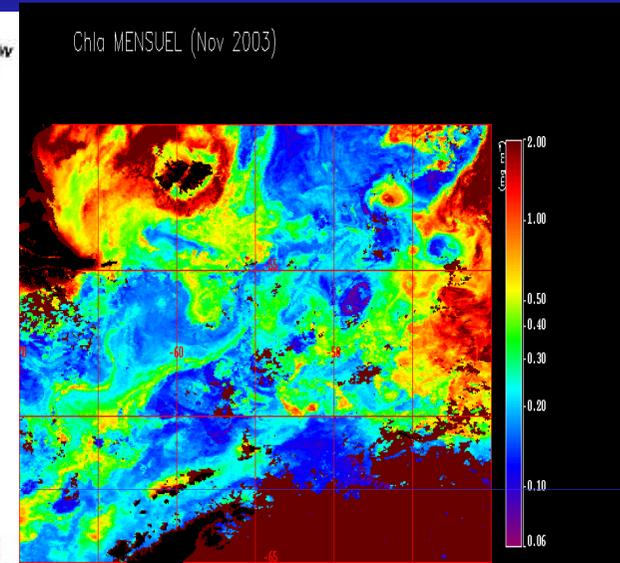


Seadas : colocación, 1-4km, 1d  
 Validación Clo seawifs-argau

# CARACTERISTICAS FISICAS Y BIOLÓGICAS DEL PASAJE DE DRAKE



Barre et al



Clo media 0,4 mg/m<sup>3</sup>, HNLC

Océano Austral, sumidero de CO<sub>2</sub> (0.9GtC/a, Louanchi et

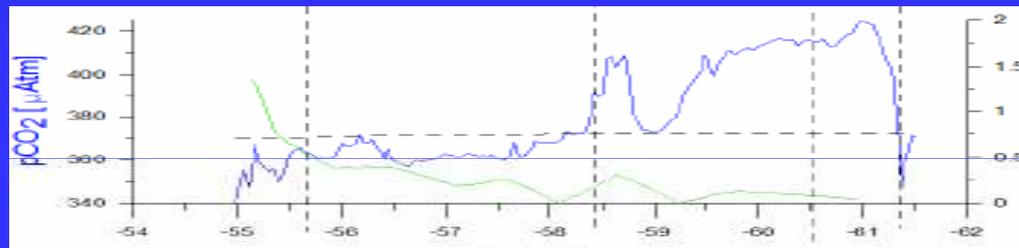
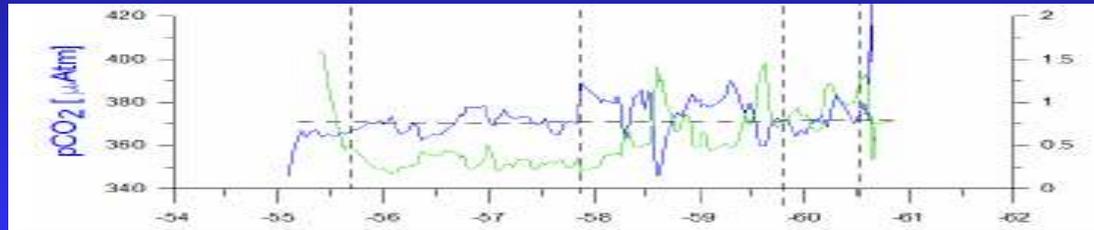
La corriente más intensa del océano global  
La CCA : Corriente circumpolar Antártica

