



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

**Dirección de Posgrado
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
Departamento de Oceanografía
Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía

**Contenido de gases de efecto invernadero en sistemas marinos polares, el caso de
CH₄ y N₂O y de los procesos biogeoquímicos que los reciclan.**

**MARÍA JOSEFA VERDUGO AVELLO
CONCEPCIÓN-CHILE
2015**

Profesor Guía: Dra. Laura Farías
Departamento de Oceanografía
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
Universidad de Concepción

**Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado**

La tesis de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía “Contenido de gases de efecto invernadero en sistemas marinos polares, el caso de CH₄ y N₂O y de los procesos biogeoquímicos que los reciclan” de la Señorita María Josefa Verdugo Avello realizada en el Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente comisión de evaluación.

Dra. Laura Farías
Profesora Guía
Universidad de Concepción

Dra. Beatriz Díez
Profesora Comisión
Pontificia Universidad Católica de Chile

Dr. Italo Masotti
Profesor Comisión
Universidad de Valparaíso

Dr. Osvaldo Ulloa
Profesor Comisión
Universidad de Concepción

Dra. Laura Farías
Directora de Programa
Universidad de Concepción



Noviembre 2015

DEDICATORIA

*A mis hermanos, a mi madre y padre
por su amor infinito y apoyo incondicional,
y a Paz por ser la luz que ilumina esta familia.*



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi profesora guía Dra. Laura Farías, por su apoyo, confianza y motivación durante el transcurso de esta tesis. Al laboratorio de biogeoquímica isotópica; Gerardo e Inger por el apoyo técnico constante. A Sandra, Cynthia, Macarena, Sebastián, Mariela, Alex, Karen, Estrella y Lenin, por su generosidad y compañerismo.

A la Dra. Beatriz Díez, Dr. Ítalo Masotti y Dr. Osvaldo Ulloa, por sus comentarios y sugerencias para sustentar esta tesis y por acceder a ser parte de este proceso.

Agradezco también a la Dra. Ellen Damm, por facilitarme el espacio físico e instrumental de su laboratorio (AWI, Alemania), además del apoyo financiero donde pude realizar mi pasantía de magister.

A mis amigos en especial a Ma. Paz, por su amistad incondicional, también a “runners de domingo”, por acompañarme en este hermoso proceso y sumar kilómetros juntos.

A mi familia, por su apoyo infinito y el amor que me entregan día a día, a mi madre por darme la vida y enseñarme a vivir, disfrutar y amar por sobre todas las cosas.

A mis hermanos Francisco, Nachi, Dieguito, Chaguito y Flopi por su alegría siempre. A mi sobrina Pacita, el sol de esta familia.

Finalmente reconocer a la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología-CONICYT, al Instituto Chileno Antártico-INACH (proyecto “MT_02-13”), Centro de Ciencia del Clima y Resiliencia-CR², por financiar mis estudios de magister. Por último, agradezco a la Dirección de Postgrado UdeC por su apoyo y financiamiento en mis participaciones en congresos.

CURRICULUM VITAE
MARIA JOSEFA VERDUGO AVELLO
Nacida el 18 de Abril, 1987, en Concepción, Chile

- 2007-2011: Biólogo Marino, Universidad de Concepción, Chile
- 2013-2015: Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

PUBLICACIONES

Verdugo, J., Damm, E., Snoeijs, P., Díez, B. and Farías, L., 2015. *Content of climatically active tracers (N₂O, CH₄ and DMSP) in the central Arctic Ocean: focused on Amundsen and Nansen Basins*. Deep Sea Research Part I (in review).

ÁREAS DE INVESTIGACIÓN

- Principal: Biogeoquímica
- Secundaria: Oceanografía Polar
- Otras: Ecología microbiana

EXPERIENCIA DOCENTE

Ayudante cursos de pregrado:

- Ayudante del curso “Introducción a las Ciencias del Mar” para pregrado de la carrera de Biología Marina de la Universidad de Concepción. Primer semestre 2014. Profesor a cargo: Dr. Silvio Pantoja
- Ayudante del curso “Oceanografía II” para pregrado de la carrera de Biología Marina de la Universidad de Concepción. Segundo semestre 2013. Profesor a cargo: Dra. Laura Farías
- Ayudante del curso “Biología de Recursos Invertebrados” para pregrado de la carrera de Biología Marina de la Universidad de Concepción. Segundo semestre 2011. Profesor a cargo: Marco Retamal
- Ayudante del curso “Biología de Recursos Invertebrados” para pregrado de la carrera de Biología Marina de la Universidad de Concepción. Segundo semestre 2010. Profesor a cargo: Marco Retamal

CRUCEROS OCEANOGRÁFICOS

- Series de tiempo, R.V. Kay-Kay. Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. 2013-2015.
- Bahía Chile (Islas Shetland del Sur), Península Antártica. Febrero- Marzo 2014.

ESTADÍAS DE INVESTIGACIÓN O ENTRENAMIENTO

- Visitante pregrado bajo “*Scholarship Agreement for Canada-Chile Leadership Exchange Program*”, en el Departamento de Oceanografía, Dalhousie University, Halifax NS, Canadá. Enero-Mayo 2012.
- Visitante postgrado en el laboratorio de geoquímica en Alfred Wegener Institute (AWI), Bremerhaven, Alemania. Septiembre 2014.

CURSOS DE ESPECIALIZACIÓN

- Eighth Latin American Microbiology Postgraduate Course on the Ecology & Diversity of Marine Microorganisms (ECODIM-VII) offered by the Austral Summer Institute XIII (ASI XIII) at the Estación de Biología Marina at Dichato Chile. January 6-25, 2014.
- Austral Summer Institute XIII (ASI XIII); “Coastal Antarctic ecosystems and the case of the Larsen Ice Shelf System”. 14-18 Enero, 2013, Dra. Maria Vernet, Scripps Institution of Oceanography, Estados Unidos.
- Austral Summer Institute XII (ASI XII); “Exploring Fresh Water in Global Climate and High-Latitude Oceans”. 21-25 Noviembre, 2011. Dr. Peter Rhines, School of Oceanography and department of Atmospheric Sciences, University of Washington; visiting Fullbright Scholar, USA.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS/SIMPOSIOS

- Presentación modalidad poster en SWEDISH-SOLAS Open Science Symposium: Ocean-Ice-Atmosphere-Interactions, Agosto 27-28, 2014. Gotemburgo, Suecia. "*N₂O and CH₄ content and their distribution in Amundsen and Nansen Basins*" Josefa Verdugo, Beatriz Díez, Pauline Snoeijs, Ellen Damm & Laura Farías.
- Participación como autor principal y expositor en el VII Congreso Latinoamericano de Ciencia Antártica, La Serena, Chile, Septiembre 4-6, 2013. Título: “*Distribución de compuestos traza con efecto climático y actividad microbiana en el Océano Ártico durante el verano boreal, resultados preliminares del crucero Lomrog IIP*”. Verdugo J., Farías L., Díez B., Damm E., Sylvander P. & P. Snoeijs Leijonmalm.
- Participación como autor principal y expositor en el XXXII Congreso de Ciencias del Mar, Punta Arenas, Chile 22-25 Octubre
- 2012. Trabajo presentado: “*Abundancia, composición y distribución espacial de Anfípodos Hipéridos en la región centro/sur de Chile*”. M.J. Verdugo & Rubén Escribano.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen	x
Abstract	xi
1. INTRODUCCION	1
1.1.Ecosistemas polares y su rol en el clima actual	1
1.1.1. OCÉANO ÁRTICO	2
1.1.2. PENÍNSULA ANTÁRTICA	4
1.2.Gases de efecto climático en sistemas polares	5
1.3.Procesos biogeoquímicos que median el reciclaje de gases en el océano	7
1.4.OBJETIVO GENERAL	9
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
2.1. Hipótesis	10
2.2. Objetivos específicos	11
3. MATERIALES Y METODOS	12
3.1.Área de muestreo: Península Antártica	12
3.1.1. Medición de variables continuas	13
3.1.2. Medición de variables discretas	13
3.1.3. Experimento de reciclaje de gases	15
3.2.Sitio de muestreo: Crucero oceanográfico Lomrog III (Océano Ártico central)	15
3.2.1. Medición de variables continuas	15
3.2.2. Medición de variables discretas	16
3.2.3. Experimentos de Fijación de N₂O	16
4. RESULTADOS	18
4.1. Capítulo 1: Describir la variación temporal de la concentración superficial de óxido nítrico y metano, en las aguas de la Bahía Chile, y relacionarlo con variables físicas, químicas y biológicas en una serie temporal que captura parte de la variabilidad intra-estacional	18

4.1.1. Bahía Chile (Península Antártica).....	18
4.1.1.1.Variables físicas.....	18
4.1.1.2.Variables químicas.....	18
4.1.1.3.Variables biológicas.....	19
4.1.1.4.Contenido de N ₂ O en Bahía Chile.....	20
4.2.Capítulo 2: Describir el contenido espacial de gases de efecto invernadero en las cuencas Nansen y Amundsen del Océano Ártico (desde superficie hasta los 4300 m), y relacionarlo con las masas de agua presentes durante el verano boreal de 2012.....	26
4.2.1. Publicación: Content of climatically active tracers (N ₂ O, CH ₄ and DMSP) in the central Arctic Ocean: focused on Amundsen and Nansen Basins.....	26
4.3.Capítulo 3: Cuantificar el consumo y/o producción de óxido nitroso y metano en aguas de los sistemas polares estudiados.....	60
4.3.1. Experimentos de evolución de N ₂ O en el tiempo (Bahía Chile).....	60
4.3.2. Experimentos de evolución de CH ₄ en el tiempo (Bahía Chile).....	62
4.3.3. Fijación biológica de N ₂ O (Crucero Lomrog III, Océano Ártico).....	63
5. DISCUSIÓN.....	65
5.1.Características oceanográficas y biogeoquímicas de los sistemas polares.....	65
5.2.Gases de efecto invernadero en Bahía Chile.....	69
5.3.Gases de efecto invernadero en el Océano Ártico.....	72
5.4.Similitudes y diferencias entre Bahía Chile y Océano Ártico del contenido de gases.....	76
6. CONCLUSIÓN.....	78
6.1.Gases de efecto invernadero en Bahía Chile, Península Antártica.....	78
6.2.Gases de efecto invernadero en el Océano Ártico, Crucero Lomrog III.....	78
7. REFERENCIAS.....	80

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.	Mapa estación de muestreo durante febrero-marzo de 2014, en Bahía Chile (Isla Greenwich), Península Antártica.....	12
Figura 2.	Condiciones oceanográficas de Bahía Chile durante febrero-marzo de 2014. Se observa en a) temperatura superficial del mar ($^{\circ}$ C), b) salinidad superficial y c) oxígeno superficial (ml L^{-1}), a 5 metros de profundidad.....	21
Figura 3.	Concentración de nutrientes y dimetilsufoniopropionato durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile a 5 (línea roja) y 30 (línea azul) metros de profundidad. Se observa en a) nitrato ($\mu\text{mol L}^{-1}$), b) nitrito ($\mu\text{mol L}^{-1}$), c) fosfato ($\mu\text{mol L}^{-1}$), d) silicatos ($\mu\text{mol L}^{-1}$) y e) DMSP _t (nmol L^{-1}).....	22
Figura 4.	a) Medida de la clorofila- <i>a</i> total y fraccionada ($< 20 \mu\text{m}$) ($\text{mg Chl-}a \text{ m}^{-3}$) a 5 m, b) Abundancia bacteriana mediante recuento de número de células (10^3 cel mL^{-1}), y c) Abundancia pico-eucariota mediante recuento de número de células (10^3 cel mL^{-1}) en Bahía Chile, durante febrero-marzo de 2014, variables b) y c) se midieron a 5 (línea roja) y a 30 (línea azul) metros de profundidad.....	23
Figura 5.	Abundancia relativa (%) de fitoplancton a 5 y 30 metros de profundidad durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile.....	24
Figura 6.	Concentración de óxido nitroso (nmol L^{-1}) a 5 (línea roja) y 30 (línea azul) metros de profundidad, se muestra la concentración promedio esperada de N_2O en equilibrio con la atmosfera (línea negra segmentada) durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile.....	25
Figura 7.	Tasa diaria de consumo neto de N_2O ($\text{nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), en tres experimentos realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014.....	61
Figura 8.	Tasa diaria de producción de CH_4 ($\text{nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) en dos experimentos realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014.....	63
Figura 9.	Tasa diaria de fijación de N_2O ($\text{nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) en dos estaciones (ST5_brine y ST6_SW) durante el crucero Lomrog III, en el Océano Ártico central durante el verano boreal de 2012.....	64
Tabla 1.	Valores asociados a la regresión lineal, de los tres experimentos de ciclaje de N_2O realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de	

2014. La pendiente muestra la tasa de consumo neto por hora y el error estándar asociado a la pendiente.....60

Tabla 2. Valores asociados a la regresión lineal de los experimentos de ciclaje de CH₄, realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014. La pendiente muestra la tasa de producción neta de CH₄ por hora y el error estándar asociado a la pendiente.....62



RESUMEN

Contenido de gases de efecto invernadero en sistemas marinos polares, el caso de CH₄ y N₂O y de los procesos biogeoquímicos que los reciclan.

Ma. Josefa Verdugo. 2014. Profesor Guía: Dra. Laura Farías
Programa Magíster en ciencias con mención en Oceanografía. UdeC.

El océano es una fuente neta a la atmósfera, pero variable, de gases traza de origen biogénico, donde el metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) juegan un rol fundamental. Ambos poseen efecto invernadero y ejercen un fuerte impacto como forzantes radiativo del Planeta Tierra. El incremento de ambos gases en la atmósfera es el motor principal del cambio climático. Al respecto, los sistemas polares se han visto fuertemente afectados por los efectos del cambio climático, donde la Península Antártica registra una fuerte tendencia al incremento de la temperatura atmosférica, mostrando un retroceso en la cobertura de hielo; la misma tendencia ha sido observada en el Océano Ártico, donde la cobertura de hielo ha disminuido drásticamente las últimas décadas.

Los microorganismos son mediadores importantes de los procesos de consumo/producción de estos gases biogénicos, donde actúan como piezas claves en el ciclo del carbono (CH₄) y nitrógeno (N₂O). Estudios de gases con efecto invernadero (GEI) en la Península Antártica son muy escasos, similar situación ocurre en el Océano Ártico, donde la mayoría de los estudios se basan en la capa superficial de la columna de agua. Dicho esto, se planteó estudiar la distribución de GEI en ambos sistemas, Ártico y Península Antártica, el primero durante el verano boreal de 2012, abarcando las cuencas más profundas pero permanentemente cubiertas de hielo del Océano Ártico, i.e., Amundsen y Nansen (4300 m de profundidad). En contraste, en aguas superficiales de Bahía Chile, Islas Shetland (Península Antártica) se realizó un estudio temporal de variables ambientales (incluido GEI) durante febrero-marzo de 2014, sin cobertura de hielo.

Bahía Chile presentó sub-saturaciones (60%) o niveles cercanos al equilibrio (100%) de N₂O durante febrero-marzo, lo cual fue consistente con los experimentos de reciclaje de este gas, donde se observaron tasas de consumo neto de N₂O, de hasta 4.9 nmol L⁻¹ d⁻¹. La tasa de producción de CH₄ mostró valores de hasta 85.8 ±4.4 nmol L⁻¹

d⁻¹. Durante el periodo estudiado la variaciones de salinidad y temperatura no explicaron las variaciones de gases observadas, no obstante los niveles de NO₃⁻ y PO₄³⁻ decrecieron desde 27.2 a 20.8 y 2.2 a 1.6 μmol L⁻¹, respectivamente. Este patrón podría estar asociado a un florecimiento algas dominado por diatomeas en cadena (*Thalassiosira minúscula*, *Pseudo-nitzchia delicatissima* y *Chaetoceros* sp.) acompañado por un aumento en los niveles de clorofila total y fraccionada (< 20 μm) de hasta 2.5 y 1.0 mg Chl-a m³, respectivamente.

El Océano Ártico mostró una gran variabilidad vertical y espacial de GEI. La capa superficial y haloclina presentaron una distribución heterogénea de GEI, con una alta sobresaturación de CH₄ (120 a 650%), particularmente en la cuenca de Nansen; parte del contenido de CH₄ en la capa superficial podría deberse a la metanogénesis aeróbica del DMSP_t, el cual fluctuó entre 3.5 y 58.9 nmol L⁻¹, encontrándose los mayores valores en la cuenca Nansen. El N₂O presentó niveles entre sub- y ligeramente saturada (90-111%) en la cuenca de Amundsen. La capa intermedia y aguas profundas mostraron fluctuaciones de N₂O y CH₄ de 52 a 106% y 28 a 340% de saturación, respectivamente, pero las diferencias entre las cuencas de Nansen y Amundsen, se debe posiblemente al vuelco de la circulación de las masas de agua. Se propone que parte del contenido de estos gases es probable que provenga de la zona asociada de formación de aguas profundas y de fuente termogénica (CH₄).

En ambos ecosistemas polares el N₂O parece estar siendo consumido a través la asimilación biológica de N₂O. De hecho, experimentos de fijación biológica de ¹⁵N-N₂O marcado isotópicamente, mostraron tasas diarias de consumo muy altas entre 22.9 y 162.5 nmol L⁻¹ d⁻¹, sustentando las bajas saturaciones encontradas de N₂O en el Océano Ártico, lo cual nos sugiere una nueva entrada de N al sistema, hasta ahora desconocida. Respecto al CH₄, los ecosistemas polares se comportan como fuente de origen biogénico y probablemente termogénico, aunque las sub-saturaciones demuestran que este gas también puede ser consumido por actividad metanotrófica.

ABSTRACT

Content of greenhouse gases in polar marine systems, the case of CH₄ and N₂O and biogeochemical recycle processes.

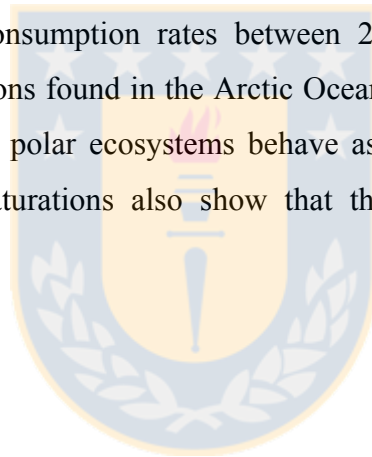
Ma. Josefa Verdugo. 2014. Advisor: Laura Farías

Master in Sciences, mention in Oceanography, University of Concepcion

The ocean is a variable net source, but significant of biogenic trace gas source into the atmosphere, where methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) both greenhouse gases (GHG), have a strong impact on radiative forcing on Earth. Polar ecosystems have been strongly affected by the effects of climate change, where the Antarctic Peninsula shows a decline in sea-ice cover due to a strong upward trend in atmospheric temperature. Same trend has been observed in the Arctic Ocean, where sea-ice cover has decreased dramatically the last few decades. Microbes are important mediators of the processes of consumption/production of these biogenic gases, which act as key players in the carbon cycle (CH₄) and nitrogen (N₂O). GHGs studies in the Antarctic Peninsula are scarce, similar situation occurs in the Arctic Ocean, where most studies are based on the surface layer of the water column. We planned to study the GHGs distribution in both ecosystems, Arctic and Antarctic Peninsula, the first one; in Lomrog III cruise during summer of 2012, covering the Amundsen and Nansen basins up to 4300 m depth, in contrast to the Peninsula where a time series was conducted in Chile Bay during February-March 2014, South Shetland Islands. Chile Bay shows under-saturated waters and slightly in equilibrium with the atmosphere around 60-100% during February-March, which is coincident with N₂O consumption experiments with rates up to $4.9 \pm 0.8 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. CH₄ experiment shows a high production rate of up to $85.7 \pm 4.3 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. This bay shows high superficially nutrient concentration (5 m) with values of NO₃⁻ and PO₄³⁻ between 27.2-20.8 and 2.2-1.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. A decrease on nutrients level was observed during the sampling, coincident with a phytoplankton bloom dominated by chain diatoms (*Thalassiosira minuscula*, *Pseudo-nitzschia delicatissima* y *Chaetoceros* sp.), furthermore increased chlorophyll-a level (total and fractional, < 20 μm) up to 2.5 and 1.0 mg Chl-a m³, respectively was also observed.

In the central Arctic Ocean waters associated with surface and halocline layers showed a heterogeneous distribution of GHGs, with strong CH₄ over-saturation (120-650%), particularly in Nansen Basin; and sub- to slightly N₂O saturation (90-111%) in Amundsen Basin, whereas total DMSP_t varied from 3.5 to 58.9 nmol L⁻¹, being high at 10 m depth in Nansen Basin. Intermediate and deep waters contained more homogenous distributions of both gases, although the same differences were observed between Nansen and Amundsen basins, possibly due to overturning water mass circulation, with N₂O and CH₄ levels ranging from 52 to 106% and 28 to 340% saturation, respectively. Due to the direct connection between the EAB and the North Atlantic Ocean via Fram Strait, we propose that part of the gas content is likely coming from the associated deep water formation area.

In both polar ecosystems, N₂O seems to be consumed by biological N₂O assimilation. In fact, experiments of biological N₂O fixation with ¹⁵N-N₂O isotops labeled, show very high consumption rates between 22.9 and 162.5 nmol L⁻¹ d⁻¹, supporting N₂O low saturations found in the Arctic Ocean, indicating a new N entry to the system. Regarding CH₄, polar ecosystems behave as a biogenic and thermogenic source, although the sub-saturations also show that this gas can be consumed by methanotrophic activity.



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Ecosistemas polares y su rol en el clima actual

Las regiones polares han sido reconocidas como extremadamente vulnerables a los diferentes escenarios del cambio climático proyectados por el IPCC (2014) y se han descrito como las regiones más sensibles del Planeta a los cambios climáticos que actualmente se observan (Loeb *et al.*, 1997; Smith *et al.*, 2003; Moline *et al.*, 2004). Estos sistemas están fuertemente influenciados por la dinámica temporal asociada a la formación y derretimiento de los hielos, que ejercen un impacto en los flujos de calor océano-atmósfera. Estas regiones se caracterizan por presentar bajas temperaturas, una variabilidad estacional muy marcada de luz incidente y hielo predominante en invierno (Priddle *et al.*, 1986). La fuerte variación estacional en la radiación solar, desde unas pocas horas en invierno hasta 24 horas continuas de luz en verano, es definitivamente la característica más distintiva de estos sistemas naturales. Ambos, el Océano Ártico (OAr) y el Océano Austral (OAu), influyen fuertemente a la circulación del océano global (Limpkin & Speer, 2003) y dos diferencias geo-estructurales definen ambos ecosistemas polares; i.e., el OAr está permanentemente congelado y rodeado por tierras continentales y mares epi-continentales que influyen fuertemente el transporte estacional atmosférico y fluvial de partículas, gases y nutrientes. Por el contrario, la Antártica es un continente congelado y rodeado por océanos abiertos, a los que conecta por medio de la corriente circumpolar, pero separado de los mismos por el Frente Polar. En estos ambientes, el hielo juega un rol fundamental en la estructuración del medio y de sus comunidades (Karl *et al.*, 1996). Cuando el hielo comienza a extenderse durante otoño-invierno, divide el ecosistema oceánico en dos compartimentos muy diferentes; la columna de agua y el hielo con sus intersticios o espacios que quedan sin congelar en el mismo (Eicken, 1992). Estas estructuras de hielo y los procesos morfológicos que ocurren en su formación, como el crecimiento de cristales de hielo, formación de plaquetas de hielo, capas de nieve sobre estas estructuras, el drenaje de salmueras o “brine”, además de la presión que ejercen estas estructuras sobre el agua, afectan por un lado la calidad y cantidad de luz incidente y la tasa de intercambio de gases entre el océano y la atmósfera (Randall *et al.*, 2012), y por otro lado la funcionalidad y estructura de las comunidades que habitan esos ambientes (Ackley & Sullivan, 1994).

1.1.1. OCÉANO ÁRTICO

El OAr está situado en el Polo Norte y está casi completamente rodeado por tierras continentales de Norte América, Eurasia y Groenlandia. Presenta una dinámica única en términos de contribución de agua dulce e intercambio con los océanos circundantes. Este océano tiene características químicas y físicas muy diferentes a las aguas del Océano Pacífico y Atlántico Norte con los cuales se conecta a través del Estrecho de Bering y Estrecho de Fram, respectivamente. Las masas de agua del OAr tienen señales físicas/biológicas específicas debido a la interacción de los procesos de congelamiento/descongelamiento de las aguas, escorrentía de los ríos en la plataforma continental y advección de aguas en y entre el OAr (Rudels *et al.*, 1996). El flujo de agua dulce, la formación de salmueras (brine) durante la formación de hielos, el ciclo anual de formación y derretimiento de los hielos, y la ausencia de vientos fuertes, genera una columna de agua muy estable y estratificada (Aagaard *et al.*, 1981), condición que disminuye el flujo e intercambio de gases y nutrientes entre la superficie y aguas más profundas.

En la capa superficial, la característica más notoria de este océano es la presencia de hielo permanente el cual varía estacionalmente en extensión y espesor (Comiso, 2010). La cobertura de hielo modifica estacionalmente la temperatura y salinidad superficial, acorde con los ciclos de congelamiento/descongelamiento de las aguas (Rudels *et al.*, 1991). Además de las características recién mencionadas, el hielo, también reduce la penetración de la luz y el intercambio de gases entre la superficie del océano y la atmósfera e inhibe el efecto del viento en la ventilación y mezcla del agua. Predicciones estiman que es el océano más vulnerable frente al fenómeno de cambio climático y debido a esto extensas coberturas de hielo han ido retrocediendo rápidamente con el tiempo (Boe *et al.*, 2009; Arrigo *et al.*, 2012). De hecho, en el 2012 (crucero Lomrog III) fue el año con menor cobertura de hielo durante el verano boreal desde 1979 (Perovich *et al.*, 2012).

En el OAr podemos encontrar cuatro capas/masas de agua principales en la columna de agua, (definidas por su temperatura y salinidad); las Aguas Superficiales del Ártico (ASW), Haloclina, Aguas Intermedia Atlántica (AIW) y las Aguas Profundas del Ártico (ADW) (Rudels *et al.*, 1996). La haloclina formada principalmente por la formación de hielo marino sobre la plataforma continental, produce aguas frías y salinas (enriquecidas de salmueras) que fluyen hacia las regiones del OAr central, produciendo un haloclina muy pronunciada (Rudels *et al.*, 1996); esta capa es mantenida por

advección lateral a gran escala a partir de algunas de las grandes plataformas continentales que bordean la cuenca polar, y actúa como una barrera aislante entre las aguas superficiales y las aguas más cálidas derivadas del Atlántico. Las AIW entran al OAr a través del Mar de Barents y por el Estrecho de Fram (entre Groenlandia y Svalbard), este es el único estrecho que permite el intercambio de aguas profundas (Jones *et al.*, 1995); las AIW se caracteriza por presentar temperaturas por sobre los 0° C y altas salinidades hasta 35.0 (Rudels *et al.*, 1996). El vuelco de las aguas profundas en el OAr juega un papel clave en la circulación global y la moderación del clima (Swift *et al.*, 1983). Esta masa de agua tiene al menos tres fuentes: la masa de agua que fluye por el talud continental (densa masa de agua como resultado de la formación de hielo en la plataforma y de las aguas que entran de profundidades intermedias); la entrada y la transformación de las aguas del Atlántico sobre la plataforma del Mar de Barents que, posteriormente, se hunde en el *St. Anna Trough* hacia las profundidades del OAr; y tercero por la afluencia de aguas profundas del Mar de Noruega a través de la corriente West Spitsbergen que fluye hacia el norte (Swift *et al.*, 1983; Jones *et al.*, 1995).

Las comunidades microbianas dentro del hielo marino dominan el hábitat Ártico, i.e., cuando se forma hielo, sales y gases del agua de mar son excluidas y se forma una solución hipersalina en los canales y poros del hielo. En el verano, el hielo se funde parcialmente y los canales de salmuera se abren conectando el océano y la atmósfera (Kitidis *et al.*, 2010; Randall *et al.*, 2012). Dichos canales se llenan con agua salobre generando un gradiente del agua de fusión con un concomitante gradiente de salinidad desde agua dulce en la parte superior a agua salina en la base del hielo. Las comunidades microbianas en la salmuera regulan los flujos de nutrientes a la red trófica marina bajo el hielo, la cual es extremadamente productiva (Mathot *et al.*, 1991; Ackley & Sullivan, 1994; Miller *et al.*, 2011; Martin *et al.*, 2012; Monier *et al.*, 2014). Sin embargo, están siendo recientemente investigada: la diversidad funcional de las comunidades microbianas, y por lo tanto su participación en el hábitat de hielo marino y en aguas del OAr (Mathot *et al.*, 1991; Martin *et al.*, 2012; Díez *et al.*, 2012; Monier *et al.*, 2014) y la liberación de los gases (por ejemplo CO₂, CH₄) (Damm *et al.*, 2010; Kitidis *et al.*, 2010; Shakhova *et al.*, 2010).