4 Frentes dinámicos (Orsi et al. 95)  
SAF, PF, SAACF, Bdy

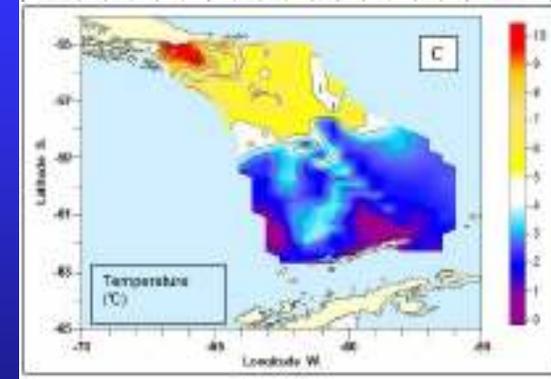
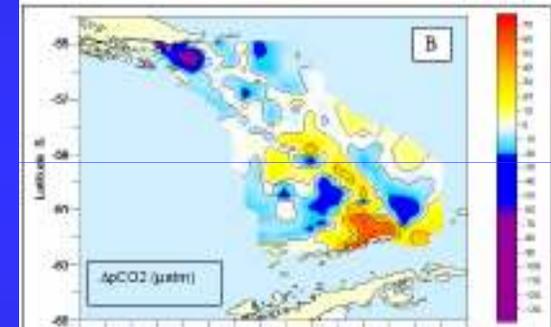
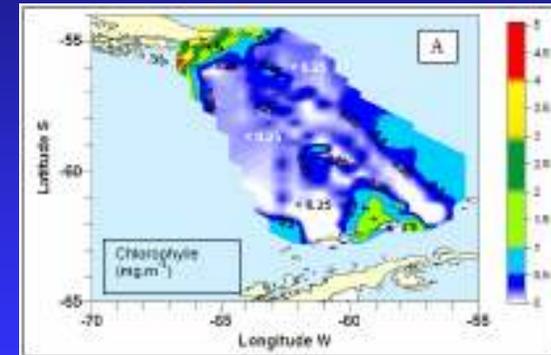
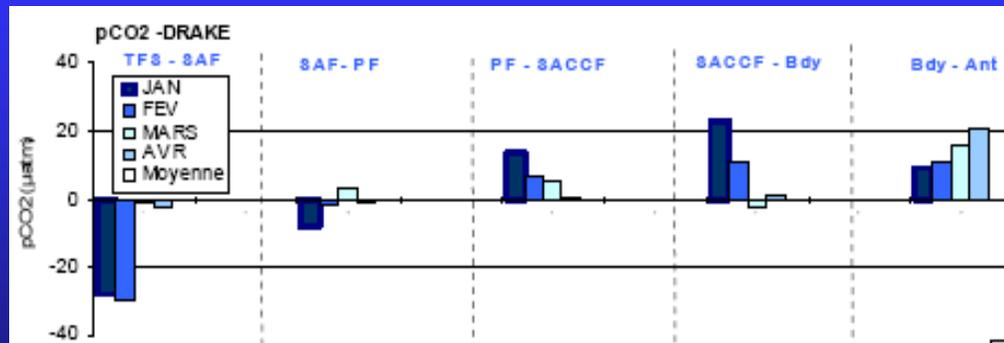
Batimetría muy accidentada y abrupta

# Impacto de los Frentes sobre el CO<sub>2</sub> y la biomasa fitoplanctónica

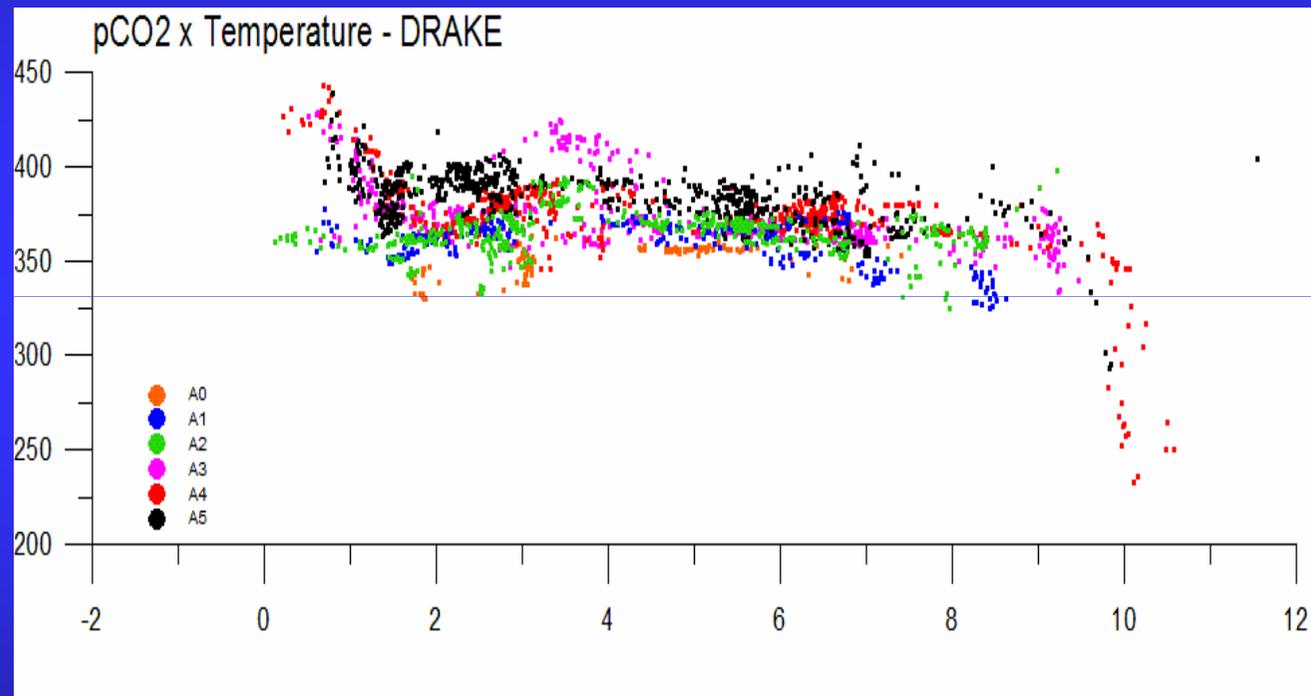
A3T1 (Feb)