1.1.2. PENÍNSULA ANTÁRTICA

La región de la Península Antártica (PA) comprende un área de 22.000 km² que abarca desde el extremo norte de la Península hasta Isla Alexander y se extiende desde las aguas costeras adyacentes de la Península hacia aguas oceánicas afuera del quiebre de la plataforma (Hofmann *et al.*, 1996). La PA es una de las regiones que ha presentado un mayor calentamiento en la tierra, incrementando 2°C desde 1950 (Ducklow *et al.*, 2007) situación que podría provocar drásticos cambios en las comunidades que viven en dicho lugar. En términos de la distribución de las masas de agua en la PA podemos encontrar desde la superficie hasta los 100 m de profundidad, el Agua Superficial Antártica (AASW), presentando un mínimo de temperatura (-1.0°C hasta -1.8°C) a salinidades de 34.0, estas aguas provienen de congelamiento de invierno (Mosby, 1934; Gordon *et al.*, 1977; Toole, 1981) y durante el invierno austral la columna de agua superficial se compone en su totalidad de AASW. El amplio rango de valores de temperatura y salinidad en la parte superior (100 m) en el verano austral, nos muestra alta la variabilidad de las propiedades del agua debido a los procesos de temporada, como el derretimiento del hielo marino, mezcla del viento, así como el desarrollo y la decadencia de la parte superior de la estratificación de la columna de agua (Hofmann *et al.*, 1996). La segunda masa de agua que compone esta región es la presencia del Agua Profunda Circumpolar (CDW) encontrada entre 200 y 700 m de profundidad. Se caracteriza por un máximo de salinidad y temperatura, hasta 34.73 y T < 1°C, respectivamente. La tercera masa de agua encontrada, en particular en el Estrecho de Bransfield, es el agua del estrecho de Bransfield (BW), con temperaturas inferiores a 0°C y salinidades de 34.5 a 34.6 y deriva del agua originada en el Mar de Weddell. Estas masas de agua están presentes en todas las estaciones (Hofmann *et al.*, 1996). Este sistema presenta un gradiente de salinidad importante y alberga una gran diversidad de ambientes microbiológicos, desde hiper-salinos a ambientes con bajas salinidades y muy fríos dominados por los ciclos de formación y descongelamiento del hielo marino, lo que provoca una gran variabilidad en la biomasa y abundancia fitoplanctónica así como también, en la productividad primaria debido a los cambios en la profundidad de la capa de mezcla y radiación solar (Karl *et al.*, 1996). Altos niveles de productividad fitoplanctónica se han medido en los alrededores de la PA durante los florecimientos algales (Holm-Hansen & Mitchell, 1991; Varela *et al.*, 2002). En estas situaciones se ha reportado una alta tasa de carbono exportado en la región (Bodungen *et al.*, 1986; Karl *et al.*, 1991; Schnack, 1985). Los florecimientos fitoplanctónicos en la Antártica han

sido relacionados a zonas de hielos marginales y a procesos de deshielo y congelamiento de las aguas con un ciclo estacional muy marcado (Smith & Sakshaug, 1990; Sullivan *et al.*, 1988). Además de estas características, se ha observado que los florecimientos de fitoplancton disminuyen antes del agotamiento completo de macronutrientes, hecho por el cual se le ha denominado como una zona de altos nutrientes, pero baja clorofila (HNLC), probablemente por una deficiencia de metales traza como el Fe (Martin, 1990). A pesar de las características recién mencionadas, la PA es uno de los ambientes menos estudiados en términos del comportamiento de los gases de efecto invernadero en la columna de agua, tales como N_2O , CH_4 , entre otros.

1.2. Gases de efecto climático en sistemas polares

El océano es una fuente natural de gases traza de origen biogénico a la atmósfera; entre estos gases se encuentran el óxido nitroso (N_2O) y metano (CH_4), ambos gases de efecto invernadero en la tropósfera y en particular el N_2O participa en la destrucción de la capa de ozono estratosférico (Prather *et al.*, 2001), influenciando el balance radiativo de la atmósfera y, por lo tanto, afectando el clima del Planeta. Las moléculas de N_2O y CH_4 son muy efectivas reteniendo la radiación de onda larga, con un forzamiento radiativo 310 y 20 veces mayor, respectivamente, que la de una molécula de dióxido de carbono (CO_2), en una escala de tiempo de 100 años (Schimel *et al.*, 1996). Esto permite mantener la temperatura superficial de la tierra en aprox. $15^\circ C$, esto es $33^\circ C$ más cálida, si no fuera por estos gases atmosféricos (NOAA, 2007). Sin embargo, la concentración atmosférica de N_2O es aproximadamente tres órdenes de magnitud menor que la de CO_2 , mientras que el CH_4 es de 200 veces menos, esto sumado al tiempo de residencia de cada gas en la atmósfera, hace que el CH_4 (décadas) y el N_2O (siglos o más) ocupen el segundo y tercer lugar de importancia en su efecto radiativo en el Planeta (Solomon *et al.*, 2007).

En los océanos la concentración de gases biogénicos depende de la actividad metabólica de los microbios, a la que se le debe sumar factores físicos como las bajas temperaturas, (principalmente en ecosistemas polares), que facilitan la solubilidad de los gases atmosféricos, y al efecto de la formación y derretimiento de hielos (Kitidis *et al.*, 2010). Durante décadas se pensó que el hielo marino actuaba como una barrera inerte para las interacciones océano-atmósfera-biosfera. Sin embargo, se conoce que durante el otoño-invierno o periodo de formación de hielo marino, los gases son expulsados del hielo y transportados a las profundidades del océano o ventilado a la atmósfera; por lo

contrario durante en primavera-verano, el derretimiento de hielo sin gases diluye el agua de mar, generando una sub-saturación de gases en el ambiente (provocando que este ambiente se comporte como un sumidero de gases) (Randall *et al.*, 2012). Es así que estos ecosistemas se pueden comportar como fuentes o sumideros de gases, aunque el rol y la real magnitud de este intercambio aún no se conocen con certeza. En comparación con otros hábitats costeros y oceánicos, los procesos microbianos en los hábitats marinos polares son poco conocidos. Una de las principales razones es la naturaleza espacial y temporalmente variable de estos hábitats y la inaccesibilidad general, por ejemplo, el hielo en el invierno austral o boreal (Karl *et al.*, 1996). A pesar de estas limitaciones, la región oriental de la PA está comenzando a proporcionar una oportunidad para que las investigaciones de campo se realicen durante todo el año (Karl *et al.*, 1996).

La distribución de gases internados en el océano mundial es heterogénea (Nevison *et al.*, 1995; Bates *et al.*, 1996; Lana *et al.*, 2011) y en general depende primordialmente de la disponibilidad de material orgánico, principal precursor de la actividad microbiana que media el reciclaje de nutrientes y gases como el CO₂, CH₄ y N₂O. Un segundo factor a considerar es el oxígeno (Bange, 2008; Cicerone & Oremland, 1988), cuya ausencia gatilla procesos de respiración anaeróbica, los cuales conducen la producción de los gases mencionados por procesos de metanogénesis, proceso estrictamente anaeróbico (Cicerone & Oremland, 1988) y la desnitrificación que puede transcurrir a niveles subóxicos y anóxicos (Codispoti, 2010). En el caso del N₂O, los niveles de saturación en el océano depende de algunas variables oceanográficas, como temperatura y salinidad y de variables biogeoquímicas como la disponibilidad de materia orgánica y oxígeno, ambas variables median procesos microbiológicos que reciclan el mencionado gas (Bange, 2008). Los niveles de saturación de N₂O en el océano superficial pueden presentar una gran variabilidad estacional y espacial encontrándose áreas sub-saturadas (menos concentración que las esperadas en equilibrio con la atmósfera, fenómeno que no ha sido explicado aún) y otras sobre-saturadas, con más concentración que las esperadas en equilibrio con la atmósfera.

En cuanto al CH₄, el océano superficial oxigenado muestra zonas sobre-saturadas en este gas (Lamontagne *et al.*, 1973; Bange *et al.*, 1994), fenómeno que ha sido denominado como la “paradoja del CH₄”, donde los procesos biológicos juegan un rol fundamental (Lamontagne *et al.*, 1973). La presencia de CH₄ en aguas oxigenadas ha

sido explicada a partir de la existencia de partículas con nichos anóxicos, pellet fecales del zooplankton y mecanismos de desmetilación de compuestos como el Dimetilfosfanato o DMS (Karl & Tillbrook, 1994; Florez-Leiva *et al.*, 2013; Oremland *et al.*, 1989; Van der Maarel *et al.*, 1995; Tallant & Krzycki, 1997; Damm *et al.*, 2011). Otros procesos de producción geológicos / termogénicos, como los hidratos de metano en los sedimentos del margen continental, volcanes de lodo y filtraciones, podrían ser responsables de la liberación de CH₄. En el caso del OAr, estos fenómenos han sido foco de interés en las últimas décadas (Westbrook *et al.*, 2009; Shakhova *et al.*, 2010; Smith *et al.*, 2014).

1.3. Procesos biogeoquímicos que median el reciclaje de gases en el océano

El N₂O es producido durante procesos microbianos que dominan el reciclaje de este gas en el océano, el primero es la nitrificación-desnitrificante que ocurre particularmente en dos pasos; 1) reducción de NO₂⁻ a NO y N₂O (Poth & Focht, 1985; Wrage *et al.*, 2001) por medio de bacterias oxidantes del amonio (AOB) y 2) la producción de N₂O a partir de la oxidación de hidroxilamina (NH₂OH) a NO (Hooper, 1968; Hooper & Terry, 1979) y posteriormente a N₂O, un mecanismo aún desconocido (Upadhyay *et al.*, 2006). Ambos mecanismos (nitrificación-desnitrificante y oxidación de hidroxilamina) necesita oxígeno para funcionar. El segundo proceso es la nitrificación, una forma de quimioautotrofia que ocurre cuando el amonio es liberado al ambiente durante la descomposición de la materia orgánica en condiciones óxicas/subóxicas, sin embargo la producción de N₂O se ve favorecida en condiciones de bajo oxígeno. La nitrificación es la oxidación de amonio a NO₂⁻ y luego a NO₃⁻ por medio de bacterias y arqueas (Goreau *et al.*, 1980; Santoro *et al.*, 2011; Löscher *et al.*, 2012), e incluso se ha descrito que en varias zonas del océano el N₂O es producido mayormente por arqueas que por bacterias (Löscher *et al.*, 2012). En ambos metabolismos el N₂O es producido como un producto intermediario.

Por el otro lado, el N₂O puede ser consumido por fotólisis en la estratósfera (Cicerone, 1989) y por desnitrificación bacteriana (reducción desasimilatoria de N₂O a N₂), mecanismo el cual sólo se produce bajo condiciones subóxicas/anóxicas (Codispoti *et al.*, 2005). Recientemente, se ha indicado que la fijación biológica (asimilativa) de N₂O para formar nitrógeno orgánico particulado (NOP) podría ser un mecanismo biológico de pérdida de nitrógeno biodisponible. Este mecanismo está activo en

cianobacterias presentes en aguas tropicales y subtropicales del Océano Pacífico Sur Oriental y parece estar mediado por la enzima Nitrogenasa (*NifH*) (Fariás *et al.*, 2013). Dicha enzima, encargada de la fijación de nitrógeno molecular, sería capaz de usar también N_2O , consumiendo asimilativamente este gas y convirtiéndolo en una nueva forma de N bio-disponible.

Información de distribución y contenido de N_2O en regiones polares es muy escasa. Algunos estudios muestran sobre-saturaciones de hasta un 170% y un 180% y sub-saturaciones de 88% y 82% en la Isla Kerguelen en el OAu (Fariás *et al.*, 2015) y en el OAr (Kitidis *et al.*, 2010), respectivamente lo que indicaría que estas zonas podrían estar actuando como fuente de N_2O hacia la atmósfera.

El ciclo del CH_4 en el océano consiste principalmente en reacciones microbiológicas que involucran la producción (metanogénesis) y el consumo (metanotrofia) de este gas, además de otros procesos de producción geológicos/termogénicos, mencionados anteriormente. Gran parte de la columna de agua a profundidades intermedias y profundas, alejadas de las fuentes de producción como los sedimentos, se encuentra sub-saturada de CH_4 con respecto a la concentración de equilibrio con la atmósfera; aparentemente como consecuencia de la oxidación neta microbiana (metanotrofia), sin embargo en aguas superficiales, la concentración de CH_4 en gran parte del océano global se encuentra super-saturada con respecto a la atmósfera, implicando metanogénesis local y un flujo neto desde el océano hacia la atmósfera (Lamontagne *et al.*, 1973; Scranton & Brewer, 1977; Tilbrook & Karl, 1995; Rudd & Taylor, 1980). En el OAu y sobre todo en el OAr, una gran fuente de CH_4 amenaza con ser liberada, la cual se encuentra contenida en el permafrost o como hidratos de CH_4 , motivo de recientes investigaciones que dan cuenta del enorme reservorio contenido en estos ecosistemas (Wadham *et al.*, 2012). Datos de CH_4 en el OAr superficial indican que estas aguas se encuentran sobre-saturadas de CH_4 , (Damm *et al.*, 2005; Damm *et al.*, 2010). Datos de CH_4 en el OAu y PA son muy escasos, y variables, a la fecha se reportan solo un artículo de Tillbrook & Karl. (1994), donde se muestran zonas de sobresaturación cercana a la plataforma continental alrededor de la Isla Livingston y sub-saturación de metano en aguas oceánicas del Pasaje de Drake. Estaciones localizadas en el Estrecho de Bransfield muestran diferentes distribuciones de este gas, presentando levemente sobre-saturación de metano y concentraciones entre 3.4 y 4.1 $nmol L^{-1}$. En contraste con la otra estación que muestra saturaciones cercanas al equilibrio. Sin embargo este mismo estudio muestra concentraciones tan altas como

13.2 nmol L⁻¹ cercano a los 200 m de profundidad, exhibiendo una alta variabilidad geográfica. La distribución de CH₄ ha sido estudiada en diferentes ambientes, tales como el OAr (Damm *et al.*, 2008; 2010), ecosistemas de surgencia costera (Farías *et al.*, 2009), zonas de mínimo oxígeno (Naqvi *et al.*, 2010) y también las Islas Kerguelen en el OAu (Farías *et al.*, 2015), sin embargo la PA permanece muy poco estudiada en cuanto a gases de efecto invernadero.

1.4.OBJETIVO GENERAL

Identificar, en una escala temporal (variaciones intra-estacionales) y espacial, los factores (físico-químicos y biológicos) que controlan la distribución y contenido de CH₄ y N₂O en sistemas polares marinos como Bahía Chile en las Islas Shetland del Sur (Península Antártica) y en las cuencas Nansen y Amundsen (Océano Ártico).



2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1.HIPÓTESIS

A) De la variación temporal de gases con efecto invernadero

Ho: El contenido de óxido nitroso y metano en las aguas superficiales de la Bahía Chile varía temporalmente en la escala intra-estacional del verano austral asociada a la variación temporal en la composición microbiana involucrada en los principales procesos biogeoquímicos que reciclan dichos gases.

Ha: El contenido de óxido nitroso y metano en las aguas superficiales de la Bahía Chile varía temporalmente en la escala intra-estacional del verano austral de acuerdo a un gradiente físico-químico basado principalmente en la temperatura y salinidad.

B) De la variación espacial de gases de efecto invernadero

Ho: El contenido de metano y óxido nitroso en las aguas del Océano Ártico varía espacialmente durante el verano boreal de acuerdo a un gradiente físico-químico (temperatura y salinidad) y circulación, que a su vez modula la composición microbiana en los diferentes habitats (agua de mar y brine).

Ha: El contenido de metano y óxido nitroso en las aguas del Océano Ártico varía espacialmente durante el verano boreal de acuerdo a la composición de especies de microorganismos y fitoplancton.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Describir la variación temporal de la concentración superficial de óxido nitroso y metano, en las aguas de la Bahía Chile, y relacionarlo con variables físicas, químicas y biológicas en una serie temporal que captura parte de la variabilidad intra-estacional.
- 2) Describir el contenido espacial de gases de efecto invernadero en las cuencas Nansen y Amundsen del Océano Ártico (desde superficie hasta los 4300 m), y relacionarlo con las masas de agua y circulación presentes durante el verano boreal de 2012.
- 3) Cuantificar procesos de consumo y/o producción de óxido nitroso y metano en aguas de los sistemas polares estudiados.



3. MATERIALES Y METODOS

Para llevar a cabo los objetivos específicos planteados en esta investigación se utilizaron resultados del crucero Lomrog III. En este crucero se tomaron muestras del contenido de CH_4 y N_2O en la columna de agua y de otras variables biogeoquímicas/oceanográficas. Además se tomaron muestras físicas/químicas y biológicas en Bahía Chile (Península Antártica) en una serie temporal durante febrero-marzo de 2014 como parte del Proyecto *MT_02-13* (Investigador Principal: Josefa Verdugo).

3.1. Área de muestreo: Península Antártica

Este proyecto se basó en observaciones de los parámetros/variables físicas, químicas y biológicas para explicar e inferir sobre la variabilidad en el contenido de gases como el N_2O y CH_4 . En aguas superficiales las muestra fueron extraídas desde una estación costera (Fig. 1) a 5 y 30 metros de profundidad ($62^\circ34'35''$ S; $59^\circ30'22''$ W), en Bahía Chile (Isla Greenwich), Islas Shetland del Sur, durante el verano austral (desde el 9 de febrero hasta el 8 de marzo) de 2014. El lugar de estudio de esta investigación contempló la variabilidad temporal en una bahía con cambios en las condiciones oceanográficas (temperatura, salinidad, disponibilidad de nutrientes, etc.) en un periodo sin cobertura de hielo.

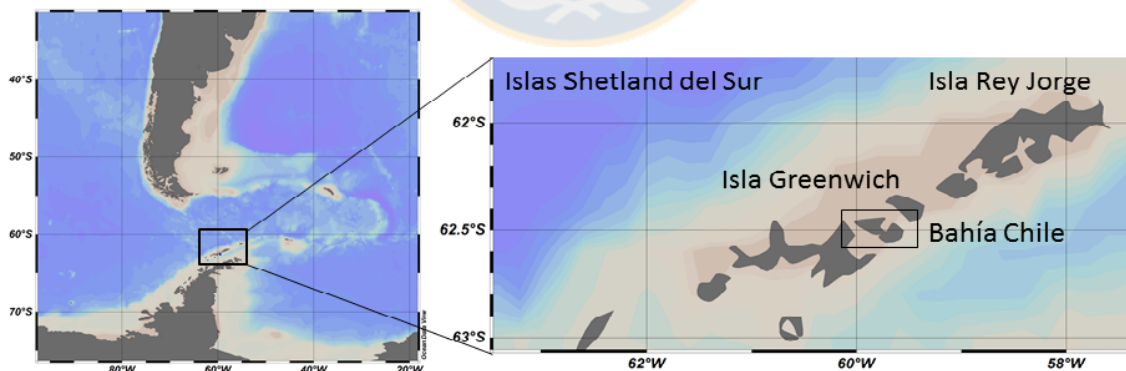


Figura 1: mapa estación de muestreo durante febrero-marzo de 2014, en Bahía Chile (Isla Greenwich), Península Antártica.

3.1.1. Medición de variables continuas

Las variables físicas (temperatura, salinidad y oxígeno disuelto) se midieron en la capa superficial de la columna de agua (5 m) mediante un sensor multi-parámetros (modelo OAKTON PCD650).

3.1.2. Medición de variables discretas

- Determinación de gases:

El muestreo se realizó mediante una botella Niskin de 8 L de capacidad lanzada manualmente. Se colectaron muestras de agua a 5 y 30 metros de profundidad para medir el contenido de N_2O y CH_4 (muestras de 20 mL en triplicado) en frascos cromatográficos. A los frascos se le adicionó 50 μ L de $HgCl_2$ sobresaturado (4.5 g/100 ml) que permite detener actividad biológica asociada y estos fueron sellados inmediatamente para evitar contaminación atmosférica. Estas muestras fueron almacenadas en temperatura ambiente para ser analizadas posteriormente en el laboratorio. El N_2O se analizó creando 5 mL de He (Headspace) en el vial (McAullife, 1971), luego se cuantificó con un cromatógrafo de gas (Schimadzu 17A) utilizando un detector de captura de electrones operado a 350° C y conectándolo a un dispositivo auto-analizador (Cornejo *et al.*, 2007). El CH_4 se analizó en un cromatógrafo de gas con detector de ionización en llama (Varian 3380) mediante una columna capilar GS-Q (J&W, 0.53 mm x 30 m) con una temperatura de 30°C y un flujo de la columna de 4 mL min^{-1} conectado con un autosampler. La muestra de agua fue previamente equilibrada a 60°C con Headspace de He (Fariás *et al.*, 2009).

- Determinación de nutrientes:

Muestras de NO_2^- , NO_3^- , $Si(OH)_4$ y PO_4^{3-} se tomaron a 5 y 30 m; estas se filtraron por un filtro de fibra de vidrio de 0.7 μ m (GF-F glass filter) y se congelaron a -20°C, en tubos de centrifuga 15 mL hasta su posterior análisis. Para la determinación de nutrientes se utilizó técnicas colorimétricas estándares (Grasshoff *et al.*, 1983) por medio de un auto-analizador (Seal Analytical AA3 de cuatro canales, $NO_3^- + NO_2^-$, NO_2^- , PO_4^{3-} y Silicatos)

- Determinación de DMSP total (DSMP_T):

Se tomaron muestras a 5 y 30 m en triplicado en tubos de centrifuga de 50 mL, a estas se le agregó 167 µL de H₂SO₄ y se almacenaron en temperatura ambiente en un lugar oscuro utilizando protocolo de Kiene & Slezak. (2006). Estas muestras fueron analizadas en el laboratorio de geoquímica (Dr. Ellen Damm) en el Instituto Alfred Wegener (AWI), Alemania (como parte de la pasantía realizada en el instituto durante septiembre de 2014)

- Determinación de Clorofila-a:

Para la determinación de biomasa fitoplanctónica se utilizó el procedimiento estándar para determinar clorofila total y fraccionada (Parsons *et al.*, 1984). Las muestras de agua se re-colectaron en bidones oscuros de 1 L para filtración inmediata en 5 metros. Para clorofila-a total se utilizaron filtros GF/F (tamaño poro ca. 0.7 µm). La clorofila-a fraccionada (< 20 µm) se obtuvo por filtración con un tamiz de 20 µm, sub-muestra que fue posteriormente filtrada sobre filtros GF/F 0.7 µm. Los filtros fueron congelados (-20°C) hasta su posterior análisis en el laboratorio. La extracción de clorofila de los filtros se realizó en acetona 90% y su análisis mediante fluorometría.

Determinación de abundancia de fitoplancton

En cuanto a la fracción micro-planctónica (20-200 µm), las muestras sin tamizar (250 mL) fueron almacenadas en frascos plásticos y preservados con Lugol ácido 2% (Utermöhl, 1958). Esta fracción fue analizada en colaboración con el Dr. Mauricio Landaeta y Dr. Ítalo Masotti de la Universidad de Valparaíso.

- Determinación de abundancia bacteriana y picoplancton:

El componente picoplancton (0.2-2.0 µm) y abundancia bacteriana fue recolectada desde las botellas Niskin de 8 L en 5 y 30 metros. Las muestras de picoplancton preservadas con 50 µl Glutaraldehído al 25% (en triplicado) fueron almacenadas en crioviales (2 mL) y fijadas (glutaraldehído 1% concentración final) y congeladas a -20°C. La fracción de picoplancton y abundancia bacteriana fue analizada mediante citometría de flujo (FacsCalibur) en el Laboratorio de Ecología Microbiana Universidad de Concepción (Partensky *et al.*, 1997).

3.1.3. Experimento de reciclaje de gases:

Se determinó la acumulación y/o consumo neto de N_2O y CH_4 con el tiempo de incubación con el objeto de estimar la tasa de reciclaje (producción y/o consumo) e inferir sobre procesos responsables. Para ello se tomaron muestras de agua de mar (5 m) en bolsas transparentes tipo *Tedlar* de 2 L, impermeables a los gases, y se incubaron en condiciones ambientales externas (cubeta de agua, bajo condiciones de iluminación natural por 24 horas en bolsas claras por triplicado), en tres tiempos; tiempo inicial (T_0 : 0 hrs); tiempo intermedio; (T_1 :12 hrs) y tiempo final (T_2 : 24 hrs). Este experimento (sin ninguna adición) reflejó las tasas de producción/consumo neto de N_2O y CH_4 .

3.2. Sitio de muestreo: Crucero oceanográfico Lomrog III (Océano Ártico central)

Este crucero fue realizado durante el verano boreal (Agosto-Septiembre, 2012) a bordo del rompe-hielo Sueco, *Oden*. El muestreo se realizó principalmente en las cuencas Amundsen y Nansen del OAr. La transecta Norte-Sur (ST 4, 5, 6, 2, 8, 9, 10, 1, 11 y 12) abarcó desde las coordenadas $82.2^\circ N$, $8.75^\circ E$ hasta $88.35^\circ N$, $69.41^\circ E$, cruzando las aguas más profundas del Océano Ártico. Esta transecta cruzó a través del Ridge Nansen-Gakkel, desde la cuenca Amundsen hasta la cuenca Nansen. Todas las estaciones estuvieron cubiertas de hielo, excepto la ST 12, localizada en la plataforma continental de Svaldbard. El área de estudio de esta investigación contempló un gradiente latitudinal con variaciones espacio-temporales en cuanto a las condiciones oceanografías (e.g., disponibilidad de nutrientes, temperatura, salinidad, densidad, etc.) y nos permite caracterizar la zona con respecto a la distribución de los gases de efecto invernadero hasta los 4300 m de profundidad en un océano afectado fuertemente y con un gran retroceso de cobertura de hielo debido al cambio climático actual, pero pobremente documentado respecto a la distribución de estas variables.

3.2.1. Medición de variables continuas

Las variables hidrográficas (temperatura potencial, salinidad y densidad potencial) fueron medidas con un SBE 911 plus CTD adosado a una roseta. En cada una de las 12 estaciones oceanográficas de la transecta Norte-Sur (NST).

3.2.2. Medición de variables discretas

Determinación de gases:

Las muestras de aguas fueron colectadas por medio de 24 botellas Niskin 10 L, adosadas a una roseta oceanográfica, en 8-16 profundidades. Las muestras de agua de mar fueron colectadas para mediciones de gases (N_2O y CH_4) y nutrientes. Las muestras de gases fueron determinadas con el mismo protocolo que para las mediciones de gases provenientes de la Península Antártica.

Determinación de nutrientes y DMSP_t :

Mediciones de NO_2^- , NO_3^- y PO_4^{3-} y DMSP_t se obtuvieron de la misma manera que para las muestras de la Península Antártica y se mantuvo el mismo protocolo para su análisis. Las muestras de nutrientes fueron analizadas en el laboratorio de biogeoquímica isotópica (UdeC), y las muestras de DMSP_t fueron analizadas en el laboratorio de geoquímica (Dr. Ellen Damm) en el Instituto Alfred Wegener (AWI), Alemania.

3.2.3. Experimentos de Fijación de N_2O :

Estos experimentos fueron realizados en tres estaciones de muestreo, ST5_brine, ST6_SW y ST8_brine, en el OAr central, con isotopos estables de ^{15}N - N_2O . Se le adicionó HCO_3^- y DMS por separado para dilucidar la fracción autótrofa de la heterótrofa. Estos fueron realizados en triplicado, en profundidades superficiales, bajo el hielo. Los experimentos fueron realizados en botellas Nalgene 2.7 L con una septa en la tapa, impermeable a los gases. Se enriquecieron las muestras en exceso con respecto a la concentración natural de N_2O (Protocolo adaptado de Montoya *et al.*, 1996) adicionando a las botellas de incubación 1 mL de N_2O marcado (99% de átomos; CAMPRO CIENTIPHIC) con una jeringa Hamilton® de vidrio graduada e impermeable a gases. Las incubaciones fueron llevadas a cabo en un periodo de alrededor de 24 horas, obteniendo un tiempo inicial (T_0), con muestras filtradas inmediatamente después del muestreo sin ninguna adición, un T_1 y un T_2 (final) luego de las 24 horas de incubación. Una vez finalizado el tiempo de incubación, el agua de las botellas fue filtrada mediante un bomba peristáltica, recuperando la biomasa de la comunidad mayor a $0.7 \mu\text{m}$ a través de filtros pre-combustionados de fibra de vidrio (GF/F). Los filtros fueron guardados en papel de aluminio calcinado y mantenidos en

nitrógeno líquido durante el crucero y luego en un Deep freezer -80°C , hasta su análisis en un espectrómetro de masa de razón isotópica (IRMS; Finnigan delta plus, Hawái).



4. RESULTADOS

4.1. Capítulo 1: Describir la variación temporal de la concentración superficial de óxido nitroso y metano, en las aguas de la Bahía Chile, y relacionarlo con variables físicas, químicas y biológicas en una serie temporal que captura parte de la variabilidad intra-estacional.

4.1.1. Bahía Chile (Península Antártica)

4.1.1.1. Variables físicas:

Las aguas de Bahía Chile durante Febrero-Marzo de 2014, se encontraban completamente abiertas, sin cobertura de hielo superficial. La temperatura superficial del mar (TSM) muestra un incremento con el tiempo (Fig. 2a) desde valores tan bajos como -0.3°C (el segundo día de muestreo) hasta 0.5°C en la mitad del periodo de muestreo (19-02-14), las temperaturas descienden posteriormente hasta llegar a 0.3°C al final del periodo de muestreo (4-3-14). En cuanto a la salinidad superficial del mar se mantiene constante en el tiempo (Fig. 2b), presentando valores de 33.9 a comienzos del periodo de muestreo (11-02-14), estos tienden a descender levemente en la mitad del periodo, alcanzando el mínimo valor registrado de 33.2, finalizando el periodo de muestreo con 33.9 de salinidad. Con respecto al oxígeno superficial del mar al igual que la TSM, se observa un incremento en el tiempo (Fig. 2c), desde 12.0 ml L^{-1} hasta 16.3 ml L^{-1} , el último día de muestreo (4-3-14).

4.1.1.2. Variables químicas:

- Nutrientes y DMSP_t:

La concentración de NO_3^- y PO_4^{3-} a 5 y 30 m de profundidad (Fig. 3a; 3c) disminuyen a medida que avanza el verano con una tendencia similar para ambas profundidades. El NO_3^- y PO_4^{3-} alcanzan valores máximos de 27.5 y $2.2\ \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente a comienzo del periodo de muestreo (9-2-14); descendiendo hasta alcanzar valores mínimos de 20.6 y $1.6\ \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, al final del muestreo. La concentración de NO_2^- (Fig. 3b, 5 y 30 m) fluctúan entre 0.1 y $0.2\ \mu\text{mol L}^{-1}$. La concentración de silicato (Fig. 3d) osciló ampliamente con el tiempo de muestro a 5 y 30 m entre 40.5 y $55.4\ \mu\text{mol L}^{-1}$, y 38.6 y $56.2\ \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Se observa

dos máximos durante el periodo de muestreo en ambas profundidades, alcanzando valores de $55.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (14-2-14) y $50.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ (1-3-14) a 5 metros y 56.2 (11-2-14) y 50.8 (1-3-14) $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 30 m de profundidad. El último valor (1-3-14) coincide en ambas profundidades, no así el primero.

La concentración de DMSP_t difiere entre ambas profundidades (Fig. 3e), pero presentan una tendencia similar en el tiempo. Sus valores a 5 y 30 m fluctúan entre 18.7 y 77.8 nmol L^{-1} y 21.2 y 42.9 nmol L^{-1} , respectivamente. La concentración incrementa hasta el día 22-2-14 y luego descienden hasta el último día de muestreo (8-3-14). La máxima concentración de DMSP_t se observó el día 22-2-14 alcanzando valores de 77.8 nmol L^{-1} y 42.8 nmol L^{-1} a 5 y 30 metros de profundidad, respectivamente.

4.1.1.3. Variables biológicas

- Clorofila total y fraccionada ($< 20 \mu\text{m}$):

La concentración de clorofila total y fraccionada (mg Chl-a m^{-3}) a 5 m presenta un incremento en el tiempo (Fig. 4a). Los tres primeros días de muestreo presentan una concentración similar entre ellas y posterior a esta fecha los niveles difieren entre sí. La concentración de clorofila total varía entre 0.2 y $2.5 \text{ mg Chl-a m}^{-3}$ y la clorofila fraccionada entre 0.1 y $1.1 \text{ mg Chl-a m}^{-3}$. Los valores mínimos y máximos de ambas clorofilas se observan el primer y último día de muestreo, respectivamente.

- Abundancia Bacteriana y de pico-eucariotas:

La abundancia bacteriana al igual que los nutrientes, presenta concentraciones muy similares en ambas profundidades (Fig. 4b). Las concentraciones tienden a incrementar en el tiempo a 5 y 30 m y sus valores fluctúan entre 110 y $303 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ y entre 101 y $243 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$, respectivamente. La abundancia máxima de $303 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ (5 m) se observa el día 1-3-14 y sus valores tienden a decaer levemente los días posteriores. La máxima concentración de $243 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ (30 m) se observa los días 1 y 3 de marzo (últimos días de muestreo).

En cuanto a la fracción pico-eucariontes, al igual que en la abundancia bacteriana, se observa una tendencia a incrementar en el tiempo en ambas profundidades (Fig. 4c), hasta el día 22-2-14, posterior a esta fecha los valores difieren entre ambas profundidades. Los valores a 5 y 30 m fluctúan entre 0.5 y $2.5 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ y entre 0.5

y 1.7×10^3 cel ml^{-1} , respectivamente, alcanzando un máximo valor de 2.5×10^3 cel ml^{-1} (5 m) el día 1-3-14.

- Abundancia fitoplancton:

La abundancia fitoplanctónica a 5 y 30 m presenta una tendencia a incrementar en el tiempo (Fig. 5a; 5b) hasta el día 1-3-14, posterior a esa fecha las abundancias decaen drásticamente el día 3-3-14, la cual vuelve a incrementar hasta el día 8-3-14. La abundancia fitoplanctónica se encuentra dominada por especies de diatomeas planctónicas en cadena. *Thalassiosira minuscula* es la especie con mayor abundancia relativa (43-48%) en ambas profundidades y domina en Bahía Chile durante todo el periodo de muestreo, alcanzando abundancias de hasta 84,280 cel L^{-1} (8-3-14). *Pseudo-nitzschia delicatissima* presenta una abundancia relativa de 24% en ambas profundidades, mientras que *Pseudo-nitzschia subcurvata* y *Chaetoceros* sp. presentan una abundancia relativa de 10% y 7.5%, respectivamente. La abundancia fitoplanctónica presenta una relación directa con la clorofila total ($R^2=0.8$), pero inversa con los nutrientes (NO_3^- , $R^2=0.5$).

4.1.1.4. Contenido de N_2O en Bahía Chile:

La concentración y saturación de N_2O en Bahía Chile a 5 m durante el periodo de muestreo (Fig. 6) fluctúan entre 8.7 y 15.0 nmol L^{-1} , equivalente a 60% (sub-saturación) y 100% (en equilibrio con la atmósfera) de saturación, respectivamente. El N_2O varía en el tiempo presentando dos valores máximos de 15.0 y 14.0 nmol L^{-1} los días 18 de febrero y 3 de marzo, respectivamente. En cuanto a la concentraciones de N_2O a 30 m, estas fluctúan entre 9.2 y 15.3 nmol L^{-1} , sin mayores diferencias con las concentraciones a 5 m.

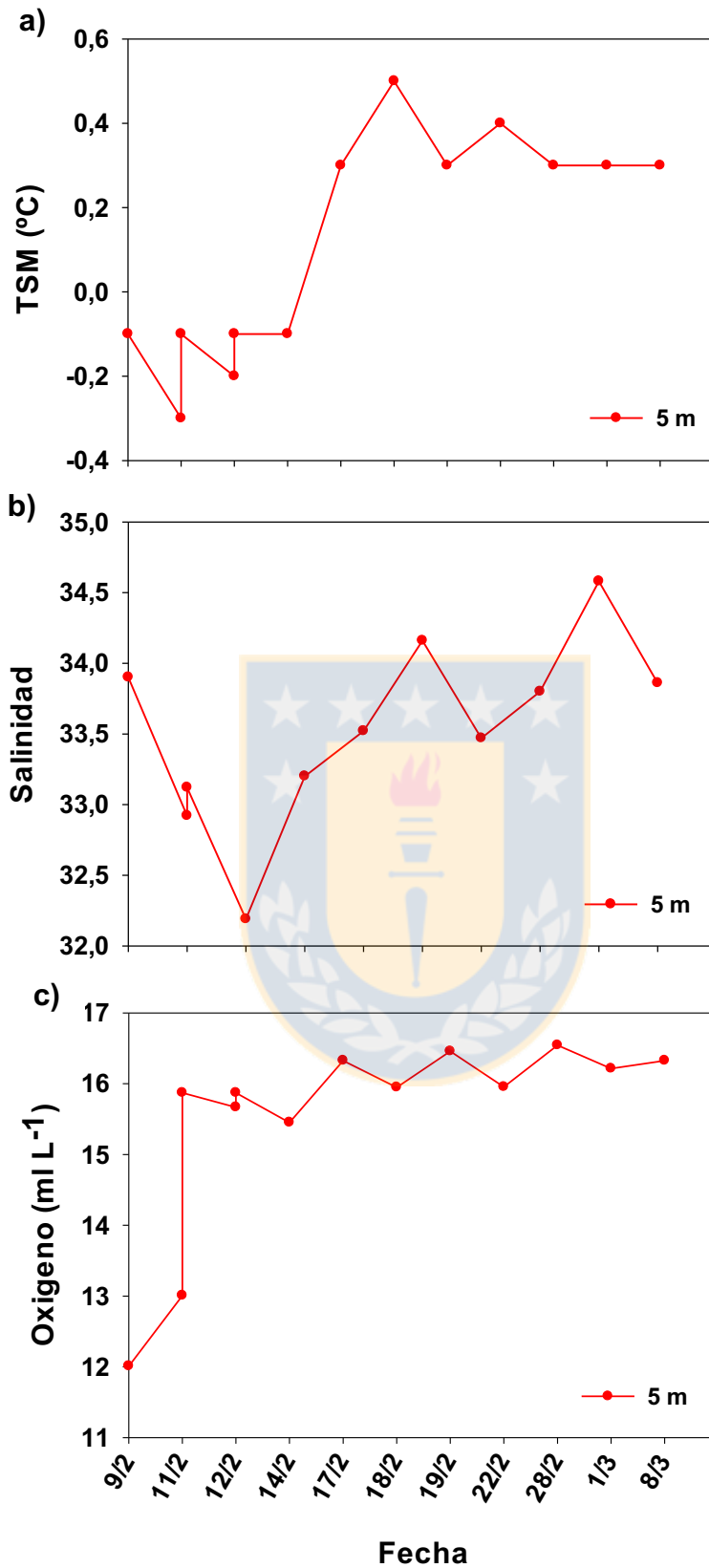


Figura 2: Condiciones oceanográficas de Bahía Chile durante febrero-marzo de 2014. Se observa en a) temperatura superficial del mar (°C), b) salinidad superficial y c) oxígeno superficial (ml L⁻¹), a 5 metros de profundidad.

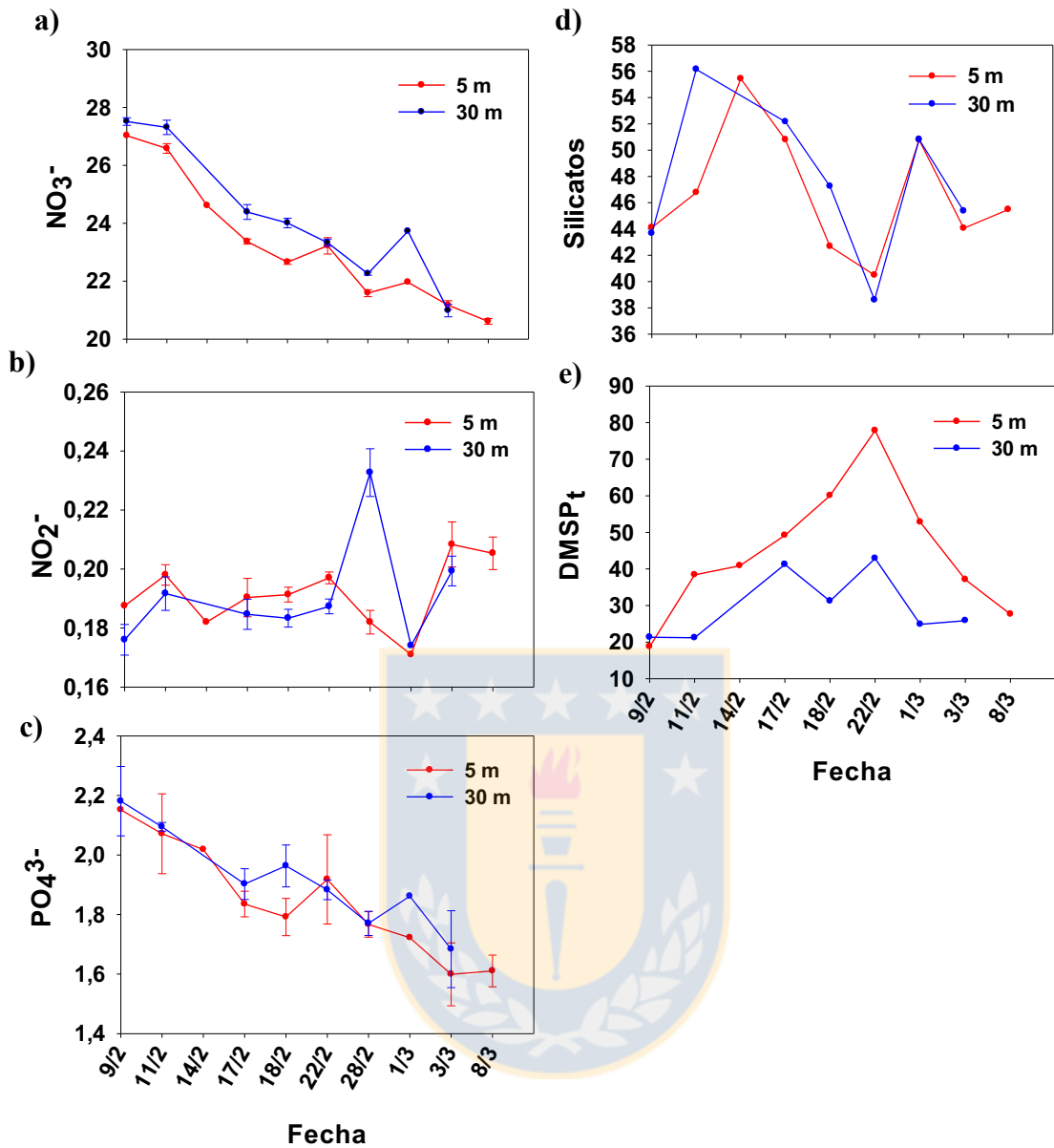


Figura 3: Concentración de nutrientes y dimetilsufoniopropionato durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile a 5 (línea roja) y 30 (línea azul) metros de profundidad. Se observa en a) nitrato ($\mu\text{mol L}^{-1}$), b) nitrito ($\mu\text{mol L}^{-1}$), c) fosfato ($\mu\text{mol L}^{-1}$), d) silicatos ($\mu\text{mol L}^{-1}$) y e) DMSP_t (nmol L^{-1}).

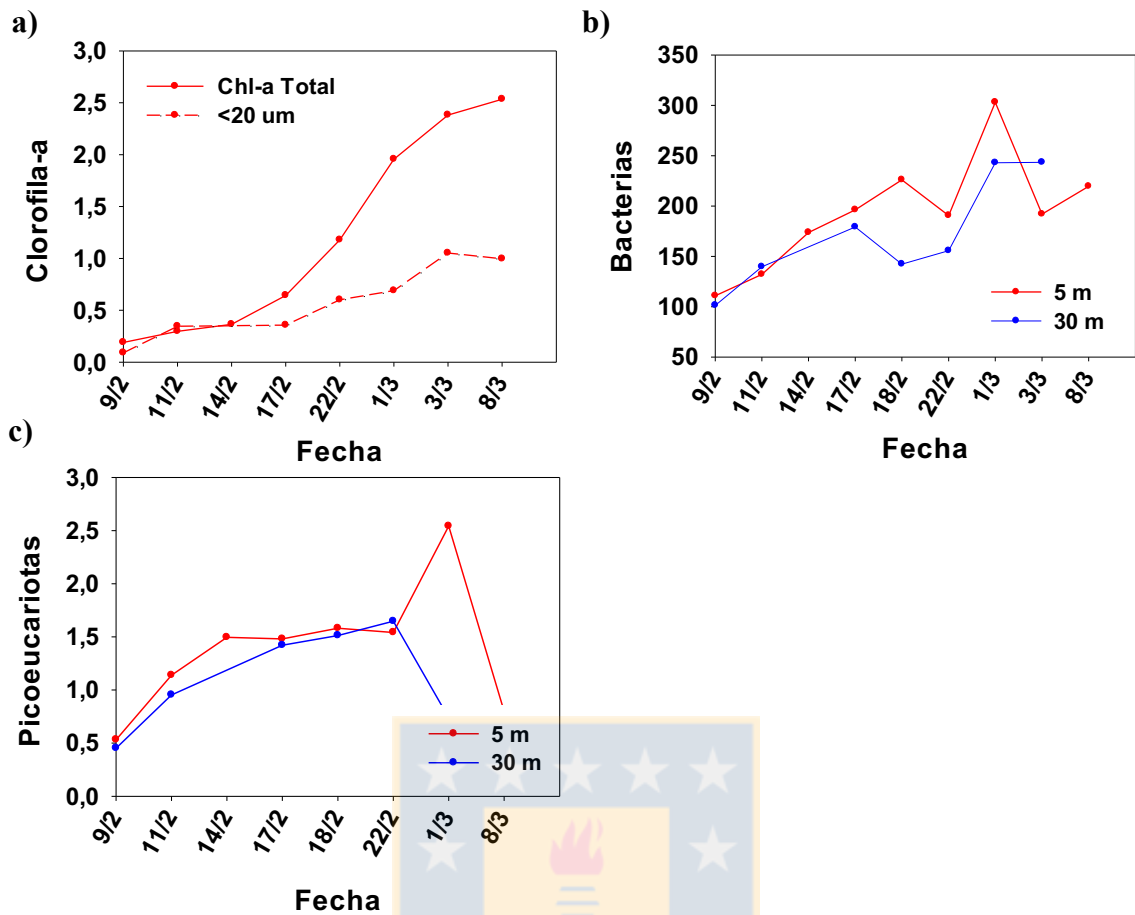


Figura 4: a) Medida de la clorofila-*a* total y fraccionada (< 20 μm) (mg Chl-*a* m⁻³) a 5 m, b) Abundancia bacteriana mediante recuento de número de células (10³ cel mL⁻¹), y c) Abundancia pico-eucariota mediante recuento de número de células (10³ cel mL⁻¹) en Bahía Chile, durante febrero-marzo de 2014, variables b) y c) se midieron a 5 (línea roja) y a 30 (línea azul) metros de profundidad.

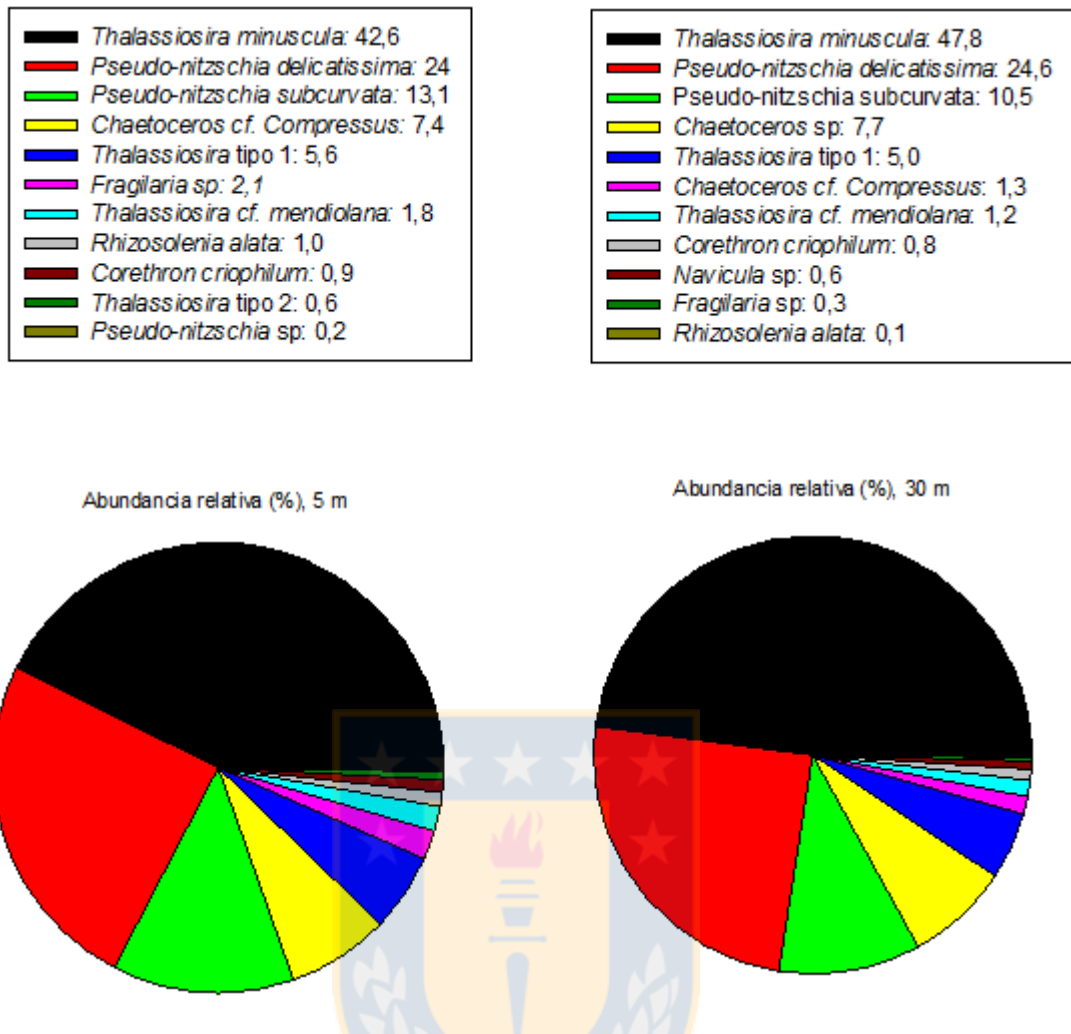


Figura 5: Abundancia relativa (%) de fitoplancton a 5 y 30 metros de profundidad durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile.

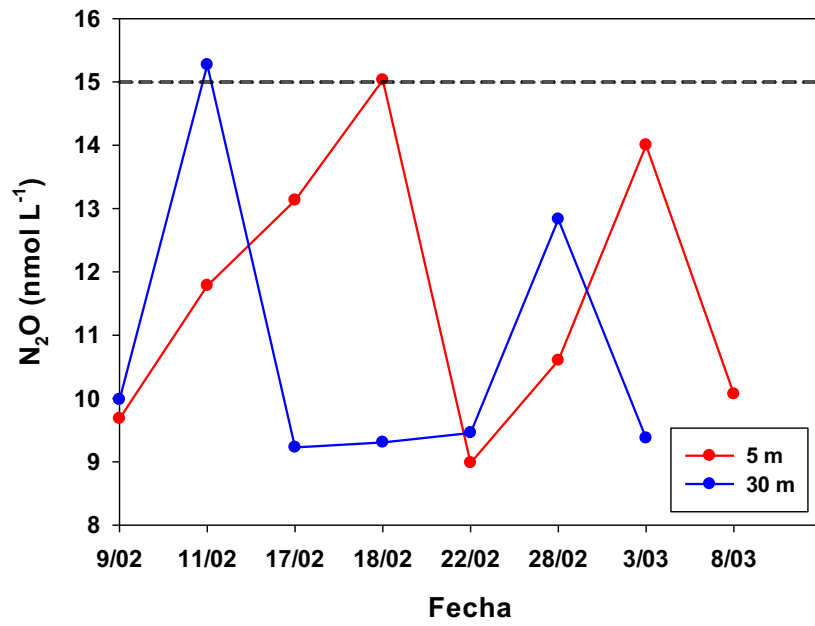
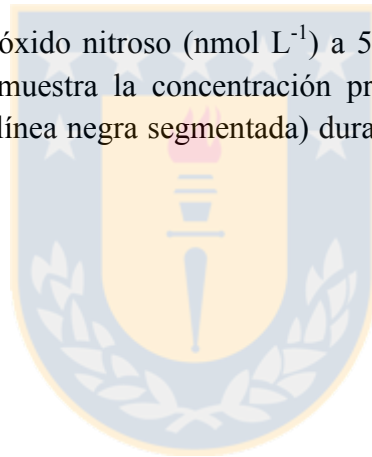


Figura 6: Concentración de óxido nitroso (nmol L^{-1}) a 5 (línea roja) y 30 (línea azul) metros de profundidad, se muestra la concentración promedio esperada de N_2O en equilibrio con la atmosfera (línea negra segmentada) durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile.



4.2. Capítulo 2: Describir el contenido espacial de gases de efecto invernadero en las cuencas Nansen y Amundsen del Océano Ártico (desde superficie hasta los 4300 m), y relacionarlo con las masas de agua presentes durante el verano boreal de 2012.

4.2.1. Publicación: *in review*, Deep Sea Research Part I

Content of climatically active tracers (N₂O, CH₄ and DMSP) in the central Arctic Ocean: focused on Amundsen and Nansen Basins

Josefa Verdugo¹, Ellen Damm², Pauline Snoeijs Leijonmalm³, Beatriz Díez⁴ and Laura Farías^{5*}

¹Graduate Program in Oceanography, Department of Oceanography, University of Concepcion, Concepcion, Chile.

²Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, P.O. Box 120161 D-27515 Bremerhaven, Germany.

³Department of Ecology. Stockholm University. Stockholm, Sweden.

⁴Department of Molecular Genetics and Microbiology. Pontifical Catholic University of Chile and Center for Climate Change and Resilience Research (CR)², Santiago, Chile.

⁵Laboratory of Oceanographic and Climate Processes (PROFC), Department of Oceanography, University of Concepcion and Center for Climate Change and Resilience Research (CR)², Concepcion, Chile.

Resumen

Las concentraciones de compuestos climáticamente activos (CAT), incluyendo el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y dimetilsulfoniopropionato (DMSP), junto con variables oceanográficas, se midieron en la Cuenca Eurasia (EAB) del Océano Ártico central. La EAB está afectada por la cubierta de hielo permanente y por la afloración de microalgas estacionales afectadas principalmente por los ciclos de congelamiento/deshielo, que pueden estimular los microbios implicados en el ciclamiento de los CAT. Este estudio se llevó a cabo durante el crucero LOMROG III durante el verano boreal de 2012. Las muestras de agua fueron recolectadas desde la superficie hasta el fondo marino (llegando a 4.300 m de profundidad) a lo largo de una transecta cuasi-norte-sur (NST), desde 82.2° N, 8.75°E hasta 88.35°N, 69.41°E cruzando por la EAB a través de las cuencas de Amundsen y Nansen. Aguas asociados a la capa

superficiales y haloclina mostraron una distribución heterogénea de los CAT, con una fuerte sobresaturación de CH₄ (120 a 650%), sobre todo en la cuenca de Nansen; mientras N₂O presentó niveles entre sub y ligeramente saturada (90-111%) en la cuenca de Amundsen, mientras en DMSP_t fluctúa entre 3.5 y 58.9 nmol L⁻¹, encontrándose los valores más altos a 10 m de profundidad en la cuenca Nansen. La capa intermedia y aguas profundas contenían distribuciones más homogéneas de ambos gases, aunque se observaron las mismas diferencias entre las cuencas de Nansen y Amundsen, posiblemente debido al vuelco de la circulación de las masas de agua, con niveles de N₂O y CH₄ que van desde 52 hasta 106% y un 28 a un 340% de saturación, respectivamente. En este estudio se discuten los procesos físico-biogeoquímico que provocaron las sub y sobre-saturaciones. Debido a la conexión directa entre el EAB y el Océano Atlántico Norte a través del Estrecho de Fram, proponemos que parte del contenido de gas es probable que provenga de la zona de formación de agua profunda asociada. En cuanto a los procesos biogeoquímicos, la explicación más plausible para la distribución de gas es a través del consumo metanotrófico y asimilación biológica de N₂O. Este estudio contribuye a la información de base de distribución de gases de efecto invernadero para apoyar la investigación futura en el centro del Océano Ártico, que desempeña un papel clave en la circulación oceánica global y la moderación del clima. Esto ha sido tema contingente debido a los rápidos cambios ambientales que han sido observados en el lugar, por lo que se debería continuar monitoreando.

Palabras claves: Océano Ártico, DMSP, metano, distribución de óxido nitroso

1 **Content of climatically active tracers (N₂O, CH₄ and DMSP) in the central Arctic**

2 **Ocean: focused on Amundsen and Nansen Basins**

3 Josefa Verdugo¹, Ellen Damm², Pauline Snoeijs³, Beatriz Díez⁴ and Laura Farías^{5*}

4 ¹Graduate Program in Oceanography, Department of Oceanography, University of
5 Concepcion, Concepcion, Chile.

6 ²Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, P.O. Box 120161 D-27515
7 Bremerhaven, Germany.

8 ³Department of Ecology. Stockholm University. Stockholm, Sweden.

9 ⁴Department of Molecular Genetics and Microbiology. Pontifical Catholic University of
10 Chile and Center for Climate Change and Resilience Research (CR)², Santiago, Chile.

11 ⁵Laboratory of Oceanographic and Climate Processes (PROFC), Department of
12 Oceanography, University of Concepcion and Center for Climate Change and Resilience
13 Research (CR)², Concepcion, Chile.