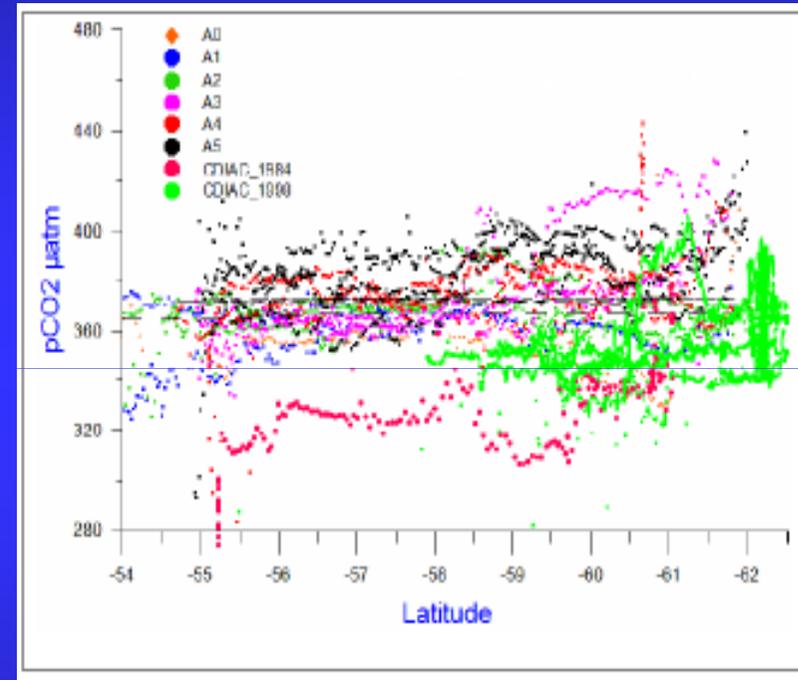
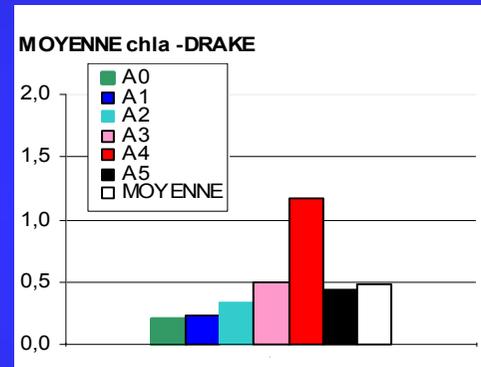
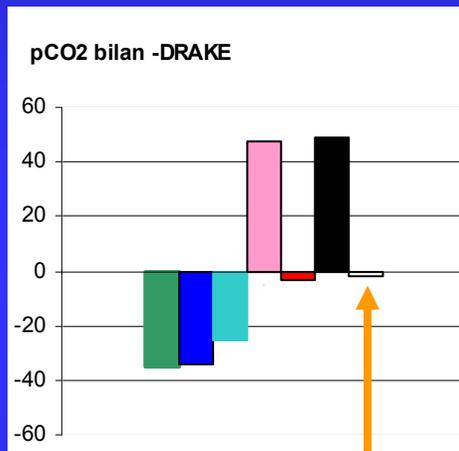
Balance 4  
meses :  
ΔpCO<sub>2</sub>



# pCO<sub>2</sub> vs. Temperatura



# Cuál es la respuesta de la capa de superficie (Drake) a la perturbación antropogénica?



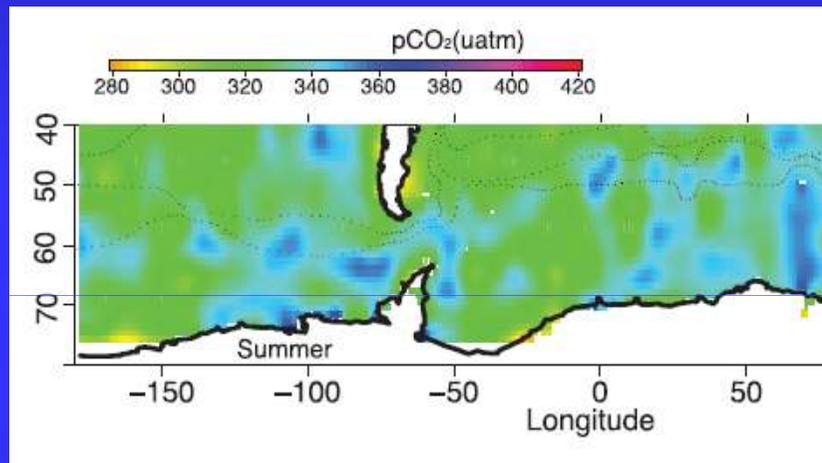
Aumento de pCO<sub>2</sub> en la capa de mezcla similar al de la atmósfera  
→ penetración de CO<sub>2</sub> antrópico (balance = equilibrio)

Lequerré et al, 2007

→ Disminución del sumidero austral, variabilidad del viento y de la mezcla

# CO<sub>2</sub> en la ACC

## Comparación con la literatura



Este estudio :  
Norte del PF: sumidero (-14,12 $\mu$ atm)  
Sur del PF: fuente (+16 $\mu$ atm)

Takahashi et al. 2002  
Takahashi et al 2006

McNeil et al. 2007

Metzl et al. 2006 →  
sumidero

Hoppema et al. 2000

Louanchi et al. 1998

El océano austral se está transformando en una fuente de CO<sub>2</sub> ???