14

15

16 *Corresponding author: Laura Farías email: laura.farias@imo-chile.cl

17

18

19

20

21

22

23

24

25 **Abstract:** The concentrations of climate active tracers (CATs) including nitrous oxide
26 (N_2O), methane (CH_4) and Dimethylsulfoniopropionate (DMSP), along with oceanographic
27 variables, were measured in the central ice-covered Arctic Ocean within the Eurasian Basin
28 (EAB). The EAB is affected by the perennial ice-pack and has seasonal microalgal blooms
29 caused by sea-ice freezing/melting cycles, which may stimulate the microbes involved in
30 CAT cycling. This study was carried out during the LOMROG III cruise during the boreal
31 summer of 2012. Water samples were collected between the surface layer to adjacent to the
32 seafloor (reaching 4300 m depth) along a quasi-north-south transect (NST), from 82.2°N
33 8.75° E to 88.35° N, 69.41° E, crossing the EAB through the Amundsen and Nansen basins.
34 Waters associated with surface and halocline layers showed a heterogeneous distribution of
35 CATs, with strong over-saturation (120-650 %) of CH_4 , particularly in the Nansen Basin;
36 and sub- to slightly saturation (90-111 %) of N_2O in the Amundsen Basin, whereas total
37 DMSP_t varied from 3.5 to 58.9 nmol L^{-1} , being high at 10 m depth in the Nansen Basin.
38 Intermediate and deep waters contained more homogenous distributions of both gases,
39 although the same differences were observed between the Nansen and Amundsen basins,
40 possibly due to overturning water mass circulation, with N_2O and CH_4 levels ranging from
41 52 to 106 % and 28 to 340 % saturation, respectively. Due to the direct connection between
42 the EAB and the North Atlantic Ocean via the Fram Strait, we propose that part of the gas
43 content is likely to come from the associated deep water formation area. With regards to
44 biogeochemical processes, the most plausible explanation for gas distribution is through
45 consumption by methanotrophy and biological N_2O assimilation. This study contributes to
46 the baseline information of greenhouse gas distribution in a region increasingly subjected to

47 rapid environmental changes and playing a key role in global ocean circulation and climate
48 moderation.

49 **Keywords:** Arctic Ocean, DMSP, methane, nitrous oxide distribution.

50 **1. Introduction**

51 The center of the Arctic Ocean is situated at the North Pole and it is almost completely
52 encircled by the landmasses of North America, Eurasia, and Greenland. This presents
53 unique dynamics in terms of fresh water contribution and exchange with the surrounding
54 oceans. It has physical and chemical properties that are significantly different from those in
55 the adjacent North Atlantic and Pacific Oceans. The water masses in the Arctic Ocean have
56 specific physical/biological signals due to the interaction of water freezing and melting
57 processes, river run-off onto the continental shelf, and advection of waters into/across the
58 Arctic Ocean (Rudels et al., 1996). In the superficial layer the most notable feature of this
59 ocean is the presence of perennial sea ice, which varies seasonally in coverage (almost
60 100% in winter) and thickness (Comiso, 2010). The sea-ice cap seasonally modifies surface
61 temperature and salinity, according to the sea-ice freezing/melting cycles (Rudels et al.,
62 1991). It also reduces light penetration and gas exchange between the surface ocean and the
63 atmosphere, and inhibits the effect of wind on ventilation and water mixing. All these
64 processes are crucial when analyzing the gas content of surface waters, such as nitrous
65 oxide (N₂O) and methane (CH₄). These biogenic gas tracers contribute about 6.2 % and 16
66 % to the global greenhouse effect, respectively, and they are also approximately 300 and 25
67 times more effective, respectively, on a per molecule basis than carbon dioxide (CO₂) in
68 trapping heat (IPCC, 2014). N₂O also contributes to the depletion of stratospheric ozone
69 through photochemical reactions (Crutzen, 1991). Furthermore, these gas tracers play an

70 important role in the biogeochemical cycles of nitrogen (N) and carbon (C), being involved
71 in autotrophic and heterotrophic processes (e.g., nitrification, denitrification,
72 methanotrophy and methanogenesis), which produce and consume them.

73 Gas content in seawater depends on physical and microbiological processes. It is
74 recognized that during the autumn-winter period of sea-ice formation, gases are expelled
75 from the sea-ice and transported to the deeper layer or vented to the atmosphere, while
76 during spring-summer, melting ice dilutes the gas content of seawater, and may produce
77 under-saturated conditions in the surrounding waters (Anderson et al., 2004; Kitidis et al.,
78 2010). Therefore, surface water could behave as a source or a sink of gases, although the
79 exact magnitude of this role is not yet fully understood, experimental efforts have been
80 made to understand the gas transport between sea-ice and waters in the Arctic Ocean
81 (Loose et al., 2009). From a microbiological point of view, N₂O is mainly produced by
82 nitrification through aerobic NH₄⁺ oxidation or nitrifier denitrification; the pathway through
83 which NH₄⁺ is oxidized to NO₂⁻, followed by the reduction of NO₂⁻ to NO, N₂O and N₂
84 (Wrage et al., 2001) under oxic and even microaerophilic conditions, whereas partial
85 denitrification via the anaerobic reduction of NO₂⁻ to N₂O can produce N₂O under suboxic
86 conditions (Codispoti and Christensen, 1985; Elkins et al., 1978). However, the complete
87 reduction of N-oxide (e.g., NO₃⁻) to N₂ (denitrification) is the only reaction able to consume
88 N₂O (Elkins et al., 1978) under suboxic/anoxic conditions. Assimilative reduction of N₂O
89 to NH₄⁺, or N₂O fixation, may be responsible for some consumption, as observed in
90 subtropical and cold upwelled waters (Farías et al., 2013). Furthermore, if N fixation is
91 present in Arctic waters, it could partly explain the N₂O depletion. On the other hand, CH₄
92 is predominantly produced or consumed biologically via methanogenesis and

93 methanotrophy (aerobic and anaerobic CH₄ oxidation), respectively (Reeburgh, 2007).
94 Local methanogenesis has been suggested in oxygenated waters, in a phenomenon known
95 as “the methane paradox” (Lamontagne et al., 1973). Karl and Tilbrook (1994) found that
96 methanogens living in zooplankton and fish fecal pellets, as well as other particulate matter,
97 could resolve this paradox. More recently, evidence of methylated organic compounds,
98 such as Dimethylsulfoniopropionate (DMSP), Dimethylsulfide (DMS) and others, could act
99 as a substrate for methane production in the surface ocean (Oremland et al., 1989; Van der
100 Maarel et al., 1995; Tallant and Krzycki, 1997; Damm et al., 2011). Other
101 geological/thermogenic production processes, such as methane hydrates in continental
102 margin sediments, mud volcanoes, and cold seeps, could be responsible for CH₄ release, as
103 is the case in the Arctic Ocean, which has been a focus of interest for the previous decades
104 (Westbrook et al., 2009; Shakhova et al., 2010; Smith et al., 2014).

105 This research presents the spatial distribution of N₂O, CH₄ and DMSP along with other
106 oceanographic variables collected in a North-South Transect (NST) during the LOMROG
107 III cruise in the central ice-covered Arctic Ocean, down to 4300 m depth. It may be an
108 extremely useful baseline for future research. This is particularly relevant because sea-ice
109 cover is decreasing at a faster rate than previously forecast. In fact during 2012, the period
110 during which the LOMROG III cruise was carried out, Arctic sea-ice extent plummeted to a
111 new record low, two times lower than the 1979–2000 average minimum, covering 3.41
112 million km² (Perovich et al., 2012); the biogeochemical consequences of this must be
113 examined.

114 **2. Materials and Methods**

115 Sampling was conducted in the central ice-covered Arctic Ocean (Fig. 1) during the
116 summer period (August-September 2012), onboard the Swedish Icebreaker *Oden*, along the
117 Eurasian Basin. The transect was sampled from 82.2°N, 8.75°E to 88.35°N, 69.41°E
118 crossing the deepest waters of the Arctic Ocean (ST 4,5,6,2,8,9,10,1,11 and 12). The
119 transect crossed through the Nansen-Gakkel Ridge, from Amundsen (AB) to Nansen Basin
120 (NB), from the surface (10 m) down to 4300 m depth. All sampled stations (except ST 12)
121 were covered by permanent sea ice. Hydrographic variables/parameters in ship stations
122 (potential temperature, salinity and potential density) were measured with a SBE911 plus
123 CTD-rosette system. Water samples between 10 m and 500/4300 m depth, including 8-16
124 intermediate depths, were collected with a CTD-rosette sampler equipped with 24 Niskin
125 Bottles. Sampling for gases was carried out directly from 12 L Niskin bottles. Water
126 samples for CH₄ (triplicate) and N₂O (triplicate) analyses were taken in 20 mL glass vials
127 and poisoned with HgCl₂ (50 µL of saturated HgCl₂). Subsequently, the vials were sealed
128 with a butyl-rubber septum and an aluminium cap, avoiding bubble formation, and stored in
129 darkness at room temperature until laboratory analysis. N₂O and CH₄ concentrations were
130 analyzed by creating 5 mL of ultra-pure Helium headspace followed by equilibration in the
131 vial, and then quantified by a gas chromatograph. In the case of N₂O, a Shimadzu 17A GC
132 was used with an electron capture detector (ECD) maintained at 350 °C, and a capillary
133 column operated at 60 °C. CH₄ was measured in a Varian 3380 GC with flame ionization
134 detector (FID) at 250 °C through a capillary column GS-Q in an oven at 30 °C. These
135 instruments were connected to an autosampler device (Farías et al., 2009). A calibration
136 curve was made with three standard concentrations for N₂O (0.1, 0.5 and 1 ppm, by Scotty
137 Standards) and dry air and with three standard concentrations for CH₄ (1, 5 and 10 ppm, by

138 Scotty Standards) and dry air. Both detectors linearly responded to these concentration
139 ranges and the analytical error for the N₂O and CH₄ measurements for this study was about
140 3 % and 5 %, respectively. The uncertainty of the measurements was calculated from the
141 standard deviation of the triplicate measurements by depth. Samples with a variation
142 coefficient above 10 % were not taken into account for the gas database. Nutrient
143 measurements (NO₃⁻, NO₂⁻ and PO₄³⁻) were performed in an automatic SEAL AA3
144 Autoanalyser (analytical error lower than 3 %). Total Dimethylsulfoniopropionate (DMSP_t)
145 was measured only in the first 100 m depth according to published procedures (Kiene and
146 Slezak, 2006). DMSP_t samples were directly collected from Niskin bottles as unfiltered
147 seawater samples preserved with ultrapure H₂SO₄ and stored in darkness in 50 mL
148 polycarbonate bottles until their return to the laboratory (AWI-Germany) for further
149 analysis. DMSP_t samples were added with NaOH in a sealed vial and the resulting DMS
150 quantified by GC (Kiene and Slezak, 2006; Rellinger et al., 2009).

151 3. Results and Discussion

152 The distributions of oceanographic variables, including gases, were analyzed taking into
153 consideration the known distribution of water masses and also spatial physical gradients
154 from Svalbard Island to Lomonosov Ridge, i.e. a North-South Transect (NST). The NST
155 crossed the Nansen-Gakkel Ridge and delimits the Amundsen Basin from the Nansen Basin
156 (Fig. 1). The profiles were analyzed by separating three depth ranges: the first from the
157 surface to 100 m (Polar Mixed Layer and Halocline), a layer with strong physical and
158 biological gradients; the second from 100 to 900 m depth (Atlantic Intermediate Water);
159 and the third from 900 to 4300 m depth (Arctic Deep Water).

160 3.1 Physical and biogeochemical variable distributions according to water mass distribution

161 3.1.2. Polar Mixed Layer (PML) and Halocline

162 Figure 2 shows hydrography variables from surface to 100 m depth including the Polar
163 Mixed Layer (PML), which dominates the uppermost water column between 0-30 m depth
164 and the halocline. The potential temperature fluctuated from -1.8 to 0 °C, near freezing
165 point, caused by direct contact with the atmosphere. Salinity and potential density varied
166 widely from 30.8 to 35.1 and 25.0 to 28.0 Kg m⁻³, respectively. The lowest values were
167 found within the PML and increased with depth. Strong temperature and salinity gradients,
168 depending mostly on the sea ice coverage (2-3 meters), were found within the PML along
169 the NST (Rudels et al., 1996; 2004). Low salinity values are strongly influenced by several
170 factors, including: sea ice melting cycles, inflowing waters from the Pacific Ocean via
171 Bering Strait, which are fresher than North Atlantic waters (Jones et al., 2008), and from
172 continental runoff primarily from the Siberian shelves (Bjork et al., 2002). Under the PML,
173 a halocline was present between 30 and 100 m depth, with widely varied salinity values
174 (from 30.0 to 34.0), as previously described by Aagaard et al. (1981) and Rudels et al.
175 (1996). The halocline represented the strongest physical barrier in the water column,
176 capable of insulating the surface ice cover from the subsurface sensible heat by limiting
177 upward heat flux (Aagaard and Carmack, 1989). The formation of sea ice over the
178 continental shelf produces cold, brine-enriched waters that flow off the shelf into the central
179 regions of the Arctic Ocean, resulting in a cold and saline halocline (Aagaard et al., 1981;
180 Rudels et al., 1996). It is maintained by large-scale lateral advection from certain sections
181 of the broad continental shelf which borders the Polar Basin. Indeed, the area between
182 Spitsbergen and Severnaya Zemlya appears to supply the Eurasian Basin with water

183 (Aagaard et al., 1981). Vertical profiles from oceanographic variables (Fig. 2) reveal a
184 highly stratified water column between the surface and 100 m depth, a condition that
185 hinders mixing and slows the exchange of nutrients and gases between the surface and the
186 Atlantic Intermediate Water (AIW). As previously reported by Jones. (2001) there was an
187 apparent intrusion of Atlantic derived waters (Adw) along the southward transect, entering
188 through the Fram Strait (between Greenland and Svalbard) and through the Barents Sea,
189 showing denser values (high temperature and salinity) at southward stations (ST 12).

190 Differences between the Amundsen and Nansen basins were found in terms of temperature
191 and salinity, as seen in Fig. 2, 4 and 6. The stations closer to the north (Amundsen Basin)
192 were fresher and colder, in contrast with the southern stations (Nansen Basin), which are
193 saltier and warmer. The later pattern could be due to the influence of Pdw from the north
194 (0-50 m) and Adw from the south (Jones et al., 2003). ST 12 is particularly notable
195 compared to the other stations, with the highest temperature (3.5 °C) and salinity (35.1)
196 values recorded there, and with highest Adw influence. So, the advection of the warmer
197 Atlantic waters offered an opportunity to determine the pathways of the AIW in the Arctic
198 Ocean (Rudels et al., 2012). Figure 3 illustrates the vertical cross section of nutrient and
199 gases, and includes DMSP_t. Along the NST the distributions of NO₃⁻ and PO₄³⁻ have
200 similarities in the both basins. NO₃⁻ and PO₄³⁻ varied between 0.0 and 16.8 μmol L⁻¹ and
201 0.4 and 2.0 μmol L⁻¹, respectively (Fig. 3a; 3c), showing depletion between surface and 50
202 m depth, except at ST 2 and ST 8 (within Amundsen Basin), where slightly higher levels of
203 NO₃⁻ (~ 5.0 μmol L⁻¹, at 10 m depth) were observed. PO₄³⁻ distribution was slightly
204 depleted in surface waters but never completely exhausted (except for ST 3 and ST 12, with
205 concentrations <0.5 μmol L⁻¹ between 0-40 m depth), showing an excess of PO₄³⁻ with

206 respect to NO_3^- along the NST, this excess is present in all described water masses (Fig. 8).
207 This PO_4^{3-} excess has been found previously in the central Arctic Ocean (Damm et al.,
208 2010) and is a good approach to trace waters of Pacific/Atlantic origin within the Arctic
209 Ocean (Jones et al., 1998), which have a specific NO_3^- versus PO_4^{3-} relationship; however
210 this relation could be strongly modified in surface waters (Jones et al., 1998; 2003).
211 In polar ecosystems where sea ice plays a pivotal role in primary production, an active
212 nutrient and therefore gas recycle mediated by microbes can proceed (Arrigo et al., 2012).
213 In summer, the light limitation decreases and the sea-ice breaks up, allowing phytoplankton
214 blooms to spread along the sea-ice base, causing nutrient depletion or complete exhaustion
215 near the surface (Arrigo et al., 2012). NO_3^- and PO_4^{3-} concentrations increased in the
216 halocline reaching a maximum concentration around 16.8 and 2.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 100 m depth,
217 respectively. NO_2^- concentration (Fig. 3b) varied from 0.0 to 0.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and showed an
218 increase between 10 and 60 m depth along the southward transect (ST 11 and ST 12 within
219 Nansen Basin). Superficially, the N/P ratio remains similar in both basins (Fig. 3d), where
220 we observed values as low as < 2.5 between 0-40 m depth with increasing values with
221 water depth. However, the expected Redfield ratio was never reached (16:1), indicating the
222 previously mentioned P-excess. Some factors can reduce the Pacific/Atlantic signals in
223 surface waters i.e., freshwater from rivers and sea ice melting. Another process potentially
224 affecting this relation is N_2 fixation, which could be stimulated when NO_3^- is limiting but
225 phosphate is not (Jones et al., 2003). Indeed, high diversity of *nifH* genes (that encode the
226 iron protein of the nitrogenase enzyme complex) from potential diazotrophs including
227 cyanobacteria, were reported in the Fram Strait and the Greenland Sea (Díez et al., 2012).

228 Furthermore, concentrations of DMSP_t (Fig. 3e) varied from 3.5 to 58.9 nmol L^{-1} and were
229 highest at the top layer of the southward transect (Nansen Basin), showing a peak at ST 1
230 with the highest value around 58.9 nmol L^{-1} at 10 m depth. DMSP_t concentration does not
231 exceed 20.0 nmol L^{-1} in the Amundsen Basin, whereas the Nansen Basin presents values as
232 high as 58.9 nmol L^{-1} . These values decreased with increasing water depth according with
233 those previously reported at the Central Arctic Ocean (Damm et al., 2010). N_2O
234 concentration (Fig. 3f) ranged between 6.9 and 18.2 nmol L^{-1} (42 to 111 % saturation,
235 related to atmospheric equilibrium concentration). Superficially, N_2O distribution showed a
236 slight oversaturation up to 111 % in Amundsen Basin, whereas under-saturated waters at
237 around 50-70 % occur in the Nansen Basin. This local N_2O over-saturation could be
238 produced by nitrifying activity, especially considering that sea-ice melt can release
239 ammonium (Tovar-Sánchez et al., 2010). Therefore, active nitrification mediated by
240 microbes under the sea-ice could be occurring, using the free NH_4^+ and producing N_2O as a
241 subproduct of the reaction (Wrage et al., 2001). Indeed, previous experiments made in the
242 coastal Arctic Ocean show presence of ammonia-oxidizing Betaproteobacteria and
243 Crenarchaea, and high potential nitrification rates with higher values in the winter season
244 compared to the summer due to competition with phytoplankton and ammonium
245 concentrations (Christman et al., 2011). Below the PML, N_2O values remained unvarying
246 throughout the water column as far as 100 m depth, with levels from under-saturation (40-
247 90 %) to at equilibrium with the atmosphere (100 %). This phenomenon may result from
248 local sea-ice melt water which is depleted in gases; this pattern was found previously in
249 Kitidis et al. (2010) and Randall et al. (2012). In contrast, CH_4 strongly fluctuated between
250 1.0 and 23.9 nmol L^{-1} (27 to 649 % saturation) below the PML (Fig. 3g). CH_4

251 oversaturation was found mostly up to 100 m depth except for some stations that were at
252 equilibrium with the atmosphere. There was a no correlation between gas distribution and
253 physical variables, but clear differences in CH₄ content were also observed in both basins,
254 showing CH₄ under-saturation (28-100 %) in the Amundsen Basin and oversaturation in the
255 Nansen Basin (> 100 %). We suggest that the under-saturation levels could be the result of
256 the outflow of polar surface waters surrounding the Arctic Ocean (Jones, 2001), which are
257 able to oxidize CH₄ through methanotrophic activity and generate sub-saturated levels
258 within the water column up to 100 m depth. On the other hand, we assume that part of the
259 CH₄ oversaturation could come from the inflow of Adw and also from the Spitsbergen shelf
260 (Damm et al., 2011; 2005), related to the circulation of these water masses in the Arctic
261 Ocean. Interestingly, there are several surface stations (ST 4, 5, 8 and 1), which display
262 CH₄ saturation levels as high as 650 %, especially under the sea ice in both basins,
263 confirming local biological CH₄ production. CH₄ excess in surface waters has been
264 observed in the Arctic Ocean and has been related with NO₃⁻ depleted waters and PO₄³⁻
265 excess, as these are primary requirements to CH₄ production in aerobic surface waters
266 (Damm et al., 2010).

267 3.1.3. AIW and Arctic Deep Water (ADW)

268 From 100 to 900 m depth, potential temperature and salinity varied widely from 0.0 to
269 3.5°C and 34.2 to 35.1, respectively. At that part of the column water a warm (up to 3.5°C),
270 high-saline (35.1) and dense (27.6 -28.0 Kg m⁻³) water mass identified as AIW, was found
271 (Fig. 4). AIW enters the Arctic Ocean through the Barents Sea and the Fram Strait, the only
272 passage which allows deep water exchange (Jones et al., 1995). The heat content in this

273 layer ($T \text{ } ^\circ\text{C} > 0^\circ\text{C}$) is large enough to melt several meters of ice, if it entrained into the PML
274 (Rudels et al., 1994).

275 From 900 to 4300 m depth, there is a homogenous water mass layer around 32.7-32.8 Kg
276 m^{-3} density, which occupies the entire rest of the water column. Potential temperature and
277 salinity profiles (Fig. 6) show temperatures between -0.7 and -0.2°C and salinities between
278 34.8 and 34.9 for this uniform layer below 900 m depth. Similar conditions were previously
279 shown by Rudels et al. (2013) along a transect across the Eurasian Basin. The overturning
280 of the deep waters in the Arctic Ocean plays a key role in global circulation and climate
281 moderation (Swift et al., 1983). This water mass has at least three sources: dense water
282 mass which flows down the continental slope (the dense water results from ice formation
283 on the shelves and water entrained from intermediate depths); the inflow and
284 transformation of Atlantic Water over the Barents Sea shelf that subsequently sinks down
285 the St. Anna Trough into the deep Arctic Ocean; and the inflow of deep water from the
286 Norwegian Sea via the northward flowing West Spitsbergen current (Swift et al., 1983;
287 Jones et al., 1995).

288 From 100 to 900 m depth, NO_3^- and PO_4^{3-} (Fig. 5a; 5c) varied between 1.1 and 17.2 and
289 between 0.9 and 1.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively (similar to surface waters) and the values
290 increased with water depth. NO_3^- and PO_4^{3-} profiles showed higher values at northward and
291 southward transects, as high as 15.0 and 1.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, and decreasing values
292 in the middle of the transect (ST 2,9,10 and 11) with NO_3^- concentrations $< 10.0 \mu\text{mol L}^{-1}$.
293 PO_4^{3-} profiles remain slightly homogenous in this layer. NO_2^- concentration (Fig. 5b) varied
294 between 0.0 to 0.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (similar to surface waters) and remained uniform in the AIW.
295 N/P ratio (Fig. 5d) remains similar in both basins, with values between 7.5 and 12.5 (higher

296 values than surface waters). We observed lower values (< 7.5) in the middle of the NST
297 (ST 2, 8, 9, 10 and 11).

298 N_2O concentration and saturation levels (Fig. 5e) varied between 10.0 to 16.0 nmol L^{-1} and
299 from 68% (under-saturated level) to 111% (slightly saturated), respectively, (similar to
300 those found in surface waters). N_2O values as low as 68% saturation were found at ST 9
301 and ST 10 (Nansen Basin). CH_4 concentration and saturation levels (Fig. 5f) varied between
302 1.0 to 11.1 nmol L^{-1} and 29 to 329% , respectively, which is lower than the values
303 recovered at the surface waters. The Amundsen Basin remained slightly under-saturated
304 (30 - 90%) and The Nansen Basin was saturated by up to 250% .

305 Between 900 - 4300 m depth, NO_3^- profiles showed similar patterns in both basins (Fig. 7a),
306 but with slightly higher and deeper concentrations (close to the sea floor) in the Amundsen
307 Basin ($\sim 20.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, in ST 5) compared to the Nansen Basin ($\sim 17.5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, in ST 12).
308 Lower NO_3^- concentrations ($< 12.5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) were observed in the middle of the transect
309 (ST 2, 8, 9 and 10) with a similar pattern to that of AIW. PO_4^{3-} distribution (Fig. 7c)
310 remained similar in both basins, with concentrations around $1.5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, except for ST 1,
311 where we found lower PO_4^{3-} concentrations ($\sim 1.2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ below 1500 m depth, Fig. 7b).
312 NO_2^- concentrations (Fig. 7b) reached lows of 0.0 - $0.2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ and remained constant
313 within this layer, with slightly lower concentrations than intermediate waters. An exception
314 to this was the southward stations (ST 1, 11 and 12), where the AIW intrusion is apparent
315 and increased concentrations of around $1.5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ occur. The N/P ratio (Fig. 7d) exhibits
316 different values in both basins, with higher values in the Amundsen (between 10.0 and
317 12.5) compared to the Nansen Basin (< 10). Waters of the Amundsen Basin are older than
318 the Nansen Basin, this pattern caused more remineralization of organic matter and reached

319 values closer to the expected Redfield ratio. N₂O concentrations (Fig. 7e) ranged between
320 8.0 and 16.1 nmol L⁻¹ (52 to 106 % saturation in relation to the atmospheric equilibrium
321 concentration), similar with surface and intermediate waters. N₂O distribution in the
322 Eurasian Basin was homogenous and values remain slightly under-saturated (80-90 %) in
323 the water column up to 4300 m depth, except for ST 7 (53.10° N, 88.79° W coordinates, not
324 included in the NST) in which saturation levels reaching 175 % were found up to 1000 m
325 depth. In contrast, CH₄ (Fig. 7f) fluctuated sharply between 1 and 11.8 nmol L⁻¹ (28 and
326 340 % saturation) which is at lower concentrations than in surface waters. CH₄
327 oversaturation (as high as 340 % saturation) occurred mostly up to 4300 m depth, except
328 for ST 2 (51-100 %) and ST 5 (50 % saturation below 2000 m) in the Amundsen Basin. On
329 the other hand, the cause of under-saturation of gas may be attributed to physical or
330 biogeochemical effects. The under-saturation phenomena may result from water intrusion
331 from ice melt (which have low gas content) that dilute the surrounding water, and are
332 subsequently affected by mixing processes and water mass circulation. Under-saturations
333 have also been described in the Bearing Sea and Indian Sector of the Southern Ocean (Chen
334 et al., 2014; Farías et al., 2015). The saturation level (100 %) founded in ST 12 (open
335 waters), may be attributed to wind effect and to the formation of deep waters in the
336 Greenland Sea. The deep convective mixing in the Greenland Sea cyclonic gyre has a time
337 scale of 30 years, which implies that about 100 m of surface water are mixed down
338 annually (Peterson and Rooth, 1976) thus; this must be considered in the study of the gas
339 content in deep waters formation zones.

340 The under-saturation level observed for both N₂O and CH₄ gases, and high nutrient
341 concentrations in deep waters, correlate with the slow circulation of the Arctic Ocean water

342 masses. In fact, several studies have suggested that the Arctic deep waters may steadily
343 ventilate during the renewal of shelf water which is generated during freezing and brine
344 rejection on the shelves (Aagaard et al., 1981; Rudels et al., 2000; Winsor and Björk, 2000)
345 or from influxes from the adjacent Norwegian Sea (Aagaard et al., 1985; Jones et al., 1995).
346 The Fram Strait has a sill depth of about 2500 m and the waters are isolated from direct
347 influence from the surrounding oceans, with an estimated isolation age of 250 years for the
348 Arctic Bottom Waters of the Eurasian Basin (Schlosser et al., 1997). Nonetheless, the
349 biological effect cannot be ruled out, considering that N₂O can be fixed through the
350 assimilative form, in a similar process to N₂ fixation (Farías et al., 2013). In fact, N₂
351 fixation data taken during the same expedition cruise (Snoeijs unpublished data) supports
352 the hypothesis that N₂ fixation is an extremely versatile process that also precedes in these
353 cold waters (Díez et al., 2012). Regarding CH₄ over-saturation in intermediate and deep
354 waters of the Nansen Basin, we suggest that part of the CH₄ could come from the cold
355 seeps, which are found in the subsurface of the continental margin of Svalbard (Westbrook
356 et al., 2009; Steinle et al., 2015). There is evidence that most of this gas may come from
357 thermogenic sources in the Vestnesa Ridge (Fram Strait) in the form of gas-hydrates (Smith
358 et al., 2014). It is known that this ecosystem contains large amounts of CH₄ in the form of
359 solid gas hydrates, gaseous reservoirs or dissolved in pore water (Wallmann et al., 2012),
360 which can ascend from the sea floor and be accessible to anaerobic and aerobic
361 methanotrophic microbes (Boetius and Wenzhöfer, 2013; Knittel and Boetius, 2009). It is
362 known that aerobic CH₄ oxidation is performed by methanotrophic bacteria (MOB),
363 typically belonging to the Gamma- (type I) or Alphaproteobacteria (type II) (Hanson and
364 Hanson, 1996; Murrell, 2010), so the metabolic activity of these micro-organisms may

365 cause CH₄ under-saturation as was found in the Amundsen Basin. Indeed, molecular
366 analysis derived from 16S itags Illumina sequencing from surface “brine” and sea water
367 underneath of sea-ice during the same cruise revealed that *Methylococcus capsulatus* was
368 the most abundant methanotrophs, belonging to Gammaproteobacteria (Díez, unpublished
369 data). In fact, the low saturations in the Amundsen Basin are coincident with the water
370 masses on the return journey from the Arctic Ocean. The high saturation levels founded in
371 both gases, especially the occurrence of CH₄ oversaturation in almost all sample stations,
372 indicates the strong GHGs potential of these water masses, and the potential fluxes that
373 could occur if the sea-ice retreat continues as it has during the previous decades.

374 **4. Concluding remarks**

375 A heterogeneous distribution of greenhouse gases and DMSP was observed in the surface
376 layer of the Arctic Ocean, revealing a strong oversaturation of CH₄ (120-650 %) and high
377 DMSP levels (up to 58.9 nmol L⁻¹) particularly in the Nansen Basin; while N₂O displayed
378 sub- to slightly saturated conditions (90 to 111 %) along the NST. N₂O remains
379 homogeneous in AIW (70-110 %); in contrast CH₄ reveals strong saturation levels (30-330
380 %) in the Nansen Basin. Both gases were homogeneous in deep waters down to 4300 m
381 depth, with slightly over-saturated levels of N₂O and strong oversaturated levels of CH₄,
382 with similar differences between the Nansen and Amundsen basins, which could be
383 attributed to the effect of overturning water mass circulation. Two important aspects must
384 be considered in greenhouse gases content in cold waters; in the surface layer the freezing-
385 melting cycles and biological effect are crucial for vertical and spatial gases distribution;
386 and in intermediate and deep waters the time resilience of deep water circulation and
387 thermogenic processes determine the concentration of these climate active gases. In terms

388 of nutrient concentrations, they increased with water depth reaching N/P values of around
389 12.5 (lower than expected for the Redfield ratio), and revealing the remineralization of
390 organic matter. The N/P ratio differs between the basins, with higher levels in the
391 Amundsen than the Nansen Basin according to the age of the water masses.

392 This research reports greenhouse gas distribution in intermediate and deep waters and is to
393 our knowledge one of the first publications on this subject.

394 **Acknowledgements**

395 This work was supported by the Swedish Research Foundation VR (Research
396 Infrastructures SWEDARCTIC 2011-2015), the Swedish Research Foundation FORMAS
397 (Project 2012-1459) and the Carl Trygger Foundation for Scientific Research (2012) to PS.
398 The assistance from the Swedish Polar Research Secretariat in practical matters before and
399 during the cruise is greatly acknowledged. JV received a scholarship from CONICYT
400 (Master's Program in Chile) and INACH (MT_02-13). LF funded the analysis of samples
401 obtained during the LOMROG cruise with FONDECYT N° 1120719. BD funded the travel
402 to the Arctic expedition and further data analysis with INACH10-15. This is a contribution
403 by 15110009 (FONDAP CR²-CONICYT).

404 **References**

- 405 Aagaard, K., Coachman, L.K. and Carmack, E., 1981. On the halocline of the Arctic Ocean.
406 Deep Sea Research Part A 28, 529-545, doi:10.1016/0198-0149(81)90115-1
- 407 Aagaard, K., Swift, J.H. and Carmack, E.C., 1985. Thermohaline circulation in the Arctic
408 Mediterranean Seas. Journal of Geophysical Research: Oceans 90, 4833-4846,
409 doi:10.1029/JC090iC03p04833
- 410 Aagaard, K. and Carmack, E.C., 1989. The role of sea ice and other fresh water in the
411 Arctic circulation. Journal of Geophysical Research: Oceans 94, 14485-14498,
412 doi:10.1029/JC094iC10p14485

- 413 Anderson, L.G., Falck, E., Jones, E.P., Jutterström, S. and Swift, J.H., 2004. Enhanced
414 uptake of atmospheric CO₂ during freezing of seawater: A field study in Storfjorden,
415 Svalbard. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 109, C06004,
416 doi:10.1029/2003JC002120
- 417 Arrigo, K.R., Perovich, D.K., Pickart, R.S., Brown, Z.W., Dijken, G.L. Van, Lowry, K.E.,
418 Mills, M.M., Palmer, M.A., Balch, W.M., Bahr, F., Bates, N.R., Benitez-Nelson, C.,
419 Bowler, B., Brownlee, E., Ehn, J.K., Frey, K.E., Garley, R., Laney, S.R., Lubelczyk, L.,
420 Mathis, J., Matsuoka, A., Mitchell, B.G., Moore, G.W.K., Ortega-Retuerta, E., Pal, S.,
421 Polashenski, C.M., Reynolds, R.A., Schieber, B., Sosik, H.M., Stephens, M. and Swift,
422 J.H., 2012. Massive Phytoplankton Blooms Under Arctic Sea Ice. *Science* 336, 1408, doi:
423 10.1126/science.1215065
- 424 Björk, G., Söderkvist, J., Winsor, P., Nikolopoulos, A. and Steele, M., 2002. Return of the
425 cold halocline layer to the Amundsen Basin of the Arctic Ocean: Implications for the sea
426 ice mass balance. *Geophysical Research Letters* 29, 8-1-8-4, doi: 10.1029/2001GL014157
- 427 Boetius, A. and Wenzhöfer, F., 2013. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane
428 from cold seeps. *Nature Geoscience: Review* 6, 725-734, doi:10.1038/ngeo1926
- 429 Chen, L., Gao, Z., Sun, H., Chen, B. and Cai, W., 2014. Distributions and air-sea fluxes of
430 CO₂ in the summer Bering Sea. *Acta Oceanologica Sinica* 33, 1-8, doi: 10.1007/s13131-
431 014-0483-9
- 432 Chistman, G., Cottrell, M.T., Popp B.N., Gier, E. and Kirchman, D.L., 2011. Abundance,
433 Diversity, and Activity of Ammonia-Oxidizing Prokaryotes in the Coastal Arctic Ocean in
434 Summer and Winter. *Applied and Environmental Microbiology* 77, 2026-2034,
435 doi:10.1128/AEM.01907-10
436
- 437 Codispoti, L.A. and Christensen, J.P., 1985. Nitrification, denitrification and nitrous oxide
438 cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Marine Chemistry* 16, 277-300,
439 doi:10.1016/0304-4203(85)90051-9
- 440 Comiso, J.C., 2010. Fundamental Characteristics of the Polar Oceans and Their Sea Ice
441 Cover, in: *Polar Oceans from Space*, Mysak L.A. and Hamilton, K. (Eds). *Atmospheric and*
442 *Oceanographic Sciences Library* 41, 19-79, doi: 10.1007/978-0-387-68300-3
- 443 Crutzen, P.J., 1991. Methane's sinks and sources. *Nature* 350, 380-381,
444 doi:10.1038/350380a0

- 445 Damm, E., Mackensen, A., Budéus, G., Faber, E. and Hanfland, C., 2005. Pathways of
446 methane in seawater : Plume spreading in an Arctic shelf environment (SW-Spitsbergen).
447 Continental Shelf Research 25, 1453–1472, doi:10.1016/j.csr.2005.03.003
- 448 Damm, E., Helmke, E., Thoms, S., Schauer, U., Nöthig, E., Bakker, K. and Kiene, R.P.,
449 2010. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean.
450 Biogeosciences 7, 1099-1108, doi:10.5194/bg-7-1099-2010
451
- 452 Damm, E., Thoms, S., Kattner, G., Beszczynska-Möller, A., Nöthig E.M. and Stimac, I.,
453 2011. Coexisting methane and oxygen excesses in nitrate-limited polar water (Fram Strait)
454 during ongoing sea ice melting. Biogeoscience Discussions 8, 5179-5195, doi:10.5194/bgd-
455 8-5179-2011
- 456 Díez, B., Bergman, B., Pedrós-Alió, C., Antó, M. and Snoeijs, P., 2012. High
457 cyanobacterial *nifH* gene diversity in Arctic seawater and sea ice brine. Environmental
458 Microbiology Reports 4, 360-366, doi:10.1111/j.1758-2229.2012.00343.x
- 459 Elkins, J.W., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., Kolb, C.E. and Kaplan, W.A., 1978. Aquatic
460 sources and sinks for nitrous oxide. Nature 275, 602–606, doi:10.1038/275602a0
- 461 Farías, L., Fernández, C., Faúndez, J., Cornejo, M. and Alcaman, M.E., 2009.
462 Chemolithotrophic production mediating the cycling of the greenhouse gases N₂O and CH₄
463 in an upwelling ecosystem. Biogeosciences 6, 3053-3069, doi:10.5194/bg-6-3053-2009
- 464 Farías, L., Faúndez, J., Fernández, C., Cornejo, M., Sanhueza, S. and Carrasco C., 2013.
465 Biological N₂O Fixation in the Eastern South Pacific Ocean and Marine Cyanobacterial
466 Cultures. PLoS ONE 8, e63956, doi: 10.1371/journal.pone.0063956
- 467 Farías, L., Florez-Leiva, L., Besoain, V., Sarthou, G. and Fernández, C., 2015. Dissolved
468 greenhouse gases (nitrous oxide and methane) associated with the naturally iron-fertilized
469 Kerguelen region (KEOPS 2 cruise) in the Southern Ocean. Biogeosciences 12, 1925-1940,
470 doi:10.5194/bg-12-1925-2015
- 471 Hanson, R.S. and Hanson, T.E., 1996. Methanotrophic bacteria. Microbiological Reviews
472 60, 439-471
- 473 IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of
474 Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on
475 Climate Change, Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K.
476 Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S.

477 Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (Eds). Cambridge University Press,
478 Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
479

480 Jones, E.P., Rudels, B. and Anderson, L.G., 1995. Deep waters of the Arctic Ocean: origins
481 and circulation. *Deep Sea Research Part I* 42, 737-760, doi:10.1016/0967-0637(95)00013-
482 V

483 Jones, E.P., Anderson, L.G. and Swift, J.H., 1998. Distribution of Atlantic and Pacific
484 waters in the upper Arctic Ocean: Implications for circulation. *Geophysical Research*
485 *Letters* 25, 765-768, doi:10.1029/98GL00464

486 Jones, E.P., 2001. Circulation in the Arctic Ocean. *Polar Research* 20, 139–146,
487 doi:10.1111/j.1751-8369.2001.tb00049.x

488 Jones, E.P., Swift, J.H., Anderson, L.G., Lipizer, M., Civitarese, G., Falkner, K.K., Kattner,
489 G. and McLaughlin, F., 2003. Tracing Pacific water in the North Atlantic Ocean. *Journal of*
490 *Geophysical Research: Oceans* 108, 3116, doi:10.1029/2001JC001141
491

492 Jones E.P., Anderson, L.G., Jutterström, S., Mintrop, L. and Swift, J.H., 2008. Pacific
493 freshwater, river water and sea ice meltwater across Arctic Ocean basins: Results from the
494 2005 Beringia Expedition. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 113, C08012,
495 doi:10.1029/2007JC004124
496

497 Karl, D.M. and Tillbrook, B.D., 1994. Production and transport of methane in oceanic
498 particulate organic matter. *Nature* 368, 732-734, doi:10.1038/368732a0

499 Kiene, R.P., Linn, L.J. and Bruton, J.A., 2000. New and important roles for DMSP in
500 marine microbial communities. *Journal of Sea Research* 43, 209–224, doi:10.1016/S1385-
501 1101(00)00023-X

502 Kiene, R.P. and Slezak, D., 2006. Low dissolved DMSP concentrations in seawater
503 revealed by small volume gravity filtration and dialysis sampling. *Limnology and*
504 *Oceanography: Methods* 4, 80–95, doi:10.4319/lom.2006.4.80

505 Kitidis, V., Upstill-Goddard, R.C. and Anderson, L.G., 2010. Methane and nitrous oxide in
506 surface water along the North-West Passage, Arctic Ocean. *Marine Chemistry* 121, 80–86,
507 doi:10.1016/j.marchem.2010.03.006

508 Knittel, M. and Boetius, A., 2009. Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an
509 Unknown Process. *Annual Review of Microbiology* 63, 311-334,
510 doi:10.1146/annurev.micro.61.080706.093130
511

512 Lamontagne, R.A., Swinnerton, J.W., Linnenbom, V.J. and Smith, W.D., 1973. Methane
513 concentrations in various marine environments. *Journal of Geophysical Research: Oceans*
514 *and Atmospheres* 78, 5317–5324, doi:10.1029/JC078i024p05317

515 Loose, B., McGillis, W.R., Schlosser, P., Perovich, D. and Takahashi, T., 2009. Effects of
516 freezing, growth, and ice cover on gas transport processes in laboratory seawater
517 experiments. *Geophysical Research Letters* 36, L05603, doi:10.1029/2008GL036318
518

519 Murrell, J.C., 2010. The Aerobic Methane Oxidizing Bacteria (Methanotrophs), in:
520 *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, Kenneth N. Timmis (Eds).1953-1966,
521 doi:10.1007/978-3-540-77587-4_143

522 Oremland, R.S., Kiene, R.P., Mathrani, I., Whiticar, M.J. and Boone, D.R., 1989.
523 Description of an estuarine methylotrophic methanogen which grows on dimethyl sulfide.
524 *Applied and environmental microbiology* 55, 994–1002

525 Perovich, D., Meier, W., Tschudi, M., Gerland, S. and Richter-Menge, J., 2012: Sea Ice [in
526 *Arctic Report Card 2012*]. <http://www.arctic.noaa.gov/reportcard>.
527

528 Peterson, W.H. and Rooth, C.G.H., 1976. Formation and exchange of deep water in the
529 Greenland and Norwegian seas. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstract* 23, 273-
530 283, doi:10.1016/0011-7471(76)90870-6

531 Schlosser, P., Kromer, B., Ekwurzel, B., Bönisch, G., McNichol, A., Schneider, R., von
532 Reden, R.K., Östlund, H.G. and Swift, J.H., 1997. The first trans-arctic ¹⁴C section:
533 comparison of the mean ages of the deep waters in the Eurasian and Canadian basins of the
534 Arctic Ocean. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 123, 431–437, doi:
535 10.1016/s0168-583x(96)00677-5

536 Shakhova, N., Semiletov, I., Salyuk, A., Yusupov, V., Kosmach, D. and Gustafsson, O.,
537 2010. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian
538 Arctic Shelf. *Science* 327, 1246–1250, doi:10.1126/science.1182221

539 Smith, A.J., Mienert, J., Bünz, S. and Greinert, J., 2014. Thermogenic methane injection
540 via bubble transport into the upper Arctic Ocean from the hydrate-charged Vestnesa Ridge,
541 Svalbard. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 1945–1959,
542 doi:10.1002/2013GC005179

543 Reeburgh, W.S., 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews* 107, 486-
544 513, doi:10.1021/cr050362v

545 Rellinger, A.N., Kiene, R.P., del Valle, D.A., Kieber, D.J., Slezak, D., Harada, H.,
546 Bisgrove, J. and Brinkley, J., 2009. Occurrence and turnover of DMSP and DMS in deep
547 waters of the Ross Sea, Antarctica. *Deep Sea Research Part I* 56, 686-702,
548 doi:10.1016/j.dsr.2008.12.010
549

550 Randall, K., Scarratt, M., Levasseur, M., Michaud, S., Xie, H. and Gosselin, M., 2012. First
551 measurements of nitrous oxide in Arctic sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans*,
552 117, C00G15, doi:10.1029/2011JC007340

553 Rudels, B., Larsson, A.M. and Sehlstedt, P.I., 1991. Stratification and water mass formation
554 in the Arctic Ocean: some implications for the nutrient distribution, in: *Proceedings of the*
555 *pro Mare Symposium on Polar Marine Ecology*, Trondheim. Sakshaug, E., Hopkins, C.C.E
556 and Øritsland, N.A. (Eds). *Polar Research* 10, 19-31

557 Rudels, B., Jones, E.P., Anderson, L.G. and Kattner, G., 1994. On the Intermediate Depth
558 Waters of the Arctic Ocean, in: *The Polar Oceans and Their Role*, in: *Shaping the Global*
559 *Environment*, Washington, D.C. O.M. Johannessen, R.D. Muench and J.E. Overland (Eds).
560 American Geophysical Union, doi:10.1029/GM085p0033

561 Rudels, B., Anderson, L.G. and Jones, E.P., 1996. Formation and evolution of the surface
562 mixed layer and halocline of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*
563 101, 8807–8821, doi:10.1029/96JC00143

564 Rudels, B., Muench, R.D., Gunn, J., Schauer, U. and Friedrich, H.J., 2000. Evolution of the
565 Arctic Ocean boundary current north of the Siberian shelves. *Journal of Marine Systems*
566 25, 77-99, doi:10.1016/S0924-7963(00)00009-9

567 Rudels, B., Jones, E.P., Schauer, U. and Eriksson, P., 2004. Atlantic sources of the Arctic
568 Ocean surface and halocline waters. *Polar Research* 23, 181–208, doi:10.1111/j.1751-
569 8369.2004.tb00007.x

570 Rudels, B., Schauer, U., Björk, G., Korhonen, M., Pisarev, S., Rabe, B. and Wisotzki, A.,
571 2013. Observations of water masses and circulation with focus on the Eurasian Basin of the
572 Arctic Ocean from the 1990s to the late 2000s. *Ocean Science* 9, 147-169, doi:10.5194/os-
573 9-147-2013
574

575 Steinle, L., Graves, C.A., Treude, T., Ferré, B., Biastoch, A., Bussmann, I., Berndt, C.,
576 Krastel, S., James, R.H., Behrens, E., Böning, C.W., Greinert, J., Sapart, C.J., Scheinert,
577 M., Sommer, S., Lehmann, M.F. and Niemann, H., 2015. Water column methanotrophy
578 controlled by a rapid oceanographic switch. *Nature Geoscience: Letter* 8, 378-382,
579 doi:10.1038/ngeo2420

- 580 Swift, J.H., Takahashi, T. and Livingston, H.D., 1983. The contribution of the Greenland
581 and Barents seas to the deep water of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research:*
582 *Oceans* 88, 5981-5986, doi:10.1029/JC088iC10p05981
- 583 Tallant, T.C. and Krzycki, J.A., 1997. Methylthiol: coenzyme M methyltransferase from
584 *Methanosarcina barkeri*, an enzyme of methanogenesis from dimethylsulfide and
585 methylmercaptopropionate. *Journal of Bacteriology* 179, 6902–6911
- 586 Tovar-Sánchez, A., Duarte, C.M., Alonso, J.C., Lacorte, S., Tauler, R. and Galbán-
587 Malagón, C., 2010. Impacts of metals and nutrients released from melting multiyear Arctic
588 sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 115, C07003,
589 doi:10.1029/2009JC005685
- 590 Van der Maarel, M., Jansen, M. and Hansen, T.A., 1995. Methanogenic conversion of 3-s-
591 methylmercaptopropionate to 3-mercaptopropionate. *Applied and Environmental*
592 *Microbiology* 61, 48-51
- 593
- 594 Wallmann, K., Pinero, E., Burwicz, E., Haeckel, M., Hensen, M., Dale, A. and Ruepke, L.,
595 2012. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach.
596 *Energies* 5, 2449-2498, doi:10.3390/en5072449
- 597 Westbrook, G.K., Thatcher, K.E., Rohling, E.J., Piotrowski, A.M., Pälike, H., Osborne,
598 A.H., Nisbet, E.G., Minshull, T.A., Lanoisellé, M., James, R.H., Hühnerbach, V., Green,
599 D., Fisher, R.E., Crocker, A.J., Chabert, A., Bolton, C., Beszczynska-Möller, A., Berndt, C.
600 and Aquilina, A., 2009. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen
601 continental margin. *Geophysical Research Letters* 36, L15608, doi:10.1029/2009GL039191
- 602 Winsor, P. and Björk, G., 2000. Polynya activity in the Arctic Ocean from 1958 to 1997.
603 *Journal of Geophysical Research: Oceans* 105, 8789-8803, doi:10.1029/1999JC900305
- 604 Wrage, N., Velthof, G.L., van Beusichem, M.L. and Oenema, O., 2001. Role of nitrifier
605 denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biogeochemistry* 33,
606 1723-1732, doi:10.1016/S0038-0717(01)00096-7

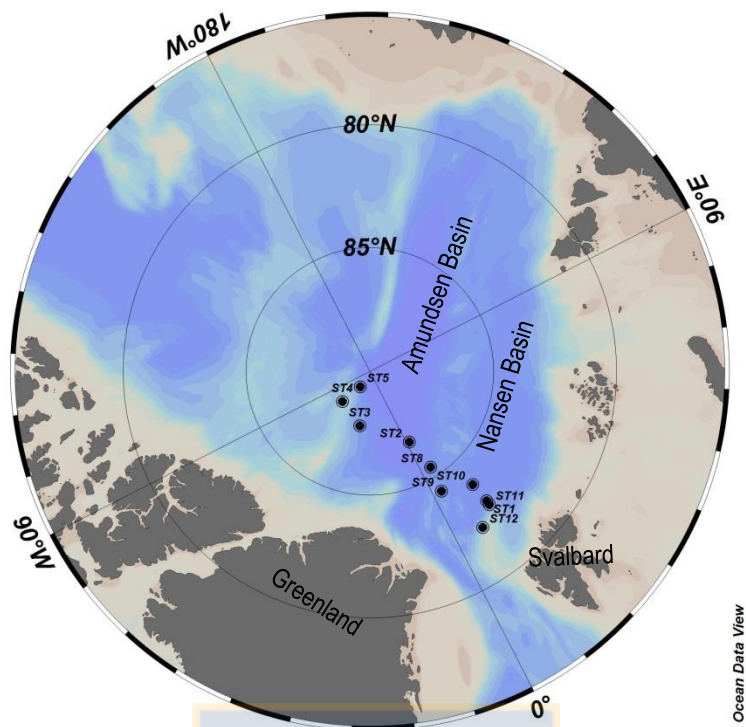


Figure 1. Map showing the location of biogeochemical stations (black dots) along the North-South Transect, sampled during the LOMROG III cruise in the central Arctic Ocean during the boreal summer of 2012. Both basins (Amundsen and Nansen) are shown on the map.

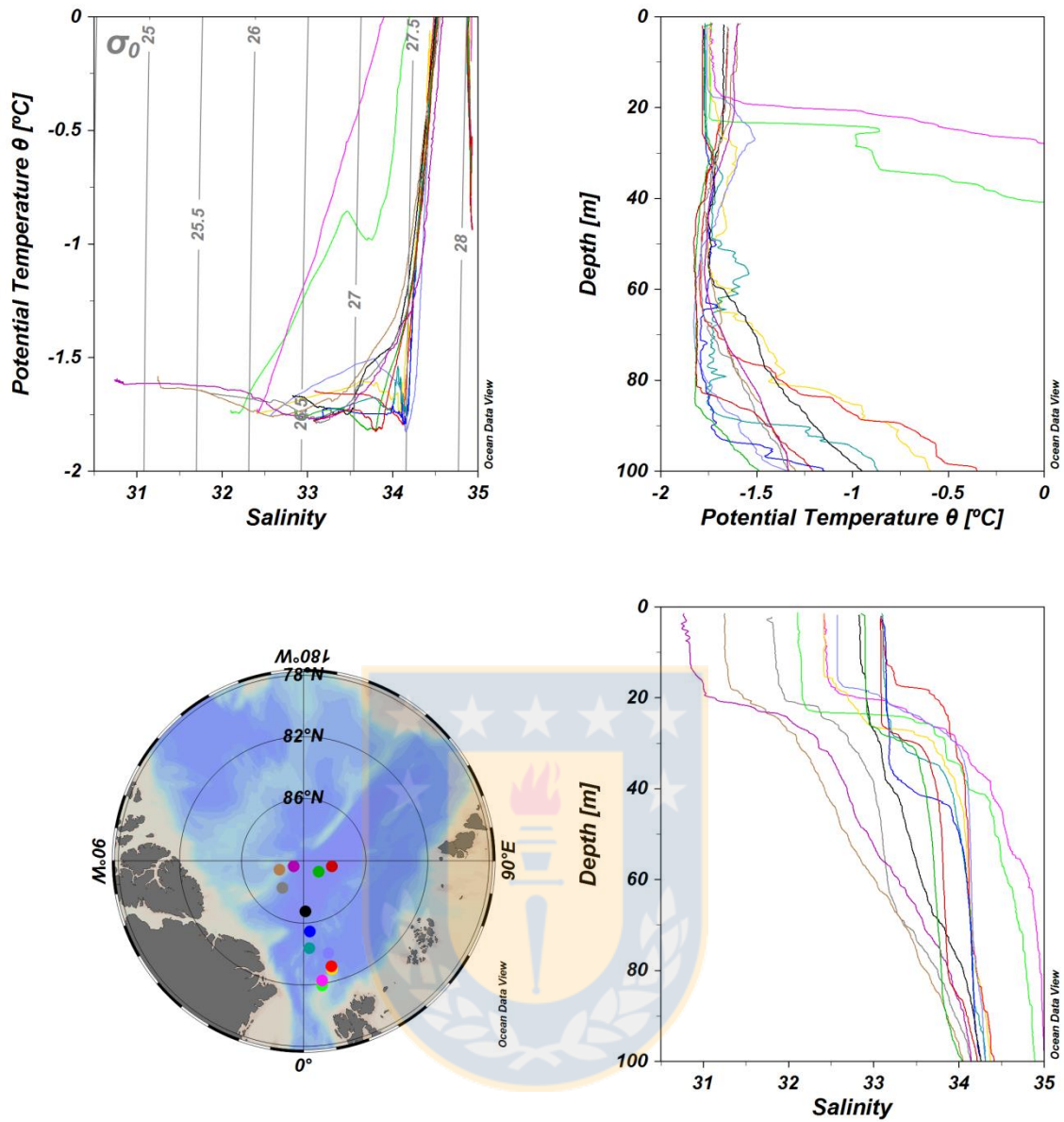


Figure 2: θ S curves and profiles of potential temperature and salinity from the Halocline layer in the Eurasian Basin taken by Lomrog III cruise in 2012, showing the more saline and warmer branch from the Fram Strait.

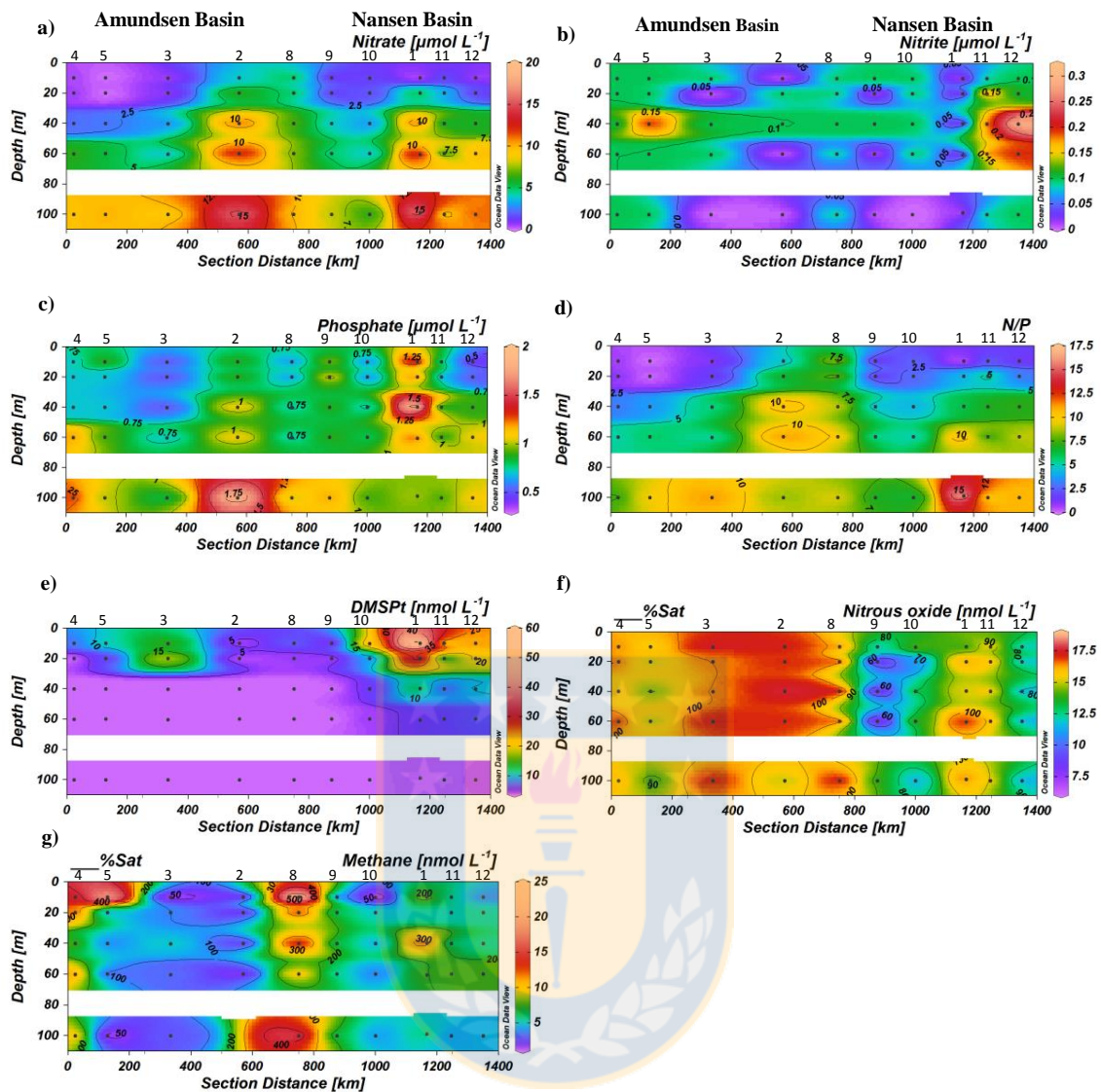


Figure 3: Vertical cross section for Halocline (0-100 m depth) of a) nitrate ($\mu\text{mol L}^{-1}$); b) nitrite ($\mu\text{mol L}^{-1}$); c) phosphate ($\mu\text{mol L}^{-1}$); d) N/P ratio; e) DMSPt (nM); f) nitrous oxide (nmol L^{-1} , % saturation); and g) methane (nmol L^{-1} , % saturation), across the NST from the Amundsen to Nansen Basin. Dots indicate sample position.

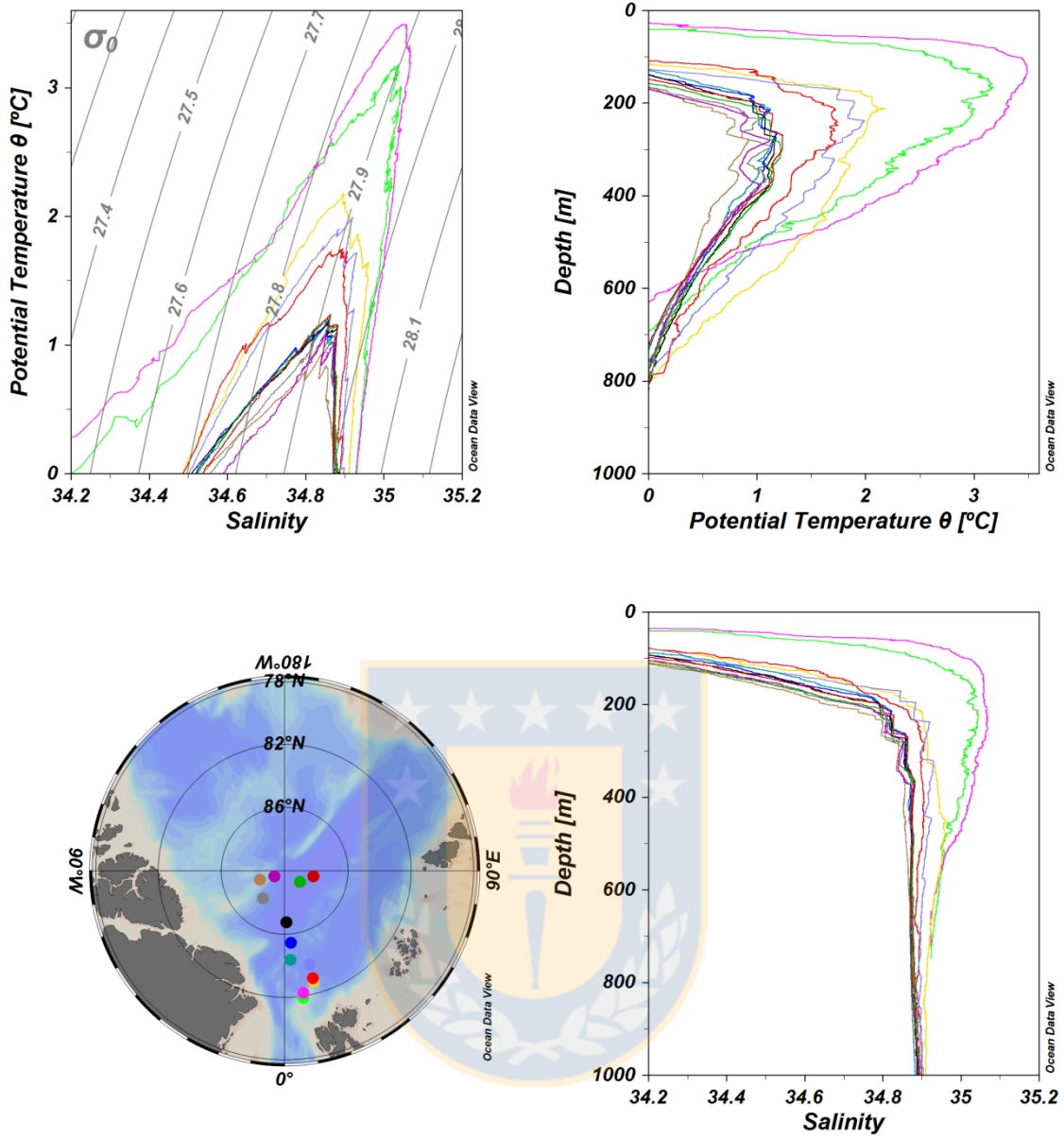


Figure 4: θ S curves and profiles of potential temperature and salinity from the Atlantic Intermediate Water, showing the intrusion of warmer and more saline waters in the water column from the Fram Strait.

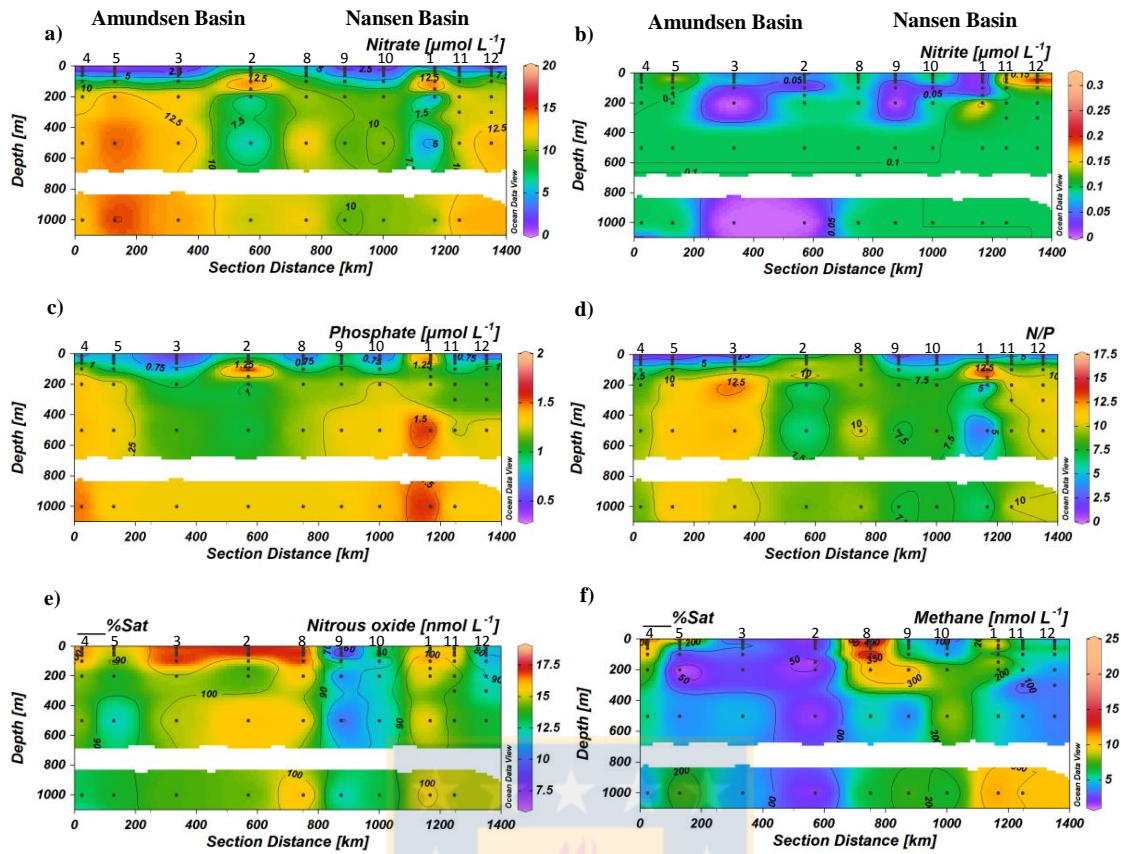


Figure 5: Vertical cross section for Atlantic Intermediate Waters (100-900 m depth) of a) nitrate ($\mu\text{mol L}^{-1}$); b) nitrite ($\mu\text{mol L}^{-1}$); c) phosphate ($\mu\text{mol L}^{-1}$); d) N/P ratio; e) nitrous oxide (nmol L^{-1} , % saturation); and f) methane (nmol L^{-1} , % saturation), across the NST from the Amundsen to Nansen Basin. Dots indicate sample position.

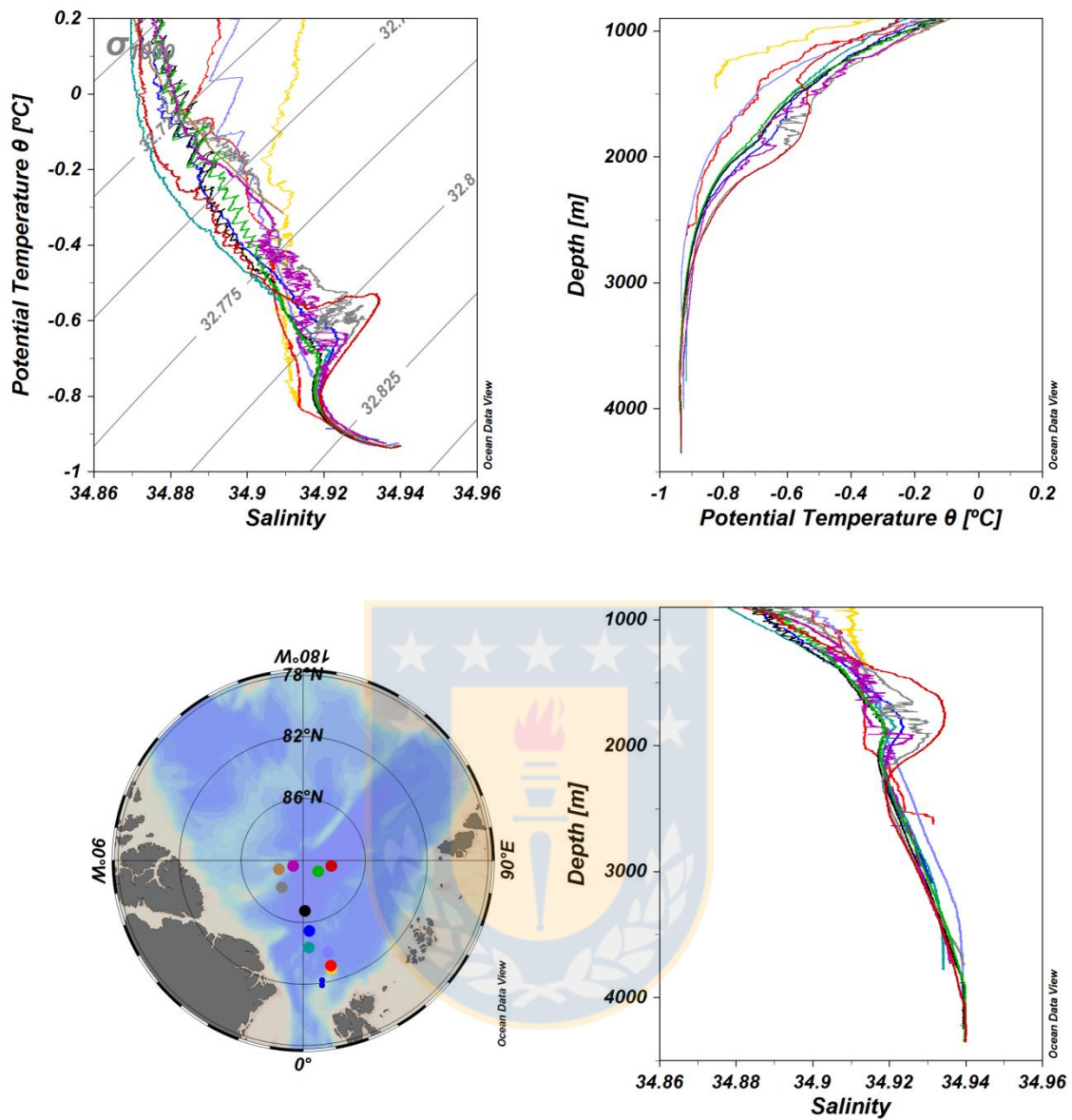


Figure 6: θ S curves and profiles of potential temperature and salinity from Arctic Deep Waters, showing the intrusion of Canadian Basin Deep Waters into the Eurasian Basin at depths near 1800 m.

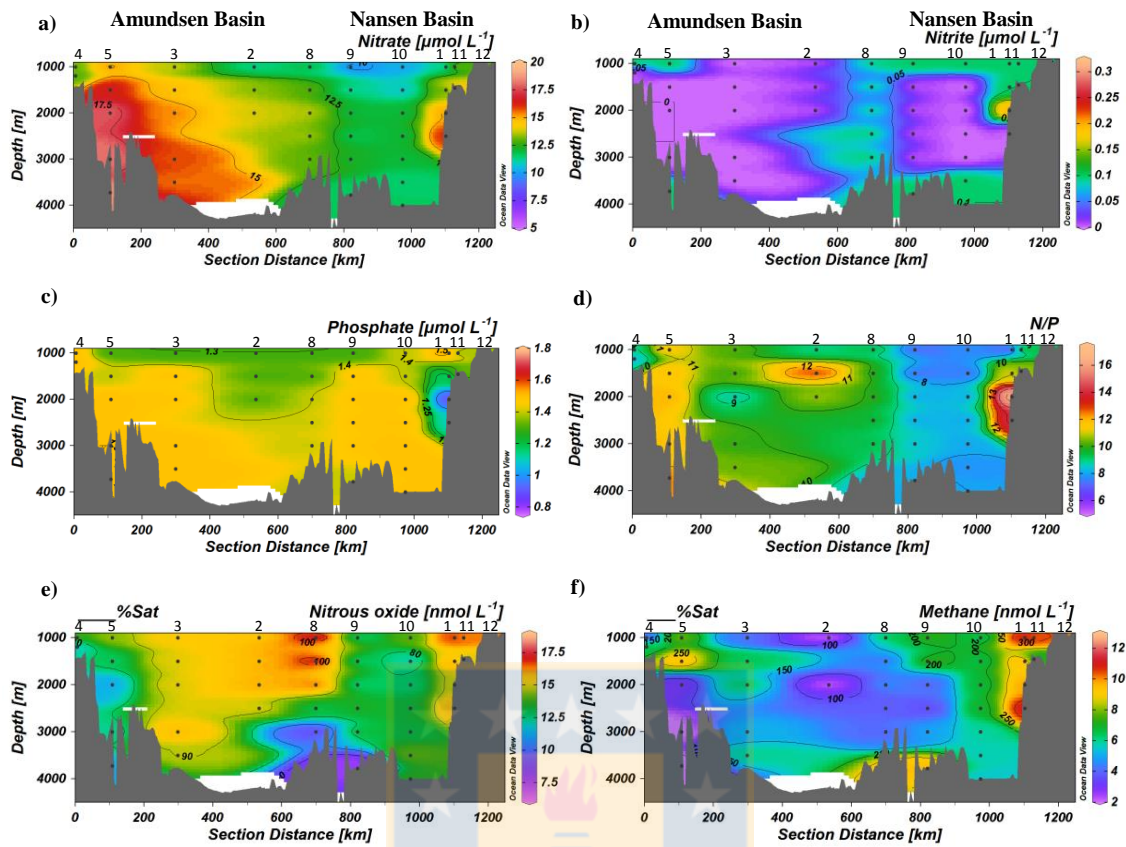


Figure 7: Vertical cross section for Arctic Deep Waters (900-4300 m depth) of a) nitrate ($\mu\text{mol L}^{-1}$); b) nitrite ($\mu\text{mol L}^{-1}$); c) phosphate ($\mu\text{mol L}^{-1}$); d) N/P ratio; e) nitrous oxide (nmol L^{-1} , % saturation); and f) methane (nmol L^{-1} , % saturation), across the NST from the Amundsen to Nansen Basin. Dots indicate sample position.

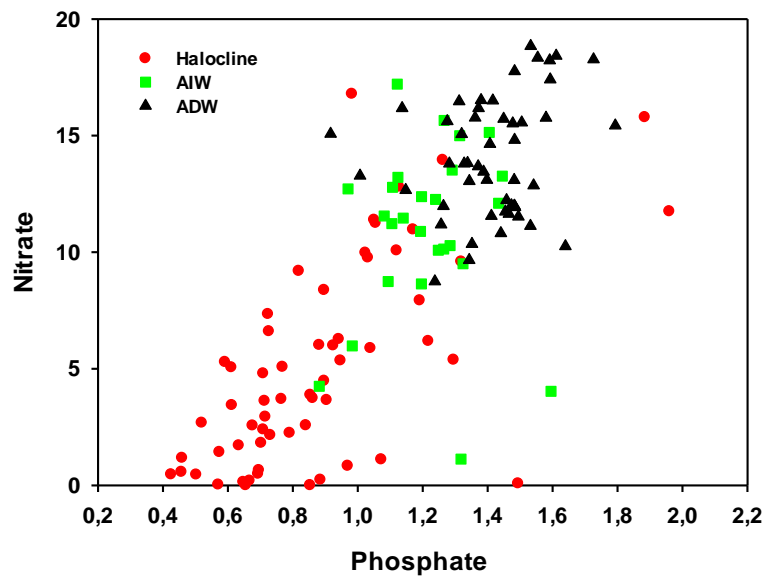


Figure 8: Nitrate-phosphate relationship for the halocline (red dots), AIW (green square) and ADW (black triangle), in the central Arctic Ocean taken during the Lomrog III Cruise in 2012. Units are $\mu\text{mol L}^{-1}$.



4.3 Capítulo 3: Cuantificar el consumo y/o producción de óxido nitroso y metano en aguas de los sistemas polares estudiados.

4.3.1. Experimentos de evolución de N₂O en el tiempo (Bahía Chile):

Los resultados obtenidos en tres experimentos incubados *in situ* (exp. 1 y 2 en triplicado, exp. 3 en duplicado) de producción/consumo de N₂O a medida que transcurre el tiempo de incubación, muestran un consumo neto de este gas en los tres experimentos realizados con aguas superficiales (5 m de profundidad) durante febrero-marzo de 2014 en Bahía Chile, Península Antártica. Las tasas de consumo diarias (Fig. 7) observadas fueron de 1.20 ± 0.99 , 2.19 ± 2.82 y 4.96 ± 0.85 nmol L⁻¹ d⁻¹, para los tres experimentos realizados, los días 11/02, 18/02 y 3/03 de 2014, respectivamente. No obstante, durante los experimentos se observa una alta fluctuación de N₂O con el tiempo de incubación (representado en su alta desviación estándar) sugiriendo que existe un reciclaje y turnover alto de este gas, el cual parece estar siendo producido y consumido a diferentes tasas. En la tabla 1 se muestran los valores asociados a la regresión lineal de los tres experimentos realizados.

Tabla 1: valores asociados a la regresión lineal, de los tres experimentos de ciclaje de N₂O realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014. La pendiente muestra la tasa de consumo neto por hora y el error estándar asociado a la pendiente.

Experimentos (Fecha)	N	Pendiente	Error Estándar	R ²
11/2/14	8	-0.05	0.06	0.10
18/2/14	8	-0.09	0.09	0.16
03/3/14	8	-0.21	0.07	0.56

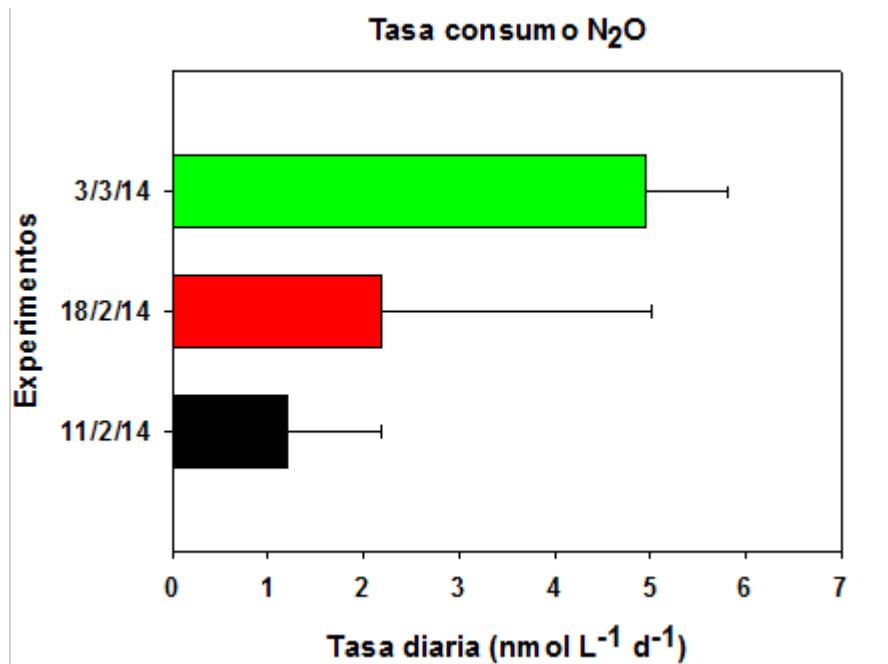
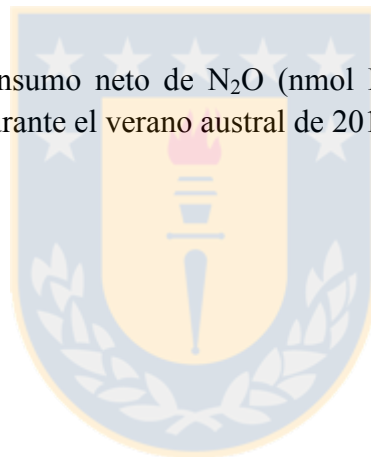


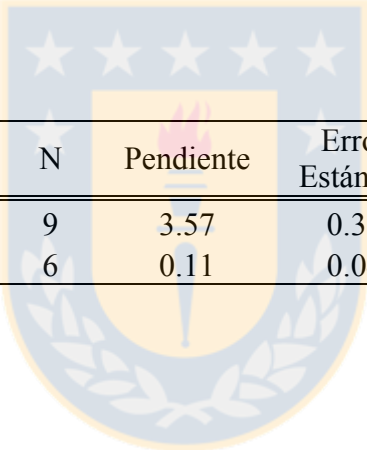
Figura 7: Tasa diaria de consumo neto de N₂O (nmol L⁻¹ d⁻¹), en tres experimentos realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014.



4.3.2. Experimentos de evolución de CH₄ en el tiempo (Bahía Chile):

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados en Bahía Chile, muestran una alta producción neta de CH₄ en el tiempo (Fig. 8). Las tasas diarias fueron de 85.77 ± 4.35 y 2.61 ± 0.05 nmol L⁻¹ d⁻¹, para los experimentos realizados el día 11/02 y 3/03 de 2014, respectivamente. Se observa una amplia diferencia en las tasas de producción de CH₄ entre ambos experimentos, sugiriendo un cambio en la composición taxonómica bacteriana y una alta competencia y reciclaje de este gas por medio de microorganismos metanogénicos/metanotróficos. En la tabla 2 se muestran los valores asociados a la regresión lineal realizada para ambos experimentos.

Tabla 2: valores asociados a la regresión lineal de los experimentos de ciclaje de CH₄, realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014. La pendiente muestra la tasa de producción neta de CH₄ por hora y el error estándar asociado a la pendiente.



Experimentos (Fecha)	N	Pendiente	Error Estándar	R ²
11/2/14	9	3.57	0.38	0.93
01/3/14	6	0.11	0.04	0.66

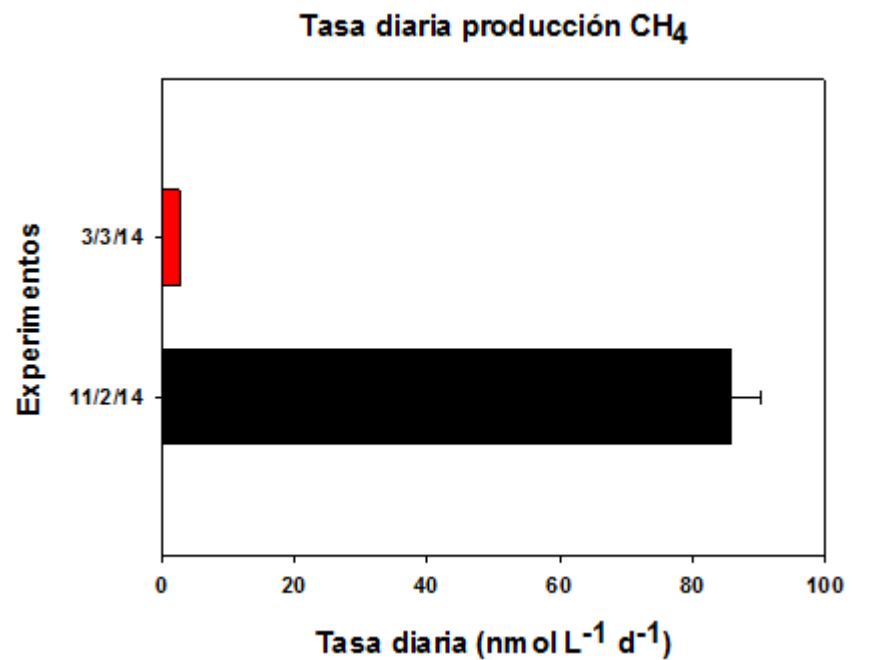


Figura 8: Tasa diaria de producción de CH₄ (nmol L⁻¹ d⁻¹) en dos experimentos realizados en Bahía Chile, durante el verano austral de 2014.

4.3.3. Fijación biológica de N₂O (Crucero Lomrog III, Océano Ártico):

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados mediante isotopos estables ¹⁵N-N₂O, muestran un enriquecimiento isotópico tanto en ST5_brine y ST6_SW (Fig. 9) en ambos tiempos de incubación (T₁ y T_{final}). Las tasas más altas se encuentran en la ST6_SW alcanzando valores de 106.4 y 162.6 nmol L⁻¹ d⁻¹ para los tratamientos ¹⁵N-N₂O/DMS y ¹⁵N-N₂O/HCO₃⁻, respectivamente. En contraste de la ST5_brine (experimentos por triplicado), donde se observan tasas diarias de 6.2 ±5.0 y 22.9 ±11.0 nmol L⁻¹ d⁻¹, para ambos tratamientos, ¹⁵N-N₂O/DMS y ¹⁵N-N₂O/HCO₃⁻, respectivamente. Ambas estaciones se diferencian principalmente por sus niveles de salinidad; en la ST5_brine se observa una salinidad de 15.0 mientras que la ST6_SW presenta valores de 33.7, estación donde se observaron las tasas de fijación de ¹⁵N-N₂O más altas. La tasa de fijación de N₂O fue más alta en inyección dual con carbono inorgánico (bicarbonato) que cuando se le añadió carbono orgánico como DMS.

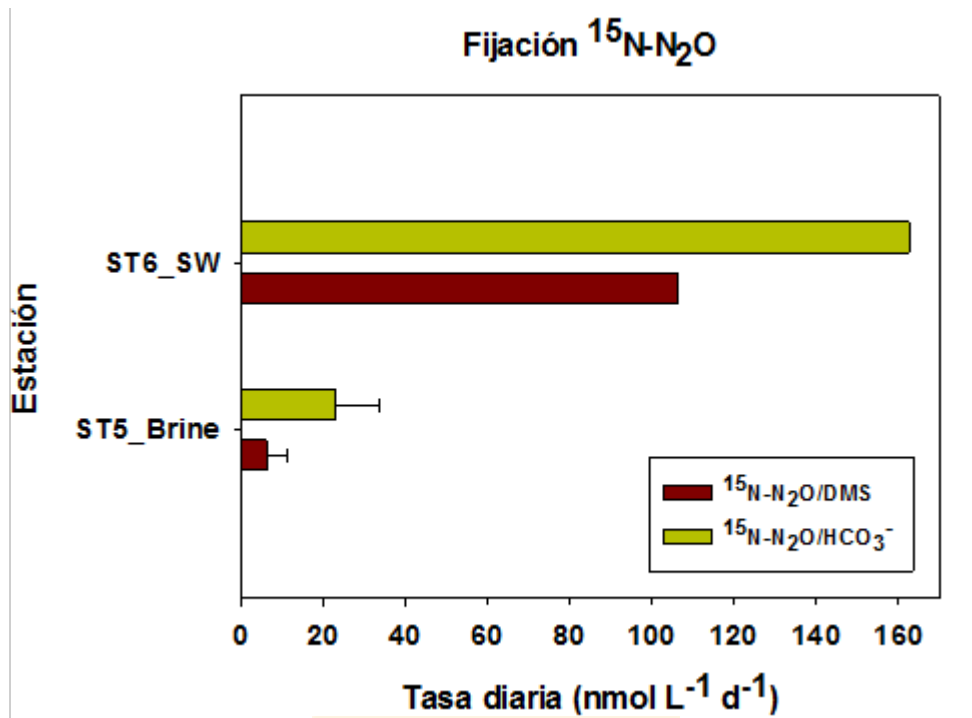
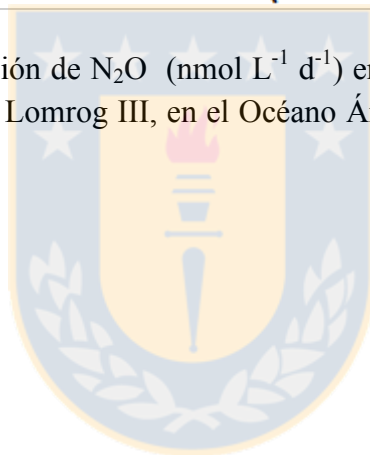


Figura 9: Tasa diaria de fijación de N_2O ($\text{nmol L}^{-1} \text{d}^{-1}$) en dos estaciones (ST5_brine y ST6_SW) durante el crucero Lomrog III, en el Océano Ártico central durante el verano boreal de 2012.



5. DISCUSIÓN

5.1. Características oceanográficas y biogeoquímicas de los sistemas polares

El ecosistema marino de la Península Antártica se extiende por alrededor de 1500 km desde el Mar de Bellingshausen, cercano a los 75°S, 80°W hacia la punta Norte, cercano al 63°S, 60°W (Ducklow *et al.*, 2012). Además incluye a las Islas Shetland del Sur que se extienden por más de 400 Km suroeste y están localizados al noroeste de la Península Antártica. Este archipiélago está separado de la Península por el Estrecho de Bransfield y por el Pasaje de Drake (Simonov, 1975). El ecosistema de la Península Antártica presenta una gran variabilidad estacional, en donde se ha observado un rápido y fuerte aumento de la temperatura atmosférica de hasta app. 6°C en invierno, desde 1950 (King, 1994; King & Comiso, 2003; Vaughan *et al.*, 2003). Esto último es coincidente con el retroceso de la extensión de hielo continental en invierno en la región de la Península Antártica (Smith & Stammerjohn, 2001; Vaughan *et al.*, 2003; Parkinson, 2004; Stammerjohn *et al.*, 2008). Esto contrasta a su vez con la tendencia general de cobertura de hielo en el Océano Austral (excepto por el Mar de Ross), que muestra una tendencia al incremento de la duración estacional de hielo (Yuan & Martinson, 2000; Parkinson, 2002; Liu *et al.*, 2004; Stammerjohn *et al.*, 2008). La dinámica de la PA es dominado por el crecimiento, extensión y retroceso estacional de la cobertura de hielo y de sus variaciones inter-anales (Ducklow *et al.*, 2012).

El ciclo de vida de los organismos que se encuentran en ecosistemas antárticos costeros, dependen estrechamente del ciclo anual e inter-anual de cobertura de hielo (Ross *et al.*, 1996; Smith *et al.*, 1998) y de la duración de los días (horas luz) (Kinser *et al.*, 1993, 1994; Schloss *et al.*, 1997, 1998). En aguas poco profundas, como las de Bahía Chile, la limitación por luz (debido a alta turbidez, Schloss *et al.*, 1997; Schloss & Ferreyra, 2002) y la fuerte mezcla (consecuencia de los fuertes vientos) han sido sugeridos como mecanismos de control del crecimiento de organismos fitoplanctónicos (Brandini & Rebello, 1994; Schloss *et al.*, 1997).

En cuanto a las condiciones hidrográficas de Bahía Chile, un leve aumento de la temperatura superficial del mar fue observado durante febrero-marzo de 2014 (-0.3 - 0.5°C), debido principalmente a las bajas temperaturas atmosféricas. Las temperaturas observadas se encuentran dentro de los rangos anteriormente reportados en Bahía Fildes, isla cercana a Bahía Chile por Lipski. (1979). En cuanto a la salinidad superficial

del mar esta se fluctúa en un rango de 32.2 a 34.6 y sus variaciones podrían ser adjudicadas principalmente al desprendimiento de glaciares cercano al lugar de muestreo, lo que produce un descenso en la salinidad superficial del mar, además de la dinámica de intercambio de aguas en la Bahía y los movimientos verticales debido a los fuertes vientos (Lipski, 1979).

Particularmente, los macronutrientes en Bahía Chile fueron altos, NO_3^- y PO_4^{3-} , hasta 27.0 y 2.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente y se observa una disminución con el avance del verano hasta alcanzar valores de 20.6 ± 0.1 y $1.6 \pm 0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente y una proporción N/P levemente menor a la esperada (12.2 – 13.4). Cabe notar que los niveles superficiales de nutrientes nunca son limitantes encontrándose en exceso luego de un periodo invernal y primaveral. No obstante, la limitación en el crecimiento fitoplanctónico por medio de macro o micronutrientes como el hierro, no se ha observado en ambientes costeros antárticos (Bidigare *et al.*, 1996; Brandini, 1993).

Además de nutrientes como el NO_3^- y PO_4^{3-} , y de metales traza como el Fe, los organismos del fitoplancton necesitan una adecuada concentración de vitaminas, entre ellos la vitamina B. Esto se debe a que la vitamina B actúa como coenzima requerida para muchas vías metabólicas, por ejemplo, la vitamina B1 actúa como cofactor en sistemas enzimáticos, tales como; el complejo Piruvato deshidrogenasa (requerido para la síntesis de carbohidratos) y la síntesis de amino ácidos (Vandamme, 1989). Además, la vitamina B12 ayuda principalmente a dos enzimas; la metionina sintasa, la cual está envuelta en la síntesis de ADN y la metilmanolil-CoA mutasa, la cual es requerida para la asimilación de carbono inorgánico (Lindemans & Abels, 1985). En ambientes costeros se ha observado que la vitamina B12 estimula el crecimiento del fitoplancton (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 2006), y experimentos realizados en el Océano Austral sugieren que el fitoplancton se encuentra co-limitado por Fe y Vitamina B (de Baar *et al.*, 1999; Panzeca *et al.*, 2006). Este decrecimiento de nutrientes desde febrero hasta mediados de marzo se debe al consumo inminente de las comunidades fitoplanctónicas, sin embargo no llevan al agotamiento de nutrientes en la superficie. Las concentraciones de PO_4^{3-} y silicato se encuentran en rangos previamente observados en Potter Cove por Schloss *et al.* (2002). No obstante, la concentración de NO_3^- fue considerablemente mayor ($> 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de diferencia) en Bahía Chile para este periodo (Febrero-Marzo 2014) comparado a Potter Cove durante Enero-Febrero de 1995-1996.

El incremento en los valores de clorofila superficial total y fraccionada ($< 20 \mu\text{m}$), hasta 2.5 y $1.1 \text{ mg Chl-a m}^{-3}$, respectivamente, concuerdan con la disminución de nutrientes en el tiempo. Los valores de clorofila total $< 2.5 \text{ mg Chl-a m}^{-3}$ han sido reportados previamente en bahías de poca profundidad en sistemas antárticos costeros (Lipski, 1979; Schloss *et al.*, 2002), y la condición limitante es principalmente la baja disponibilidad de luz y alta estratificación de la columna de agua, que se ven afectados principalmente por la velocidad del viento y deshielos (glaciares) (Schloss *et al.*, 2002). La disminución de nutrientes y el aumento de la clorofila (total y $< 20 \mu\text{m}$) coinciden con un florecimiento micro-algal dominado principalmente por diatomeas planctónicas en cadena ie. *Thalassiosira minúscula* (43%), *Pseudo-nitzschia delicatissima* (25%), *Pseudo-nitzschia subcurvata* (13%), que consumen nutrientes en la superficie y provocan un aumento en la concentración de oxígeno disuelto superficial, asociado a la fotosíntesis.

Los valores similares de nutrientes a 5 y 30 metros de profundidad, permiten sugerir que la capa de mezcla se encuentra bajo los 30 metros de profundidad, afectada fuertemente por vientos norte de hasta $20\text{-}25 \text{ m s}^{-1}$. En cuanto al oxígeno superficial, se observan valores de hasta 16 ml L^{-1} , esto es una característica de las aguas polares (Lispki, 1979), debido principalmente a la solubilidad de los gases a bajas temperaturas. Valores similares se observan en aguas del Océano Ártico central ($\sim 10 \text{ ml L}^{-1}$). El oxígeno tiende a aumentar en el tiempo, coincidente con el incremento de clorofila superficial y abundancia de organismos fitoplanctónicos.

Un factor importante que controla la utilización de nutrientes en la superficie y la composición elemental de material particulado exportado, es la relación de Redfield (Redfield, 1958) la cual describe la relación estequiométrica entre el carbono celular del fitoplancton y los nutrientes inorgánicos que son requeridos para el crecimiento fitoplanctónico. Mediciones de la relación de Redfield en el océano muestran que es relativamente estable y uniforme, alrededor de $106:16:1$ para C/N/P (Copin-Montegut & Copin-Montegut, 1983; Tyrrell & Law, 1997). En cuanto a la relación N/P, en Bahía Chile esta se mantiene entre 12 y 13, sin mayor variación durante el periodo, sin embargo levemente menor a los valores esperados. Recientemente, estudios sugieren que la relación de Redfield en ambientes marinos no es una constante universal como fue pensado alguna vez, la cual varía en el tiempo y espacio (Rubin *et al.*, 1998; Daly *et al.*, 1999; Pahlow & Riebesell, 2000; Bury *et al.*, 2001). Valores más bajos a los esperados han sido descritos previamente en el Mar de Ross, Antártica (Arrigo *et al.*,

2003; Dunbar *et al.*, 2003). Dicho esto, Arrigo *et al.* (2003) presenta valores de N/P cercanos a 12. Ellos sugieren que estas desviaciones se deben principalmente a la composición taxonómica del ambiente y periodo, ya que en dominancia de diatomeas (como en Bahía Chile durante febrero-marzo 2014) los valores de N/P bajan considerablemente, en comparación a periodos en donde dominan especies de tipo *Phaeocystis antártica* donde la relación N/P aumentan hasta llegar a valores cercanos a 18-19. Las desviaciones de la razón de Redfield pueden tener implicancias en el ciclo del carbono, principalmente en el secuestro de este. Un estudio realizado por Arrigo *et al.* (2000) en el Mar de Ross, muestra que la fijación de CO₂ en la superficie es 100% más alto, por molécula de PO₄³⁻ removida, cuando el fitoplancton es dominado por *P. antarctica* versus cuando es dominado por especies de diatomeas. Sabiendo esto, el cambio en la composición taxonómica, debido a efectos del cambio climático, tales como 1) cambios en la estratificación de la columna de agua debido al retroceso en la cobertura de hielo; 2) cambios en la circulación; 3) cambios en la temperatura superficial, entre otros, podrían traer consecuencias en la fijación de CO₂ y su posterior secuestro a través de la columna de agua, teniendo en cuenta que estas áreas son zonas de formación de masas de agua, que circulan posteriormente alrededor de todo el océano global.

En cuanto a la relación DMSP-Fitoplancton en aguas marinas, la concentración es altamente variable (desde no detectable hasta 2000 $\mu\text{m DMSP/cm}^3$ por célula) y presenta un claro patrón taxonómico (Keller, 1989). Algunos miembros de la clase Bacillariophyceae (diatomeas), pueden producir cantidades significativas de DMSP (especialmente en condiciones de florecimiento algal) y su función principal es relacionada a la protección osmótica de la célula (Stefels, 2000). *Thalassiosira* sp. (género dominante en Bahía Chile), puede llegar a presentar hasta 16 $\mu\text{m DMSP/cm}^3$ por célula (Keller, 1989). Dicho esto, sugerimos que la concentración de DMSP observada en Bahía Chile podría provenir parcialmente de estos organismos, ya que gran parte de la concentración de DMSP es liberada al medio marino a través de muerte y lisis celular, o por algún mecanismo de ruptura, como el pastoreo (Dacey & Wakeham, 1986). Sin embargo las mayores concentraciones de DMSP han sido descritas para organismos pertenecientes a la fracción nano-planctónica, la cual, para este estudio no fue analizada. La concentración de DMSP producido por organismos planctónicos, se ha visto relacionado previamente con la producción de metano en el

Océano Ártico (Damm *et al.*, 2008) y en zonas de surgencia costera (Flores-Leiva *et al.*, 2013).

Además de la cobertura de hielo, y su efecto en la penetración de luz que influye en la cantidad de partículas en la columna de agua (Schloss *et al.*, 2002), un factor importante a tener en cuenta para el desarrollo de las comunidades planctónicas, es la velocidad del viento. Este último influye fuertemente en la estructura de la columna de agua, sobre todo en la capa de mezcla. En Bahía Chile los vientos llegaron hasta 25 m s^{-1} durante los meses de febrero-marzo de 2014. Schloss *et al.* (2002) muestra la profundidad de la capa de mezcla en Potter Cove (Bahía Fildes), lugar cercano a este estudio, donde se observa una profundización de la capa de mezcla a medida que avanza el verano.

5.2. Gases de efecto invernadero en Bahía Chile

Hasta la fecha y bajo nuestro conocimiento no existen reportes de medidas de concentración de N_2O en la literatura científica, ni para la zona de Bahía Chile ni en general para la región de la Península Antártica. A partir de los datos obtenidos en este estudio, podemos sugerir que Bahía Chile presenta valores de N_2O de sub-saturación, y levemente en equilibrio con la atmósfera. Estos valores fueron muy variables con el tiempo (ver figura 7), la cual no es explicada por variaciones en los parámetros físicos (salinidad y temperatura) que influyen sobre la solubilidad de los gases. Por lo tanto, nos lleva a concluir que dicha variación de un 60% a 110% de saturación es causada por mecanismos biogeoquímicos, tales como la fijación biológica de N_2O y producción de N_2O vía nitrificación. Aunque el consumo des-asimilativo de N_2O es llevado a cabo principalmente por micro-organismos desnitrificantes en condiciones anóxicas, lo cual no es plausible en agua oxigenadas de Bahía Chile (Fig. 2c), la fijación de N_2O podría ser explicada por procesos de diazotrofia recientemente descrito por Farías *et al.* (2013). La fijación biológica de N_2 es un componente crítico en el ciclo del N (Falkowski *et al.*, 2008) y asociada a organismos diazotrófos, que pueden acceder a la reserva de N_2 atmosférico y reducirlo hasta amonio disponible, por medio una reacción catalizada por la enzima nitrogenasa. La fijación de N_2 en el océano es dominada por cianobacterias (Monteiro *et al.*, 2011), aunque esta visión ha cambiado aceleradamente con los descubrimientos de que organismos heterótrofos son capaces de realizar fijación heterotrófica de N. Estas últimas han tomado protagonismo en los últimos años con activos micro-organismos diazotrófos, según algunos estudios (Riemann *et al.*, 2010;

Fernández *et al.*, 2011, Halm *et al.*, 2012, Bonnet *et al.*, 2013), esto parece ser significativo en aguas ultra-oligotróficas del giro del Pacífico Sur (Halm *et al.*, 2012). Otro paradigma que se está resolviendo es que los organismos diazótrofos no están solo circunscritos a aguas tropicales y subtropicales (Farías *et al.*, 2013). Recientemente se ha observado una alta diversidad de organismos diazótrofos, incluidos cianobacterias mediante el estudio del gen *nifH* (principal marcador molecular utilizado para estudiar filogenia de organismos diazótrofos) en aguas polares del Estrecho de Fram y Groenlandia (Díez *et al.*, 2012). En sistemas marinos, así como fijación de N_2 , se ha observado anteriormente la fijación de N_2O , la cual podría también actuar como sustrato para el complejo enzimático nitrogenasa (Vaughn & Burges, 1989; Jensen & Burris, 1986). De hecho, ha sido demostrada la asimilación directa de N_2O para formar complejos orgánicos nitrogenados, en aguas subtropicales y tropicales del Océano Pacífico Sur Oriental (Farías *et al.*, 2013).

Dicho esto, la fijación de N_2O podría estar ocurriendo en Bahía Chile, dada los niveles de sub-saturación (60-100%) encontrados en estas aguas y las altas tasas de consumo observados en los experimentos realizados en la zona (Fig. 7). Los experimentos realizados en Bahía Chile muestran tasas de consumo de N_2O que fluctuaron entre 1.2 y 4.9 $nmol L^{-1} d^{-1}$. Aunque son las primeras mediciones tanto en esta Bahía como en la Península Antártica, estos valores se encuentran en el rango observado en Farías *et al.* (2013) para aguas oligotróficas del giro del Océano Pacífico Sur. Los valores más altos se observaron en el segundo y tercer experimento, lo que podría estar asociado al desarrollo del florecimiento algal y bacteriano observado durante ese periodo. La tendencia general de los tres experimentos realizados (triplicado) presenta un consumo neto de N_2O en el tiempo; no obstante, los valores de producción y consumo de N_2O (entre tiempos), especialmente en el segundo y tercer experimento sugieren cambios en la comunidad bacteriana en Bahía Chile (a partir del 2do exp). Además, debido a la variación estacional en la cobertura de hielo, factor primordial en la penetración de la luz solar, los organismos que podrían estar presentes en este sistema serían las bacterias fijadoras de N heterótrofas. Estos valores sugieren que en aguas polares podría estar ocurriendo dicho metabolismo, tal como lo ocurrido en el Océano Ártico central.

En relación a los experimentos de ciclaje neto CH_4 en el tiempo, realizados *in situ* en Bahía Chile, estos muestran una producción neta de CH_4 , presentando una amplia

diferencia en la tasa diaria de producción entre ambos experimentos realizados, con valores de 85.77 ± 4.35 y 2.61 ± 0.05 $\text{nmol L}^{-1} \text{d}^{-1}$. En general, el océano superficial se encuentra sobre-saturado de CH_4 , sugiriendo una producción local de dicho gas (Reeburgh, 2007). La producción biológica de CH_4 vía metanogénesis (Reeburgh, 2007) en aguas superficiales oxigenadas ha sido descrito como “la paradoja del CH_4 ” (Lamontagne *et al.*, 1973) y diferentes hipótesis se han propuesto para resolver dicha paradoja. Dicho esto, estudios realizados por Karl & Tillbrook. (1994) encontraron que organismos metanogénicos que viven dentro de organismos zooplanctónicos y pellets fecales de peces, podría resolver esta paradoja. Recientemente evidencia de compuestos orgánicos metilados tales como el DMSP, DMS y otros podrían actuar como sustrato para la producción de CH_4 en aguas superficiales del océano (Oremland *et al.*, 1989; Van der Maarel *et al.*, 1995; Tallant and Krzycki, 1997; Karl *et al.*, 2008; Damm *et al.*, 2011). Dicha situación se ha observado en diferentes ambientes y en escala tanto temporal como espacial. Sobre-saturación de CH_4 en áreas subtropicales de NZ, muestran una relación entre la sobre-saturación de CH_4 (116%) y el desarrollo de un eddy de mesoescala, asociados a un cambio en la composición taxonómica de un afloramiento algal, pasando desde un Bloom de diatomeas hacia un Bloom de nanoflagelados/cianobacterias productoras de DMSP (Weller *et al.*, 2013). Por otro lado también se ha observado altas concentraciones de CH_4 en el Océano Pacífico oligotrófico y Océano Austral, mostrando concentraciones sub-superficiales entre 2.7-3.9 y 3.4-6.1 nmol L^{-1} , respectivamente. En ese estudio la producción de CH_4 fue asociada principalmente al desarrollo de un afloramiento algal (Yoshida *et al.*, 2009). Situación similar se muestra en Farías *et al.* (2015) donde se observan altos niveles de saturación (120-970%) en aguas costeras de la Isla Kerguelen (Océano Austral) y en el Frente Polar, asociados también a un afloramiento algal. Por otro lado, se han llevado a cabo varios estudios en el Océano Ártico, tratando encontrar una explicación a las sobre-saturación de CH_4 en aguas superficiales oxigenadas (Damm *et al.*, 2010; 2015), siendo foco de interés las últimas décadas, debido al retroceso en la cobertura de hielo en ambos ecosistemas, Océano Ártico y Península Antártica. En dichas regiones, se necesitan más estudios que den cuenta de la real magnitud de estos procesos y por sobre todo el intercambio que se genera a través de la interfaz océano-atmósfera.

5.3. Gases de efecto invernadero en el Océano Ártico

El Océano Ártico es un océano semi-cerrado, que se encuentra conectado con el Océano Pacífico a través del Estrecho de Bering (superficialmente); con el Océano Atlántico a través del Estrecho de Fram (> 2500 m de profundidad); por el Mar de Barents a través del Mar de Noruega y Groenlandia, y por último a través del Archipiélago Ártico Canadiense por medio de la Bahía Baffin. El Océano Ártico tiene un área aproximada de $9.4 \times 10^6 \text{ km}^2$ (Jones *et al.*, 1998) y ha sido foco central de muchos estudios de cambio climático (Comiso & Parkinson, 2004) debido a varios factores, tales como el incremento de áreas descongeladas en la plataforma de Groenlandia; retroceso de glaciares; retroceso de la cobertura de hielo; descongelamiento del permafrost e incremento de la temperatura superficial (ACIA, 2005). Este océano separa las cuencas Canadiense (hacia el Océano Pacífico) y Eurasian (hacia el Océano Atlántico) por medio del Ridge Lomonosov. Por otro lado, la cuenca Eurasian se divide en dos cuencas; Amundsen y Nansen, por medio del Ridge Nansen-Gakkel, zona en donde se realizó el crucero Lomrog III.

Capa de mezcla polar y haloclina

En los primeros 100 metros de profundidad encontramos el Agua Superficial del Ártico (ASW), principalmente entre 0-30 m y la haloclina, con un amplio rango de temperatura y salinidad, presentando valores de $-1.8 - 0^\circ\text{C}$ y $30.8 - 35.1$, respectivamente, debido principalmente al espesor de la capa de hielo. Los bajos valores de salinidad se ven influenciados directamente por 1) los ciclos de descongelamiento del hielo marino; 2) por aguas provenientes del Océano Pacífico (vía Estrecho de Bering) la cual es menos salina que el agua proveniente del Océano Atlántico (Jones *et al.*, 2008) y por último; 3) por los ríos que desembocan en el Océano Ártico principalmente desde la plataforma de Siberia (Björk *et al.*, 2002). La haloclina que se encuentra bajo la capa de mezcla polar, representa una fuerte barrera física en la columna de agua que impide el paso de calor del Agua Intermedia Atlántica hacia aguas sub-superficiales. Los nutrientes NO_3^- y PO_4^{3-} presentan una distribución similar en ambas cuencas, con concentraciones que varían desde 0 a $16.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ y 0.4 y $2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, mostrando un agotamiento de nutrientes en superficie (0-50 m) debido al descongelamiento del hielo marino que por una parte diluye las aguas adyacentes y por otro lado permite el afloramiento de organismos fitoplanctónicos que consumen nutrientes en la superficie, esto se ve reflejado en el aumento de la concentración de

DMSP hasta 59 nmol L^{-1} superficialmente. En cuanto al PO_4^{3-} superficial se observan bajas concentraciones, pero nunca se observó un agotamiento total, sugiriendo un exceso de PO_4^{3-} en estas aguas. Este exceso ha sido descrito previamente en aguas del Océano Ártico central (Damm *et al.*, 2010) y también se conoce como un buen trazador de aguas de origen Pacífico/Atlántico dentro del Océano Ártico (Jones *et al.*, 1998), la cual tiene una relación específica entre NO_3^- y PO_4^{3-} , sin embargo esta relación puede verse modificada fuertemente en aguas superficiales (Jones *et al.*, 1998; 2003).

En cuanto a la distribución de N_2O , ambas cuencas presentan diferencias; con aguas levemente saturadas (111%) en Amundsen y aguas sub-saturadas (50-70 %) en Nansen. Nitrificación por medio de bacterias/archaeas, podría ser el metabolismo principal generador de estas sobre-saturaciones, ya que estos microorganismos utilizan NH_4^+ y producen N_2O como subproducto de la reacción (Wrage *et al.*, 2001). Experimentos realizados en el Océano Ártico costero han mostrado la presencia de Betaproteobacteria amonio oxidante y Crenarchaea, y en su efecto altas tasas potenciales de nitrificación (Christman *et al.*, 2011). Por el contrario, las sub-saturaciones son debido principalmente al derretimiento del hielo marino que presenta bajas concentración de gases, patrón que ha sido observado previamente en Kitidis *et al.* (2010) y Randall *et al.* (2012), ya que al congelarse el agua de mar, sales y nutrientes son expulsados hacia aguas adyacentes, y el hielo que se forma y posteriormente derrite durante primavera-verano presenta muy bajas concentraciones de dichos elementos.

En cuanto al CH_4 , este fluctúa fuertemente entre 27-649% saturación y se mantiene saturada hasta los 100 m de profundidad, con claras diferencias entre ambas cuencas presentando sub-saturaciones (28-100%) en Amundsen y sobre-saturaciones en Nansen (> 100%). Debido a la circulación de estas masas de agua, sugerimos que las bajas saturaciones encontradas provienen del viaje circundante de las aguas polares (Jones, 2001), dado el tiempo suficiente para oxidar el CH_4 superficial a través de la actividad metanotrófica. Por el contrario, las sobre-saturaciones podrían provenir del flujo de aguas derivadas del Atlántico (Adw) y también de la plataforma de Spitsbergen, como lo ha sido descrito previamente por Damm *et al.* 2011; 2005. Además se muestran ciertas estaciones (ST 4, 5, 8 y 1) con una alta sobre-saturación de CH_4 (~ 650%), confirmando la producción biológica de CH_4 superficial. Exceso de CH_4 , se ha observado previamente en el Océano Ártico y ha sido relacionado con aguas deficientes en NO_3^- , como primer requerimiento, pero exceso de PO_4^{3-} , como segundo requerimiento, el cual puede ser utilizado como fuente de fósforo para bacterias.

Cuando PO_4^{3-} es fuente de fósforo, los compuesto metilados como el DMSP y sus productos de degradación sirven como fuente de carbono para bacterias. Cuando existe la combinación de ambas condiciones el CH_4 actúa como un sub-producto metabólico y su producción podría liberar energía en condiciones aeróbicas (Damm et al., 2010). Los valores N/P se mantienen similares en ambas cuencas, pero no alcanzan los valores esperados de Redfield (16:1), confirmando este exceso de PO_4^{3-} .

Agua Intermedia Atlántica y Agua profunda del Ártico (ADW)

Bajo la haloclina se observa el Agua Intermedia Atlántica (AIW), con temperatura y salinidad que fluctúan entre 0 y 3.5°C y 34.2 y 35.1, respectivamente. Esta masa de agua entra al Océano Ártico a través del Mar de Barents y por el Estrecho de Fram, este es el único estrecho que permite el intercambio de aguas profundas (Jones et al., 1995).

La concentración de NO_3^- y PO_4^{3-} varía entre 1.1 - 17.2 y 0.9 - 1.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (similar a las aguas superficiales) y estos valores incrementan con la profundidad. El valor N/P se mantiene constante en ambas cuencas, entre 7.5 y 12.5 (valores más altos que en superficie). Las AIW presentan saturaciones de N_2O desde sub-saturadas (68%) y levemente saturadas (111%), por el contrario el CH_4 varía desde 29% hasta 329%, con valores menores a los de superficie y con diferencias entre ambas cuencas, sub-saturadas en Amundsen y sobre-saturadas en Nansen.

En el Agua Profunda del Ártico (900 - 4300 m), encontramos una capa homogénea con temperatura y salinidad de 32.7 - 32.8 y -0.7 hasta -0 - 2°C, respectivamente. Condiciones físicas similares se observan en Rudels et al. (2013) en una transecta que cruza la Cuenca Eurasian. La circulación de estas aguas juega un rol fundamental en la circulación global y moderación del clima (Swift et al., 1983). Los nutrientes aumentan con profundidad y se observan diferencias en los valores N/P entre ambas cuencas, con valores mayores en Amundsen que en Nansen, esto debido principalmente a la edad de las masas de agua de cada cuenca, siendo más viejas en Amundsen que en Nansen, lo que provoca una mayor remineralización de la materia orgánica, alcanzando valores esperados de Redfield. El N_2O se mantiene homogéneo en ambas cuencas y se observan saturaciones entre 80 - 90% en la columna de agua hasta los 4300 m. El CH_4 fluctúa ampliamente al igual que en las demás capas hasta 340% y se mantiene saturada casi completa la columna de agua.

La baja saturación de gases se debe a una combinación de factores, entre ellos la

dilución por medio de la intrusión de aguas agotadas en gases (ciclo de descongelamiento del hielo de mar). Estas saturaciones han sido descritas previamente en el Mar de Bering y en el Océano Austral (parte del Océano Indico) (Chen *et al.*, 2014; Farías *et al.*, 2015). Las aguas profundas del Océano Ártico han sido descritas como muy poco ventiladas, debido a su lenta circulación (Schlosser *et al.*, 1997) e aisladas de los demás océanos, excepto por el Estrecho de Fram, por lo que se estima que cada 250 años hay un recambio de aguas profundas en la Cuenca Eurasian. Por otro lado, no se debe dejar de lado la acción biológica, por lo que sugerimos que las bajas saturaciones superficiales de N₂O se deben a procesos biológicos tales como la fijación biológica de N₂O (Farías *et al.*, 2013) descrita previamente en el capítulo anterior. En cuanto a las sobre-saturaciones de CH₄ en aguas intermedias y profundas, estas debido a las filtraciones de CH₄ desde los sedimentos marinos (Westbrook *et al.*, 2009; Steinle *et al.*, 2015), y por otro lado de fuente termogénica como del Ridge Vestnesa (Estrecho de Fram), en forma de gas-hidratado (Smith *et al.*, 2014). Estudios previos han descrito grandes cantidades de CH₄ en forma de gas sólido hidratado, reservorio gaseoso o disuelto en el poro del agua (Walmann *et al.*, 2012), que puede ascender y ser accesible para los microorganismos metanotróficos aeróbicos/anaeróbicos (Boetius & Wenzhöfer, 2013; Knittel & Boetius, 2009). De hecho el organismo metanotrófo más abundante encontrado durante el periodo del crucero fue *Methylococcus capsulatus*, perteneciente a los Gammaproteobacteria (Diez, datos no publicados), afirmando la presencia de organismos capaces de utilizar este gas. Las bajas saturaciones encontradas, coinciden con la circulación de las masas de agua en el Océano Ártico.

Experimentos de fijación de N₂O en el Océano Ártico

Se realizaron experimentos de fijación de ¹⁵N-N₂O marcados isotópicamente, donde se observa un enriquecimiento isotópico en el material particulado, tanto en la estación ST5_brine como en la ST6_SW, sin embargo la ST8_brine no muestra enriquecimiento isotópico en la fracción particulada. La ST6_SW muestra tasas diarias de hasta 162.5 nmol L⁻¹ d⁻¹, en contraste con la ST5_brine, donde se observan tasas diarias máximas de 22.9 ± 11.04 nmol L⁻¹ d⁻¹. Ambos sistemas difieren en sus valores de salinidad, no así en temperatura, presentando valores de 15.0 y 33.7 de salinidad en dichas estaciones, respectivamente. Esto lleva a sugerir una diferencia comunitaria entre ambos sistemas (brine y SW) tal como lo muestra Diez *et al.* (2012), mediante análisis de librería de clones y la amplificación del gen *nifH*. Basados en nuestra revisión

bibliográfica, no se encuentran datos publicados de fijación biológica de N_2O en aguas polares del Océano Ártico anterior a este, siendo el primer reporte de tasas de fijación de N_2O en aguas polares oxigenadas. Esta fijación de N_2O estaría representando un nuevo ingreso de N al sistema, y con ello los ecosistemas polares podrían encontrarse sub-estimados y con un ciclo del N aún no resuelto completamente. Por este motivo, es necesaria una evaluación exhausta de la magnitud de este proceso en ecosistemas polares así como también en otros ambientes donde este proceso podría estar ocurriendo y tener un rol relevante para estos sistemas naturales

5.4. Similitudes y diferencias entre Bahía Chile y Océano Ártico del contenido de gases

Aunque estructuralmente ambos ecosistemas son muy diferentes, estos sistemas se pueden comparar en su dinámica biogeoquímica. Aunque ambos sistemas presentan altos niveles de nutrientes; NO_3^- y PO_4^{3-} de hasta 19.0 y 20.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, en el Océano Ártico central se observan estaciones superficiales con un agotamiento de nutrientes que alcanzan niveles tan bajos como 0.0 y 0.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NO_3^- y PO_4^{3-} , situación que no se observó en Bahía Chile durante el periodo de muestreo, presentando altos valores durante febrero-marzo, entre 27.2-20.8 y 2.2-1.6, de NO_3^- y PO_4^{3-} , respectivamente. La relación N/P nos indica que en el Océano Ártico encontramos un déficit de NO_3^- (y exceso de PO_4^{3-}) en todas las estaciones de la NST y desde superficie hasta 4300 m, presentando valores entre 0.0 y 17.0 la cual incrementa con la profundidad y se observa una diferencia entre ambas cuencas, con valores más altos en la cuenca Amundsen que en la cuenca Nansen, esto refleja la antigüedad de las masas de agua de la cuenca Amundsen, teniendo más tiempo para remineralizar la materia orgánica y alcanzar valores esperados de la razón de Redfield (16:1). Valores de N/P en Bahía Chile se encuentran alrededor de 12.0 debido principalmente a la composición taxonómica del ambiente en estudio (Arrigo *et al.*, 2003), como se mencionó anteriormente siendo más alta que las del Océano Ártico, sin embargo menor a los valores esperados.

Desviaciones de la relación de Redfield en la capa superficial del Océano Ártico (haloclina), se deben principalmente a factores como a la formación/derretimiento de hielos, desnitrificación cercana a la plataforma continental, y fijación biológica de N_2 (Jones *et al.*, 2003). Alta diversidad de genes *nifH* de potenciales diazotrófos incluidos cianobacterias fueron encontrados en el Estrecho de Fram y en el Mar de Groenlandia (Diez *et al.*, 2012), tal como fue mencionado anteriormente, lo que podría estar

provocando los valores N/P observados en aguas superficiales del OAr. Similar al proceso de fijación de N₂, la fijación biológica de N₂O, también se observó en el mismo crucero, ambos metabolismos podrían estar ejerciendo influencia y afectando los valores de N/P esperados. Además se observó en algunas estaciones del mismo crucero un afloramiento algal de *Phaecystis* sp. situación que podría disminuir los valores N/P, tal como sugiere Arrigo *et al.* (2012).

Un factor importante a considerar es el viento, en Bahía Chile, se observaron vientos de hasta 25 m s⁻¹, lo que produce una fuerte mezcla de la columna de agua, por consiguiente mayor turbidez y menor penetración de la luz, factor predominante en el crecimiento de los microorganismos fotoautótrofos. Por el contrario, en el Océano Ártico, el factor predominante es la cobertura de hielo, que impide la mezcla de la columna de agua disminuyendo la penetración de la luz e incrementando la estratificación, por lo que la dominancia de microorganismos fotoautótrofos/quimiolitotrofos debiera ser distinta en ambos sistemas.

Este estudio realizado en ambos sistemas polares, aunque en diferente escala, nos muestra la variabilidad espacial y temporal, en la dinámica y funcionamiento de sus ecosistemas. Este es el primer reporte de concentraciones de N₂O en la Península Antártica, y también en el Océano Ártico hasta 4300 m de profundidad, teniendo en cuenta los drásticos efecto que ha tenido la era antropogénica, sobre todo en el retroceso de cobertura de hielo en el Ártico y pérdida de enormes glaciares en la Península Antártica.

6. CONCLUSIÓN

6.1. Gases de efecto invernadero en Bahía Chile, Península Antártica

- Bahía Chile presenta aguas superficiales sub-saturadas en N₂O y levemente en equilibrio con la atmosfera (60-100% saturación) durante febrero-marzo de 2014. Esto no se correlaciona con parámetros físicos, concluyendo que procesos biogeoquímicos, tales como nitrificación y fijación biológica de N₂O estarían causando dichas saturaciones.
- Se desarrolló un afloramiento microalgal, dominado por diatomeas en cadena, lo cual se correlaciona con el incremento de clorofila total y fraccionada, provocando un decrecimiento en la concentración de nutrientes durante el periodo de muestreo.
- Existe fijación biológica de N₂O en Bahía Chile, los experimentos realizados muestran tasas de hasta $4.9 \pm 0.8 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.
- Existe producción biológica de CH₄ vía metanogénesis en Bahía Chile, los experimentos muestran tasas de hasta $85.7 \pm 4.3 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

6.2. Gases de efecto invernadero en el Océano Ártico, Crucero Lomrog III

- El Océano Ártico central se encuentra superficialmente sobre-saturado de CH₄, particularmente en la Cuenca Nansen, presentando saturaciones entre 120-650%, en contraste con el N₂O que presenta saturaciones entre 90-111% a lo largo de la transecta Norte-Sur.
- En las aguas intermedias atlánticas (AIW), el N₂O presenta saturaciones entre 70-110%, en contraste con el CH₄ que presenta saturaciones entre 30-330%.
- Las aguas profundas del Ártico (ADW) presentan aguas levemente saturadas de N₂O y altamente saturadas de CH₄, con las mismas diferencias entre ambas cuencas, debido a la circulación de las masas de agua en la cuenca Eurasia.
- Dos aspectos importantes deben considerarse en aguas polares; en superficie los ciclos de congelamiento/deshielo y los procesos biológicos son cruciales en la

distribución espacial y vertical de gases de efecto invernadero; en aguas intermedias y profundas, el tiempo de resiliencia de la circulación de aguas profundas y procesos termogénicos determina la concentración de estos gases climáticos activos.



7. REFERENCIAS

Aagaard, K., Coachman, L.K. and Carmack, E., 1981. On the halocline of the Arctic Ocean. *Deep Sea Research Part A* 28, 529-545. doi:10.1016/0198-0149(81)90115-1

Ackley, S. and Sullivan, C., 1994. Physical controls on the development and characteristics of Antarctic sea ice biological communities: a review and synthesis. *Deep Sea Research Part I* 41, 1583-1604. doi:10.1016/0967-0637(94)90062-0

Anisomov, O.A., Vaughan, D.G., Callaghan, T.V., Furgal, C., Marchant, H., Prowse, T.D., Vilhjálmsson, H. and Walsh, J.E., 2007. Polar Regions (Arctic and Antarctic). *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutokof, P.J. van der Linden and C.E. Hanson, Eds., Cambridge University press, Cambridge, 653-685

Arrigo, K.R. and van Dijken, G.L., 2003. Phytoplankton dynamics within 37 Antarctic coastal polynya systems. *Journal of Geophysical Research* 108, 3271. doi:10.1029/2002JC001739

Arrigo, K.R., Perovich, D.K., Pickart, R.S., Brown, Z.W., Dijken, G.L. Van, Lowry, K.E., Mills, M.M., Palmer, M.A., Balch, W.M., Bahr, F., Bates, N.R., Benitez-Nelson, C., Bowler, B., Brownlee, E., Ehn, J.K., Frey, K.E., Garley, R., Laney, S.R., Lubelczyk, L., Mathis, J., Matsuoka, A., Mitchell, B.G., Moore, G.W.K., Ortega-Retuerta, E., Pal, S., Polashenski, C.M., Reynolds, R.A., Schieber, B., Sosik, H.M., Stephens, M. and Swift, J.H., 2012. Massive Phytoplankton Blooms Under Arctic Sea Ice. *Science* 336, 1408. doi: 10.1126/science.1215065

Bange, H. W., U. H. Bartell, S. Rapsomanikis, and M. O. Andreae., 1994. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane, *Global Biogeochemical Cycles*,8(4), 465–480 Bates, N.R., A.F. Michaels, A.H. Knap. 1996. Seasonal and interannual variability of the oceanic carbon dioxide system at the US JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Site. *Deep-Sea Research II* 43, 347–383

Bange, H.W., 2008. Gaseous nitrogen compounds (NO, N₂O, N₂, NH₃) in the ocean, in: *Nitrogen in the Marine Environment*, 2nd Edition, edited by: Capone, D. G., Bronk, D. A., Mulholland, M. R., and Carpenter, E. J., Elsevier, Amsterdam, 51–94

Bates, N.R., Michaels, A.F. and Knap, A.H., 1996. Seasonal and interannual variability of the oceanic carbon dioxide system at the US JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Site. *Deep-Sea Research II* 43, 347–383

Bonnet, S., I.C. Biegala, P. Dutrieux, L.O. Slemons and D.G. Capone., 2013. Nitrogen fixation rate in the western equatorial Pacific. In: Luo, Y. et al. 2013: *Global distributions of diazotrophs abundance, biomass and nitrogen fixation rates - Collection of source datasets - Contribution to the MAREDAT World Ocean Atlas of Plankton Functional Types*. 54 doi:10.1594/PANGAEA.818214. PANGAEA®Data Publisher for Earth & Environmental Science. doi:10.1594/PANGAEA.816689.

Brandini, F.P., Rebello, J., 1994. Wind field effect on hydrography and chlorophyll dynamics in the coastal pelagial of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Antarctic Science* 6, 433-442

Cicerone, R.J. and Oremland, R.S., 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 299-327. doi:10.1029/GB002i004p00299

Codispoti, L.A. & Christensen, J.P., 1985. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Marine Chemistry* 16, 277-300. doi:10.1016/0304-4203(85)90051-9

Codispoti, L.A., 2010. Interesting Times for Marine N₂O. *Science* 327, 1339-1340. doi: 10.1126/science.1184945

Codispoti, L.A., Flagg, C. and Swift, J.H., 2005. Hydrographic conditions during the 2002 SBI process experiments. *Deep Sea Research Part II* 52, 3199-3226. doi:10.1016/j.dsr2.2005.10.007

Comiso, J.C., 2010. Fundamental Characteristics of the Polar Oceans and Their Sea Ice Cover, in: *Polar Oceans from Space*, Mysak L.A. and Hamilton, K. (Eds). Atmospheric and Oceanographic Sciences Library 41, 19-79. doi: 10.1007/978-0-387-68300-3

Cornejo, M., Fariás, L. and Gallegos, M., 2007. Seasonal cycle of N₂O vertical distribution and air-sea fluxes over the continental shelf waters off central Chile (~36°S). *Progress in Oceanography* 75, 383-395. doi: 10.1016/j.pocean.2007.08.018

Dacey, J.W.H. & Wakeham, S.G., 1986. Oceanic dimethylsulfide-production during zooplankton grazing on phytoplankton. *Science* 233, 1314-6. doi: 10.1126/science.233.4770.1314

Daly, K.L., Wallace, D.W.R., Smith Jr. W.O., Skoog, A., Lara, R., Gosselin, M., Falck, E., and Yager, P.L., 1999. Non-Redfield carbon and nitrogen cycling in the Arctic: Effects of ecosystem structure and dynamics. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 104, 3185-3199. doi:10.1029/1998JC900071

Damm, E., Helmke, E., Thoms, S., Schauer, U., Nöthig, E., Bakker, K. and Kiene, R.P., 2010. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean. *Biogeosciences* 7, 1099-1108. doi:10.5194/bg-7-1099-2010

Damm, E., Kiene, R.P., Schwarz, J., Falck, E. and Dieckmann, G., 2008. Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. *Marine Chemistry* 109, 45-59. doi:10.1016/j.marchem.2007.12.003

Damm, E., Thoms, S., Beszczynska-Möller, A., Nöthig, E.M., Kattner, G., 2015. Methane excess production in oxygen-rich polar water and a model of cellular conditions for this paradox. *Polar Science* 9, 327-334. doi:10.1016/j.polar.2015.05.001

Damm, E., Thoms, S., Kattner, G., Beszczynska-Möller, A., Nöthig E.M. and Stimac, I., 2011. Coexisting methane and oxygen excesses in nitrate-limited polar water

(Fram Strait) during ongoing sea ice melting. *Biogeosciences Discussions* 8, 5179-5195. doi:10.5194/bgd-454 8-5179-2011

de Baar, H.J.W., de Jong, J.T.M., Nolting, R.F., Timmermans, K.R., van Leeuwe, M.A., Bathmann, U., van der Loeff, M.R., & Sildam, J., 1999. Low dissolved Fe and the absence of diatom blooms in remote Pacific waters of the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 66, 1–34

Díez, B., Bergman, B., Pedrós-Alió, C., Antó, M. and Snoeijs, P., 2012. High cyanobacterial *nifH* gene diversity in Arctic seawater and sea ice brine. *Environmental Microbiology Reports* 4, 360-366. doi:10.1111/j.1758-2229.2012.00343.x

Ducklow, H.W., Baker, K., Martinson, D.G., Quetin, L.B., Ross, R.M., Smith, R.C., Stammerjohn, S.E., Vernet, M. and Fraser, W., 2007. Marine pelagic ecosystems: the West Antarctic Peninsula. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 362, 67-94. doi: 10.1098/rstb.2006.1955

Ducklow, H.W., Schofield, O., Vernet, M., Stammerjohn, S., Erickson, M., 2012. Multiscale control of bacterial production by phytoplankton dynamics and sea ice along the western Antarctic Peninsula: A regional and decadal investigation. *Journal of Marine Systems* 98-99, 26-39. doi:10.1016/j.jmarsys.2012.03.003

Fariás L, Faúndez J, Fernández C, Cornejo M, Sanhueza S, et al., 2013. Biological NO₂ Fixation in the Eastern South Pacific Ocean and Marine Cyanobacterial Cultures. *PLoS ONE* 8(5): e63956. doi:10.1371

Fariás, L., Fernández, C., Faúndez, J., Cornejo, M. & Alcaman, M.E., 2009. Chemolithoautotrophic production mediating the cycling of the greenhouse gases N₂O and CH₄ in an upwelling ecosystem. *Biogeosciences* 6, 3053-3069

Fariás, L., Florez-Leiva, L., Besoain, V., Sarthou, G. and Fernández, C., 2015. Dissolved greenhouse gases (nitrous oxide and methane) associated with the naturally iron-fertilized Kerguelen region (KEOPS 2 cruise) in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 12, 1925-1940, 469. doi:10.5194/bg-12-1925-2015

Fernández, C., L. Fariás & O. Ulloa. 2011. Nitrogen Fixation in Denitrified Marine Waters. *PLoS ONE*, 6(6): e20539. doi:10.1371/journal.pone.0020539

Florez-Leiva, L., Damm, E. & Fariás, L. 2013. Methane production induced by dimethylsulfide in surface water of an upwelling ecosystem. *Progress in Oceanography* 112-113, 38-48. doi:10.1016/j.pocean.2013.03.005

Gordon, A.L., Georgi, D.T. and Taylor, H.W., 1977. Antarctic Polar Front Zone in the Western Scotia Sea-Summer 1975. *Journal of Physical Oceanography* 7, 309-328. doi: [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0485\(1977\)007<0309:APFZIT>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0485(1977)007<0309:APFZIT>2.0.CO;2)

Grasshoff, K., Ehrhardt, M., and Kremling, K., 1983. Methods of seawater analysis: Second Edition. Springer-Verlag, Basel, Switzerland, 419 pp

Halm, H., P. Lam, T.G Ferdelman, G. Lavik, T. Dittmar, J. LaRoche, S.D'Hondt and M.MM Kuypers., 2012. Heterotrophic organisms dominate nitrogen fixation in the South Pacific Gyre. *The ISME journal* 6, 1238-1249. doi: 10.1038/ismej.2011.182

Hofmann, E.E., Klinck, J.M., Lascara, C.M. and Smith, D.A., 1996. Water Mass Distribution and Circulation West of the Antarctic Peninsula and Including Bransfield Strait, in *Foundations for Ecological Research West of the Antarctic Peninsula* (eds R. M. Ross, E. E. Hofmann and L. B. Quetin), American Geophysical Union, Washington, D.C. doi: 10.1029/AR070p0061

IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (Eds). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

Jones, E.P., Rudels, B. and Anderson, L.G., 1995. Deep waters of the Arctic Ocean: origins and circulation. *Deep Sea Research Part I* 42, 737-760. doi:10.1016/0967-0637(95)00013-V

Karl, D.M. and Tillbrook, B.D., 1994. Production and transport of methane in oceanic 497 particulate organic matter. *Nature* 368, 732-734. doi:10.1038/368732a0 498

Karl, D.M., Christian, J.R., Dore, J.E. and Letelier, R.M., 1996. Microbiological Oceanography in the Region West of the Antarctic Peninsula: Microbial Dynamics, Nitrogen Cycle and Carbon Flux, in *Foundations for Ecological Research West of the Antarctic Peninsula* (eds R. M. Ross, E. E. Hofmann and L. B. Quetin), American Geophysical Union, Washington, D. C. doi: 10.1029/AR070p0303

Kitidis, V., Upstill-Goddard, R.C. and Anderson, L.G., 2010. Methane and nitrous oxide in surface water along the North-West Passage, Arctic Ocean. *Marine Chemistry* 121, 80–86. doi:10.1016/j.marchem.2010.03.006

Lindemans, J. & Abels, J., 1985. Vitamin B12 and related Corrinoids. In *Modern Chromatographic Analysis of the Vitamins*. Dekker: New York, 499-539

Lipski, M., 1997. Variations of physical conditions, nutrients and chlorophyll a contents in Admiralty bay (King George Island, South Shetland Island, 1979). *Polish Polar Research* 4, 307-332

Liu, J., Curry, J. A. and Martinson, D. G., 2004. Interpretation of recent Antarctic sea ice variability. *Geophysical Research Letters* 31, L02205. doi:10.1029/2003GL018732

Loeb, V.V.S., Holm Hansen, O., Hewitt, R., Fraser, W., Trivelpiece, W. and Trivelpiece, S., 1997. Effects of sea ice extent and krill or salp dominance on the Antarctic food web. *Nature* 387, 897–900

Lumpkin, R. and Speer, K., 2003. Large-Scale Vertical and Horizontal Circulation in the North Atlantic Ocean. *American Journal of Physical Oceanography* 33, 1902–1920. doi: [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0485\(2003\)033<1902:LVAHCI>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0485(2003)033<1902:LVAHCI>2.0.CO;2)

McAuliffe, C., 1971. GC determination of solutes by multiple phase equilibration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 46-51

Mosby, H., 1934. The waters of the Atlantic Antarctic Ocean. *Sci. Res. Norw. Antarct. Exped.1927-1928.* 11, 1.131

Nevison, C.D., Weiss, R.F. and Erickson III, D.J., 1995. Global oceanic emissions of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research* 100, 15,809-15,820. doi: 10.1029/95JC00684

Pahlow, M. and Riebesell, U., 2000. Temporal Trends in Deep Ocean Redfield Ratios. *Science Report* 287, 831-833. doi: 10.1126/science.287.5454.831

Panzeca, C., Tovar-Sanchez, A., Agustí, S., Reche, I., Duarte, C.M., Taylor, G.T. & Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2006. B vitamins as regulators of phytoplankton dynamics. *Earth and Space Science News* 87, 593-596. doi: 10.1029/2006EO520001

Parkinson, C.L., 2002. Trends in the length of the Southern Ocean sea ice season, 1979-1999. *Annals of Glaciology* 34, 435-440

Parkinson, C.L., 2004. Southern Ocean sea ice and its wider linkages: insights revealed from models and observations. *Antarctic Science* 16, 387-400

Parsons, T.R., Harrison, P.J., Acreman, J.C., Dovey, H.M., Thompson, P.A. and Lallitm C.M., 1984. An Experimental Marine Ecosystem Response to Crude Oil and Corexit 9527: Part 2-Biological Effects. *Marine Environmental Research* 13, 265-275. Perovich, D., Meier, W., Tschudi, M., Gerland, S. and Richter-Menge, J., 2012: Sea Ice [in 525 Arctic Report Card 2012]. <http://www.arctic.noaa.gov/reportcard>

Prather, M., Ehhalt, D., et al. 2001. Atmospheric chemistry and greenhouse gases, edited by: Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., et al.: in: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, pp.239–287, Cambridge University Press, Cambridge, UK

Randall, K., Scarratt, M., Levasseur, M., Michaud, S., Xie, H. and Gosselin, M., 2012. First measurements of nitrous oxide in Arctic sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117, C00G15. doi:10.1029/2011JC007340

Riemann, L., H. Farnelid & G. F., Steward. 2010. Nitrogenase genes in non cyanobacterial plankton prevalence, diversity and regulation in marine waters. *Aquatic Microbial Ecology* 61, 235–247. doi: 10.3354/ame01431

Ross, R. M., Hofmann, E. E. & Quetin, L. B. (eds) 1996. Foundations for ecological research west of the Antarctic Peninsula. AGU Antarctic research series, vol. 70. Washington, DC: American Geophysical Union

- Rubin, S.I., Takahashi, T., Chipman, D.W., Goddard, J.G., 1998.** Primary productivity and nutrient utilization ratios in the Pacific sector of the Southern Ocean based on seasonal changes in seawater chemistry. *Deep Sea Research I* 45, 1211-1234. doi:10.1016/S0967-0637(98)00021-1
- Rudd, J.W.M. and Taylor, C.D., 1980.** Methane cycling in aquatic environments. *Adv. Aquat. Microbiol.*, 2, 77-150
- Rudels, B., Anderson, L.G. and Jones, E.P., 1996.** Formation and evolution of the surface mixed layer and halocline of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 101, 8807–8821. doi:10.1029/96JC00143
- Rudels, B., Larsson, A.M. and Sehlstedt, P.I., 1991.** Stratification and water mass formation in the Arctic Ocean: some implications for the nutrient distribution, in: *Proceedings of the pro Mare Symposium on Polar Marine Ecology, Trondheim.* Sakshaug, E., Hopkins, C.C.E and Øritsland, N.A. (Eds). *Polar Research* 10, 19-31
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., Gobler, C.J., Okbamichael, M., & Taylor, G.T., 2006.** Regulation of phytoplankton dynamics by vitamin B12. *Geophysical Research Letters* 33, L04604. doi:10.1029/2005GL025046
- Schloss, I.R., Ferreyra, G.A., 2002.** Primary production, light and vertical mixing in Potter Cove, a shallow bay in the maritime Antarctic. *Polar Biology* 25, 41– 48. doi:10.1007/978-3-642-59419-9_16
- Schloss, I.R., Ferreyra, G.A., Curtosi, A., 1998.** Primary production and conditions for phytoplankton growth in Potter Cove, King George Island. In: *Wiencke, C., Ferreyra, G.A., Arntz, W., Rinaldi, C. (Eds.), The Potter Cove Coastal Ecosystem, Antarctica*
- Schloss, I.R., Klöser, H., Ferreyra, G.A., Mercuri, G., Pinola, E., 1997.** Factors governing phytoplankton and particulate matter variation in Potter Cove, King George island, Antarctica. In: *Battaglia, B., Valencia, J., Walton, D.W.H. (Eds.), Antarctic Communities.* Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, pp. 135– 141
- Scranton, M.I. and Brewer, P.G., 1977.** Occurrence of methane in the near-surface waters of the western subtropical North-Atlantic. *Deep Sea Research* 2, 127-138. doi:10.1016/0146-6291(77)90548-3
- Shakhova, N., Semiletov, I., Salyuk, A., Yusupov, V., Kosmach, D. and Gustafsson, O., 2010.** Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science* 327, 1246–1250. doi:10.1126/science.1182221
- Shakhova, N., Semiletov, I., Salyuk, A., Yusupov, V., Kosmach, D. and Gustafsson, O., 2010.** Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science* 327, 1246–1250. doi:10.1126/science.1182221
- Smith, A.J., Mienert, J., Bünz, S. and Greinert, J., 2014.** Thermogenic methane injection via bubble transport into the upper Arctic Ocean from the hydrate-charged

Vestnesa Ridge, Svalbard. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 1945–1959. doi:10.1002/2013GC005179

Smith, I.N., Budd, W.F. and Reid P., 1998. Model estimates of Antarctic accumulation rates and relationship to temperature changes. *Annals of Glaciology* 27, 246–250

Smith, R.C. and Stammerjohn, S.E., 2001. Variations of surface air temperature and sea ice extent in the Western Antarctic Peninsula (WAP) region. *Annals of Glaciology* 33, 493–500

Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M. and Miller, H.L. (eds.) 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge, UK, and New York, NY: Cambridge University Press

Stammerjohn, S.E., Martinson, D.G., Smith, R. C. and Iannuzzi, R. A., 2008. Sea ice in the western Antarctic Peninsula region: Spatio-temporal variability from ecological and climate change perspectives. *Deep Sea Research Part II* 55, 2041-2058. doi:10.1016/j.dsr2.2008.04.026

Swift, J.H., Takahashi, T. and Livingston, H.D., 1983. The contribution of the Greenland and Barents seas to the deep water of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 88, 5981-5986, doi:10.1029/JC088iC10p05981

Tallant, T.C. and Krzycki, J.A., 1997. Methylthiol: coenzyme M methyltransferase from *Methanosarcina barkeri*, an enzyme of methanogenesis from dimethylsulfide and methylmercaptopropionate. *Journal of Bacteriology* 179, 6902–6911

Tilbrook, B.D. and Karl, D.M. 1995. Methane sources, distributions and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre. *Marine Chemistry* 49, 51–56. doi:10.1016/0304-4203(94)00058-L

Toole, J.M., 1981. Sea ice, winter convection, and temperature minimum layer in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research* 86, 8037-8047. doi:10.1029/JC086iC09p08037

Utermohl, H., 1958. Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. *Mitt. int. Verein. theor. angew. Limnol.* 9: 1-38

Van der Maarel, M., Jansen, M. and Hansen, T.A., 1995. Methanogenic conversion of 3-s-methylmercaptopropionate to 3-mercaptopropionate. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 48-51

Vandamme, E.J., 1989. Vitamins and Related Compounds Via Micro-Organisms: A Biotechnological View, In *Biotechnology of Vitamins, Pigments, and Growth Factors.* Elsevier, New York. 1-11

Vaughan, D.G., Marshall, G.J., Connolley, W.M., Parkinson, C.L., Mulvaney, R., Hodgson, D.A., King, J.C., Pudsey, C.J. and Turner, J., 2003. Recent rapid regional climate warming on the Antarctic Peninsula. *Climatic Change* 60, 243-274

Wadham, J.L, Arndt, S., Tulaczyk, S., Stibal, M., Tranter, M., Telling, J., Lis, G.P., Lawson, E., Ridgwell, A., Dubnick, A., Sharp, M.J., Anesio, A.M., Butler, C., 2012. Potential methane reservoirs beneath Antarctica. *Nature Letter* 488; 633-637. doi:10.1038/nature11374

Weller, D.I., Law, C.S., Marriner, A., Nodder, S.D., Chang, F.H., Stephens, J.A., Wilhelm S.W., Boyd, P.W. and Sutton, P.J.H., 2013. Temporal variation of dissolved methane in a subtropical mesoscale eddy during a phytoplankton bloom in the southwest Pacific Ocean. *Progress in Oceanography* 116, 193-206. doi:10.1016/j.pocean.2013.07.008

Westbrook, G.K., Thatcher, K.E., Rohling, E.J., Piotrowski, A.M., Pälike, H., Osborne, 597 A.H., Nisbet, E.G., Minshull, T.A., Lanoisellé, M., James, R.H., Hühnerbach, V., Green,D., Fisher, R.E., Crocker, A.J., Chabert, A., Bolton, C., Beszczynska-Möller, A., Berndt, C. and Aquilina, A., 2009. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. *Geophysical Research Letters* 36, L15608. doi:10.1029/2009GL039191

Yuan, X. and Martinson, D.G., 2000. Antarctic sea ice extent variability and its global connectivity. *J. Clim.* 13, 1697–1717. doi:10.1175/1520-0442(2000)013!1697:ASIEVAO2.0.CO;2

